

PHYSIQUE STATISTIQUE

EXERCICES DE TRAVAUX DIRIGÉS

4 avril 2018

Table des matières

Formulaire	3
TD 1 : Marche aléatoire et théorème de la limite centrale	5
1.1 Loi binomiale et marche aléatoire	5
TD 2 : Espace des phases et ergodicité	8
2.1 Ergodicité pour une bille dans un fluide	8
2.2 Théorème H	9
2.3 Évolution dans l'espace des phases et théorème de Liouville	10
2.4 Chaos et ergodicité	11
2.5 Oscillateur harmonique 1D	12
TD 3 : Densités d'états	13
3.1 Systèmes à deux niveaux	13
3.2 Volume de l'hypersphère	13
3.3 Densité d'états semiclassique des particules libres	13
3.4 Densité d'états d'une particule libre relativiste	14
3.5 Oscillateurs harmoniques classiques et quantiques	14
3.A ANNEXE : Règle semi-classique de sommation dans l'espace des phases	15
TD 4 : Postulat fondamental et ensemble microcanonique	16
4.1 Gaz parfait classique monoatomique – Formule de Sackur-Tetrode	16
4.2 Extensivité et paradoxe de Gibbs	16
4.3 Cristal paramagnétique et températures (absolues) négatives	17
4.4 Les températures (absolues) négatives sont les plus chaudes!	17
4.5 Contact thermique entre deux boîtes cubiques	18
4.6 Isothermes et isentropes d'un gaz parfait	19

TD 5 : Ensemble canonique (systèmes en contact avec un thermostat)	21
5.1 Le cristal de spin 1/2	21
5.2 Le gaz parfait monoatomique	21
5.3 Gaz parfait diatomique	22
5.4 Paramagnétisme de Langevin	23
5.5 Paramagnétisme de Brillouin (traitement quantique)	24
5.6 Gaz : parfaits, confinés, non parfaits, etc	25
5.7 Fonction de partition d'une particule dans une boîte – rôle des conditions aux limites	26
5.8 Gaz de particules indiscernables dans un puits harmonique	27
5.A ANNEXE : Règle semiclassique de sommation dans l'espace des phases	28
5.B ANNEXE : Moyenne canonique d'une quantité physique	28
TD 6 : Thermodynamique des oscillateurs harmoniques	29
6.1 Vibration des corps solides	29
6.2 Thermodynamique du rayonnement électromagnétique	31
6.3 Équilibre matière-rayonnement et émission spontanée	31
TD 8 : Ensemble grand-canonique – (systèmes en contact avec un réservoir de particules)	33
8.1 Gaz parfait	33
8.2 Adsorption d'un gaz à la surface d'un solide	33
8.3 Fluctuations de l'énergie	34
8.4 Modèle d'Ising et gaz sur réseau	35
8.5 Fluctuations de densité dans un fluide – Compressibilité	36
TD 9 : Statistiques quantiques (1) : Fermi-Dirac	38
9.1 Gaz de fermions libres	38
9.2 Paramagnétisme de Pauli	39
9.3 Semi-conducteur intrinsèque	39
9.4 Gaz de fermions relativistes	41
9.5 Étoile à neutrons	41
TD 10 : Statistiques quantiques (2) : Bose-Einstein	42
10.1 Condensation de Bose-Einstein dans un piège harmonique	42

Formulaire

Fonction Gamma d'Euler

$$\Gamma(z) \stackrel{\text{def}}{=} \int_0^\infty dt t^{z-1} e^{-t} \quad \text{pour } \operatorname{Re} z > 0 \quad (1)$$

Remarque : toutes les intégrales du type $\int_0^\infty dx x^a e^{-Cx^b}$ peuvent s'exprimer à l'aide de la fonction Γ .

La relation fonctionnelle (facile à démontrer) :

$$\Gamma(z+1) = z\Gamma(z) \quad (2)$$

permet de prolonger analytiquement la fonction Γ à l'autre moitié du plan complexe, $\operatorname{Re} z \leq 0$.

Valeurs particulières : $\Gamma(1) = 1$ & $\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}$ d'où, par récurrence,

$$\Gamma(n+1) = n! \quad (3)$$

$$\Gamma\left(n + \frac{1}{2}\right) = \frac{\sqrt{\pi}}{2^n} (2n-1)!! \quad (4)$$

où $(2n-1)!! \stackrel{\text{def}}{=} 1 \times 3 \times 5 \times \dots \times (2n-1)$ et $(2n)!! \stackrel{\text{def}}{=} 2 \times 4 \times \dots \times (2n) = 2^n n!$.

Intégrales gaussiennes

Une intégrale, reliée à $\Gamma(1/2)$,

$$\int_{\mathbb{R}} dx e^{-\frac{1}{2}ax^2} = \sqrt{\frac{2\pi}{a}} \quad (5)$$

Une intégrale, reliée à $\Gamma(3/2)$,

$$\int_{\mathbb{R}} dx x^2 e^{-\frac{1}{2}ax^2} = \frac{1}{a} \sqrt{\frac{2\pi}{a}} \quad (6)$$

Plus généralement

$$\int_{\mathbb{R}^+} dx x^n e^{-\frac{1}{2}ax^2} = \frac{1}{2} \left(\frac{2}{a}\right)^{\frac{n+1}{2}} \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right) \quad (7)$$

La transformée de Fourier de la gaussienne :

$$\int_{\mathbb{R}} dx e^{-\frac{1}{2}ax^2 + ikx} = \sqrt{\frac{2\pi}{a}} e^{-\frac{1}{2a}k^2} \quad (8)$$

Fonction Beta d'Euler

$$B(\mu, \nu) = \int_0^1 dt t^{\mu-1} (1-t)^{\nu-1} = 2 \int_0^{\pi/2} d\theta \sin^{2\mu-1} \theta \cos^{2\nu-1} \theta = \frac{\Gamma(\mu)\Gamma(\nu)}{\Gamma(\mu+\nu)} \quad (9)$$

Formule de Stirling

$$\Gamma(z+1) \simeq \sqrt{2\pi z} z^z e^{-z} \quad \text{i.e.} \quad \ln \Gamma(z+1) = z \ln z - z + \frac{1}{2} \ln(2\pi z) + \mathcal{O}(1/z) \quad (10)$$

qui sera en pratique souvent utilisée pour calculer $\ln(n!) \simeq n \ln n - n$ ou $\frac{d}{dn} \ln(n!) \simeq \ln n$.

Formule du binôme

$$(x + y)^N = \sum_{n=0}^N C_N^n x^n y^{N-n} \quad \text{où } C_N^n \equiv \binom{N}{n} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{N!}{n!(N-n)!} \quad (11)$$

et sa généralisation

$$(x_1 + \dots + x_M)^N = \sum_{\substack{m_1, \dots, m_M \\ \text{t.q. } \sum_k m_k = N}} \frac{N!}{m_1! \dots m_M!} x_1^{m_1} \dots x_M^{m_M} \quad (12)$$

Autres intégrales utiles

$$\int_0^\infty dx \frac{x^{\alpha-1}}{e^x - 1} = \Gamma(\alpha) \zeta(\alpha) \quad \text{où } \zeta(\alpha) = \sum_{n=1}^\infty n^{-\alpha} \quad (13)$$

est la fonction zeta d'Euler. On a $\zeta(2) = \frac{\pi^2}{6}$, $\zeta(3) \simeq 1.202$, $\zeta(4) = \frac{\pi^4}{90}$, etc.

$$\int_0^\infty dx \frac{x^4}{\text{sh}^2 x} = \frac{\pi^4}{30} \quad (14)$$

(on peut la déduire de la relation précédente pour $\alpha = 4$).

TD 1 : Marche aléatoire et théorème de la limite centrale

1.1 Loi binomiale et marche aléatoire

Nous étudions le déplacement d'un marcheur pouvant se mouvoir sur un axe : à chaque pas de temps il choisit d'aller soit à droite avec probabilité $p \in [0, 1]$, soit vers la gauche avec probabilité $q = 1 - p$ (cf. Fig. 1). Chaque pas est *indépendant* du précédent.

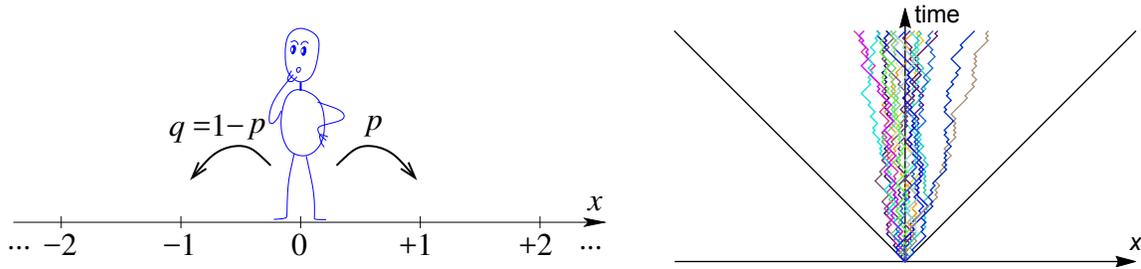


FIGURE 1 : *Marcheur sur un axe.* À droite : on a généré aléatoirement 20 marches symétriques de 100 pas chacune.

A. Loi binomiale.

1/ Distribution.— Après M pas, quelle est la probabilité $\Pi_M(n)$ pour que le marcheur ait fait n pas à droite ? Vérifier la normalisation.

2/ Expression des moments.— Exprimer le k ème moment, i.e. $\langle n^k \rangle$, comme une somme (attention, le nombre de pas n est la variable aléatoire alors que M est un paramètre du problème). Savez-vous calculer cette somme ?

3/ Calcul des moments : fonction génératrice.— On introduit une fonction auxiliaire, appelée “fonction génératrice”,

$$G_M(s) \stackrel{\text{def}}{=} \langle s^n \rangle, \quad (15)$$

fonction de la variable (éventuellement complexe) s .

a) Supposant connue la fonction $G_M(s)$, comment déduire en principe les moments ?

b) Pour la loi binomiale $\Pi_M(n)$ déterminée précédemment, calculer explicitement $G_M(s)$; déduire $\langle n \rangle$ et $\langle n^2 \rangle$ puis la variance $\text{Var}(n) \stackrel{\text{def}}{=} \langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2$. Comparer les fluctuations à la valeur moyenne.

c) FACULTATIF : on introduit une autre définition pour la fonction génératrice : $W_M(\beta) \stackrel{\text{def}}{=} \ln G_M(e^{-\beta})$, où β est appelée “variable conjuguée” (de la variable aléatoire). Vérifier que le développement pour $\beta \rightarrow 0$ est $W_M(\beta) = -\beta \langle n \rangle + (\beta^2/2) \text{Var}(n) + \dots$ (ce qui donne la variance plus rapidement). On pourra essayer de justifier plus généralement ce développement en comparant les définitions de $G_M(s)$ et $W_M(\beta)$.

4/ Limite $M \rightarrow \infty$.— Dans cette question on analyse directement la distribution dans la limite $M \rightarrow \infty$. En utilisant la formule de Stirling, développer $\ln \Pi_M(n)$ autour de son maximum $n = n_*$. Justifier que $\Pi_M(n)$ est approximativement gaussienne dans la limite $M \rightarrow \infty$ (préciser une condition sur p). Tracer *soigneusement* l'allure de la distribution.

B. Marcheur.— On revient à l'étude du marcheur, dont la position sur l'axe est x . La longueur d'un pas est a .

1/ Exprimer x en fonction du nombre de sauts vers la droite n . Déduire les deux premiers moments de x (en utilisant les résultats du **A**).

2/ Vitesse de dérive.— Le marcheur attend un temps τ entre deux sauts. Exprimer la vitesse de dérive

$$V \stackrel{\text{def}}{=} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle x \rangle_t}{t} \quad (16)$$

en fonction de a , τ et la probabilité p ; $\langle x \rangle_t$ est la moyenne au temps $t = M\tau$.

3/ Constante de diffusion.— Afin de caractériser l'étalement de la distribution du marcheur, on introduit la constante de diffusion

$$D \stackrel{\text{def}}{=} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle x^2 \rangle_t - \langle x \rangle_t^2}{2t} \quad (17)$$

Exprimer D en fonction des paramètres du problème.

4/ Donner l'expression de la densité de probabilité $P_t(x)$ de la position du marcheur au temps t . Vérifier la normalisation (dans le cas $p = 1/2$, on pourra discuter la relation précise entre $\Pi_M(n)$ et $P_t(x)$).

C. Distribution continue des sauts et universalité.— On considère un autre modèle de marche aléatoire : la position du marcheur n'est plus restreinte à un réseau de points mais peut prendre une valeur dans \mathbb{R} . À chaque intervalle de temps, il fait un saut distribué avec la loi $p(h)$.

1/ Justifier que la distribution de la position au temps t obéit à la récurrence

$$P_{t+\tau}(x) = \int dh p(h) P_t(x - h). \quad (18)$$

On choisit maintenant une des deux méthodes proposées ci-dessous pour résoudre cette équation.

2/ Méthode 1 : pour la marche gaussienne symétrique.— On considère une loi gaussienne symétrique $p(h) = (\sqrt{2\pi}\sigma)^{-1} \exp\{-h^2/(2\sigma^2)\}$. En utilisant un résultat connu sur la convolution des gaussiennes, déduire $P_{M\tau}(x)$. Donner l'expression de la constante de diffusion en fonction de τ et σ .

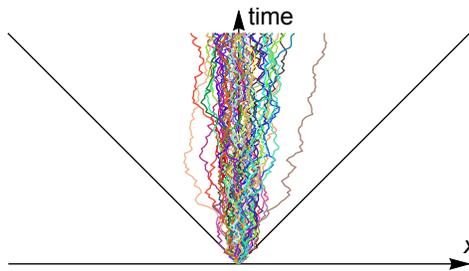


FIGURE 2 : 50 marches générées à partir de 100 sauts distribués par une loi gaussienne.

3/ Méthode 2 : pour le cas général.— On ne fait pas d'hypothèse spécifique sur la loi $p(h)$, uniquement supposée "étroite" (dont les premiers moments sont finis, $\langle h \rangle < \infty$ et $\langle h^2 \rangle < \infty$). On considère des "petits" intervalles de temps, $\tau \rightarrow 0$, et des "petits" pas (la largeur de $p(h)$ tend vers zéro).

a) Dans l'équation intégrale (18), développer le membre de gauche au premier ordre, $P_{t+\tau}(x) \simeq P_t(x) + \tau \partial_t P_t(x)$, et la distribution dans l'intégrale au deuxième ordre, $P_t(x - h) \simeq P_t(x) - h \partial_x P_t(x) + h^2 \partial_x^2 P_t(x)$.

b) On suppose que les trois paramètres $\tau \propto \epsilon$, $\langle h \rangle \propto \epsilon$ et $\langle h^2 \rangle \propto \epsilon$ tendent simultanément vers zéro, proportionnellement au paramètre $\epsilon \rightarrow 0^+$. Montrer qu'on obtient une équation aux dérivées partielles pour $P_t(x)$, qu'on écrira en termes de V et D .

c) Donner la solution de l'équation aux dérivées partielles (la méthode de résolution la plus simple est de fourieriser en espace).

4/ Universalité.— Justifier pourquoi les différents modèles de marcheurs conduisent tous à la même loi universelle $P_t(x)$, dans la limite d'un grand nombre de pas.

D. Cas d -dimensionnel et application.

1/ On considère un marcheur dans \mathbb{R}^d . À chaque pas il fait maintenant un saut $\vec{\delta x} = h_1 \vec{e}_1 + \dots + h_d \vec{e}_d$, où les h_i sont d variables aléatoires *indépendantes*, décrites par la même loi symétrique $p(h)$. Dédurre la distribution de la position du marcheur dans \mathbb{R}^d (on utilisera le résultat du **C** pour $d = 1$).

2/ Exprimer $\langle \vec{x}^2 \rangle$, en fonction de la constante de diffusion définie plus haut dans le cas unidimensionnel (on devra donc considérer $\langle x_i x_j \rangle$ pour $i = j$ et $i \neq j$).

3/ FACULTATIF : Loi jointe versus loi marginale.— $\vec{x} \in \mathbb{R}^2$ est distribué par la loi gaussienne obtenue à la limite d'un grand nombre de sauts. Comment passer de la distribution jointe $P_t(x, y)$ à la *loi marginale* $Q_t(r)$ de $r = \sqrt{x^2 + y^2}$? Comparer le calcul de $\langle \vec{x}^2 \rangle$ à partir de $P_t(x, y)$ et de $Q_t(r)$. Calculer la valeur moyenne $\langle r \rangle$ puis la valeur typique r_{typ} (pour laquelle $Q_t(r)$ est maximum). Tracer soigneusement $Q_t(r)$.

4/ Application : molécule dans un gaz.— Typiquement, dans un gaz à température ambiante, une molécule a une vitesse $v \approx 500$ m/s et subit des chocs avec d'autres molécules tous les $\tau \approx 2$ ns. Comparer la distance typique couverte entre deux chocs avec la distance typique à la molécule la plus proche (pour $p = 1$ atm, $T = 300$ K).. Comparer le mouvement diffusif de la molécule après une seconde (nombre de chocs, distance typique finalement parcourue), avec le mouvement balistique.

TD 2 : Espace des phases et ergodicité

2.1 Ergodicité pour une bille dans un fluide

Nous étudions la relaxation vers l'équilibre dans le cadre d'un modèle jouet décrivant le mouvement d'une petite bille dans un fluide, soumise à une force de rappel élastique. Il existe différentes techniques pour confiner une particule : soit on peut l'accrocher à une surface par un polymère (Fig. 3), ou on peut agir sur la particule avec un laser (si la particule est constituée d'un matériau diélectrique).

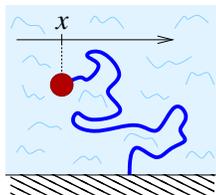


FIGURE 3 : Bille accrochée à une surface par un polymère exerçant une force de rappel.

On se limite au cas unidimensionnel pour simplifier. Le mouvement de la particule est décrit par les équations du mouvement de Newton

$$\dot{x}(t) = v(t) \tag{19}$$

$$m \dot{v}(t) = -\gamma v(t) - k x(t) + F(t), \tag{20}$$

où k est le coefficient de rappel élastique et γ un coefficient décrivant la friction dans le fluide. $F(t)$ est une force qui modélise l'effet des fluctuations dans le fluide (en particulier, elle est nulle en moyenne $\langle F(t) \rangle = 0$).

On peut identifier (au moins) deux échelles de temps caractéristiques : la période associée au rappel, $T = 2\pi\sqrt{m/k}$ et $\tau_{\text{relax}} = m/\gamma$ qui caractérise la relaxation de la vitesse. On étudie le régime sur-amorti, $\tau_{\text{relax}} \ll T$ (i.e. la limite de forte friction γ et faible rappel k).

A. Relaxation de la vitesse.— Sur les temps courts, on peut négliger l'effet du rappel, i.e. faire $k = 0$ dans l'éq. (20). On discrétise l'équation d'évolution de la vitesse : posons $V_n \equiv v(n\tau)$, où τ est une échelle arbitraire (non physique), petite, $\tau \ll \tau_{\text{relax}}$.

1/ Montrer que $V_{n+1} = \lambda V_n + \xi_n$ et exprimer λ et ξ_n en termes des grandeurs introduites plus haut.

2/ À quelle condition physique est-il légitime de supposer que les forces $F(n\tau)$ aux différents temps sont décorrélées, $\langle F(n\tau) F(m\tau) \rangle \propto \delta_{n,m}$?

En sus de supposer que tous les forces $F(n\tau)$ sont des variables **indépendantes**, on les postule **identiquement distribuées** par une loi gaussienne, de variance $\langle F(n\tau)^2 \rangle = \sigma^2/\tau$.

3/ Montrer que

$$V_n = \lambda^n V_0 + \sum_{k=0}^{n-1} \lambda^k \xi_{n-k-1} \tag{21}$$

En supposant que V_0 est une variable aléatoire indépendante des ξ_n , déduire la variance de V_n . Donner la distribution de V_n dans le cas où V_0 est une variable gaussienne. En supposant $\tau \ll \tau_{\text{relax}} = m/\gamma$, justifier que la distribution de la vitesse $v(n\tau) \equiv V_n$ devient indépendante des conditions initiales dans la limite $n = t/\tau \rightarrow \infty$ (justifier que la condition précise est $t \gg \tau_{\text{relax}}$). On dit que $v(t)$ atteint sa distribution stationnaire.

4/ Relation fluctuation-dissipation (Einstein).— On démontrera dans la suite du cours que l'énergie cinétique moyenne est reliée à la température par $\langle E_c \rangle = (1/2)k_B T$ où k_B est la constante de Boltzmann. Déduire une relation entre la friction γ , l'amplitude σ des fluctuations de la force et la température.

5/ Donner la loi marginale de la vitesse $P_{\text{eq}}(v)$ lorsque l'équilibre est atteint (en fonction de T).

B. Relaxation de la position.— Dans la limite $\tau_{\text{relax}} \ll T$, on peut justifier que le terme d'accélération de l'équation de Newton peut être négligé :

$$0 \simeq -\gamma \dot{x}(t) - k x(t) + F(t) . \quad (22)$$

Sans calcul supplémentaire, discuter les propriétés statistiques de $x(t)$ à “grand” temps. Montrer que la distribution d'équilibre de la position est

$$\tilde{P}_{\text{eq}}(x) \propto e^{-E_p(x)/(k_B T)} , \quad (23)$$

où E_p est l'énergie potentielle. En admettant que la position et la vitesse sont indépendantes, donner la distribution d'équilibre dans l'espace des phases, notée $\rho_{\text{eq}}(x, p)$.

2.2 Théorème H

Étudier la relaxation vers l'équilibre requiert un modèle décrivant l'évolution temporelle de la probabilité. Nous considérons l'équation (classique) de la diffusion

$$\partial_t f_t(x) = D \partial_x^2 f_t(x) \quad (24)$$

(décrivant par exemple la densité d'un colorant dans un fluide). Pour simplifier nous considérons la situation unidimensionnelle et supposons que la particule est confinée dans une boîte $x \in [0, L]$.

1/ Montrer que les conditions aux limites $\partial_x f|_{x=0} = \partial_x f|_{x=L} = 0$ (réfléchissantes) conservent la probabilité dans la boîte, $\int_0^L dx f_t(x) = \text{cste}$.

Suivant Boltzmann, nous introduisons la quantité

$$\mathcal{H} \stackrel{\text{def}}{=} \int_0^L dx f_t(x) \ln f_t(x) \quad (25)$$

2/ Comparer la valeur de \mathcal{H} pour les deux distributions suivantes

$$f_{\text{eq}}(x) = \frac{1}{L} \quad \text{et} \quad f(x) = \begin{cases} \frac{2}{L} & \text{pour } x \in [0, L/2] \\ 0 & \text{pour } x \in [L/2, L] \end{cases} \quad (26)$$

3/ Montrer que

$$\frac{d\mathcal{H}}{dt} \leq 0 \quad (27)$$

et que l'égalité est réalisée pour $f = f_{\text{eq}}$.

2.3 Évolution dans l'espace des phases et théorème de Liouville

Nous discutons diverses propriétés de l'évolution temporelle de la distribution dans l'espace des phases pour un système conservatif. Pour simplifier, nous considérons la situation unidimensionnelle (l'extension au cas multi-dimensionnel et/ou à plusieurs particules, ne pose aucune difficulté) : une particule dont la dynamique est décrite par la fonction de Hamilton $H(q, p)$.

dA. Théorème de Liouville.— Nous montrons dans un premier temps que l'évolution temporelle conserve la mesure dans l'espace des phases. L'évolution temporelle gouvernée par les équations de Hamilton, i.e. la trajectoire physique $(Q(t), P(t))$ dans l'espace des phases est une solution des équations différentielles couplées

$$\dot{Q}(t) = \frac{\partial H}{\partial p}(Q(t), P(t)) \quad \text{et} \quad \dot{P}(t) = -\frac{\partial H}{\partial q}(Q(t), P(t)). \quad (28)$$

L'évolution pendant un temps infinitésimal δt mappe le point (q_i, p_i) sur le point (q_f, p_f) , via la transformation (non linéaire en général) :

$$q_f \simeq q_i + \delta t \frac{\partial H}{\partial p}(q_i, p_i) \quad (29)$$

$$p_f \simeq p_i - \delta t \frac{\partial H}{\partial q}(q_i, p_i) \quad (30)$$

Montrer que le volume infinitésimal $dq_i dp_i$ est transformé en un volume égal $dq_f dp_f$ (à l'ordre δt^1).

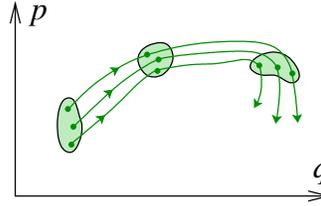


FIGURE 4 : Trois trajectoires d'un petit volume de l'espace des phases sont représentées : l'évolution temporelle conserve la mesure $dqdp$.

B. Équation de Liouville.— On introduit la densité de probabilité $\rho_t(q, p)$ dans l'espace des phases, i.e.

$$\text{Proba}\{(Q(t), P(t)) \in \text{volume } dqdp \text{ autour de } (q, p)\} = \rho_t(q, p) dqdp. \quad (31)$$

1/ Pour trouver l'équation d'évolution de la densité. Soit une fonction test $\varphi(q, p)$, on considère

$$\langle \varphi(Q(t), P(t)) \rangle = \int dqdp \rho_t(q, p) \varphi(q, p) \quad (32)$$

où la moyenne est prise sur les trajectoires physiques $(Q(t), P(t))$. Considérer la dérivée $\partial_t \langle \varphi(Q(t), P(t)) \rangle$ et déduire l'équation d'évolution de $\rho_t(q, p)$.

FACULTATIF : on pourra retrouver le résultat plus directement en utilisant la représentation $\rho_t(q, p) = \langle \delta(q - Q(t)) \delta(p - P(t)) \rangle$.

2/ Montrer que l'équation d'évolution peut s'écrire comme

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial t} \rho_t(q, p) = \{H, \rho_t\}} \quad \text{où} \quad \{A, B\} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\partial A(q, p)}{\partial q} \frac{\partial B(q, p)}{\partial p} - \frac{\partial B(q, p)}{\partial q} \frac{\partial A(q, p)}{\partial p} \quad (33)$$

est le crochet de Poisson des deux observables.

3/ a) Écrire explicitement l'équation de Liouville pour $H = p^2/(2m) + V(q)$.

b) Évolution libre. Résoudre l'équation de Liouville pour l'évolution libre pour une condition initiale de la forme $\rho_0(x, p) = f(q)g(p)$.

Indication : on pourra commencer par considérer le cas $\rho_0(x, p) = \delta(q - q_0) \delta(p - p_0)$.

C. Mesures d'équilibre.

1/ Justifier que la forme

$$\rho^{\text{eq}}(q, p) = \Phi(H(q, p)) \quad (34)$$

est une solution stationnaire possible, où $\Phi(\xi)$ est une fonction arbitraire.

2/ Les choix $\Phi(\xi) = \Omega_E^{-1} \delta(\xi - E)$ et $\Phi(\xi) = Z_\beta^{-1} e^{-\beta\xi}$ correspondent respectivement aux ensembles microcanonique et canonique. Donner l'expression générale de la constante de normalisation dans chacun des cas.

3/ Calculer explicitement de Ω_E et Z_β dans le cas de l'oscillateur harmonique, i.e. pour $H(q, p) = p^2/(2m) + (1/2)m\omega^2q^2$.

2.4 Chaos et ergodicité

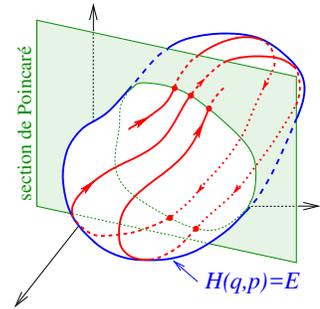
On considère un oscillateur quartique bidimensionnel

$$H(x, y, p_x, p_y) = p_x^2 + p_y^2 + V(x, y) \quad \text{avec } V(x, y) = x^4 + 2\lambda x^2 y^2 + y^4 \quad (35)$$

où le paramètre sans dimension est $\lambda > -1$ afin qu'il y ait toujours confinement.

1/ Un système dynamique avec D degrés de liberté (ici $D = 2$) est dit intégrable au sens de Liouville s'il est possible de trouver D constantes du mouvement indépendantes. ¹ Justifier que l'oscillateur quartique (35) est intégrable pour $\lambda = 0$.

Sections de Poincaré : pour représenter la dynamique du système, qui évolue dans un espace des phases de dimension 4, il est plus commode de procéder par « section de Poincaré », i.e. de représenter les intersections de la trajectoire avec une variété de plus basse dimension, par exemple une surface bidimensionnelle, afin de visualiser la trace de la trajectoire, comme sur la figure ci-contre.



Lorsqu'un système est intégrable, une trajectoire se trouve à l'intersection de D variétés de dimensions $2D - 1$. L'intersection avec le plan de la section de Poincaré est une ligne. ² En revanche, en l'absence de constante du mouvement autre que l'énergie, la trajectoire se trouve seulement contrainte à se trouver sur la variété de dimension $2D - 1 = 3$ définie par $H(\vec{r}, \vec{p}) = E$ et explore une surface de la section de la section de Poincaré.

¹ Deux constantes du mouvement C_1 et C_2 (des fonctions des variables dynamiques) sont indépendantes si leurs crochets de Poisson sont nuls, $\{C_1, C_2\} = 0$.

² Lorsqu'un système est intégrable, il existe une transformation canonique des $2D$ variables initiales vers D couples de variables « action-angle » (θ_n, I_n) avec $n = 1, \dots, D$. L'hamiltonien ne dépend plus que des D variables d'action $H(\dots) = \tilde{H}(I_1, \dots, I_D)$ et les équations pour les variables d'angles sont *découplées* : $\dot{\theta}_n = \partial \tilde{H} / \partial I_n = \omega_n(I_1, \dots, I_D)$, d'où $\theta_n(t) = \omega_n t + \theta_n(0)$. La trajectoire évolue sur un « tore invariant », dont une section de Poincaré est une ligne fermée.

2/ On a étudié la dynamique de l'oscillateur quartique numériquement. Sur la figure sont représentées différentes trajectoires dans une section de Poincaré pour différentes valeurs de λ . Commenter la figure.

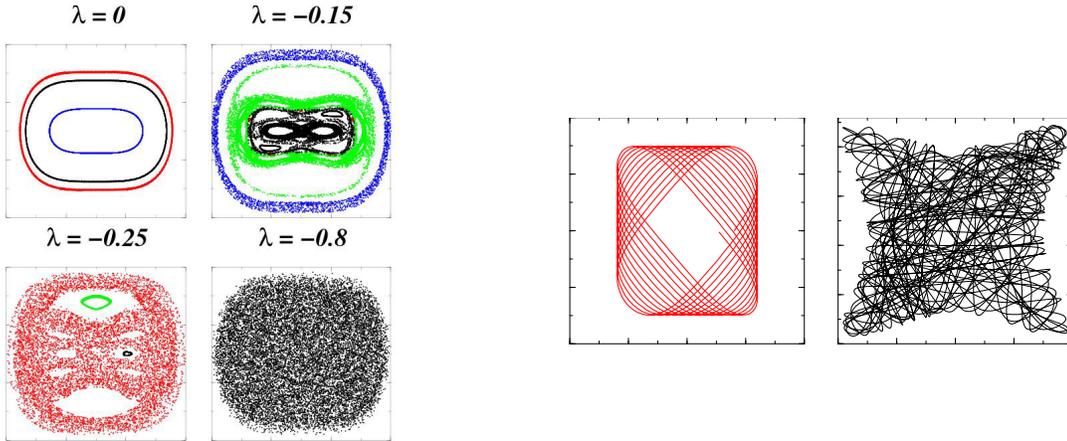


FIGURE 5 : À gauche : Sections de Poincaré $y = 0$ pour différentes valeurs du paramètre λ (dans le plan (x, p_x)). Chaque couleur correspond à une trajectoire différente. À droite : Trajectoire dans l'espace physique (x, y) pour $\lambda = 0$ et $\lambda = -0.8$. (Figures de Nicolas Pavloff, LPTMS).

2.5 Oscillateur harmonique 1D

Un oscillateur harmonique classique unidimensionnel a pour hamiltonien :

$$H(x, p) = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \quad (36)$$

où m est la masse de la particule et ω la pulsation de l'oscillateur.

A. Mécanique classique.— Nous analysons l'oscillateur dans l'esprit de la mécanique classique.

1/ Vérifier que les équations de Hamilton pour ce système sont les équations du mouvement attendues. Résoudre ces équations pour les données initiales :

$$x(t = 0) = x_0 \quad \text{et} \quad p(t = 0) = 0 \quad (37)$$

2/ Définir l'espace des phases du système. Esquisser sa trajectoire. Quelle est l'énergie E de l'oscillateur pour cette trajectoire ?

3/ Calculer la fraction de temps pendant laquelle la particule a une position comprise entre x et $x + dx$. On écrira le résultat sous la forme $w(x) dx$ et l'on interprètera $w(x)$ comme la densité de probabilité de position.

B. Physique statistique.— On va retrouver le résultat précédent par une méthode complètement différente. On considère que l'énergie de la particule est connue seulement de manière approchée et se situe entre E et $E + dE$.

1/ Dessiner dans l'espace des phases la surface où se situent les états accessibles du système.

2/ On suppose que tous les micro-états accessibles (définis à la question précédente) sont équiprobables. Calculer alors la probabilité pour que l'oscillateur se trouve en un point d'abscisse comprise entre x et $x + dx$.

TD 3 : Densités d'états

3.1 Systèmes à deux niveaux

Un système à deux niveaux est caractérisé par deux états, notés $|+\rangle$ et $|-\rangle$, d'énergies $\varepsilon_{\pm} = \pm\varepsilon_0$ où ε_0 est une échelle microscopique. Un exemple de système à deux niveaux est un spin 1/2 soumis à un champ magnétique.

On considère N systèmes à deux niveaux *identiques et indépendants* (par exemple N spins 1/2 sur les nœuds d'un cristal). On note $\varepsilon_{\sigma}^{(i)}$ l'énergie du i ème système, avec $\sigma = +$ ou $-$, et $E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_{\sigma_i}^{(i)}$ l'énergie totale.

1/ Spectre des énergies : Décrire les microétats du système. Si l'on écrit $E = M\varepsilon_0$, comment varie l'entier M ?

2/ Si l'énergie est fixée, donner le nombre N_{\pm} de sous systèmes dans l'état $|\pm\rangle$. Déduire la dégénérescence g_M du niveau $E_M = M\varepsilon_0$. Relier g_M à la densité d'états $\rho(E_M)$.

3/ On analyse la limite $N \gg 1$. Donner une approximation de $\ln g_M$ en utilisant la formule de Stirling et en supposant que $N_{\pm} \gg 1$. Tracer $\ln g_M$ en fonction de l'énergie E_M . Montrer que pour $E \ll N\varepsilon_0$, la densité d'états est gaussienne

$$\rho(E) \simeq \rho(0) e^{-E^2/(2N\varepsilon_0^2)}. \quad (38)$$

Comparer la largeur de cette fonction à la largeur du spectre. Quel est le nombre total d'états ? Déduire la valeur de la constante $\rho(0)$.

FACULTATIF : En utilisant la formule $\ln N! = N \ln N - N + \frac{1}{2} \ln(2\pi N) + \mathcal{O}(N^{-1})$, retrouver la valeur de $\rho(0)$ par un calcul direct.

3.2 Volume de l'hypersphère

L'hypersphère de rayon R dans \mathbb{R}^D est le domaine défini par $x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_D^2 \leq R^2$. Calculer l'intégrale $\int_{\mathbb{R}^D} d^D \vec{x} e^{-\vec{x}^2}$ de deux manières : (i) en utilisant la séparabilité, (ii) en utilisant l'invariance par rotation de l'intégrande pour faire apparaître la surface de l'hypersphère $S_D(R)$. Déduire que le volume de l'hypersphère est donné par

$$V_D(R) = \mathcal{V}_D R^D \quad \text{où} \quad \mathcal{V}_D = \frac{\pi^{D/2}}{\Gamma(\frac{D}{2} + 1)} \quad (39)$$

est le volume de la sphère de rayon unité (considérer les cas $D = 1, 2$ et 3).

3.3 Densité d'états semiclassique des particules libres

On considère un gaz de N atomes libres dans une boîte cubique de volume $V = L^3$. L'hamiltonien des atomes est

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m}. \quad (40)$$

1/ Atomes discernables.— Montrer que le nombre $\Phi_{\text{disc}}(E)$ de microétats d'énergies $\leq E$ est :

$$\Phi_{\text{disc}}(E) = \frac{1}{\Gamma(\frac{3N}{2} + 1)} \left(\frac{E}{\varepsilon_0} \right)^{3N/2} \quad \text{où} \quad \varepsilon_0 \stackrel{\text{def}}{=} \frac{2\pi\hbar^2}{mL^2} \quad (41)$$

A.N. : Calculer ε_0 (en J puis en eV) pour des atomes d'Hélium dans une boîte de taille $L = 1$ m.

2/ Atomes indiscernables.— Les atomes identiques sont indiscernables. Donner $\Phi_{\text{indisc}}(E)$ puis simplifier l'expression à l'aide de la formule de Stirling. Déduire la densité d'états correspondante.

3.4 Densité d'états d'une particule libre relativiste

1/ Rappel du cas non relativiste.— Donner la densité d'états pour une particule libre non relativiste, $\varepsilon_{\vec{k}} = \hbar^2 \vec{k}^2 / (2m)$ (cf. exercice précédent).

2/ Cas ultrarelativiste.— Calculer la densité d'états pour une particule ultrarelativiste, $\varepsilon_{\vec{k}} = \hbar \|\vec{k}\| c$.

Indication : Utiliser la représentation $\rho(\varepsilon) = \sum_{\vec{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}})$.

3/ Cas relativiste.— (FACULTATIF) À l'aide de la formule semiclassique, calculer la densité d'états pour une particule massive, $\varepsilon_{\vec{k}} = \sqrt{(\hbar \vec{k} c)^2 + m^2 c^4}$. Retrouver les deux comportements limites correspondant aux deux cas précédents.

3.5 Oscillateurs harmoniques classiques et quantiques

On considère un système constitué de N oscillateurs harmoniques à une dimension, indépendants et identiques. Le hamiltonien du système est :

$$H = \sum_{i=1}^N \left(\frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 q_i^2 \right). \quad (42)$$

1/ Traitement semi-classique.— On suppose que ces oscillateurs sont classiques.

a/ On désigne par $\mathcal{V}(E)$ le volume occupé par les états d'énergie $\leq E$ dans l'espace des phases (dont on précisera la dimension). Exprimer $\mathcal{V}(E)$ au moyen de la constante \mathcal{V}_{2N} , volume de "l'hypersphère" de rayon 1 (exercice 3.2).

b/ En faisant l'hypothèse semi-classique qu'un état quantique occupe une cellule de volume h^N de l'espace des phases, calculer le nombre d'états quantiques d'énergie inférieure à E (soit $\Phi(E)$), puis la densité d'états quantique $\rho(E)$.

2/ Traitement quantique.— On suppose maintenant que les N oscillateurs sont quantiques. On sait que les niveaux d'énergie de chaque oscillateur sont non dégénérés et de la forme : $\varepsilon_n = (n + 1/2) \hbar \omega$ avec $n \in \mathbb{N}$.

a/ Calculer le nombre d'états accessibles au système lorsque son énergie vaut E .

Indications : pour calculer le nombre de façons différentes de choisir N nombres entiers positifs ou nuls $(n_1, n_2, n_3 \dots n_N)$ de telle sorte que leur somme $\sum_{i=1}^N n_i$ soit égale à un entier donné M , on peut utiliser la méthode suivante : une "façon" est représentée par un schéma où l'on fait figurer n_1 boules, puis une barre, puis n_2 boules, puis une barre, etc... Il y a en tout M boules et $N - 1$ barres. Les permutations de boules ou de barres entre elles ne comptent pas. Seules comptent les différentes manières de répartir les M boules, ou de manière équivalente, de placer les $N - 1$ barres.

c/ Calculer la densité d'états quantique du système. Montrer que, dans la limite $E \gg N \hbar \omega$, on retrouve le résultat semi-classique obtenu à la question (2).

Annexe 3.A : Règle semi-classique de sommation dans l'espace des phases

Lorsque les degrés de liberté du système peuvent être décrits en termes classiques, il est très efficace d'appliquer la règle semiclassique : c'est le cas pour les degrés de liberté de translation d'un atome, mais pas pour un spin 1/2 qui n'a pas d'équivalent classique.

Pour un système à D degrés de liberté, l'espace des phases des vecteurs $(q_1, \dots, q_D, p_1, \dots, p_D)$ est de dimension $2D$. La correspondance précise classique \rightarrow quantique pour le comptage des microétats est assurée en considérant qu'un *état quantique* occupe un volume h^D dans *l'espace des phases classique*.

Densité d'états intégrée.— Soit $H(\{q_i, p_i\})$ l'hamiltonien décrivant la dynamique du système. Notons $\Phi(E)$ le nombre de microétats dont l'énergie est inférieure à E . Dans la limite semiclassique (spectre des énergies très dense) on a

$$\Phi(E) = \frac{1}{h^D} \int_{H(\{q_i, p_i\}) \leq E} \prod_{i=1}^D dq_i dp_i \equiv \int \prod_{i=1}^D \frac{dq_i dp_i}{h} \theta_H(E - H(\{q_i, p_i\})) \quad (43)$$

où $\theta_H(x)$ est la fonction de Heaviside.

Densité d'états.— La densité d'états est donnée par

$$\rho(E) = \Phi'(E) \quad (44)$$

i.e. $\rho(E)dE$ représente le nombre d'états quantiques dont les énergies sont dans l'intervalle $[E, E + dE]$.

Particules identiques.— Si le système contient N particules identiques (par exemple pour un gaz parfait de N atomes), donc **indiscernables**, les microétats différant par permutation des coordonnées des atomes sont équivalents. On doit ajouter un facteur $1/N!$:

$$\Phi_{\text{indisc}}(E) = \frac{1}{N!} \Phi_{\text{disc}}(E) \quad (45)$$

Notons que cette règle simple n'est qu'une *approximation* valable dans le régime classique. Un traitement plus précis du postulat de symétrisation de la mécanique quantique sera exposé plus en détail à la fin du cours.

TD 4 : Postulat fondamental et ensemble microcanonique

4.1 Gaz parfait classique monoatomique – Formule de Sackur-Tetrode

On considère un gaz parfait de N atomes confinés dans une boîte de volume V , que nous traitons dans le cadre de la mécanique classique.

1/ Rappeler l'expression de la densité d'états intégrée $\Phi(E)$ pour le gaz monoatomique (cf. TD précédent) ou la recalculer rapidement.

2/ Rappeler la définition de l'entropie microcanonique S^* . Justifier que, dans une certaine limite, on peut utiliser l'expression

$$S^* \simeq k_B \ln [\Phi(E)] \quad (46)$$

Déduire la formule de Sackur-Tetrode (1912)

$$S^*(E, V, N) = Nk_B \ln \left(e^{5/2} \frac{V}{N} \left[\frac{mE}{3\pi\hbar^2 N} \right]^{3/2} \right) \quad (47)$$

3/ Montrer qu'on peut écrire l'entropie sous la forme $S^* = 3Nk_B \ln (c\Delta x\Delta p/h)$ où Δx est une longueur, Δp une impulsion et c une constante sans dimension. Interpréter cette forme.

4/ Calculer la température microcanonique T^* puis la pression microcanonique p^* . Déduire une expression de l'entropie en fonction de la densité moyenne $n = N/V$ et de la longueur thermique de de Broglie $\Lambda_T \stackrel{\text{def}}{=} \sqrt{2\pi\hbar^2/(mk_B T^*)}$. Discuter la validité de (47).

A.N. : On considère un gaz d'Hélium dans les conditions normales de température et de pression. Calculer Δx , Δp puis $\Delta x\Delta p/h$. Calculer également la longueur Λ_T . Donner la valeur de l'entropie par atome S^*/Nk_B .

4.2 Extensivité et paradoxe de Gibbs

Nous clarifions le rôle de l'indiscernabilité dans le calcul de l'entropie du gaz parfait classique.

1/ **Extensivité.**– Rappeler la propriété d'extensivité attendue pour l'entropie $S^*(E, V, N)$, en général.

2/ **“Atomes discernables”.**– À la fin du XIX^e, il n'y avait pas de justification pour introduire le facteur $1/N!$ lié à l'indiscernabilité des atomes dans le calcul de la densité d'états intégrée.

a/ Donner l'expression de la densité d'états intégrée $\Phi_{\text{disc}}(E)$ si les atomes étaient discernables (on utilisera le résultat de l'exercice 3.3 ou l'exercice précédent). Déduire l'expression de l'entropie microcanonique correspondante S_{disc}^* .

b/ **Paradoxe de Gibbs.**– On considère deux gaz identiques occupant deux volumes égaux séparés par une paroi. Justifier que lorsqu'on enlève la paroi, l'entropie du système varie de

$$\Delta S_{\text{melange}} = S_{\text{disc}}^*(2E, 2V, 2N) - 2S_{\text{disc}}^*(E, V, N) \quad (48)$$

et calculer cette variation. Pourquoi ce résultat est-il paradoxal?

3/ **Indiscernabilité.**– Comparer $S_{\text{disc}}^*(E, V, N)$ avec la formule de Sackur-Tétrode et discuter l'extensivité dans les deux cas. Vérifier que, si la variation d'entropie est calculée avec S_{indisc}^* (Sackur-Tetrode), on a $\Delta S_{\text{melange}} = 0$.

4.3 Cristal paramagnétique et températures (absolues) négatives

Considérons un système formé de N spins $1/2$ fixés aux nœuds d'un réseau cristallin et placés dans un champ magnétique uniforme $\vec{B} = B\vec{u}_z$. Chaque spin porte un moment magnétique $\vec{m} = \gamma\vec{S}$, où γ est le facteur *gyromagnétique*. On suppose que les énergies d'interaction entre spins sont négligeables devant l'énergie de couplage entre les moments magnétiques de spin et le champ extérieur.

On note $\varepsilon_{\pm} = \mp\varepsilon_B$ les énergies des deux états quantique pour un spin, où $\varepsilon_B = \gamma\hbar B/2$. Dans le cristal, on note N_+ , resp. N_- , le nombre de moments alignés selon \vec{B} , resp. opposés à \vec{B} .

- 1/ Établir les expressions de N_+ et N_- en fonction de N , ε_B et de l'énergie totale E du système.
- 2/ Calculer le nombre d'états accessibles $\Omega(E, N, B)$ si l'énergie du système isolé est fixée. Doit-on tenir compte de l'indiscernabilité ?
- 3/ Déduire l'entropie microcanonique S^* du système lorsque $N_+ \gg 1$ et $N_- \gg 1$. Représenter S^* en fonction de l'énergie E .
- 4/ Calculer la température microcanonique T^* du système en fonction de l'énergie, et discuter son signe. Tracer T^* en fonction de E . Décrire l'état du système lorsque $E \rightarrow E_{\min}$ et $E \rightarrow E_{\max}$ et discuter le signe de T^* dans les deux cas.

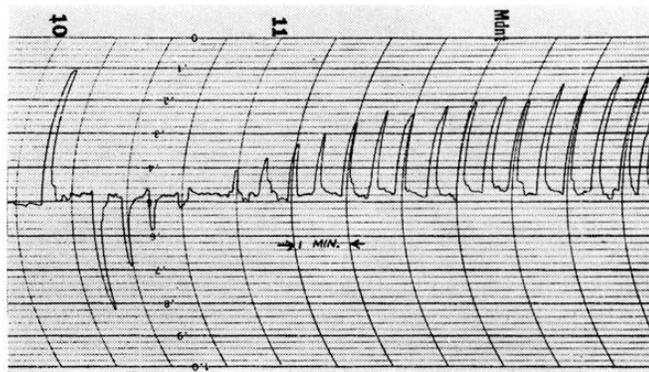


FIGURE 6 : Un enregistrement typique de l'inversion de l'aimantation nucléaire. L'aimantation de l'échantillon est testée toutes les 30 secondes par une expérience de RMN. Les bandes verticales sur le relevé correspondent à un intervalle de 1 minute. Sur la gauche un signal caractéristique de l'état d'équilibre normal ($T^* \approx 300$ K), suivi d'une aimantation inversée ($T^* \approx -350$ K), qui se désexcite via un signal nul (avec donc un passage de $T^* = -\infty$ à $T^* = \infty$) vers l'état d'équilibre initial. La figure est tirée de l'article : E. M. Purcell and R. V. Pound, *Physical Review* **81**, « A nuclear spin system at negative temperature », p. 279 (1951).

4.4 Les températures (absolues) négatives sont les plus chaudes !

Dans l'exercice précédent, nous avons obtenu la température microcanonique pour les spins nucléaires d'un cristal, que nous noterons $T_{\text{mag}}^*(E)$ (elle est associée à l'énergie magnétique). Des inversions de population correspondant à des températures négatives ont été observées dans un cristal de fluorure de lithium. Dans ce système, le temps de relaxation pour l'interaction mutuelle entre les spins nucléaires ($\tau_1 \sim 10^{-5}$ s) est très court devant le temps de relaxation pour l'interaction entre les spins et le réseau ($\tau_2 \sim 5$ mn). On peut donc rapidement arriver (sur une échelle τ_1) à un équilibre thermodynamique du système de spins nucléaires avant que ce système ne se thermalise avec les vibrations du réseau. L'expérience consiste alors à placer le

crystal dans un champ magnétique et à renverser très brutalement celui-ci. On est alors, pendant un temps de l'ordre de τ_2 dans un état de température négative (cf. figure 6).

L'exercice vise à décrire les échanges thermiques avec les degrés de liberté de vibrations du cristal. Pour cela on modélise l'énergie de vibration comme celle de $3N$ oscillateurs harmoniques identiques et indépendants (modèle d'Einstein) :

$$H_{\text{vib}} = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 q_i^2 \right) \quad (49)$$

Les oscillateurs peuvent être considérés discernables car ils sont associés aux vibrations des atomes (indiscernables) "attachés" aux nœuds (discernables) du réseau. On les traitera *classiquement*.

1/ Calculer le nombre de microétats accessibles pour l'énergie de vibration $\Phi_{\text{vib}}(E)$. Déduire l'entropie S_{vib}^* et la température T_{vib}^* correspondantes.

2/ Discuter le contact thermique entre les spins nucléaires et les vibrations des atomes du cristal. En comparant les deux situations où la température magnétique initiale $T_{\text{mag}}^{*(i)}$ est soit > 0 soit < 0 , justifier que les températures négatives sont plus chaudes que les températures positives.

4.5 Contact thermique entre deux boîtes cubiques

On considère un système fermé composé de deux boîtes cubiques identiques de côté L . Les énergies des niveaux les plus bas d'une boîte cubiques (avec conditions de Dirichlet) et leur dégénérescence sont rappelées dans le tableau en fin d'exercice. On notera I et II ces deux boîtes que l'on met en contact l'une avec l'autre. Le système total est supposé être entouré d'une paroi adiabatique.

1. à l'instant initial $t = 0$, chaque boîte contient une particule mais leur énergie est différente : $E_I = 12 \varepsilon_0$ et $E_{II} = 18 \varepsilon_0$ où $\varepsilon_0 \stackrel{\text{def}}{=} \frac{h^2}{8mL^2}$.

Calculer le nombre de micro-états accessibles au système I , au système II et au système total.

2. La paroi qui sépare les deux boîtes permet les échanges de chaleur. Le système total étant hors d'équilibre, il va évoluer vers un état d'équilibre.

Quelle quantité est conservée durant cette transformation ?

Quelles sont les énergies possibles E_I et E_{II} pour les systèmes I et II ?

Quels sont les micro-états accessibles au système ? Combien y en a-t-il ?

Dans quel sens le nombre de micro-états a-t-il varié et de combien ?

3. On suppose maintenant que le système a atteint son état d'équilibre.

Quelle est la probabilité d'obtenir un micro-état donné ?

Quelle est la probabilité pour que le système I ait l'énergie $6 \varepsilon_0$, $9 \varepsilon_0$, $15 \varepsilon_0$?

Tracer la distribution en énergie des systèmes I et II à l'équilibre.

Donner leur énergie la plus probable.

4. Refaites l'exercice en considérant que chaque boîte contient deux particules discernables.

5. Refaites l'exercice en considérant que chaque boîte contient deux particules indiscernables (qui sont des fermions de spin zéro).

une particule dans une boîte		degén. du niveau	deux particules dans une boîte		degén.(*) du niveau	degén.(**) du niveau
$3 \epsilon_0$	$3 = 1^2 + 1^2 + 1^2$	1	$6 \epsilon_0$		1	imposs.
$6 \epsilon_0$	$6 = 1^2 + 1^2 + 2^2$	3	$9 \epsilon_0$		6	3
$9 \epsilon_0$	$9 = 1^2 + 2^2 + 2^2$	3	$12 \epsilon_0$		15	6
$11 \epsilon_0$	$11 = 1^2 + 1^2 + 3^2$	3	$14 \epsilon_0$		6	3
$12 \epsilon_0$	$12 = 2^2 + 2^2 + 2^2$	1	$15 \epsilon_0$		20	10
$14 \epsilon_0$	$14 = 1^2 + 2^2 + 3^2$	6	$17 \epsilon_0$		30	15
$17 \epsilon_0$	$17 = 2^2 + 2^2 + 3^2$	3	$18 \epsilon_0$		15	6
$18 \epsilon_0$	$18 = 1^2 + 1^2 + 4^2$	3	$20 \epsilon_0$		60	30
$19 \epsilon_0$	$19 = 1^2 + 3^2 + 3^2$	3	$21 \epsilon_0$		12	6
$21 \epsilon_0$	$21 = 1^2 + 2^2 + 4^2$	6	$22 \epsilon_0$		15	9
$22 \epsilon_0$	$22 = 2^2 + 3^2 + 3^2$	3	$23 \epsilon_0$		60	30
$24 \epsilon_0$	$24 = 2^2 + 2^2 + 4^2$	3	$24 \epsilon_0$		31	15
$26 \epsilon_0$	$26 = 1^2 + 3^2 + 4^2$	6	$25 \epsilon_0$		60	30
$27 \epsilon_0$	$27 = 1^2 + 1^2 + 5^2$					
	$27 = 3^2 + 3^2 + 3^2$	4				
$29 \epsilon_0$	$29 = 2^2 + 3^2 + 4^2$	6				
$30 \epsilon_0$	$30 = 1^2 + 2^2 + 5^2$	6				

(*) deux particules discernables de même masse.
(**) deux fermions identiques de spin 0.

4.6 Isothermes et isentropes d'un gaz parfait

Nous considérons un gaz parfait **isolé** de N particules en dimension d . L'hypothèse centrale est que l'énergie E des particules a pour origine l'énergie cinétique de translation, décrite par la relation de dispersion

$$\epsilon_{\vec{p}} \propto \|\vec{p}\|^\alpha \quad \Rightarrow \quad E \propto \sum_{i=1}^N \|\vec{p}_i\|^\alpha \quad (50)$$

Le problème montre qu'à partir de ces hypothèses assez faibles, la physique statistique permet de prédire quelques propriétés intéressantes du gaz.

1/ Dilatations.— Rappeler comment l'impulsion est quantifiée dans une boîte cubique de volume $V = L^d$. En déduire comment l'énergie du gaz (isolé) est modifiée, $E \rightarrow E'$, lors d'une dilatation $V \rightarrow V' = \lambda V$.

2/ Entropie.— Si l'on effectue une dilatation de manière adiabatique, l'entropie du gaz reste inchangée (la transformation apporte du travail au gaz mais pas de chaleur, i.e. les occupations des états restent inchangées bien que leurs caractéristiques soient modifiées) : $S^*(E, V) \rightarrow S^*(E', V') = S^*(E, V)$.

a/ Déduire que l'entropie du gaz peut s'écrire sous la forme :

$$S^*(E, V) = f(E V^\eta) \quad (51)$$

où $f(x)$ est une fonction que l'on ne cherchera pas à déterminer ici. η est un exposant dont on donnera l'expression en fonction de d et α .

b/ Réintroduire N dans (51) afin de satisfaire les propriétés d'extensivité.

3/ Pression et température.— Dédire des expressions pour la température T^* et la pression p^* microcanoniques. Montrer que le produit p^*V est proportionnel à l'énergie.

4/ Gaz parfait classique.— Pour un gaz parfait classique on a $\frac{\partial T^*}{\partial V} = 0$.

a/ En déduire l'expression de $f(x)$. Quelle relation existe-t-il entre température et énergie ?

b/ On peut encore préciser la forme de la fonction : rappeler comment le nombre de microétats accessibles dépend du volume dans un gaz parfait classique. Conséquence sur l'entropie microcanonique ?

c/ **Isothermes et isentropes.**— Donner la relation liant p^* et V lors d'une transformation isotherme (à $T^* = \text{cste}$), puis d'une transformation isentropique (à $S^* = \text{cste}$). Dédire la valeur du coefficient $\gamma = C_p/C_V$ (on rappelle que l'isentrope a pour équation $p^*V^\gamma = \text{cste}$). Dans le cas $d = 3$ et $\alpha = 2$, que vaut ce coefficient ?

5/ Gaz parfait de fermions.— Nous considérons maintenant le cas d'un gaz dégénéré de fermions, pour lequel :

$$f(x) \simeq a_0 \sqrt{b_0 x - 1} \quad \text{i.e.} \quad S^*(E, V) \simeq a_0 N \sqrt{b_0 \frac{E}{N} \left(\frac{V}{N}\right)^\eta - 1} \quad (52)$$

où a_0 et b_0 sont deux paramètres qui dépendent des détails microscopiques. Notons que cette expression n'est valable que pour $b_0 x - 1 \ll 1$, lorsque l'énergie est proche de sa valeur minimale.

a/ **Isotherme.**— Calculer la température microcanonique. En déduire la relation entre p^* et V pour $V \rightarrow 0$ lorsque $T^* = \text{cste}$. Comparer au cas classique.

b/ **Isentrope.**— Donner la relation liant p^* et V lorsque $S^* = \text{cste}$. Comparer au cas classique. Comment expliquer l'origine de ce résultat ?

6/ Gaz parfait de bosons condensés.— Nous analysons maintenant le cas d'un ensemble de bosons identiques. Si $d > \alpha$ le phénomène de condensation de Bose-Einstein apparaît sous la température $T_B \sim (N/V)^{\alpha/d}$: une fraction macroscopique d'atomes se "condensent" dans l'état fondamental. Dans ce cas ($T^* \leq T_B$) :

$$f(x) = c_0 x^{\frac{d}{d+\alpha}} \quad \text{i.e.} \quad S^*(E, V) = c_0 N \left[\frac{E}{N} \left(\frac{V}{N}\right)^\eta \right]^{\frac{d}{d+\alpha}} \quad (53)$$

Donner l'équation de l'isotherme pour $T^* \leq T_B$.

REMARQUE : on trouvera un corrigé du problème au chapitre 5 de : C. Texier & G. Roux, *Physique statistique*, Dunod, 2017.

TD 5 : Ensemble canonique (systèmes en contact avec un thermostat)

5.1 Le cristal de spin 1/2

On reprend (rapidement) l'étude du cristal de N spins 1/2 identiques placés aux nœuds d'un réseau cristallin (TD 4). Chaque spin peut se trouver dans deux états quantiques $|\pm\rangle$, d'énergie $\varepsilon_{\pm} = \mp\varepsilon_{\mathcal{B}}$, où $\varepsilon_{\mathcal{B}} = \gamma\hbar\mathcal{B}/2 \equiv m_0\mathcal{B}$. Nous supposons les interactions entre spins négligeables, ce qui permet de les supposer **indépendants**. Le cristal est en contact avec un thermostat qui fixe sa température à T .

1/ Quels sont les microétats pour un spin? Et pour le cristal? Justifier que la fonction de partition canonique du cristal est simplement reliée à celle d'un spin : $Z_{\text{cristal}} = (z_{\text{spin}})^N$. Quelle est la probabilité p_{\pm} pour qu'une spin se trouve dans l'état quantique $|\pm\rangle$? Tracer ces deux probabilités en fonction de T et interpréter.

2/ Calculer explicitement Z_{cristal} puis déduire l'énergie magnétique moyenne du cristal \overline{E}^c en fonction de T . Comparer au calcul microcanonique de T^* en fonction de E (Exercice 4.3).

3/ Donner l'aimantation moyenne du cristal $M(T, \mathcal{B})$ (sans calcul supplémentaire) et la tracer en fonction de \mathcal{B} . Interpréter.

5.2 Le gaz parfait monoatomique

On reprend l'analyse de la thermodynamique du gaz parfait monoatomique (exercice 4.1), dans le cadre de l'ensemble canonique. Le gaz de N atomes est contenu dans un volume V et maintenu à température T . On traite le problème **classiquement**.

1/ En utilisant la règle semiclassique de sommation dans l'espace des phases (cf. annexe), montrer que la fonction de partition canonique du gaz est de la forme

$$Z = \frac{1}{N!} (z_{\text{atome}})^N \sim e^N \left(\frac{z_{\text{atome}}}{N} \right)^N \quad (54)$$

et exprimer z_{atome} en fonction de la **longueur thermique** $\Lambda_T \stackrel{\text{def}}{=} \sqrt{2\pi\hbar^2/(mk_B T)}$.

A.N. : Calculer Λ_T pour des atomes d'Hélium à température ambiante.

2/ Déduire l'énergie libre du gaz à la limite thermodynamique. On écrira le résultat pour rendre explicite les propriétés d'extensivité.

3/ Calculer l'énergie moyenne du gaz, puis la capacité calorifique dont on rappelle la définition :

$$C_V \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\partial \overline{E}^c(T, V, N)}{\partial T} \quad (\text{i.e. } C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V, N} \text{ dans les (horribles) notations de la thermo}) \quad (55)$$

Déterminer les fluctuations de l'énergie du système $\text{Var}(E) \stackrel{\text{def}}{=} \overline{E^2}^c - (\overline{E}^c)^2$ (rappeler le lien avec C_V). Comparer les fluctuations à la valeur moyenne.

4/ Calculer la pression canonique p^c . Commenter.

5/ Calculer l'entropie canonique S^c . Comparer à la formule de Sackur-Tetrode.

6/ Calculer le potentiel chimique canonique μ^c .

7/ Validité du traitement semiclassique : En examinant S^c , identifier le régime de validité du calcul semiclassique. Définir une échelle de densité (fonction de T) au dessus de laquelle l'analyse présente n'est plus valable. De manière équivalente, identifier une échelle de température T_* (fonction de n), en dessous de laquelle le calcul classique n'est pas justifié. Que vaut le potentiel chimique au seuil de validité ?

5.3 Gaz parfait diatomique

On étudie la thermodynamique d'un gaz de molécules diatomiques. Outre l'intérêt physique évident de l'exercice, il va nous permettre d'illustrer deux points importants :

- La factorisation de la fonction de partition canonique pour les problèmes **séparables** (découplés).
- Le gel quantique de certains degrés de liberté à basse température.

Chaque molécule (deux atomes, i.e. 6 degrés de liberté) possède trois degrés de liberté de translation, deux degrés de liberté de rotation et un degré de liberté de vibration. On introduit \vec{P} l'impulsion totale, $\vec{\ell}$ le moment orbital caractérisant la rotation de la molécule, et (r, p_r) , un couple de variables canoniquement conjuguées décrivant la vibration de la molécule (coordonnées relatives). Au voisinage de l'état d'équilibre pour la liaison, $r \sim r_*$, l'hamiltonien d'une molécule est de la forme :

$$H \simeq \frac{\vec{P}^2}{2M} + \frac{\vec{\ell}^2}{2I} + \frac{p_r^2}{2m_r} + \frac{1}{2}m_r\omega^2(r - r_*)^2 - E_{\text{liaison}} . \quad (56)$$

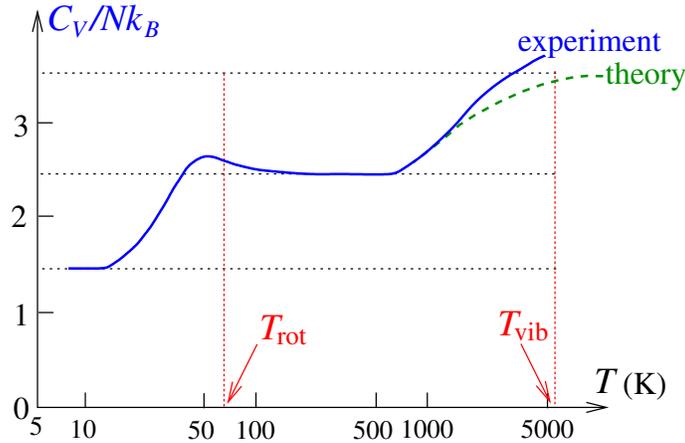


FIGURE 7 : Capacité calorifique d'un gaz d'hydrogène HD (deutérium-hydrogène). $T_{\text{rot}} \stackrel{\text{def}}{=} \hbar^2/2k_B I$ et $T_{\text{vib}} \stackrel{\text{def}}{=} \hbar\omega/k_B$. Données tirées de : R. Balian, « From microscopic to macroscopic I ».

1/ Donner les spectres (quantiques) des énergies de translation, de rotation et de vibration. Montrer que la fonction de partition pour une molécule peut se factoriser comme :

$$z = z_{\text{trans}} z_{\text{rot}} z_{\text{vib}} e^{\beta E_{\text{liaison}}} . \quad (57)$$

Donner l'expression explicite des fonctions de partition (sous forme de sommes). Rappeler comment la fonction de partition du gaz s'exprime en fonction de z dans l'approximation de Maxwell-Boltzmann.

2/ Régime classique de haute température.

a) Calculer la fonction de partition canonique du gaz Z dans l'approximation semiclassique ($\hbar \rightarrow 0$), lorsque tous les degrés de liberté sont traités classiquement (soit en remplaçant les sommes sur les nombres quantiques par des intégrales, soit en repartant de la règle semiclassique). Discuter le régime de validité du résultat (condition(s) sur T).

b) Déduire l'énergie moyenne, puis la capacité calorifique du gaz dans cette limite. Comparer aux données expérimentales (Fig. 7).

3/ Gel quantique.— Aux plus basses températures les différents degrés de liberté ne peuvent pas toujours être traités classiquement.

a) Que devient l'énergie moyenne de vibration dans la limite $k_B T \ll \hbar \omega$? Même question pour l'énergie moyenne de rotation lorsque $k_B T \ll \hbar^2/I$.

b) En repartant des expressions des fonctions de partitions z_{rot} et z_{vib} , donner une approximation des énergies moyennes de rotation et de vibration pour $T \rightarrow 0$.

c) Déduire l'allure de la capacité calorifique du gaz en fonction de la température (on admettra que $\hbar^2/I \ll \hbar \omega$). Commenter la figure.

5.4 Paramagnétisme de Langevin

On se propose de déterminer l'équation d'état d'une substance paramagnétique, i.e. la relation existant entre le moment magnétique total \vec{M} de la substance, sa température T et l'induction magnétique \vec{B} dans laquelle le solide est plongé. On considère N atomes indépendants, fixés aux nœuds d'un réseau cristallin, possédant chacun un moment magnétique \vec{m} de module constant, que nous allons traiter, dans ce premier exercice, comme un vecteur classique.

Considérons un atome en particulier. En l'absence de champ, son moment magnétique peut s'orienter dans une direction quelconque, repérée par ses angles θ et φ . En présence du champ magnétique \vec{B} dirigé suivant Oz , le moment magnétique acquiert une énergie :

$$H_{\text{mag}} = -\vec{m} \cdot \vec{B} = -m_0 \mathcal{B} \cos \theta, \quad (58)$$

où $m_0 = \|\vec{m}\|$. En assimilant le moment magnétique à un bâton rigide de moment d'inertie I , sa dynamique est régie par l'hamiltonien ³

$$H = \frac{1}{2I} \left(p_\theta^2 + \frac{p_\varphi^2}{\sin^2 \theta} \right) + H_{\text{mag}}. \quad (59)$$

1. Calculer la fonction de partition canonique associée à H . On écrira le résultat sous la forme $z = z_{\text{cin}} z_{\text{mag}}$ où $z_{\text{mag}} = 1$ pour $\mathcal{B} = 0$. Montrer que $z_{\text{cin}} = \text{Vol}/\tilde{\Lambda}_T^3$ où $\tilde{\Lambda}_T$ est une longueur thermique et Vol un volume accessible. Exprimer z_{mag} en fonction de $x = \beta m_0 \mathcal{B}$.
2. Donner l'expression de la densité de probabilité $w(\theta, \varphi)$ pour que le moment pointe dans la direction (θ, φ) . Vérifier la normalisation. Tracer l'allure de $w(\theta, \varphi)$ en fonction de θ .
3. Calculer le moment magnétique moyen par atome, $\overline{m_z}^c$. On appellera aimantation du milieu la quantité $M = N \overline{m_z}^c$ [on pourra utiliser l'annexe, i.e. considérer $\partial z / \partial \mathcal{B}$].
4. Discuter le comportement de l'aimantation du milieu paramagnétique en fonction du champ B et de la température. Retrouver à haute température **la loi de Curie** : $M \propto \mathcal{B}/T$

³ On retrouve facilement ce résultat en considérant un pendule de longueur l et de masse m : dans ce cas $I = ml^2$ et l'énergie cinétique s'écrit $H_{\text{cin}} = \frac{l}{2} [\dot{\theta}^2 + \dot{\varphi}^2 \sin^2 \theta]$. Alors $p_\theta = \partial H_{\text{cin}} / \partial \dot{\theta} = I \dot{\theta}$ et $p_\varphi = \partial H_{\text{cin}} / \partial \dot{\varphi} = I \dot{\varphi} \sin^2 \theta$.

5.5 Paramagnétisme de Brillouin (traitement quantique)

Nous allons maintenant décrire le système des N moments magnétiques dans le cadre de la mécanique quantique, comme étant régi par le seul hamiltonien H_{mag} [Eq. (58)]. Ceci est possible en considérant l'origine quantique du moment magnétique \vec{m} de ces atomes. Soit \vec{J} le moment cinétique total, somme des moments cinétiques orbitaux et des spins des électrons d'un atome dans son état fondamental, et soit J le nombre quantique qui lui est associé.

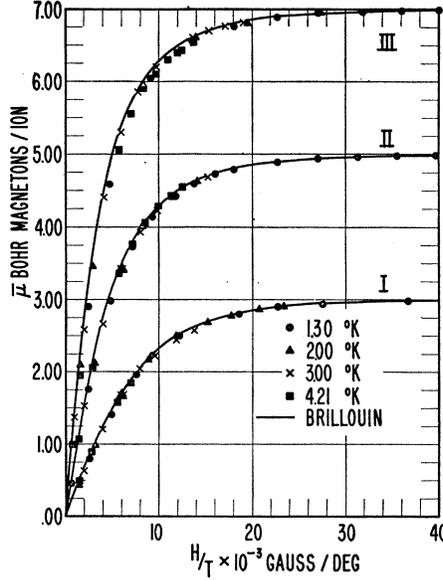


FIG. 3. Plot of average magnetic moment per ion, $\bar{\mu}$ vs H/T for (I) potassium chromium alum ($J=S=3/2$), (II) iron ammonium alum ($J=S=5/2$), and (III) gadolinium sulfate octahydrate ($J=S=7/2$). $g=2$ in all cases, the normalizing point is at the highest value of H/T .

FIGURE 8 : Moment magnétique moyen par ion (en unité du magnéton de Bohr) en fonction de B/T pour certains sels paramagnétiques : (I) Cr^{3+} , (II) Fe^{3+} et (III) Gd^{3+} . Dans tous les cas $g = 2$ (car $\ell = 0$). Les points sont les données expérimentales et les courbes en traits pleins correspondent aux résultats obtenus en utilisant des fonctions de Brillouin [tiré de W. E. Henry, *Phys. Rev.* **88**, 559 (1952)].

Le moment magnétique \vec{m} d'un atome est relié à \vec{J} par :

$$\vec{m} = g\mu_B\vec{J}/\hbar, \quad (60)$$

où $\mu_B = \frac{q_e\hbar}{2m_e} \simeq -0.927 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{T}^{-1}$ est le **magnéton de Bohr**. Le facteur de Landé g est une constante sans dimension, typiquement de l'ordre de l'unité. ⁴.

1. Quels sont les états propres et les énergies propres de H_{mag} (on rappelle que la projection J_z du spin de l'atome peut prendre les valeurs $m\hbar$ avec $m \in \{-J, -J+1, \dots, J\}$) ?
2. Calculer la fonction de partition canonique Z d'un atome en fonction de J et de $y = \beta g |\mu_B| JB$. Calculer Z dans le cas particulier $J = 1/2$.

⁴ Si le moment angulaire du dipôle est seulement causé par le spin électronique, alors $g = 2$. Si il est seulement causé par le mouvement orbital, alors $g = 1$. Si son origine est mixte on a $g = 3/2 + [S(S+1) - L(L+1)]/[2J(J+1)]$ où S et L sont les nombres quantiques angulaires intrinsèque et orbital. J est le nombre quantique associé au moment cinétique total $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$, i.e. les trois nombres satisfont la règle du triangle. Cf. problème 13.1 de C. Texier, *Mécanique quantique*, Dunod, 2015 (2nde éd.).

3. Quelle est la probabilité pour qu'un atome soit dans un état d'énergie caractérisé par m ?
4. Calculer $\overline{m_x^c}$ et $\overline{m_z^c}$ pour J quelconque et pour $J = 1/2$. En déduire l'aimantation du cristal M . On pourra faire intervenir la fonction de Brillouin

$$\mathcal{B}_J(y) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{d}{dy} \ln \left\{ \sum_{m=-J}^J e^{\pm my/J} \right\} = \frac{1 + \frac{1}{2J}}{\text{th} \left[\left(1 + \frac{1}{2J}\right)y \right]} - \frac{\frac{1}{2J}}{\text{th} \left(\frac{y}{2J} \right)}. \quad (61)$$

On donne au voisinage de l'origine $\mathcal{B}_J(y) = \frac{J+1}{3J} y + \mathcal{O}(y^3)$. Montrer qu'à haute température on retrouve à nouveau la **loi de Curie**, mais qu'à faible température on est loin du résultat classique obtenu dans la partie 5.4 (sauf dans la limite des grandes valeurs de J).

5. Dans les résultats expérimentaux (Fig. 8), déterminer pour chaque ion la valeur de J .

5.6 Gaz : parfaits, confinés, non parfaits, etc

On considère un gaz constitué de N particules indiscernables, sans degré de liberté interne, contenues dans une enceinte de volume V en contact avec un thermostat à la température T .

1/ Distribution canonique classique

a) Rappeler comment sont décrits les microétats classiquement. La dynamique des N particules est contrôlée par l'hamiltonien

$$\mathcal{H}(\{\vec{r}_i, \vec{p}_i\}) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + U(\{\vec{r}_i\}). \quad (62)$$

Donner l'expression de la distribution canonique, que nous noterons $\rho^c(\{\vec{r}_i, \vec{p}_i\})$.

b) Comment obtenir la fonction de distribution f caractérisant la position et l'impulsion d'une unique particule : $f(\vec{r}, \vec{p}) d\vec{r} d\vec{p}$ est la probabilité pour qu'une particule ait une position \vec{r} dans le volume $d\vec{r}$ et une impulsion \vec{p} dans le volume $d\vec{p}$.

2/ Gaz parfait classique monoatomique

a) Justifier (rapidement) que la fonction de partition du gaz se factorise comme

$$Z = \frac{1}{N!} z^N \quad (63)$$

où z est la fonction de partition d'une particule (on rappelle que $z = V/\Lambda_T^3$).

b) Donner l'expression explicite de la fonction de distribution $f(\vec{r}, \vec{p})$. Déduire la loi de Maxwell pour la distribution des vitesses dans le gaz.

3/ Autres gaz. – Dans cette question on veut étudier la robustesse des résultats obtenus pour le gaz parfait classique monoatomique. Pour chacun des cas suivant, répondre aux deux questions :

- La factorisation (63) est-elle encore valable ?
- Quelle est la distribution des vitesses ?

a) Gaz de particules confinées par un potentiel extérieur $U_{\text{ext}}(\vec{r})$.

Application : un gaz d'atomes de rubidium est piégé dans un potentiel harmonique créé par la lumière de plusieurs lasers. Discuter le profil de densité du gaz.

b) Gaz de particules en interaction (gaz non parfait), i.e. $U \neq 0$.

c) Gaz de particules relativistes, i.e. $E = \sqrt{\vec{p}^2 c^2 + m^2 c^4}$.

d) Gaz de particules ultrarelativistes, i.e. $E = |\vec{p}|c$.

Calculer explicitement z dans ce cas (qu'on écrira aussi sous la forme $z = V/\Lambda_r^3$ où Λ_r est une longueur thermique relativiste). Dédurre l'énergie du gaz, puis son équation d'état.

4/ Quelle est la limitation de l'approximation classique, i.e. de l'équation (63)? Quand vont se manifester les effets quantiques (si $T \nearrow$ ou \searrow ? $n = N/V \nearrow$ ou \searrow ?)

5.7 Fonction de partition d'une particule dans une boîte – rôle des conditions aux limites

L'objet de l'exercice est d'étudier l'effet des conditions aux limites sur la thermodynamique dans le cas d'une particule dans une boîte (unidimensionnelle pour simplifier). Autrement dit, on s'intéresse à l'effet de la **quantification du spectre des énergies** sur les propriétés thermodynamiques.

On considère une particule libre de masse m se déplaçant sur un axe et confinée dans un intervalle de taille L .

1/ **Calcul semiclassique.**– Rappeler le calcul semiclassique de la fonction de partition. On exprimera le résultat en fonction de la longueur d'onde thermique de Broglie Λ_T (exercice 5.2).

2/ **Conditions aux limites de Dirichlet.**– Donner le spectre des énergies d'une particule libre confinée dans une boîte de taille L pour des conditions aux limites de Dirichlet, $\psi(0) = \psi(L) = 0$. Dédurre l'expression de la fonction de partition z_β (exprimée comme une série en fonction de Λ_T/L). En utilisant la formule de Poisson, exprimer les premiers termes d'un développement de z_β à haute température.

3/ **Conditions aux limites périodiques.**– Mêmes questions pour des conditions aux limites périodiques, $\psi(0) = \psi(L)$ et $\psi'(0) = \psi'(L)$.

4/ **Comparaisons entre les deux types de c.a.l.**

a) Comparer les fonctions de partition à haute température pour les deux types de conditions aux limites. Conclusion? Quel type de conditions aux limites paraît le plus commode (en particulier en relation avec l'analyse semiclassique)?

b) Corrections à l'énergie moyenne : comparer les corrections à l'énergie moyenne $\overline{E}^c \approx k_B T/2$ donnée par l'approximation semiclassique, dans la limite de haute température. Quel type de c.a.l. donne la correction la plus importante?

Annexe : formule de Poisson.– Soit $f(x)$ une fonction (ou une distribution) définie sur \mathbb{R} et $\hat{f}(k) \stackrel{\text{def}}{=} \int_{\mathbb{R}} dx f(x) e^{-ikx}$ sa transformée de Fourier. On peut montrer que

$$\sum_{n \in \mathbb{Z}} f(n) = \sum_{n \in \mathbb{Z}} \hat{f}(2\pi n) \quad (64)$$

Pour en savoir plus : exercice 3.4 de C. Texier & G. Roux, *Physique statistique*, Dunod, 2017.

5.8 Gaz de particules indiscernables dans un puits harmonique

L'objet de l'exercice est d'étudier l'effet de l'indiscernabilité (i.e. du postulat de symétrisation de la mécanique quantique) sur les propriétés thermodynamiques du système. On souhaite analyser en détail la validité du traitement semiclassique à l'approximation de Maxwell-Boltzmann, en particulier d'identifier sur quelle échelle de température ce traitement est valable, dans un cas où le calcul exact de la fonction de partition des particules identiques est possible.

On considère N particules se déplaçant le long d'un axe, en présence d'un confinement harmonique :

$$H = \sum_{i=1}^N \left(\frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 x_i^2 \right) \quad (65)$$

A. Particules discernables.

1/ Calculer la fonction de partition (quantique) Z_{disc} du gaz de particules. Dédurre l'énergie moyenne.

2/ Discuter l'approximation de haute température (pour Z_{disc} puis \bar{E}^c).

B. Approximation de Maxwell-Boltzmann.— Donner l'expression de la fonction de partition pour des particules identiques (donc indiscernables) à l'approximation de Maxwell-Boltzmann. La nature bosonique/fermionique importe-t-elle? Donner l'expression du potentiel chimique $\mu_{\text{MB}}(T, N)$.

C. Bosons.— On considère maintenant la situation où les particules sont des bosons identiques.

1/ Quels sont les états quantiques? Discuter la différence avec le cas des particules discernables. Calculer explicitement la fonction de partition Z_{bosons} . Quelle forme prend-t-elle dans la limite de haute température? Montrer que l'on retrouve l'expression donnée par l'approximation de Maxwell-Boltzmann. Identifier l'échelle de température, notée T_* , qui délimite les deux régimes (classique/quantique). Discuter physiquement l'origine de la dépendance de T_* en N .

2/ Montrer que l'énergie libre est :

$$F_{\text{bosons}}(T, N) = N \frac{\hbar\omega}{2} + k_B T \sum_{n=1}^N \ln \left(1 - e^{-n\hbar\omega/k_B T} \right) . \quad (66)$$

Interpréter le premier terme.

3/ Exprimer l'énergie moyenne du gaz de bosons.

4/ On définit le potentiel chimique canonique comme $\mu(T, N) \stackrel{\text{def}}{=} F(T, N) - F(T, N-1)$. Analyser les limites de haute et basse température. Tracer soigneusement l'allure du μ en fonction de T . Comparer au potentiel chimique $\mu_{\text{MB}}(T, N)$ obtenu au **B**.

Pour en savoir plus : L'exercice est l'objet du problème 11.1 de C. Texier & G. Roux, *Physique statistique*, Dunod, 2017.

Annexe 5.A : Règle semiclassique de sommation dans l'espace des phases

Dans le cadre de l'ensemble canonique, la règle de sommation discutée dans l'annexe 3.A prend la forme suivante : pour un système à D degrés de liberté dont la dynamique est contrôlée par l'hamiltonien $H(\{q_i, p_i\})$, la fonction de partition est donnée par

$$Z_\beta = \frac{1}{h^D} \int \prod_{i=1}^D dq_i dp_i e^{-\beta H(\{q_i, p_i\})} \quad (67)$$

Si les particules sont indiscernables, la fonction de partition reçoit un facteur $1/N!$ supplémentaire :

$$Z_\beta^{\text{indisc}} = \frac{1}{N!} Z_\beta^{\text{disc}} \quad (\text{approximation de Maxwell-Boltzmann}). \quad (68)$$

Annexe 5.B : Moyenne canonique d'une quantité physique

Soit X une grandeur physique couplée au paramètre conjugué ϕ , i.e. l'énergie contient un terme $dE = -Xd\phi$. La moyenne canonique de X est obtenue en dérivant le potentiel thermodynamique $F(T, N, \dots, \phi, \dots)$ par rapport à la « force conjuguée » ϕ :

$$\overline{X}^c = -\frac{\partial F}{\partial \phi} \quad (69)$$

Exemple : $X \rightarrow M$ est l'aimantation, $\phi \rightarrow \mathcal{B}$ le champ magnétique. L'aimantation moyenne est donnée par $\overline{M}^c = -\frac{\partial F}{\partial \mathcal{B}}$.

TD 6 : Thermodynamique des oscillateurs harmoniques

6.1 Vibration des corps solides

La quantification du spectre des énergies conduit au possible **gel** de certains degrés de liberté (à basse température). Nous allons voir que cette observation permet de comprendre le comportement de basse température de la capacité calorifique des corps solides.

A. Préliminaire : vibrations d'une molécule diatomique.— On commence par étudier un **unique** oscillateur harmonique unidimensionnel, ce qui modélise par exemple les vibrations d'une molécule diatomique. On rappelle que le spectre des énergies d'un oscillateur harmonique de pulsation ω est donné par

$$\varepsilon_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad \text{pour } n \in \mathbb{N}. \quad (70)$$

1/ Calculer la fonction de partition canonique de l'oscillateur harmonique.

2/ En déduire l'énergie moyenne $\bar{\varepsilon}^c$ de l'oscillateur harmonique. Déduire l'expression de l'occupation moyenne \bar{n}^c . Analyser la limite classique ($\hbar \rightarrow 0$) de $\bar{\varepsilon}^c$. Interpréter ce résultat.

3/ Donner l'expression de la capacité calorifique de l'oscillateur, que l'on écrira sous la forme $c_V(T) = k_B \varphi(\hbar\omega/k_B T)$, où $\varphi(x)$ est une fonction adimensionnée. Expliquer l'origine des comportements à $T \rightarrow 0$ et $T \rightarrow \infty$.

B. Modèle d'Einstein (1907).— On considère un solide composé de N atomes (i.e. $3N$ degrés de liberté). Les fluctuations (quantiques et/ou thermiques) induisent des déplacements des atomes, que l'on supposera faibles, autour de leurs positions d'équilibre. Un modèle grossier (proposé par Einstein) consiste à modéliser l'énergie de vibration du solide comme celle de $3N$ oscillateurs harmoniques unidimensionnels, indépendants et **discernables**⁵ et ayant tous la même pulsation ω .

1/ En utilisant les résultats du **A**, donner (sans calculs supplémentaires) l'expression de la fonction de partition des oscillateurs.

2/ Déduire l'énergie totale des $3N$ oscillateurs (on précisera l'origine du résultat à $T \rightarrow \infty$) puis de la capacité calorifique (de vibration) du solide $C_V^{(\text{Einst.})}(T)$.

3/ Quels sont les comportements de $C_V^{(\text{Einst.})}$ prédits par le modèle à haute et basse températures ? Comparer avec les résultats expérimentaux suivants (figure 9) :

- À haute température ($T \rightarrow \infty$) : $C_V \rightarrow 3Nk_B$ (loi de Dulong et Petit).
- À basse température ($T \rightarrow 0$) : $C_V \simeq aT + bT^3$ avec $a \neq 0$ pour un solide conducteur (électrique) et $a = 0$ pour un solide isolant.

C. Modèle de Debye (1912).— La faiblesse du modèle d'Einstein, à l'origine de la prédiction incorrecte du comportement de $C_V^{(\text{Einst.})}(T \rightarrow 0)$, vient de l'hypothèse que les degrés de liberté de vibration sont décrits comme des oscillateurs de même pulsation. Dans la pratique les atomes sont liés les uns aux autres, ce qu'on modélise en écrivant une énergie de vibration de $3N$

⁵Chaque atome est placé au nœud du réseau cristallin, ce qui rend les oscillateurs discernables ; les atomes sont bien entendu indiscernables mais il y a $N!$ manières de leur attribuer un site du réseau.

oscillateurs, éventuellement identiques, mais évidemment **couplés**. Puisque l'énergie est une forme quadratique, il est toutefois possible de la diagonaliser, ce qui conduit à :

$$H = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega_i^2 q_i^2 \right) \quad (71)$$

décrivant des oscillateurs **indépendants** (les modes propres) mais de fréquences distinctes $\{\omega_i\}$. L'ensemble des fréquences propres forme un continuum de fréquences, ce qui est encodé dans la densité spectrale $\rho(\omega) \stackrel{\text{def}}{=} \sum_i \delta(\omega - \omega_i)$.

1/ Capacité calorifique.— Exprimer formellement la capacité calorifique reliée à l'énergie de vibration du solide sous la forme d'une somme sur les modes propres.

2/ Densité spectrale du modèle de Debye.— La densité spectrale a pour support un intervalle fini $[0, \omega_D]$, où ω_D est appelée la fréquence de Debye.

a) Quel est l'ordre de grandeur de la longueur d'onde associée à ω_D ?

b) Donner une règle de somme pour $\int_0^{\omega_D} \rho(\omega) d\omega$.

c) Dans le modèle de Debye, on suppose que la densité spectrale a la forme simple

$$\rho(\omega) = \frac{3V}{2\pi^2 c_s^3} \omega^2 \quad \text{pour } \omega \in [0, \omega_D] \quad (72)$$

(et nulle ailleurs). Expliquer l'origine du comportement $\rho(\omega) \propto \omega^2$. En appliquant la règle de somme, trouver une expression de ω_D en fonction de la densité atomique N/V et de la vitesse du son c_s (comparer au résultat de la question a).

3/ Comportements limites de $C_V(T)$.

a) Justifier qu'on peut écrire $C_V(T) = k_B \int_0^{\omega_D} d\omega \rho(\omega) \varphi(\hbar\omega/k_B T)$, où $\varphi(x)$ est la fonction introduite plus haut. Déduire le comportement de haute température. Comparer à $C_V^{(\text{Einst.})}$.

b) Justifier que la limite $T \rightarrow 0$ sélectionne le comportement de basse fréquence de $\rho(\omega)$. Déduire le comportement de basse température de $C_V(T)$. Comparer à $C_V^{(\text{Einst.})}$. Expliquer physiquement l'origine de la différence ? Comparer aux données expérimentales (figure 9).

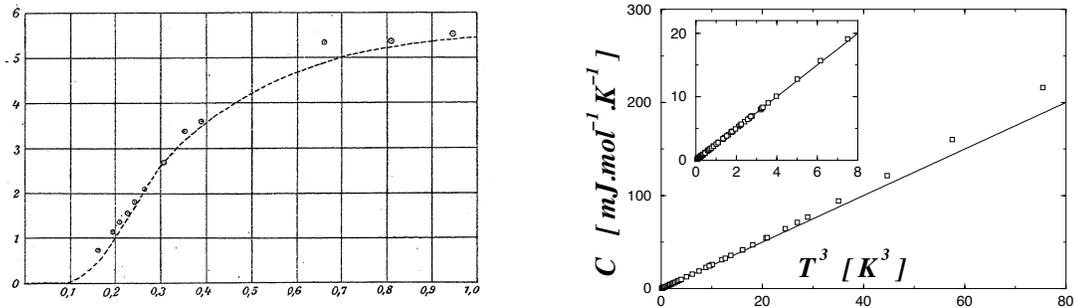


FIGURE 9 : Gauche : Capacité calorifique du diamant (en $\text{cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Les points expérimentaux sont comparés avec la courbe calculée par le modèle d'Einstein en utilisant la température caractéristique $\theta_E = \hbar\omega/k_B = 1320 \text{ K}$ (d'après A. Einstein, *Ann. Physik* **22**, 180 (1907)). Droite : Capacité calorifique de l'argon solide représentée en fonction de T^3 (d'après L. Finegold et N.E. Phillips, *Phys. Rev.* **177**, 1383 (1969)). La ligne droite est un fit des données expérimentales. L'insert est un agrandissement de la figure aux basses températures.

6.2 Thermodynamique du rayonnement électromagnétique

Nous considérons une boîte cubique de volume V , contenant de l'énergie électromagnétique à l'équilibre thermodynamique.

A. Généralités.

1/ Comment sont classifiés les modes propres du champ électromagnétique dans le vide ?

2/ **Énergie électromagnétique.**— En utilisant les résultats de la partie **A** de l'exercice 6.1, exprimer l'énergie moyenne électromagnétique sous la forme d'une somme (discrète dans un premier temps) de contributions des modes : $\overline{E}_{e-m}^c = \sum_{\text{modes}} \overline{\varepsilon}_{\text{mode}}^c$. Identifier la contribution du vide E_{vide} ($= \lim_{T \rightarrow 0} \overline{E}_{e-m}^c$).

3/ **Énergie du rayonnement.**— Le rayonnement correspond aux *excitations* du champ électromagnétique : $\overline{E}_{\text{rayon}}^c = \overline{E}_{e-m}^c - E_{\text{vide}}$. Identifier la contribution d'un mode.

4/ **Densité de modes.**— Calculer la densité de modes $\rho(\omega)$ dans la boîte.

5/ **Loi de Planck.**— En écrivant la densité d'énergie sous la forme d'une intégrale sur les pulsations, $\frac{1}{V} \overline{E}_{\text{rayon}}^c = \int_0^\infty d\omega u(\omega; T)$, retrouver la loi de Planck pour la densité spectrale d'énergie du rayonnement $u(\omega; T)$. Interpréter l'expression de $u(\omega; T)$ en terme de nombre d'excitation dans le mode de pulsation ω (i.e. du nombre de photons). Tracer l'allure de $u(\omega; T)$ pour deux températures.

6/ **Loi de Stefan-Boltzmann.**— Donner l'expression de la densité de photons $n_\gamma(T)$ et de la densité d'énergie du rayonnement $u_{\text{tot}}(T) = \int_0^\infty d\omega u(\omega; T)$, où $u(\omega; T)$ est la densité spectrale d'énergie.

B. Fond diffus cosmologique.— Vers 380 000 ans après le big bang, les atomes d'hydrogène se sont formés et la lumière s'est découplée de la matière, devenue essentiellement électriquement neutre : l'univers est devenu « transparent » pour le rayonnement. On parle de « **dark ages** » pour désigner cette période allant jusqu'à la formation des premières étoiles et galaxies, vers 100–200 millions d'années. Par la suite le rayonnement, le « fond diffus cosmologique » (CMB ou CMBR, i.e. Cosmic Microwave Background Radiation), a maintenu sa distribution d'équilibre tout en se refroidissant à cause de l'expansion.

1/ Aujourd'hui, à $t_0 \approx 14 \times 10^9$ ans, la température du fond diffus cosmologique est $T = 2.725$ K. Calculer la densité de photons $n_\gamma(T)$ (en mm^{-3}) et la densité d'énergie $u_{\text{tot}}(T)$ (en $\text{eV} \cdot \text{cm}^{-3}$) correspondantes.

2/ « **Dark ages** ».— L'expansion de l'univers entre $t_c \approx 380\,000$ ans et aujourd'hui a été essentiellement dominée par l'énergie de la matière non relativiste, ce qui conduit à la dépendance de la température du fond diffus cosmologique :⁶ $T(t) \propto t^{-2/3}$. Déduire $n_\gamma(T)$ (en μm^{-3}) et $u_{\text{tot}}(T)$ (en $\text{eV} \cdot \mu\text{m}^{-3}$) au temps t_c .

(On pourra comparer avec le rayonnement à la surface du soleil, $T = 5700$ K).

6.3 Équilibre matière-rayonnement et émission spontanée

Dans un célèbre article, quelques années avant la naissance de la mécanique quantique,⁷ Einstein montra que la cohérence entre physique statistique et mécanique quantique implique qu'il existe un déséquilibre entre les probabilités d'absorption et d'émission de lumière entre deux niveaux d'un atome (ou d'une molécule). La probabilité d'émission d'un photon est légèrement supérieure

⁶ Avant t_c , l'expansion fût plutôt dominée par l'énergie du rayonnement, ce qui conduit à $T(t) \propto t^{-1/2}$.

⁷ Albert Einstein, « Zur Quantentheorie der Strahlung », *Physikalische Zeitschrift* **18**, 121–128 (1917).

On trouvera l'article reproduit dans : A. Einstein, *Œuvres choisies. 1. Quanta*, Seuil (1989), textes choisis et présentés par F. Balibar, O. Darrigol & B. Jech.

à la probabilité d'absorption, à cause du phénomène d'**émission spontanée**. Ce dernier a pour origine la nature quantique du champ électromagnétique.

1/ Émission et absorption.— On considère un atome, dont on décrira la dynamique à l'aide de *deux états quantiques* $|g\rangle$, l'état fondamental, et $|e\rangle$, un état excité. Les deux énergies correspondantes sont séparées de $\hbar\omega_0$. On note $P_g(t)$, resp. $P_e(t)$, la probabilité pour que le niveau $|g\rangle$, resp. $|e\rangle$, soit occupé à l'instant t .

- S'il est dans le vide, l'atome se désexcite avec un *taux* de probabilité $A_{e\rightarrow g}$ (émission spontanée).
- Si l'atome est soumis à un rayonnement monochromatique, il se désexcite avec un taux de probabilité $A_{e\rightarrow g} + B_{e\rightarrow g}I(\omega_0)$ (émission spontanée+émission stimulée), où $I(\omega_0)$ est l'intensité du rayonnement à pulsation ω_0 .
- L'atome dans son état fondamental est excité avec un taux de probabilité $B_{g\rightarrow e}I(\omega_0)$ (absorption).

a) Écrire un couple d'équations différentielles pour $P_g(t)$ et $P_e(t)$.

b) Dédire une équation décrivant l'équilibre.

2/ Équilibre thermodynamique pour la matière.— Les multiples processus d'absorption-émission sont responsables de l'établissement de l'équilibre thermique entre atomes et rayonnement. Dans ce cas les probabilités d'équilibre $P_g^{(\text{eq})}$ et $P_e^{(\text{eq})}$ correspondent à la distribution canonique. Donner $P_g^{(\text{eq})}/P_e^{(\text{eq})}$.

3/ Équilibre thermodynamique pour le rayonnement.— En supposant le rayonnement à l'équilibre thermodynamique, rappeler l'expression de la densité spectrale $u(\omega; T)$ (i.e. $\text{Vol} \times u(\omega; T)d\omega$ est l'énergie du rayonnement de pulsation $\in [\omega, \omega + d\omega]$). Par la suite on considèrera que l'intensité du champ est donnée par la loi de Planck : $I(\omega_0) = u(\omega_0; T)$.

4/ Une relation entre émission spontanée et absorption/émission stimulée.—

a) En analysant le comportement de haute température de l'équation obtenue à la question 1.b, montrer que $B_{e\rightarrow g} = B_{g\rightarrow e}$.

Dorénavant on notera simplement $A \equiv A_{e\rightarrow g}$ et $B \equiv B_{e\rightarrow g} = B_{g\rightarrow e}$ décrivant respectivement l'émission spontanée et l'absorption/émission-stimulée.

b) Montrer que $A/B \propto \omega_0^3$.

c) Pourquoi est-il plus facile de fabriquer un MASER ⁸ qu'un LASER ?

Cette première prédiction de 1917 sur le taux d'émission spontanée A ne sera confirmée que plus tard, avec le développement de l'électrodynamique quantique, à partir de la fin des années 1920, dans le cadre de laquelle on peut construire une théorie microscopique de l'émission spontanée. ⁹

Annexe :

$$\int_0^\infty dx \frac{x^{\alpha-1}}{e^x - 1} = \Gamma(\alpha) \zeta(\alpha) \qquad \int_0^\infty dx \frac{x^4}{\text{sh}^2 x} = \frac{\pi^4}{30} \qquad (73)$$

(on peut déduire la seconde intégrale de la première pour $\alpha = 4$). On a $\zeta(3) \simeq 1.202$ et $\zeta(4) = \frac{\pi^4}{90}$.

⁸Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation ; le premier MASER à ammoniac a été inventé en 1953 par Charles H. Townes, qui adaptera la technique aux longueurs d'onde visibles – premier LASER en 1962 – et se verra récompenser du prix Nobel en 1964.

⁹ P. A. M. Dirac, *The quantum theory of the emission and absorption of radiation*, Proc. Roy. Soc. London A114, 243 (1927).

TD 8 : Ensemble grand-canonique (systèmes en contact avec un réservoir de particules)

8.1 Gaz parfait

Nous considérons un gaz parfait à l'équilibre thermodynamique, occupant un volume V . La température T et le potentiel chimique μ sont fixés.

1/ **Extensivité.**— Montrer que le grand potentiel peut s'écrire sous la forme

$$J(T, \mu, V) = V \times j(T, \mu). \quad (74)$$

Préciser le sens physique de la « densité volumique de grand potentiel » j .

2/ **Gaz parfait classique.**— On considère un gaz dilué de particules, tel que l'approximation de Maxwell-Boltzmann est justifiée (dans cette question nous ne faisons *aucune hypothèse supplémentaire* sur les particules : le nombre de degrés de liberté, la nature relativiste ou non de leur dynamique, etc). On note z la fonction de partition à une particule ; justifier que $z \propto V$. Montrer que la grande fonction de partition est

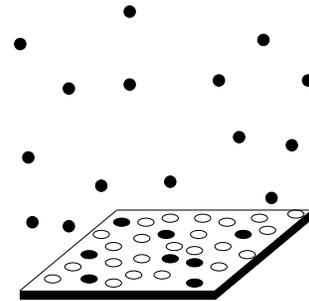
$$\Xi = \exp \left[e^{\beta\mu} z \right]. \quad (75)$$

Montrer que ces hypothèses minimales sont suffisantes pour retrouver l'équation d'état du gaz parfait $pV = Nk_B T$.

3/ **Gaz parfait classique monoatomique.**— Donner explicitement l'expression de Ξ et J pour le gaz parfait monoatomique dans le régime de Maxwell-Boltzmann. Calculer $\bar{N}^g(T, \mu, V)$, $\bar{E}^g(T, \mu, V)$ puis la pression $p^g(T, \mu)$.

8.2 Adsorption d'un gaz à la surface d'un solide

Un récipient de volume V contient un gaz parfait de molécules monoatomiques indiscernables. Ce gaz est en contact avec un solide dont la surface peut "piéger" des atomes du gaz. On suppose que cette surface se comporte comme un ensemble de A pièges (ou sites d'adsorption). Chaque site peut adsorber un seul atome, dans un état unique, d'énergie $-\epsilon_0$.



Le tout est en équilibre à la température T et on peut considérer que l'ensemble des atomes adsorbés (phase adsorbée) constitue un système dont le nombre de particules n'est pas fixé, mais dont le potentiel chimique μ et la température T sont fixés (par le gaz qui joue le rôle de réservoir).

1/ Calculer la fonction de partition grand-canonique $\xi_{\text{piège}}$ associé à un piège de la surface. Dédire la fonction de partition grand canonique $\Xi(T, A, \mu)$ décrivant les atomes adsorbés à la surface.

2/ On souhaite retrouver le résultat autrement : calculer la fonction de partition canonique $Z(T, A, N)$ d'un ensemble de N atomes adsorbés (le nombre d'atomes adsorbés N est évidemment inférieur au nombre de sites d'adsorption A). Retrouver l'expression de $\Xi(T, A, \mu)$ obtenue à la question précédente.

3/ Calculer le nombre moyen d'atomes adsorbés \bar{N} en fonction de ϵ_0 , μ , A , et T . En déduire la probabilité d'occupation d'un site $\theta = \bar{N}/A$.

4/ Le potentiel chimique μ est fixé par le gaz parfait. En déduire une expression pour la probabilité θ d'occupation d'un site en fonction de la pression du gaz P et de la température T (le nombre N d'atomes adsorbés est négligeable devant le nombre N_{gaz} d'atomes du gaz). On posera :

$$P_0(T) = k_B T \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \exp \left\{ -\frac{\epsilon_0}{k_B T} \right\},$$

et on exprimera θ en fonction de P et $P_0(T)$.

5/ **Isothermes de Langmuir.**— Quelle est l'allure des courbes $\theta(P)$ pour différentes températures ?

6/ (Question pour les courageux) Calculer l'écart type σ_N caractérisant les fluctuations de N autour de sa valeur moyenne : $\sigma_N^2 = \overline{(N - \bar{N})^2} = \bar{N}^2 - \bar{N}^2$. Commenter.

8.3 Fluctuations de l'énergie

On a montré en cours qu'à la limite thermodynamique, il y a équivalence entre les propriétés thermodynamiques prédites dans le cadre des différents ensembles. Cela se traduit par des relations entre moyennes canoniques et grand canoniques, par exemple

$$\bar{E}^g(T, V, \mu) = \bar{E}^c(T, V, \bar{N}^g(T, V, \mu)) \quad \text{à la limite thermo.} \quad (76)$$

Nous allons étudier ce qu'il en est des fluctuations.

A. Préliminaire probabiliste (facultatif).— Considérons une variable aléatoire X et sa fonction génératrice $g(k) \stackrel{\text{def}}{=} \langle e^{kX} \rangle$. En étudiant la limite $k \rightarrow 0$, montrer que $\text{Var}(X) = \left. \frac{\partial^2 \ln g(k)}{\partial k^2} \right|_{k=0}$.

B. Ensemble canonique.— On note $\{E_\ell\}$ les énergies des microétats du système. Justifier que la variance canonique de l'énergie est donnée par $\text{Var}_c(E) = (-\partial_\beta)^2 \ln Z$, où Z est la fonction de partition canonique. Relier $\text{Var}_c(E)$ à \bar{E}^c puis déduire la relation

$$\text{Var}_c(E) = k_B T^2 C_V. \quad (77)$$

C. Ensemble grand canonique.— Nous démontrons maintenant une formule reliant les variances de l'énergie dans les ensembles canonique et grand canonique :

$$\boxed{\text{Var}_g(E) = \text{Var}_c(E) + \left(\frac{\partial \bar{E}^c}{\partial N} \right)^2 \text{Var}_g(N)} \quad (78)$$

1/ Donner une interprétation heuristique de cette relation.

2/ On note Ξ la fonction de grand partition. Justifier la relation

$$\text{Var}_g(E) = \left(-\frac{\partial}{\partial \beta} + \frac{\mu}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \right)^2 \ln \Xi \quad (79)$$

puis relier $\text{Var}_g(E)$ à \bar{E}^g .

3/ En utilisant (76), relier les dérivées partielles $\partial \bar{E}^g / \partial T$ et $\partial \bar{E}^g / \partial \mu$ aux dérivées partielles de \bar{E}^c .

4/ D eduire (78) en utilisant l'identit e thermodynamique

$$T \left(\frac{\partial N}{\partial T} \right)_{\mu, V} + \mu \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T, V} = \left(\frac{\partial E}{\partial \mu} \right)_{T, V} = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{T, V} \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T, V} . \quad (80)$$

Preuve de l'identit e : partir de $dE = TdS - pdV + \mu dN$ et utiliser une relation de Maxwell pour la d eriv e partielle de S .

D. Application : gaz parfait monoatomique.— Comparer les fluctuations relatives $\sqrt{\text{Var}(E)}/\overline{E}$ pour les trois ensembles (microcanonique, canonique et grand canonique).

8.4 Modèle d'Ising et gaz sur réseau

Modèle d'Ising : Le modèle d'Ising est d'importance fondamentale en physique statistique. Introduit comme modèle simplifié pour décrire le magnétisme (ferromagnétisme, antiferromagnétisme, etc), il fournit également un modèle pour les alliages binaires, le gaz sur réseau, certains modèles socio-économiques (voteurs, etc), ou même des réseaux de neurones. On introduit des variables « de spins » $\sigma_i = \pm 1$ associées aux N sites d'un réseau (cubique par exemple). Le modèle d'Ising est défini par l'hamiltonien

$$H_{\text{Ising}} = -J \sum_{\langle i, j \rangle} \sigma_i \sigma_j - B \sum_i \sigma_i \quad (81)$$

où le premier terme décrit une interaction entre spins voisins (la somme désigne une somme sur les sites plus proches voisins, i.e. sur les liens du réseau). Si $J > 0$ (interaction ferromagnétique), l'interaction rend l'alignement favorable énergétiquement. Le second terme décrit l'effet d'un champ magnétique extérieur sur lequel les spins trouvent favorable de s'aligner.   température finie, trois effets entrent donc en compétition : l'agitation thermique, l'interaction qui aligne les spins entre eux et le champ magnétique qui aligne les spins dans la direction de B .

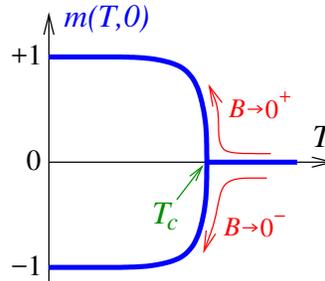


FIGURE 10 : Aimantation $m(T, 0) = -\lim_{B \rightarrow 0^\pm} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \frac{\partial}{\partial B} F_{\text{Ising}}(T, B, N)$ du modèle d'Ising à champ nul $B = 0$, en fonction de la température.   haute température, $T > T_c$, le système est dans la phase paramagnétique, caractérisée par une aimantation nulle à champ nul. T_c est la température critique en d c  de laquelle une aimantation spontanée apparaît à champ nul (phase ferromagnétique). L'une ou l'autre branche est empruntée suivant que $B \rightarrow 0^+$ ou $B \rightarrow 0^-$.

Nous discutons ici la relation avec le modèle du gaz sur réseau.

Modèle du gaz sur réseau : On considère N sites d'un réseau pouvant chacun accueillir au plus un atome. On note $n_i \in \{0, 1\}$ le nombre d'atomes sur le site i . En interdisant plus d'un atome par site, on modélise une forte répulsion entre atomes, à courte distance. Les forces de van der Waals sont responsables d'une faible attraction à grande distance, ce qu'on prend en compte en introduisant une énergie -4ε lorsque deux atomes occupent deux sites voisins. L'énergie du gaz est donc

$$H_{\text{LG}} = -4\varepsilon \sum_{\langle i, j \rangle} n_i n_j \quad \text{avec } \mathcal{N} = \sum_i n_i \quad (82)$$

le nombre total d'atomes.

1/ Justifier que l'étude du gaz sur réseau dans l'ensemble grand canonique est mappée sur le modèle d'Ising (dans l'ensemble canonique). Établir la correspondance précise entre les différents paramètres et variables des deux modèles. Montrer que les deux potentiels thermodynamiques sont reliés comme

$$J_{\text{LG}}(T, \mu, N) + \frac{N}{2}(q\varepsilon + \mu) = F_{\text{Ising}}(T, B, N), \quad (83)$$

où μ est le potentiel chimique du gaz et q la coordinence du réseau.

Indication : il pourra être utile de convertir la somme sur les liens en somme sur les sites : $\sum_{\langle i,j \rangle} = (1/2) \sum_i \sum_{j \in v(i)}$ où $v(i)$ est l'ensemble des q voisins du sites i . Sur un réseau régulier, le nombre de liens est donc relié au nombre de sites comme $N_{\text{liens}} = Nq/2$ (exemple : $q = 2d$ sur le réseau cubique de dimension d , d'où $N_{\text{liens}} = Nd$).

2/ En utilisant le mapping entre les deux modèles, quelle information pouvez-vous déduire pour le gaz sur réseau de la courbe d'aimantation de la figure 10 ?

8.5 Fluctuations de densité dans un fluide – Compressibilité

Nous considérons un fluide contenu dans une enceinte thermostatée, à température T . Nous isolons par la pensée un petit volume V à l'intérieur de l'enceinte de volume V_{tot} (figure). Le nombre de particules N contenues dans ce volume fluctue donc au cours du temps.

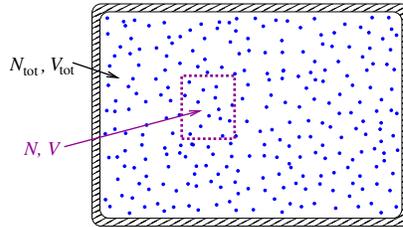


FIGURE 11 : On considère les N particules contenues dans un petit volume V d'un gaz.

1/ Ordres de grandeur dans un gaz.

a) Si le gaz se trouve dans les conditions normales de température et de pression, calculer le nombre moyen \bar{N} de particules contenues dans un volume $V = 1 \text{ cm}^3$.

b) Les particules ont une vitesse typique $v \approx 500 \text{ m/s}$; le temps de libre parcours moyen élastique (temps typique entre deux collisions successives) est $\tau \approx 2 \text{ ns}$ (exercice ??). Quel est typiquement le temps passé par une particule dans le volume V (on rappelle que la constante de diffusion est $D = \ell^2/3\tau$ où $\ell = v\tau$) ? Combien de collisions la particule aura-t-elle typiquement effectuées pendant ce temps ?

c) On cherche à estimer le renouvellement des particules du volume V : donner l'expression du nombre δN_τ de particules entrant/sortant du volume pendant un temps τ . Montrer que $\delta N_\tau / \bar{N} \sim \ell/L$.

d) Justifier que dans la situation considérée, le gaz contenu dans le volume V peut être décrit dans le cadre de l'ensemble grand canonique.

2/ Rappeler comment obtenir la moyenne \bar{N}^g et la variance $\Delta N^2 \stackrel{\text{def}}{=} \text{Var}(N)$ à partir de la grande fonction de partition. Déduire la relation :

$$\Delta N^2 = k_B T \frac{\partial \bar{N}^g}{\partial \mu}. \quad (84)$$

3/ Une relation de thermodynamique.— Dans cette question, on identifie N avec sa moyenne pour retrouver une identité de thermodynamique. En écrivant que $\mu = f(N/V, T)$ et $p = g(N/V, T)$ où f et g sont deux fonctions (justifier ces formes), montrer que

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T,V} = -\frac{V}{N} \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T,N} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial N}\right)_{T,V} = -\frac{V}{N} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,N}. \quad (85)$$

Justifier la relation de Maxwell

$$\left(\frac{\partial p}{\partial N}\right)_{T,V} = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T,N} \quad (86)$$

Indication : Utiliser la différentielle de l'énergie libre $dF = -S dT - p dV + \mu dN$.

4/ Compressibilité.— Dédire la relation entre les fluctuations et la compressibilité isotherme $\kappa_T \stackrel{\text{def}}{=} -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,N}$:

$$\boxed{\frac{\Delta N^2}{\overline{N^g}} = n k_B T \kappa_T} \quad (87)$$

où $n = \overline{N^g}/V$.

Remarque : c'est un exemple de relation entre une *fonction de réponse* (la compressibilité) et des fluctuations.¹⁰ Nous avons discuté précédemment un autre exemple : $C_V = \frac{1}{k_B T^2} \Delta E^2$ (exercice 5.2).

5/ Gaz parfait classique.— Donner l'expression de la compressibilité du gaz parfait classique. Dédire l'expression des fluctuations dans ce cas.

6/ (Facultatif) Fonction de corrélation de paires.— L'objet de la question est d'établir le lien entre la relation (87) et les *corrélations* dans le fluide. On introduit la densité $n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i)$ où \vec{r}_i est la position de la particule i .

a) Justifier que $N = \int_V d\vec{r} n(\vec{r})$ et déduire que la variance s'exprime comme une intégrale de la fonction de corrélation de densité

$$\Delta N^2 = \int_V d\vec{r} d\vec{r}' \left(\overline{n(\vec{r})n(\vec{r}') - n(\vec{r}) \times n(\vec{r}')} \right). \quad (88)$$

Dans un fluide homogène, on peut écrire la fonction à deux points sous la forme

$$\overline{n(\vec{r})n(\vec{r}')} = n \delta(\vec{r} - \vec{r}') + n^2 g(\vec{r} - \vec{r}'), \quad (89)$$

où $g(\vec{r})$ est la *fonction de corrélation de paires*, caractérisant la distribution des distances entre particules.

b) Si les corrélations disparaissent à grande distance, quelle est la valeur de $g(\vec{r})$ pour $\|\vec{r}\| \rightarrow \infty$?

c) Dédire de (87) la relation d'Ornstein-Zernike

$$n k_B T \kappa_T = 1 + n \int_0^\infty 4\pi r^2 dr [g(r) - 1] \quad (90)$$

où l'on a utilisé l'invariance par rotation. Dessiner qualitativement l'allure attendue pour $g(r)$ dans un fluide.

¹⁰ Lorsqu'elles concernent des fonctions de réponse *dynamiques*, de telles relations sont appelées des « *relation de fluctuation-dissipation* ».

TD 9 : Statistiques quantiques (1) : Fermi-Dirac

9.1 Gaz de fermions libres

On considère un gaz d'électrons "libres" (c'est-à-dire sans interaction mutuelle), placé dans une enceinte de volume V (gaz parfait de fermions pouvant représenter les électrons de conduction dans un métal par exemple).

1/ Rappeler l'expression de la densité d'états $\rho(\varepsilon)$ d'une des particules du gaz. Quel est le nombre moyen de particules dans un état dont l'énergie est ε ?

2/ En déduire l'équation (implicite) permettant de calculer le potentiel chimique μ puis l'énergie totale du gaz. On pourra introduire les intégrales de Fermi :

$$I_\nu(\alpha) = \int_0^{+\infty} \frac{x^\nu dx}{\exp(x - \alpha) + 1}$$

3/ On se place à température nulle (gaz de Fermi dégénéré). Calculer le potentiel chimique (énergie de Fermi) du gaz, son énergie. Comparer le comportement de $\mu(T)$ pour un GP de fermions à température nulle et celui d'un GP classique. Application numérique : pour le Cuivre on a $n \simeq 10^{29}$ électrons de conduction par m^3 . Calculer l'énergie de Fermi E_F et l'ordre de grandeur de la vitesse d'un électron à $T = 0$ K.

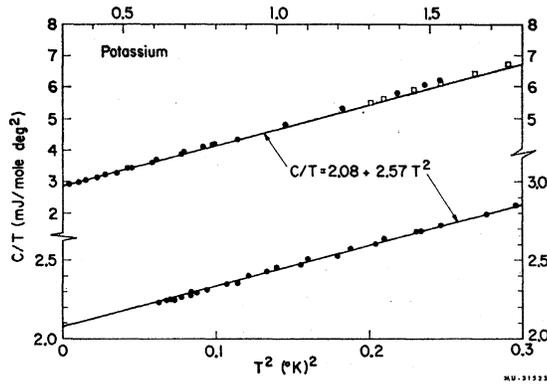


FIG. 1. C/T versus T^2 for potassium. \square : liquid-helium cryostat; \bullet : adiabatic demagnetization cryostat.

FIGURE 12 : Capacité calorifique du potassium (W.H. Lien et N.E. Phillips, *Phys. Rev.* **133**, A1370 (1964)) dans un diagramme C/T en fonction de T^2 . La partie linéaire de la dépendance de C selon T correspond à une masse effective électronique $m^* = 1,25 m$. Savez-vous d'où vient le terme cubique ?

4/ On se place maintenant à température faible mais non nulle. Calculer le potentiel chimique du gaz, puis son énergie. En déduire la capacité calorifique à basse température. Commenter. On utilisera les approximations au second ordre en $1/\alpha$:

$$I_{\frac{1}{2}}(\alpha) = \frac{2}{3} \alpha^{3/2} \left(1 + \frac{\pi^2}{8\alpha^2} + O(\alpha^{-4}) \right),$$

$$I_{\frac{3}{2}}(\alpha) = \frac{2}{5} \alpha^{5/2} \left(1 + \frac{5\pi^2}{8\alpha^2} + O(\alpha^{-4}) \right).$$

9.2 Paramagnétisme de Pauli

On considère un gaz parfait d'électrons plongé dans un champ magnétique uniforme et constant $\vec{B} = B\vec{u}_z$. On note \vec{m} le moment magnétique d'un électron et on rappelle que $\vec{m} = g_e\mu_B\vec{S}/\hbar$ où $\mu_B = \frac{q_e\hbar}{2m_e} < 0$ est le magnéton de Bohr et $g_e \simeq 2$ pour un électron libre.

1/ Montrer que la densité d'états en énergie $\rho_{\pm}(\varepsilon)$ des électrons de spin "up" et "down" ($S_z = \pm\hbar/2$) est

$$\rho_{\pm}(\varepsilon) = \frac{1}{2}\rho(\varepsilon \mp \mathbf{m}B) \text{ avec } \varepsilon \geq \pm \mathbf{m}B ,$$

où $\mathbf{m} = |g_e\mu_B/2|$ et $\rho(E)$ est la densité d'états en énergie calculée dans l'exercice 1.

2/ a. Calculer le nombre d'électrons de spin "up" (resp. "down") N_{\pm} à température nulle. Déduire le niveau de Fermi ε_F .

b. Donner la valeur du magnéton de Bohr μ_B en eV/Tesla. Justifier la validité de l'approximation $\mathbf{m}B \ll \varepsilon_F(B=0)$.

c. Montrer en particulier que, dans cette limite, ε_F est indépendant de B .

3/ En déduire que l'aimantation M à température nulle se met sous la forme

$$M = \frac{3}{2}N\mathbf{m} \times \frac{\mathbf{m}B}{\varepsilon_F} .$$

Comparer avec le résultat équivalent pour des particules *discernables*, expliquer en particulier l'origine de l'énorme réduction de l'aimantation.

4/ Écrire (formellement) les expressions de N_{\pm} pour T quelconque puis celle de l'aimantation M . Discuter le comportement de M si $T \rightarrow \infty$ (plus précisément $T \gg T_F$). Montrer que dans cette limite le potentiel chimique μ est donné par

$$\exp\{\beta\mu\} = \frac{4(\beta\varepsilon_F)^{3/2}}{3\sqrt{\pi} \operatorname{ch}(\beta\mathbf{m}B)} ,$$

et que l'aimantation s'écrit $M = N\mathbf{m} \operatorname{th}(\beta\mathbf{m}B)$ comme on s'y attend (cf. exercices 5.5 et ??). Il est à noter que dans cette question, le spin des électrons est traité quantiquement (on n'a pas fait d'hypothèse sur les valeurs relatives de $k_B T$ et $\mathbf{m}B$), mais le principe de Pauli n'est pas pris en compte ($T \gg T_F$).

9.3 Semi-conducteur intrinsèque

Le spectre des énergies individuelles d'un cristal est constitué d'un ensemble de bandes séparées de gaps (théorie des bandes de Bloch).¹¹ Dans certains cristaux, le remplissage des états individuels est tel que la dernière bande est complètement occupée (bande de valence) alors que la bande suivante reste vide (bande de conduction) : de tels cristaux sont appelés des *isolants* car la conduction électrique n'est possible que lorsque des électrons de valence sont promus dans la bande de conduction, E_g au dessus, sous l'effet des fluctuations thermiques. Si le gap E_g n'est pas trop grand (n'excède pas 1 eV) on parle de *semi-conducteur* car la conduction électrique devient (modérément) efficace à température ambiante.

Si l'on s'intéresse à la physique de basse énergie du semiconducteur, à cause de la structure de la distribution de Fermi-Dirac, seuls les états du haut de la bande pleine (valence) et du bas

¹¹cf. cours de mécanique quantique (par exemple : chapitre 6 de C. Texier, *Mécanique quantique*, Dunod, 2011) ou de physique du solide.

de la bande vide suivante (conduction) entrent en jeu. Nous modélisons le spectre des énergies comme deux bandes semi-infinies :

$$\varepsilon_{\vec{k}}^{\text{cond}} = E_g + \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m_e^*} \quad \text{et} \quad \varepsilon_{\vec{k}}^{\text{val}} = -\frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m_t^*}$$

où les courbures font intervenir les « masses effectives » m_t^* et m_e^* (qui dépendent du réseau cristallin).

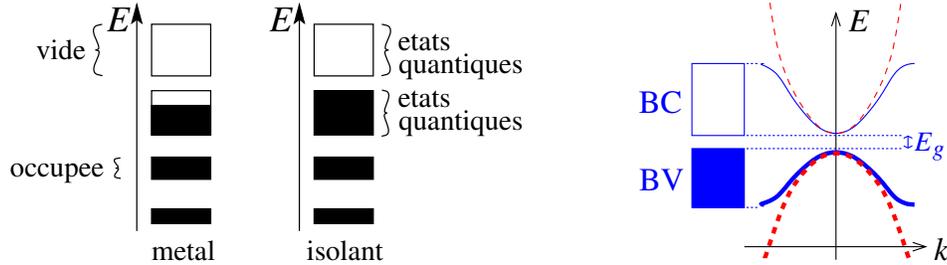


FIGURE 13 : Le spectre des énergies d'un cristal est un continuum d'états avec des gaps. La nature métallique ou isolante est déterminée par le remplissage de ce spectre d'énergies individuelles par les électrons.

- 1/ Donner un encadrement rapide de l'énergie de Fermi ε_F .
- 2/ Écrire les densités d'états associées aux états de la BC, $\rho_{\text{cond}}(\varepsilon)$, et aux états de la BV, $\rho_{\text{val}}(\varepsilon)$.
- 3/ Donner l'expression du nombre moyen d'électrons : séparer les contributions des électrons de valence et des électrons de conduction $\bar{N}(T) = \bar{N}_{\text{val}}(T) + \bar{N}_{\text{cond}}(T)$. Montrer que le nombre d'électrons de valence peut s'écrire sous la forme

$$\bar{N}_{\text{val}}(T) = \bar{N}_{\text{val}}(0) - \underbrace{\int_0^\infty d\varepsilon \rho_{\text{val}}(-\varepsilon) \bar{n}_t(\varepsilon; T, \mu)}_{N_t}$$

Donner l'expression de $\bar{n}_t(\varepsilon; T, \mu)$ (établir la relation avec le facteur d'occupation pour les électrons). Justifier que \bar{n}_t mesure un nombre moyen de trous (des « anti-électrons »).

- 4/ **Anti-électrons.**— La notion de trou permet de ne considérer que des « particules » (électrons ou trous) d'énergies positives : en introduisant la notation $\rho_t(\varepsilon) \equiv \rho_{\text{val}}(-\varepsilon)$, donner les expressions générales du nombre d'électrons $N_e \equiv \bar{N}_{\text{cond}}(T)$ et du nombre de trous $N_t \equiv \bar{N}_{\text{val}}(0) - \bar{N}_{\text{val}}(T)$.

- 5/ Si $\beta\mu \gg 1$ et $\beta(E_g - \mu) \gg 1$, déterminer explicitement N_e et N_t .

- 6/ Dans un conducteur intrinsèque (sans impuretés donneurs ou accepteurs), la neutralité électrique impose que $N_e = N_t$. En déduire la densité $n = N_e/V$ des porteurs de charges dans la BC puis le potentiel chimique $\mu(T)$. Dans les conditions de température considérées (approximations du 5), où se situe $\mu(T)$ précisément ?

- 7/ APPLICATIONS NUMÉRIQUES : On donne pour le Silicium : $E_g \simeq 1.12\text{eV}$, $m_e^* \simeq 1.13m_e$ et $m_t^* \simeq 0.55m_e$ et pour le Germanium : $E_g \simeq 0.67\text{eV}$, $m_e^* \simeq 0.55m_e$ et $m_t^* \simeq 0.29m_e$. On se place à $T = 300\text{K}$. Calculer le potentiel chimique $\mu(T)$ puis n pour chacun des matériaux. Comparer n_{Si} et n_{Ge} entre eux et à la densité d'électrons libres dans le Cuivre par exemple. Vérifier que les approximations du 5 sont bien justifiées.

9.4 Gaz de fermions relativistes

On considère un gaz de fermions de spin 1/2 relativistes, d'énergie $\varepsilon_{\vec{p}} = \sqrt{\vec{p}^2 c^2 + m^2 c^4}$, et totalement dégénéré ($T = 0$ K).

1/ Évaluer le moment de Fermi p_F du gaz sous l'approximation semi-classique (cf. TD2). Quel est le domaine de validité de cette expression ? Retrouver l'énergie de Fermi ε_F dans le cas non relativiste et dans le cas ultrarelativiste.

2/ Calculer l'énergie du gaz dans le cas relativiste. Quelle est la limite dans le cas non relativiste ($p_F \ll mc$) et dans le cas ultrarelativiste ? On rappelle :

$$\int_0^X x^2 \sqrt{1+x^2} dx = \frac{1}{8} \left\{ X(2X^2+1)\sqrt{1+X^2} - \ln(X + \sqrt{1+X^2}) \right\} = \begin{cases} \frac{X^3}{3} + \frac{X^5}{10} + \dots & X \ll 1 \\ \frac{X^4}{4} + \frac{X^2}{4} + \dots & X \gg 1 \end{cases}$$

3/ Déterminer la pression du gaz, puis déterminer l'équation d'état dans le cas ultrarelativiste et dans le cas non relativiste.

9.5 Étoile à neutrons

Une étoile à neutrons est le résidu du phénomène de supernova, effondrement du cœur de Fer d'une étoile massive ayant épuisé tout son carburant nucléaire. Si l'étoile initiale n'est pas trop massive, l'effondrement s'arrête quand la pression du gaz de neutrons formés par captures électroniques peut compenser l'attraction gravitationnelle. On considère donc une étoile à neutrons, étoile de masse $M \simeq 1.4M_\odot$, où $M_\odot \simeq 2 \times 10^{30}$ kg est la masse du soleil, et de rayon de l'ordre de 10 km. La température de l'étoile est au plus de l'ordre de 10^8 K à l'équilibre. On supposera tout d'abord que l'étoile est effectivement constituée exclusivement de neutrons. On rappelle : masse d'un neutron $\simeq 940$ MeV/c², masse d'un électron $\simeq 0.5$ MeV/c² et $\hbar c \simeq 200$ MeV.fm.

1/ Calculer le nombre de neutrons N dans l'étoile.

2/ En utilisant les résultats de l'exercice précédent, déduire que l'on peut considérer le gaz de neutrons comme un gaz de Fermi non relativiste et complètement dégénéré.

3/ Calculer l'énergie puis le grand potentiel de l'étoile. En déduire la pression du gaz de neutrons.

4/ Le neutron est en fait une particule instable qui se désintègre selon la réaction $n \rightarrow p + e^- + \bar{\nu}_e$. Cette réaction est exothermique et libère environ 0.8 MeV.

-a- Si tous les neutrons étaient désintégrés, on aurait donc un gaz de N électrons dans l'étoile. Quelle serait alors l'énergie de Fermi de ce gaz et l'énergie moyenne par électron ?

-b- En déduire que tous les neutrons ne peuvent pas se désintégrer.

-c- Évaluer le nombre maximal d'électrons présents dans l'étoile à neutrons et en déduire le taux de désintégration des neutrons. Conclusion ?

TD 10 : Statistiques quantiques (2) : Bose-Einstein

10.1 Condensation de Bose-Einstein dans un piège harmonique

Un gaz parfait quantique de bosons est composé de N particules ponctuelles de masse m , de spin nul, confinées dans un potentiel harmonique. Le hamiltonien du système est $H_N = \sum_{i=1}^N H(\vec{r}_i, \vec{p}_i)$, où $H(\vec{r}, \vec{p}) = \vec{p}^2/(2m) + m\omega^2 \vec{r}^2/2 - 3\hbar\omega/2$ est appelé hamiltonien “à un corps” (on a choisi le zéro des énergies de sorte que le fondamental de H ait une énergie nulle).

1/ Calculer la densité d'états individuels $\rho(\varepsilon)$, i.e. associée au spectre du hamiltonien H à partir de la règle semi-classique (cf. TD3). On se placera dans la limite $\varepsilon \gg \hbar\omega$ qui correspond à la limite classique (dont on verra qu'elle est pertinente à la limite thermodynamique).

2/ Rappeler sans démonstration l'expression du nombre moyen d'occupation $\bar{n}_{\underline{\nu}}^{\text{BE}}$ d'un état propre d'énergie $\varepsilon_{\underline{\nu}}^{12}$. Montrer que le potentiel chimique μ est nécessairement négatif.

3/ On se place à température élevée, de telle sorte qu'on imagine que la condition $\mu < 0$ est bien vérifiée (comme dans le cas classique à haute température). On utilise les formules grand canonique (T et μ fixés) puis on se place à la limite thermodynamique afin de décrire la situation canonique (T et N fixés).

(a) Écrire la relation implicite qui permet de calculer $\mu(T, N)$.

(b) Pour $\varphi \in [0, 1]$, on définit la fonction *polylogarithme* :

$$\text{Li}_3(\varphi) = \frac{1}{2} \int_0^\infty \frac{x^2}{e^x/\varphi - 1} dx. \quad (91)$$

Réécrire l'équation précédente en faisant apparaître $\text{Li}_3(e^{\beta\mu})$. Pourquoi se limite-t-on à $\varphi \in [0, 1[$?

(c) On admettra (ou on démontrera) que :

$$\text{Li}_3(\varphi) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\varphi^n}{n^3} \quad \text{et} \quad \text{Li}_3(1) = \sum_{n=1}^{\infty} n^{-3} = \zeta(3) = 1.202\dots \quad (92)$$

Tracer l'allure de $\text{Li}_3(\varphi)$ pour $\varphi \in [0, 1]$. Proposer une détermination graphique de $\varphi = e^{\beta\mu(T, N)}$.

(d) Montrer qu'à haute température le développement (92) permet de retrouver le résultat du gaz classique (Maxwell-Boltzmann) sans interaction contenu dans un puits harmonique : $\mu_{\text{class}}(T) = -3k_B T \ln(T/T^*)$. Le potentiel chimique exact se situe-t-il au-dessus ou au-dessous de la valeur classique ? Tracer son allure en fonction de T .

(e) Montrer que lorsque la température diminue, on arrive à une température T_{BE} où $\mu = 0$. Commenter. Donner l'expression de T_{BE} . Calculer sa valeur pour les données expérimentales typiques¹³ : $N = 10^6$ et $\omega = 2\pi \times 100$ Hz. Comparer la valeur de T_{BE} à celle que l'on obtient pour la température en-dessous de laquelle des particules discernables (et sans interaction) seraient essentiellement dans l'état fondamental individuel.

4/ Aux températures inférieures à T_{BE} on fait les deux hypothèses *ad hoc* suivantes :

(i) $\mu(T, N)$ reste fixé à 0.

¹² $\underline{\nu}$ est une notation abrégée pour (ν_1, ν_2, ν_3) où $\nu_i \in \mathbb{N}$.

¹³ On rappelle que $\hbar = 1.05 \times 10^{-34}$ J.s et que $k_B = 1.38 \times 10^{-23}$ J/K.

(ii) le nombre moyen de particules dans l'état fondamental $\bar{n}_0 \equiv N_0(T)$ ne pouvant plus être évalué en utilisant l'expression habituelle (déterminée à la question 2/) qui diverge si $\mu \rightarrow 0$, on singularise sa contribution :

$$N = N_0(T) + \sum_{\nu \neq (0,0,0)} \frac{1}{e^{\beta \varepsilon_\nu} - 1}. \quad (93)$$

N_0 est (pour l'instant) indéterminé.

(a) Justifier que le second terme du membre de droite de (93) peut s'écrire comme

$$N_{\text{ex}}(T) = \int_0^{+\infty} d\varepsilon \rho(\varepsilon) \frac{1}{e^{\beta \varepsilon} - 1}. \quad (94)$$

Que représente $N_{\text{ex}}(T)$?

(b) Montrer que $N_{\text{ex}}(T)/N = (T/T_{BE})^3$. Donner alors l'expression de $N_0(T)$. Tracer son allure. Comparer avec les résultats expérimentaux représentés sur la figure.

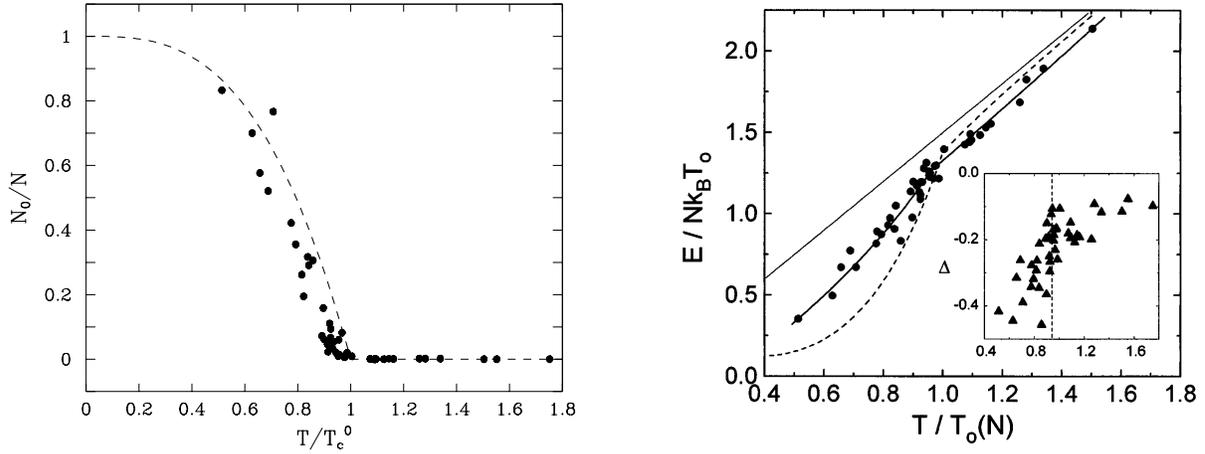


FIGURE 14 : Résultats du groupe de JILA pour 40000 atomes de ^{87}Rb : *Phys. Rev. Lett.* **77**, 4984 (1996).

5/ On admettra (ou on démontrera) que :

$$\frac{1}{6} \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \sum_{n=1}^{\infty} n^{-4} = \zeta(4) = \frac{\pi^4}{90} = 1.082\dots \quad (95)$$

Montrer alors que, pour $T \leq T_{BE}$, l'énergie moyenne par particule est donnée par l'expression :

$$\frac{E}{N k_B T_{BE}} = \frac{3\zeta(4)}{\zeta(3)} \left(\frac{T}{T_{BE}} \right)^4. \quad (96)$$

Comparer avec les résultats expérimentaux montrés sur la figure 14¹⁴. Calculer la capacité calorifique à volume constant du gaz en fonction de N , T et T_{BE} . Comparer ce résultat à la capacité calorifique d'un gaz classique.

¹⁴Dans la figure, les cercles sont les résultats expérimentaux du groupe de JILA. La ligne droite est le résultat classique. La ligne pointillée correspond à la formule (96) et à la formule qui la prolonge pour $T > T_{BE}$. La courbe en trait plein est un fit des résultats expérimentaux. L'encart représente l'écart Δ entre le résultat classique et les données expérimentales. L'expérience semble indiquer une température de transition $0,94 T_{BE}$. Quelles sont les causes possibles du phénomène ? [il est expliqué pour une bonne partie par un argument avancé par Ketterle et van Druten, *Phys. Rev. A* **54**, 656 (1996), cf. la discussion dans l'article du groupe de JILA].