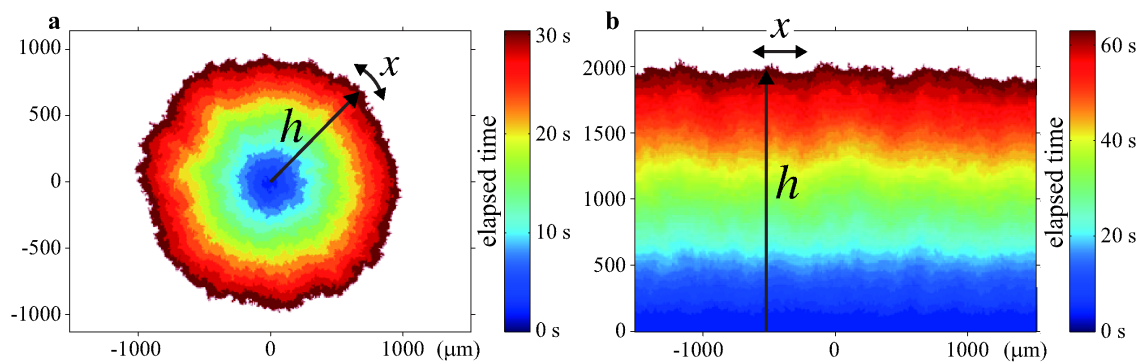
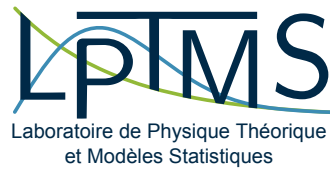


Résumé du cours de PHYSIQUE STATISTIQUE

Christophe Texier



12 février 2020

Table des matières

Conseils bibliographiques	3
1 À quoi sert la physique statistique ?	4
2 Description microscopique des systèmes macroscopiques	4
2.1 Équilibre macroscopique	4
2.2 Description classique	4
2.3 Description quantique	6
2.4 Compter les microétats : densité d'états	7
3 Entropie	10
4 Les ensembles de la physique statistique	10
4.1 Ensemble microcanonique (système isolé)	10
4.2 Ensemble canonique (système thermostaté)	13
4.3 Ensemble grand canonique (système en contact avec un réservoir de particules) .	17
4.4 L'équivalence des ensembles à la limite thermodynamique	19
4.5 Relâchement de contraintes	20
A Formulaire	22
B Pour le M1 : les statistiques quantiques	22
B.1 L'ensemble grand canonique reformulé	23
B.2 Statistique de Bose-Einstein	24
B.3 Application : le gaz de photons (thermodynamique du rayonnement)	25
B.4 Statistique de Fermi-Dirac	26
B.5 Limite diluée (régime classique, Maxwell-Boltzmann)	26
B.6 Application : le gaz parfait de fermions	26
B.7 Application : Condensation de Bose-Einstein dans un gaz atomique	28
C Correction des exercices	29
Bibliographie	30

Figure de couverture

Haut : qui sont ces quatre barbus ?

Bas :

Figure 1 | Growing DSM2 cluster with a circular (a) and flat (b) interface. Binarised snapshots at successive times are shown with different colours. Indicated in the colour bar is the elapsed time after the laser emission. The local height $h(x, t)$ is defined in each case as a function of the lateral coordinate x along the mean profile of the interface (a circle for a and a horizontal line for b). See also Supplementary Movies 1 and 2.

Figure tirée de l'article : Kazumasa A. Takeuchi, Masaki Sano, Tomohiro Sasamoto & Herbert Spohn, *Growing interfaces uncover universal fluctuations behind scale invariance*, Scientific Reports 1 : 34 (2011).

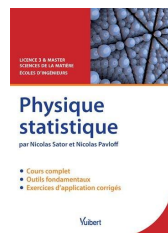
Conseils bibliographiques

Attention : ces notes de cours succinctes ne dispensent absolument pas d'aller consulter des ouvrages. Lire des ouvrages scientifiques et apprendre à en tirer de l'information (sans forcément les lire *in extenso*) est un exercice essentiel de la formation scientifique.

A. Physique statistique

Les ouvrages les plus faciles d'accès :

- Une introduction : volume V du cours de Berkeley de F. Reif [14].
- Pédagogique et plutôt synthétique : C. & H. Ngô [11].
- Complet et pédagogique : B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer & B. Roulet [6] (l'ouvrage fait ~ 1000 pages mais le cœur n'occupe que ~ 235 pages, le reste étant des compléments et illustrations).
- par nos collègues Nicolas Sator (UPMC) et Nicolas Pavloff (UPSud) [15] :



- Par deux enseignants de l'équipe "physique statistique" du magistère [17] :

Ouvrages de référence :

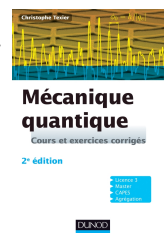
- Re-citons : B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer & B. Roulet [6].
- Un ouvrage très agréable : R. K. Pathria & P. D. Beale [12] (avec discussion des transitions de phases et ses phénomènes critiques).
- Un livre classique et complet : F. Reif [13].
- Un autre classique (plus difficile) : le « Landau & Lifchitz » [9].
- Très profond et complet, mais également plus difficile : R. Balian [2, 3].

Exercices :

- Par deux anciens enseignants de l'UPMC et membres du LPTMS (U-PSud) : H. Krivine & J. Treiner [8].

B. Réviser la mécanique quantique

- Un grand classique : C. Cohen-Tannoudji, B. Diu & F. Laloë [5].
- Deux excellents livres récents : J.-L. Basdevant & J. Dalibard [4] et M. Le Bellac. [10].
- Encore plus récent, assez synthétique et avec une légère coloration « matière condensée/physique mésoscopique », [16] (fait spécialement pour le magistère d'Orsay ☺).



C. Physique du solide

- Un livre assez descriptif et agréable : C. Kittel [7].
- Un classique assez détaillé : N. Ashcroft & N. Mermin [1].

1 À quoi sert la physique statistique ?

La physique statistique permet de déduire, par l'utilisation de méthodes probabilistes, les propriétés des systèmes aux échelles macroscopiques à partir des lois qui gouvernent les constituants élémentaires aux échelles microscopiques.

Par exemple : à partir des lois décrivant le mouvement et les interactions entre les atomes (mécanique newtonienne), elle permet de prédire (et donc de comprendre) les propriétés à l'échelle macroscopique (phases gazeuse, liquide, solide).

C'est une théorie « sur-couche » : il faudra donc injecter l'information sur le niveau de description de l'échelle microscopique. Par exemple les lois de la mécanique classique : notions de position, impulsion, espace des phases, le principe fondamental de la dynamique,...

Émergence : Il faut toutefois bien comprendre que le niveau *fondamental* ne se trouve pas dans la description microscopique. En atteste que *différents* types de description de l'échelle microscopique peuvent conduire à des résultats *analogues* à l'échelle macroscopique.

Élémentaire \neq Fondamental

Par exemple, l'existence de différentes phases (gazeuse, liquide, solide) n'est pas contenue dans les lois de Newton et des détails du potentiel d'interaction inter-atomique (mais seulement dans quelques propriétés générales). C'est le passage à la limite $N \rightarrow \infty$ atomes (en fait $N \sim \mathcal{N}_A = 6 \times 10^{23}$) qui permet de comprendre l'*émergence* de ces différentes organisations de la matière.

2 Description microscopique des systèmes macroscopiques

L'utilisation du langage probabiliste consiste à **remplacer l'étude de la dynamique temporelle** (complexe) du système, i.e. caractériser par quelle succession d'états passe le système, **par une information de nature probabiliste**, i.e. déterminer avec quelle probabilité le système occupe un état particulier à un instant arbitraire.

2.1 Équilibre macroscopique

Le cours s'intéresse aux systèmes à l'équilibre macroscopique :

- Toutes les grandeurs macroscopiques sont *stationnaires*.
- Les flux macroscopiques sont nuls.

Exemple : Le gaz dans une salle est à l'équilibre macroscopique (température, densité, ... constants). Il n'y a pas de flux (pas de phénomène de convection entretenu par un ventilateur, par exemple). L'équilibre macroscopique est à distinguer de l'équilibre mécanique (immobilité).

2.2 Description classique

Considérons le cas concret (et important) d'un gaz d'atomes (sans degrés de liberté internes), des atomes d'hélium par exemple. Dans le cadre de la mécanique classique, l'état du système est caractérisé à un instant donné par l'ensemble des positions et impulsions des atomes, i.e. un point de l'espace des phases :

« **microétat** » : $(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N) \equiv \vec{\Gamma} \in \text{espace des phases}$

Connaissant $\vec{\Gamma}_0 = \vec{\Gamma}(t_0)$, la logique de la mécanique classique consiste à déterminer la trajectoire $\vec{\Gamma}(t)$ pour $t \geq t_0$, en résolvant les équations du mouvement (en général $6N$ équations différentielles non linéaires du premier ordre couplées) :

$$\frac{d\vec{r}_i(t)}{dt} = \frac{1}{m} \vec{p}_i(t) \quad \text{et} \quad \frac{d\vec{p}_i(t)}{dt} = -\vec{\nabla}_i V(\vec{r}_1(t), \dots, \vec{r}_N(t)) \quad , \quad i = 1, \dots, N$$

Comme le nombre d'atomes est typiquement énorme, $N \sim 10^{23}$, cette entreprise est désespérée...

L'information probabiliste est encodée dans une distribution de probabilité dans l'espace des phases, que nous notons $\rho(\vec{\Gamma})$.

Le microétat est caractérisé par un vecteur (à $6N$ composantes) $\vec{\Gamma}$ qui varie continûment dans l'espace des phases. $\rho(\vec{\Gamma})$ est une *densité de probabilité*, i.e. $\rho(\vec{\Gamma}) d^{6N}\vec{\Gamma}$ est la probabilité pour que le système se trouve dans le volume élémentaire $d^{6N}\vec{\Gamma}$ autour de $\vec{\Gamma}$. Elle satisfait la condition de normalisation $\int \rho(\vec{\Gamma}) d^{6N}\vec{\Gamma} = 1$.

Objectif : L'objet du cours sera de *définir quelques règles simples permettant de déterminer la distribution $\rho(\vec{\Gamma})$* , qui dépendra seulement d'un petit nombre de paramètres *macroscopiques* (l'énergie totale pour un système isolé, le volume, etc). On parlera ainsi de

$$\ll \text{macroétat} \gg : \quad \rho(\vec{\Gamma})$$

Exemple : oscillateur harmonique 1D.— L'espace des phases est l'espace des coordonnées (x, p_x) , identifié avec \mathbb{R}^2 . La dynamique classique est encodée dans l'Hamiltonien $H(x, p_x) = \frac{1}{2m}p_x^2 + \frac{1}{2}m\omega^2x^2$. Si le système est *isolé*, l'énergie est conservée et le système est dans un microétat (x, p_x) sur la « surface » $H(x, p_x) = E$ (cste), i.e. sur une ellipse. Si l'on suppose que tous les points de l'ellipse sont équiprobables, la distribution dans l'espace des phases a la forme $\rho(x, p_x) = C \delta(E - \frac{1}{2m}p_x^2 - \frac{1}{2}m\omega^2x^2)$.

Exercice : vérifier que $C = \omega/(2\pi)$.

Hypothèse ergodique et moyenne des observables

Dans une expérience, l'étude d'une observable $\mathcal{A}(\vec{\Gamma})$ est faite pendant un certain temps \mathcal{T} et l'on mesure typiquement une moyenne temporelle, sur *une réalisation* de la dynamique

$$\overline{\mathcal{A}}^{(\mathcal{T})} \stackrel{\text{def}}{=} \int_0^{\mathcal{T}} \frac{dt}{\mathcal{T}} \mathcal{A}(\vec{\Gamma}(t)) . \quad (1)$$

Exemple d'observable : $\mathcal{A}(\vec{\Gamma}) \rightarrow E_c = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N \vec{p}_i^2$.

L'approche de la physique statistique est de caractériser des propriétés statistiques. On peut ainsi introduire une moyenne probabiliste

$$\langle \mathcal{A} \rangle \stackrel{\text{def}}{=} \int d^{6N}\vec{\Gamma} \rho(\vec{\Gamma}) \mathcal{A}(\vec{\Gamma}) . \quad (2)$$

Dans la pratique, déterminer $\overline{\mathcal{A}}^{(\mathcal{T})}$ requiert une mesure de l'observable sur l'intervalle $[0, \mathcal{T}]$, mais est difficile à manipuler concrètement (sauf expérimentalement, ou éventuellement numériquement). En revanche le *calcul* de $\langle \mathcal{A} \rangle$, en vue de faire des *prédictions*, repose sur la connaissance de $\rho(\vec{\Gamma})$, et se révélera très simple car ne nécessitant que très peu d'information, comme on le verra. L'**hypothèse ergodique** correspond à postuler l'équivalence entre les deux moyennes

$$\lim_{\mathcal{T} \rightarrow \infty} \overline{\mathcal{A}}^{(\mathcal{T})} = \langle \mathcal{A} \rangle \quad (3)$$

Illustration : (un peu académique) Exercice 2.5 des TD.

Lien avec le théorème de la limite centrale.— Nous découpons l'intégrale sur $[0, \mathcal{T}]$ en $\mathcal{N}_{\mathcal{T}}$ morceaux associés à des intervalles de temps $\Delta T = \mathcal{T}/\mathcal{N}_{\mathcal{T}} \gg \tau_{\text{corr}}^A$ où τ_{corr}^A est un temps de corrélation pour l'observable :

$$\overline{\mathcal{A}}^{(\mathcal{T})} = \frac{1}{\mathcal{N}_{\mathcal{T}}} \left[\int_0^{\Delta T} \frac{dt}{\Delta T} \mathcal{A}(t) + \int_{\Delta T}^{2\Delta T} \frac{dt}{\Delta T} \mathcal{A}(t) + \dots + \int_{(\mathcal{N}_{\mathcal{T}}-1)\Delta T}^{\mathcal{N}_{\mathcal{T}}\Delta T} \frac{dt}{\Delta T} \mathcal{A}(t) \right]. \quad (4)$$

Puisque $\Delta T \gg \tau_{\text{corr}}^A$, les morceaux d'intégrales sont statistiquement indépendants. Si de plus on admet que la stationnarité implique qu'ils sont tous statistiquement équivalents (même loi), on peut appliquer le *théorème de la limite centrale*, qui montre que $\overline{\mathcal{A}}^{(\mathcal{T})}$ est une quantité fluctuante centrée sur $\langle \mathcal{A} \rangle$ dont les fluctuations sont d'ordre $1/\sqrt{\mathcal{N}_{\mathcal{T}}}$, i.e.

$$\overline{\mathcal{A}}^{(\mathcal{T})} = \langle \mathcal{A} \rangle + \underbrace{\mathcal{O}(1/\sqrt{\mathcal{T}})}_{\text{terme aléatoire}} \quad (5)$$

La recherche de résultats rigoureux sur la question de l'ergodicité fait l'objet d'un domaine appelé « théorie ergodique ». Toutefois assez peu de résultats exacts ont été prouvés (on peut néanmoins citer la preuve de l'ergodicité pour le gaz classique de sphères dures par Ya. Sinai en 1963).

2.3 Description quantique

On aura parfois besoin de se placer dans le cadre de la mécanique quantique (par exemple pour étudier la vibration moléculaire dans les gaz, ou la vibration des corps solides). L'information microscopique est cette fois encodée dans un vecteur d'état, élément de l'espace des états quantiques (un espace de Hilbert \mathcal{H}) :

$$\boxed{\ll \text{microétat} \gg : |\psi_{\ell}\rangle \in \mathcal{H}}$$

En pratique l'état quantique $|\psi_{\ell}\rangle$ est repéré par un ensemble de « nombres quantiques » regroupés dans la notation « ℓ ». La mécanique quantique assure le caractère *discret* des microétats.

Exemple : si l'on considère une particule libre dans une boîte cubique, pour des conditions aux limites de Dirichlet, les états quantiques (stationnaires) sont de la forme

$$\psi_{n_x, n_y, n_z}(\vec{r}) = (2/L)^{3/2} \sin(n_x \pi x/L) \sin(n_y \pi y/L) \sin(n_z \pi z/L) \text{ avec } n_x, n_y, n_z \in \mathbb{N}^*$$

pour une énergie $E_{n_x, n_y, n_z} = (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \pi^2 \hbar^2 / (2mL^2)$. Sur cet exemple $\ell \equiv (n_x, n_y, n_z)$.

Exemple 2 : état de spin.— Les particules élémentaires portent un moment cinétique intrinsèque appelé spin (qu'on pourrait interpréter, incorrectement, comme le moment cinétique caractérisant la rotation de la particule sur elle-même). La dimension de l'espace des états de spin est $(2s + 1)$. Un exemple important est le cas du spin 1/2 (électron, proton, neutron,...) caractérisé par deux états de spin : par exemple la base des états propres de la composante S_z du vecteur spin : $\{|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle\}$. Évidemment, contrairement aux états orbitaux de la particule dans la boîte que nous venons de discuter, *les états de spin n'admettent pas de description classique.*

La notion de macroétat correspond à se donner l'ensemble des probabilités d'occupation des microétats :

$$\boxed{\ll \text{macroétat} \gg : \{P_{\ell}\}}$$

où P_{ℓ} est la probabilité pour que le système soit dans l'état $|\psi_{\ell}\rangle$. On a bien sûr $\sum_{\ell} P_{\ell} = 1$.

Vocabulaire : « macroétat » = « mélange statistique » = « ensemble de la physique statistique ».

Moyenne des observables

On appliquera également l'hypothèse ergodique afin de faire des prédictions sur les observables. L'esprit est le même que dans le cas classique, sinon que la moyenne statistique prend une autre forme : étant donné l'état quantique $|\psi_\ell\rangle$ (le microétat), une mesure répétée d'une observable \mathcal{A} , toujours à partir du même état, donne *en moyenne* le résultat $\langle \mathcal{A} \rangle_{\psi_\ell} = \langle \psi_\ell | \mathcal{A} | \psi_\ell \rangle$ (cf. postulats de mesure de la MQ). D'une mesure à l'autre, on observera toutefois des fluctuations (d'origine quantique) autour de cette valeur moyenne, caractérisées par $\Delta \mathcal{A}_{\psi_\ell}^2 \stackrel{\text{def}}{=} \langle \mathcal{A}^2 \rangle_{\psi_\ell} - \langle \mathcal{A} \rangle_{\psi_\ell}^2$. Si le système est dans un macroétat $\{P_\ell\}$, on doit également tenir compte de l'incertitude sur l'état quantique : la moyenne de l'observable sera donnée par

$$\langle \mathcal{A} \rangle_{\text{macroetat}} = \overbrace{\sum_\ell P_\ell}^{\text{moyenne statistique}} \underbrace{\langle \psi_\ell | \mathcal{A} | \psi_\ell \rangle}_{\text{moyenne quantique}} \quad . \quad (6)$$

Ce type de moyenne sera plutôt notée $\bar{\mathcal{A}}^c$ ou $\bar{\mathcal{A}}^g$ plus tard.

2.4 Compter les microétats : densité d'états

Nous allons voir que la probabilité d'occupation d'un microétat ℓ est une fonction de son énergie E_ℓ (ce qui est lié à l'équilibre). Il deviendra essentiel de compter les microétats, ce que nous faisons à l'aide de la densité des états quantiques, ou plus simplement « **densité d'états** » (on peut compter les microétats grâce à leur caractère discret, c'est une notion quantique) :

$$\boxed{\rho(E) dE = \# \text{ de microétats dans } [E, E + dE]} \quad (7)$$

ou une autre représentation commode à utiliser :

$$\rho(E) \stackrel{\text{def}}{=} \sum_\ell \delta(E - E_\ell) \quad (8)$$

où la somme porte sur les états quantiques (\neq niveaux d'énergie Δ). Cet objet étant extrêmement singulier mathématiquement, on préférera souvent considérer son intégrale, la « **densité d'états intégrée** »

$$\Phi(E) \stackrel{\text{def}}{=} \int_{-\infty}^E dE' \rho(E') = \sum_\ell \theta_H(E - E_\ell) = \# \text{ de microétats d'énergies inférieures à } E, \quad (9)$$

2.4.1 Exemple : densité d'états de N systèmes à deux niveaux

On considère N spins 1/2 soumis à un champ magnétique $\mathcal{B} \vec{u}_z$ (un cristal paramagnétique) : chaque spin peut se trouver dans un des deux états propres de la composante S_z , notés $|\uparrow\rangle$ et $|\downarrow\rangle$ (les états *individuels*) auxquels nous associons les deux énergies $\mp \varepsilon_{\mathcal{B}}$ (l'état d'énergie la plus basse correspond au cas où le *moment magnétique* est alignée sur le champ), où $\varepsilon_{\mathcal{B}} = \mathbf{m}_0 \mathcal{B}$ et \mathbf{m}_0 le moment magnétique. Les *microétats* sont des états produits tensoriels, comme $|\uparrow\rangle_1 \otimes |\uparrow\rangle_2 \otimes |\downarrow\rangle_3 \otimes \cdots \otimes |\downarrow\rangle_{N-1} \otimes |\uparrow\rangle_N$.

Notons n_\uparrow (resp. n_\downarrow) le nombre de spins dans l'état $|\uparrow\rangle$ (resp. $|\downarrow\rangle$). L'énergie est alors $E = \varepsilon_{\mathcal{B}}(-n_\uparrow + n_\downarrow)$.¹ Puisque chaque retournement de spin a un coût énergétique $\pm 2\varepsilon_{\mathcal{B}}$, le spectre des énergies est donc $E \in \{-N \varepsilon_{\mathcal{B}}, (-N+2) \varepsilon_{\mathcal{B}}, (-N+4) \varepsilon_{\mathcal{B}}, \dots, +N \varepsilon_{\mathcal{B}}\}$. Quelles sont les dégénérescences g_M des niveaux d'énergie $E_M = M \varepsilon_{\mathcal{B}}$ (avec $M \in \{-N, -N+2, -N+$

¹ d'où $n_\uparrow = (N - M)/2$ et $n_\downarrow = (N + M)/2$ avec $M = E/\varepsilon_{\mathcal{B}}$.

$4, \dots, +N\}$) ? La dégénérescence correspond au nombre de manières de choisir n_\uparrow parmi les N : $g_M = N!/[n_\uparrow! n_\downarrow!]$. Puisque les niveaux sont tous équidistants, la relation entre la densité d'états est simple : il y a un *niveau* d'énergie par intervalle de largeur $2\varepsilon_B$, d'où

$$\rho(E_M) = \frac{g_M}{2\varepsilon_B} = \frac{1}{2\varepsilon_B} \frac{N!}{n_\uparrow! n_\downarrow!} \quad \text{avec } E_M \in [-N\varepsilon_B, +N\varepsilon_B]. \quad (10)$$

On considère la limite thermodynamique $N \rightarrow \infty$ et $E \rightarrow \infty$ (t.q. E/N est fixé)

$$\begin{aligned} \ln(g_M) &\simeq N \ln N - n_\uparrow \ln n_\uparrow - n_\downarrow \ln n_\downarrow = -n_\uparrow \ln \frac{n_\uparrow}{N} - n_\downarrow \ln \frac{n_\downarrow}{N} \\ &= N \ln 2 - \frac{N}{2} \left(1 - \frac{E}{N\varepsilon_B}\right) \ln \left(1 - \frac{E}{N\varepsilon_B}\right) - \frac{N}{2} \left(1 + \frac{E}{N\varepsilon_B}\right) \ln \left(1 + \frac{E}{N\varepsilon_B}\right) \end{aligned} \quad (11)$$

En utilisant $dE = -2\varepsilon_B dn_\uparrow$ et $dE = +2\varepsilon_B dn_\downarrow$, on peut développer la fonction au voisinage de son maximum ($E = 0$), d'où finalement

$$\rho(E) \simeq \rho(0) e^{-\frac{1}{2N}(E/\varepsilon_B)^2} \quad \text{pour } |E| \ll N\varepsilon_B. \quad (12)$$

C'est donc une fonction de largeur $\sqrt{N}\varepsilon_B$. *Stricto sensu*, la densité d'états est non nulle sur le support $[-N\varepsilon_B, +N\varepsilon_B]$, mais extrêmement petite, $\rho(E) \ll \rho(0)$, dès que $|E| \gg \sqrt{N}\varepsilon_B$, i.e. sur l'essentiel du support.

Exercice 2.1 : En utilisant la formule de Stirling (79) (cf. formulaire), montrer que $\rho(0) \simeq 2^N / [\sqrt{2\pi N}\varepsilon_B]$. Que vaut $\int dE \rho(E)$?

2.4.2 Règle semiclassique

On formule une règle de calcul de la densité d'états *pour les systèmes qui admettent une description classique* (\triangle évidemment, cela ne s'applique pas aux états de spin du cristal paramagnétique de spins 1/2 que nous venons de discuter !!).

Exemple : Densité d'états de la particule libre.— Le spectre des énergies d'une particule libre non relativiste de masse m dans une boîte est le spectre des ondes planes

$$\varepsilon_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} \quad \text{avec } \vec{k} = \frac{2\pi}{L}(n_1, \dots, n_d) \text{ pour } n_i \in \mathbb{Z}$$

correspond aux *conditions aux limites périodiques* (plus pratiques). La densité d'états intégrée est

$$\Phi(E) = \sum_{\vec{k}} \theta_H(E - \varepsilon_{\vec{k}}) \simeq \frac{\text{Vol}}{(2\pi)^d} \int d^d \vec{k} \theta_H(E - \varepsilon_{\vec{k}}) = \frac{1}{h^d} \int_{\text{Vol}} d^d \vec{r} \int d^d \vec{p} \theta_H\left(E - \frac{\vec{p}^2}{2m}\right) \quad (13)$$

où l'on a remplacé la somme sur les nombres quantiques par une intégrale :

$$\sum_{\vec{k}} \rightarrow L^d \int \frac{d^d \vec{k}}{(2\pi)^d} \quad (\text{très utile}) :$$

cette relation générale permet de passer de la somme sur les modes d'une équation d'onde (quantifiés en volume fini), à une intégrale. Le passage de la somme à l'intégrale est licite si le spectre est suffisamment dense, i.e. l'écart typique entre niveaux, $\hbar^2/(mL^2)$ suffisamment petit à

l'échelle des autres échelles caractéristiques du problème. Finalement, l'intégrale (13) correspond au volume de la sphère de dimension d et de rayon $\sqrt{2mE}$ (cf. éq. (80) du formulaire) :

$$\Phi(E) = \frac{\text{Vol}}{\Gamma(d/2 + 1)} \left(\frac{mE}{2\pi\hbar^2} \right)^{d/2}. \quad (14)$$

Ce calcul correspond à une « approximation semiclassique » car on a utilisé que le spectre est extrêmement dense (la densité d'états est une fonction continue) : la quantification du spectre des énergies n'apparaît plus qu'à travers la présence du $1/h^d$ au dénominateur.

Densité d'états intégrée à l'approximation semiclassique.— L'intérêt de (13) est d'avoir ramené le calcul du nombre d'états *quantiques* à une intégrale dans l'espace des impulsions, et *in fine* une information de nature *géométrique* (dans l'espace des phases classique). Dans le cas général, on montre que la densité d'états intégrée s'exprime, à l'approximation semiclassique, comme une intégrale dans l'espace des phases (classique) des N particules :

$$\Phi_{\text{disc}}(E) = \int \prod_{i=1}^N \frac{d^3\vec{r}_i d^3\vec{p}_i}{h^3} \theta_{\text{H}}(E - H(\{\vec{r}_i, \vec{p}_i\})) \quad (15)$$

▣ **Exercice 2.2** : Calculer la densité d'états de particules ultrarelativistes en dimension d décrites par la relation de dispersion $\varepsilon_{\vec{p}} = |\vec{p}|c$, en tenant compte d'un facteur de dégénérescence de spin g_s . Discuter le cas $d = 3$.

Indiscernabilité : Pour des atomes identiques, donc indiscernables [16], on doit tenir compte du fait que les $N!$ permutations des atomes laissent l'état quantique invariant :

$$\Phi_{\text{indisc}}(E) = \frac{1}{N!} \Phi_{\text{disc}}(E) \quad (16)$$

Remarque : nous verrons que cette relation n'est qu'une approximation, valable dans le régime semiclassique (limite diluée), cf. § 4.1.5 et cours sur les statistiques quantiques (chap. 11-13 de [17]).

Gaz d'atomes sans interaction : On applique la règle semiclassique

$$\Phi_{\text{indisc}}(E) \simeq \frac{1}{N!} \frac{V^N}{\Gamma(\frac{3N}{2} + 1)} \left(\frac{mE}{2\pi\hbar^2} \right)^{3N/2} \stackrel{\text{Stirling}}{\simeq} \frac{e^{5N/2}}{\pi\sqrt{6}N} \left(\frac{V}{N} \right)^N \left(\frac{mE}{3\pi\hbar^2 N} \right)^{3N/2}, \quad (17)$$

où $V = L^3$ est maintenant le volume dans l'espace tridimensionnel.

Atomes sur un réseau : le facteur $1/N!$ doit-il être introduit ?— Si l'on considère des atomes sur un réseau, on “attache” chaque atome (indiscernable) à un nœud du réseau (discernable). Puisqu'il y a $N!$ façons d'attacher les N atomes aux N nœuds, il y a simplification $N!/N! = 1$ et le facteur $1/N!$ n'apparaît pas dans le calcul de Φ *in fine*. La remarque s'applique au cristal paramagnétique, ou au modèle d'Einstein décrivant les vibrations des atomes.

Pour faire simple, retenir : (i) atomes d'un gaz \Rightarrow facteur $1/N!$. (ii) atomes attachés aux nœuds d'un cristal \Rightarrow pas de facteur $1/N!$.

Par sécurité : on pourra toujours vérifier que l'entropie présente les bonnes propriétés d'*extensivité* (cf. discussion de l'extensivité plus bas).

▣ **Exercice 2.3 : Modèle d'Einstein** : Calculer la densité d'états semiclassique pour le modèle d'Einstein décrivant des atomes attachés aux N nœuds d'un réseau par des forces harmoniques $H = \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{2m} \vec{p}_i^2 + \frac{1}{2} m \omega^2 \vec{r}_i^2 \right)$, où \vec{r}_i décrit l'écart à la position d'équilibre de l'atome i . Les atomes sont indépendants.

3 Entropie

Trois interprétations de l'entropie :

(i) *Machines thermiques* : quantifier l'irréversibilité des processus de transformation et discriminer les processus autorisés et les processus interdits (2nd principe de la thermodynamique).

(ii) *Thermodynamique* : l'entropie est la variable conjuguée de la température et mesure donc l'agitation atomique et moléculaire.

(iii) *Théorie de l'information* : se donner un ensemble de probabilités d'occupation $\{P_\ell\}$ des microétats (i.e. un macroétat) traduit une perte d'information sur l'état du système. L'**entropie statistique** (ou entropie de Gibbs-Shannon) permet de *quantifier cette information manquante* :

$$S(\{P_\ell\}) \stackrel{\text{def}}{=} -k_B \sum_{\ell} P_\ell \ln P_\ell \quad (18)$$

$k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ est la constante de Boltzmann.

Quelques propriétés de l'entropie statistique :

- La valeur minimale est $S_{\min} = 0$, qui correspond au cas où le système se trouve dans un microétat bien déterminé, $P_\ell = \delta_{\ell, \ell_0}$ (information maximale).
- Si le nombre de microétats est fixé, $\ell = 1, 2, \dots, \Omega$, la distribution qui contient le moins d'information est la distribution uniforme $P_\ell = 1/\Omega \forall \ell$, qui correspond donc à l'entropie maximale $S_{\max} = k_B \ln \Omega$.
- C'est une fonction *concave* vis à vis de n'importe lequel de ses arguments : $\partial^2 S / \partial X^2 < 0$.
- Si l'on considère deux systèmes A et B *indépendants*, l'entropie est additive

$$S(A \otimes B) = S(A) + S(B) \quad \text{si } A \text{ et } B \text{ sont indépendants.} \quad (19)$$

dans le cas général, il y a *sous-additivité* : $S(A \otimes B) \leq S(A) + S(B)$ (la différence $\mathcal{C}(A, B) \stackrel{\text{def}}{=} S(A) + S(B) - S(A \otimes B) \geq 0$ mesure l'information liée aux *corrélations* entre les deux systèmes).

4 Les ensembles de la physique statistique

Les « ensembles » correspondent à différentes distributions $\{P_\ell\}$ (macroétat), i.e. probabilités d'occupation des microétats. La forme de la distribution est fixée par les conditions extérieures (ex : l'énergie si elle est fixée, etc).

4.1 Ensemble microcanonique (système isolé)

4.1.1 Distribution microcanonique

Si le système est isolé (E, V, N, \dots fixés), la probabilité d'occupation d'un microétat est uniforme sur l'ensemble des microétats accessibles, i.e. satisfaisant les contraintes extérieures.

Postulat fondamental de la physique statistique : tous les microétats accessibles d'un système isolé et à l'équilibre (macroscopique) sont équiprobables.

Ce qu'on écrit

$$P_\ell^* = \begin{cases} \frac{1}{\Omega(E)} & \text{si } E \leq E_\ell \leq E + \delta E \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad \text{où} \quad \Omega(E) = \rho(E) \delta E \quad (20)$$

est le nombre de microétats accessibles (d'énergies $\in [E, E + \delta E]$). δE est une incertitude sur notre connaissance de l'énergie. On appelle (20) la *distribution microcanonique*.

Ergodicité : Le postulat fondamental repose sur l'hypothèse ergodique, i.e. l'idée que le système explore suffisamment efficacement son espace des phases pour remplacer les moyennes temporelles par des moyennes d'ensemble sur une couche d'énergie E (*in fine* on s'intéresse toujours à des moyennes d'observables).

4.1.2 Entropie microcanonique

D'après la formule de Gibbs-Shannon (18), l'entropie de la distribution uniforme est

$$\boxed{S^*(E) = k_B \ln \Omega(E)} \quad (\text{Boltzmann-Planck}) \quad (21)$$

où la dépendance dans les autres variables externes, V , N , etc, est implicite. Cette formule remarquable ramène le calcul de l'entropie, qui contient l'ensemble des propriétés thermodynamiques, à un *problème combinatoire* : il faut calculer le nombre de manières de distribuer l'énergie E disponible parmi les degrés de liberté du système.

4.1.3 Les propriétés thermodynamiques

Pour déduire l'information "intéressante" (température, pression,...) de l'entropie de Boltzmann, qui joue le rôle de « fonction génératrice des propriétés thermodynamiques », on utilisera le lien avec la thermodynamique. Partons de l'égalité fondamentale de la thermodynamique :

$$dE(S, V, N, \dots) = T dS - p dV + \mu dN + \dots \quad (\text{thermodynamique}) \quad (22)$$

où p est la pression et μ le potentiel chimique. ² Dans les "... " on peut ajouter l'énergie magnétique $-M d\mathcal{B}$, une énergie de surface $-\gamma d\sigma$ où γ est la tension de surface, etc. On peut encore écrire $dS = (1/T) dE + (p/T) dV - (\mu/T) dN + \dots$, ce qui montre qu'une autre fonction tout aussi fondamentale est $S(E, V, N, \dots)$. L'exigence de correspondance entre la physique statistique et la thermodynamique, dans une certaine limite à définir (cf. § 4.4), nous conduit à introduire la température microcanonique T^* , la pression microcanonique p^* et le potentiel chimique microcanonique μ^* grâce à l'égalité

$$dS^* = \frac{1}{T^*} dE + \frac{p^*}{T^*} dV - \frac{\mu^*}{T^*} dN + \dots \quad (\text{physique statistique})$$

i.e.

$$\boxed{\frac{1}{T^*} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\partial S^*}{\partial E}, \quad \frac{p^*}{T^*} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\partial S^*}{\partial V}, \quad \frac{\mu^*}{T^*} \stackrel{\text{def}}{=} -\frac{\partial S^*}{\partial N}, \quad \text{etc}} \quad (23)$$

T^* est la température absolue, exprimée en Kelvin, (le zéro absolu est $0 \text{ K} = -237.15^\circ \text{ C}$).

4.1.4 Exemple 1 : cristal paramagnétique

On a calculé plus haut la densité d'états $\rho(E_M) = g_M/(2\varepsilon_B)$. Nous déduisons de l'éq. (11) que l'entropie microcanonique (21) est (à la limite thermodynamique)

$$S^*(E, N, \mathcal{B}) = Nk_B \left[\ln 2 - \frac{1}{2} \left(1 - \frac{E}{N\varepsilon_B} \right) \ln \left(1 - \frac{E}{N\varepsilon_B} \right) - \frac{1}{2} \left(1 + \frac{E}{N\varepsilon_B} \right) \ln \left(1 + \frac{E}{N\varepsilon_B} \right) \right] \quad (24)$$

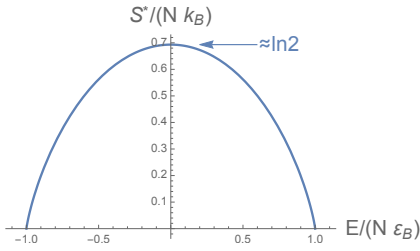


FIGURE 1 : Entropie du cristal paramagnétique.

(Fig. 1). On voit qu'elle satisfait la propriété générale d'**extensivité**, qui implique ici que l'entropie s'exprime à l'aide d'une fonction f de deux arguments seulement, $S^* = Nk_B \times f(E/N, \mathcal{B})$.

✎ **Exercice 4.1** : Retrouver (rapidement) l'entropie du cristal paramagnétique de spins $1/2$. Dédurre la température microcanonique et la tracer soigneusement. On pourra introduire $\beta^* \stackrel{\text{def}}{=} 1/(k_B T^*)$ et la notation $\mathbf{m} = -E/(N\varepsilon_B)$.

✎ **Exercice 4.2** : a) En remarquant que l'énergie magnétique est $dE_{\text{mag}} = -M d\mathcal{B}$, justifier l'identité $M^* = T^* \frac{\partial S^*}{\partial \mathcal{B}}$.

b) Utiliser cette identité pour le cristal paramagnétique de spins $1/2$ (cf. exercice précédent).

✎ **Exercice 4.3 (important pour la suite)** : Montrer que l'entropie par spin s'exprime en fonction de deux probabilités p_\uparrow et p_\downarrow ,

$$S_{\text{spin}} = -k_B (p_\uparrow \ln p_\uparrow + p_\downarrow \ln p_\downarrow) . \quad (25)$$

Interpréter. Exprimer p_\uparrow et p_\downarrow en fonction du rapport $\varepsilon_B/k_B T^*$ et discuter les cas limites.

4.1.5 Exemple 2 : gaz parfait monoatomique

En partant de la densité d'états intégrée (17), on peut utiliser $S^* = k_B \ln[\Omega(E)] = k_B \ln[\Phi'(E)\delta E] \simeq k_B \ln[\Phi(E)]$, d'où (en négligeant les termes sous extensifs, $\mathcal{O}(\ln N)$, etc)

$$S^*(E, V, N) = Nk_B \left[\frac{5}{2} + \ln \left(\frac{V}{N} \left[\frac{mE}{3\pi\hbar^2 N} \right]^{3/2} \right) \right] \quad (\text{formule de Sackur-Tetrode}). \quad (26)$$

On déduit très directement les propriétés thermodynamiques :

$$S^* = (3Nk_B/2) \ln E + \dots \quad \xrightarrow{\partial/\partial E} \quad T^* = \frac{2E}{3Nk_B} \quad (27)$$

$$S^* = Nk_B \ln V + \dots \quad \xrightarrow{\partial/\partial V} \quad p^* = \frac{2E}{3V} = \frac{Nk_B T^*}{V}, \text{ etc.} \quad (28)$$

Validité de la formule de Sackur-Tetrode : la formule de Boltzmann (21) implique que $S^* \geq 0$. On introduit la densité moyenne $n = N/V$ et la *longueur thermique* de de Broglie $\Lambda_T = \sqrt{2\pi\hbar^2/(mk_B T^*)}$, ce qui permet de réécrire (26) comme $S^* = Nk_B \{5/2 + \ln [1/(n\Lambda_T^3)]\}$. Cette expression souligne que la formule de Sackur-Tetrode est valable dans le **régime dilué** (basse densité/haute température) :

$$n \Lambda_T^3 \lesssim 1 \quad (\text{régime dilué}) \quad (29)$$

✎ **Exercice 4.4** : Calculer $S^*(E, N)$ pour le modèle d'Einstein introduit dans l'exercice 2.3, dans le régime semiclassique. Dédurre T^* . Discuter le régime de validité du résultat.

² Cette égalité contient la même information que l'axiome fondamental de la thermodynamique, postulant l'existence d'une fonction fondamentale, i.e. $E(S, V, N, \dots)$, des grandeurs thermodynamiques primaires déterminant l'état thermodynamique du système.

4.2 Ensemble canonique (système thermostaté)

4.2.1 Distribution canonique

Pour des raisons techniques (faciliter les calculs) et physiques (les systèmes sont en pratique rarement isolés mais plutôt maintenus à température constante) on relâche la contrainte $E = \text{cste}$ et l'on considère la situation où la **température du système est fixée** grâce au contact avec un thermostat de température T . La probabilité d'occupation des microétats est alors

$$\boxed{P_\ell^c = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_\ell}} \quad \text{où } \beta \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{k_B T}. \quad \text{La constante de normalisation } \boxed{Z \stackrel{\text{def}}{=} \sum_\ell e^{-\beta E_\ell}} \quad (30)$$

est appelée la « **fonction de partition canonique** » :

Tout comme $\Omega(E)$, la fonction de partition compte les microétats, mais en leur attribuant cette fois un poids exponentiel. Les deux fonctions sont reliées par une transformée de Laplace

$$Z_\beta = \int dE \rho(E) e^{-\beta E} = \sum_E \Omega(E) e^{-\beta E} \quad \text{où } \sum_E \equiv \int \frac{dE}{\delta E}. \quad (31)$$

4.2.2 Propriétés de l'ensemble canonique

Énergie moyenne : Il est facile de relier la somme $\overline{E^c} = \sum_\ell P_\ell^c E_\ell$ à la dérivée de Z :

$$\boxed{\overline{E^c} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z} \quad (32)$$

Cette relation illustre l'intérêt de l'ensemble canonique (centré sur la “fonction génératrice” Z) : on a remplacé le calcul de la somme $\sum_\ell P_\ell^c E_\ell$, qui requiert la connaissance du spectre, par une simple opération de dérivation, qui ne demande que la connaissance de la dépendance de Z en β .

✎ **Exercice 4.5 :** Montrer la relation entre la variance (canonique) de l'énergie et la capacité calorifique :

$$\text{Var}_c(E) \stackrel{\text{def}}{=} \overline{E^{2c}} - (\overline{E^c})^2 = k_B T^2 C_V \quad \text{où } C_V \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\partial \overline{E^c}}{\partial T}. \quad (33)$$

Entropie et énergie libre : La définition générale (18) avec (30) nous permet de trouver :

$$S^c = k_B \ln Z + \frac{\overline{E^c}}{T} \quad (34)$$

Nous reconnaissons une relation $F = E - TS$ de la théorie des potentiels thermodynamiques, introduisant un potentiel thermodynamique appelé **énergie libre** (ou “fonction de Helmholtz”)

$$\boxed{F(T, V, N, \dots) \stackrel{\text{def}}{=} -k_B T \ln Z}, \quad (35)$$

qui va jouer le rôle de *fonction génératrice des propriétés thermodynamiques* (rôle joué par l'entropie dans l'ensemble microcanonique). Finalement nous avons

$$\boxed{S^c = \frac{\overline{E^c} - F}{T} = -\frac{\partial F}{\partial T}} \quad (36)$$

✎ **Exercice 4.6 :** Vérifier la dernière égalité. Dédire que $C_V = T \partial S^c / \partial T = -T \partial^2 F / \partial T^2$.

Autres propriétés thermodynamiques.— Partons de l'identité fondamentale (22) qui est appropriée pour l'ensemble microcanonique, $dE(S, V, N, \dots) = T dS - p dV + \mu dN + \dots$. Pour faire le lien avec la fonction fondamentale des paramètres fixés dans l'ensemble canonique, T, V, N, \dots , on doit donc échanger les rôles des **variables conjuguées** (S, T), ce qui est réalisé à l'aide d'une *transformation de Legendre* (théorie des potentiels thermodynamiques)

$$F = E - TS \quad \Rightarrow \quad dF(T, V, N, \dots) = -S dT - p dV + \mu dN + \dots \quad (\text{thermodynamique})$$

L'équivalence entre thermodynamique et physique statistique conduit à écrire

$$dF(T, V, N, \dots) = -S^c dT - p^c dV + \mu^c dN + \dots \quad (\text{physique statistique}) \quad (37)$$

ce qui fournit de nouvelles définitions pour la pression et le potentiel chimique

$$\boxed{S^c = -\frac{\partial F}{\partial T} \quad , \quad p^c \stackrel{\text{def}}{=} -\frac{\partial F}{\partial V} \quad , \quad \mu^c \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\partial F}{\partial N} \quad , \quad \text{etc}} \quad (38)$$

De manière générale, si l'on considère une observable X et la « force » ϕ conjuguée associée, i.e. $\hat{X} = -\partial \hat{H} / \partial \phi$, la moyenne canonique de l'observable est donnée par

$$\boxed{\overline{X^c} = -\frac{\partial F}{\partial \phi}} \quad (39)$$

4.2.3 Sous-systèmes indépendants

On considère un système \mathcal{S} séparé en N sous-systèmes supposés *indépendants* $\mathcal{S} = \mathcal{S}_1 \otimes \dots \otimes \mathcal{S}_N$. Le sous-système \mathcal{S}_i est caractérisé par un spectre de valeurs propres de l'énergie $\{\varepsilon_\lambda^{(i)}\}$ (les « états individuels »). Puisque le problème est **séparable**, on peut écrire l'énergie des états propres du système complet comme

$$E_{\lambda_1, \dots, \lambda_N} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_{\lambda_i}^{(i)}. \quad (40)$$

La fonction de partition de \mathcal{S} s'écrit comme une somme sur les microétats $\ell \equiv (\lambda_1, \dots, \lambda_N)$. Puisque les systèmes sont indépendants, on peut sommer indépendamment sur les nombres quantiques associés aux états individuels :

$$Z = \sum_{\lambda_1, \dots, \lambda_N} e^{-\beta E_{\lambda_1, \dots, \lambda_N}} = \prod_{i=1}^N \left(\sum_{\lambda_i} \exp -\beta \varepsilon_{\lambda_i}^{(i)} \right) = \prod_{i=1}^N z_i, \quad (41)$$

où z_i est la fonction de partition de \mathcal{S}_i . Cette propriété importante

$$\boxed{Z = \prod_{i=1}^N z_i \quad (N \text{ systèmes indépendants})} \quad (42)$$

illustre l'intérêt de l'ensemble canonique : l'indépendance se manifeste au niveau de la factorisation de Z , alors que pour l'ensemble microcanonique, la contrainte sur l'énergie empêchait cette factorisation. On déduit que l'énergie libre correspondante est *additive* $F = -k_B T \sum_{i=1}^N \ln z_i$.

Pour des sous-systèmes *identiques* et *indépendants* (ni corrélés par les interactions, ni par le postulat de symétrisation), on a donc $Z = z^N$ et $F = -N k_B T \ln z$.

Illustration : molécule diatomique.— Considérons une molécule diatomique formée de deux atomes de masses m_1 et m_2 , il est en général légitime d'écrire l'énergie sous la forme

$$H_{\text{molécule}} = \underbrace{\frac{1}{2M}\vec{P}^2}_{\text{translation}} + \underbrace{\frac{1}{2I}\vec{\ell}^2}_{\text{rotation}} + \underbrace{\frac{1}{2m_r}p_r^2 + \frac{1}{2}m_r\omega^2(r-r_*)^2}_{\text{vibration}} - E_{\text{liaison}} \quad (43)$$

où $M = m_1 + m_2$ est la masse totale, $m_r = (1/m_1 + 1/m_2)^{-1}$ la masse relative, $I = m_r r_*^2$ le moment d'inertie et r_* la position du minimum du potentiel d'interaction. La **séparabilité** du problème implique la *factorisation de la fonction de partition*

$$z_{\text{molécule}} = z_{\text{trans}} z_{\text{rot}} z_{\text{vib}} e^{\beta E_{\text{liaison}}} . \quad (44)$$

↳ **Exercice 4.7 :** Calculer z_{vib} et analyser l'énergie moyenne de vibration. Déduire la contribution à la capacité calorifique du gaz de la vibration des molécule. On donne $\hbar\omega/k_B = 2256 K$ pour O_2 . Que pouvez-vous dire de la vibration des molécules d'oxygène que vous respirez ?

↳ **Exercice 4.8 :** Le modèle défini dans l'exercice 2.3 avait été introduit par Einstein en 1905 pour décrire les vibrations atomiques dans un solide, dans le régime quantique. Calculer l'énergie moyenne de vibration décrivant le régime quantique.

Illustration 2 : le cristal paramagnétique.— Les N spins sur les nœuds du cristal sont indépendants. On peut directement passer de la fonction de partition d'un spin à celle du cristal

$$Z_{\text{cristal}} = z_{\text{spin}}^N \quad \text{où} \quad z_{\text{spin}} = e^{\beta\varepsilon_B} + e^{-\beta\varepsilon_B} = 2 \text{ch}(\beta\varepsilon_B) \quad (45)$$

(rappelons que les spins sont attachés aux nœuds du réseau cristallin, qui sont discernables). On déduit immédiatement l'énergie moyenne $\bar{E}^c = -N\varepsilon_B \text{th}(\beta\varepsilon_B)$, i.e. l'aimantation moyenne

$$\bar{M}^c = N\mathbf{m}_0 \text{th}(\beta\varepsilon_B) \quad (46)$$

On a retrouvé précisément les mêmes relations que dans le cadre de l'ensemble microcanonique (cf. plus haut et les exercices sur le cristal paramagnétique).

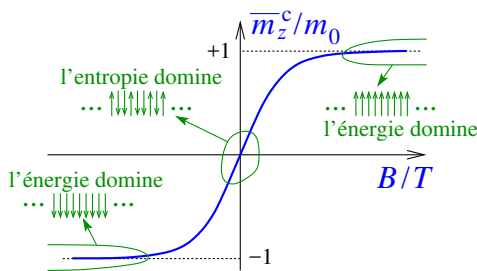


FIGURE 2 : Aimantation moyenne par spin $\bar{m}_z^c = \bar{M}^c/N$. Figure tirée de [17].

Les spins s'alignent sur le champ à fort champ/basse température : $\bar{M}^c \simeq N\mathbf{m}_0$ pour $\varepsilon_B \gg k_B T$ (l'énergie domine). L'agitation thermique est dominante à faible champ/haute température : $\bar{M}^c \simeq N\mathbf{m}_0 (\mathbf{m}_0 B/k_B T) \ll N\mathbf{m}_0$ pour $\varepsilon_B \ll k_B T$ (l'entropie domine). Cf. Fig. 2. Remarquons qu'à bas champ, la réponse de l'aimantation est linéaire

$$\bar{M}^c \underset{B \rightarrow 0}{\simeq} \chi(T, 0) B \quad \text{où} \quad \chi(T, 0) = \frac{N\mathbf{m}_0^2}{k_B T} \quad (\text{loi de Curie}) \quad (47)$$

est la susceptibilité magnétique à champ nul. La susceptibilité paramagnétique est toujours $\chi(T, 0) > 0$, ce qui traduit l'alignement des moments sur le champ. Cet alignement est d'autant moins efficace que la température augmente puisque $\chi(T, 0) \searrow$.

✎ **Exercice 4.9** : Prouver la propriété générale

$$\text{Var}_c(M) = k_B T \chi \quad \text{où } \chi \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\partial \overline{M}^c}{\partial \mathcal{B}}, \quad (48)$$

montrant que les fluctuations de l'aimantation sont contrôlées par la susceptibilité.

En $d \geq 2$, le modèle d'Ising présente une transition de phase para-ferromagnétique à une température T_c finie, caractérisée par une divergence de la susceptibilité, $\chi(T, 0) \propto N|T - T_c|^{-\gamma}$ pour $T \sim T_c$, où $\gamma^{(2D)} = 7/4$ et $\gamma^{(3D)} \simeq 1.24$. Que peut-on dire des fluctuations de l'aimantation locale $\text{Var}_c(\mathbf{m})$?

4.2.4 Formulation classique

Profitons de l'étude du gaz parfait pour donner la formulation classique de la distribution canonique, que nous écrivons comme la densité dans l'espace des phases :

$$\rho^c(\vec{\Gamma}) = A_N^{-1} e^{-\beta H(\vec{\Gamma})} \quad (49)$$

où $\vec{\Gamma} \equiv (\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N)$ est un point de l'espace des phases et $H(\vec{\Gamma})$ l'hamiltonien. La constante de normalisation est proportionnelle à la fonction de partition

$$Z_N = \frac{1}{N! h^{3N}} \int d^{6N} \vec{\Gamma} e^{-\beta H(\vec{\Gamma})} \quad (50)$$

où nous avons introduit le facteur $1/N!$ pour tenir compte de l'indiscernabilité des particules identiques. Clairement $A_N = N! h^{3N} Z_N$.

Considérons un Hamiltonien de la forme

$$H = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\vec{p}_i^2}{2m} + V_{\text{ext}}(\vec{r}_i) \right) + U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (51)$$

où $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ est un potentiel extérieur, qui traduit le confinement du système par exemple, et U l'énergie d'interaction, par exemple donnée par des interactions à deux corps

$$U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{i>j} u(\|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|) \quad (52)$$

où $u(r)$ est un potentiel d'interaction. L'examen de la distribution $\rho^c(\vec{\Gamma})$ nous montre que classiquement, il y a factorisation entre positions et impulsions (qui sont indépendantes). En outre, les impulsions sont indépendantes entre elles. Nous déduisons la distribution des vitesses dans le gaz (loi marginale)

$$f(\vec{v}) = \left(\frac{m\vec{v}^2}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left\{ -\frac{m\vec{v}^2}{2k_B T} \right\} \quad (\text{loi de Maxwell}). \quad (53)$$

Si $U = 0$ (sans interaction), on peut également déduire la loi marginale des positions

$$\bar{n}(\vec{r}) = \int d^3 \vec{r}_2 \dots d^3 \vec{r}_N d^3 \vec{p}_1 \dots d^3 \vec{p}_N \rho^c(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N) = C e^{-\beta V_{\text{ext}}(\vec{r})}, \quad (54)$$

qui donne la dépendance de la densité moyenne dans la position.

Illustration : gaz parfait monoatomique (classique).— L'étude du gaz parfait monoatomique est particulièrement simple dans l'ensemble canonique puisqu'il nous suffit de calculer la fonction de partition pour un atome dans une boîte

$$z = \frac{1}{h^3} \int_V d^3\vec{r} \int d^3\vec{p} e^{-\beta\vec{p}^2/(2m)} = \frac{V}{\Lambda_T^3} \quad \text{où } \Lambda_T \stackrel{\text{def}}{=} \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T}} \quad (55)$$

est la **longueur thermique**. Puis nous utilisons l'indépendance (classique)

$$Z_N = \frac{1}{N!} z^N \quad (\text{approximation de Maxwell-Boltzmann}) \quad (56)$$

Validité de l'approximation de Maxwell-Boltzmann : d'après la formule de Stirling, on a

$$Z_N \sim \frac{e^N}{(n\Lambda_T^3)^N}, \quad (57)$$

or la fonction de partition, qui compte les états avec un poids exponentiel, est ici nécessairement $Z_N \geq 1$ puisque le fondamental individuel est $\varepsilon_0 = 0$. La condition $Z_N \geq 1$ ne peut être satisfaite que pour $n\Lambda_T^3 \lesssim 1$. L'approximation MB [équivalente à (16)], est donc limitée au **régime dilué** introduit plus haut, cf. éq. (29).

✎ **Exercice 4.10** : Comparer $Z_N(T)$ avec $\Omega_N(E)$ donné par (17).

La connaissance de la fonction de partition nous donne immédiatement l'énergie moyenne du gaz et la capacité calorifique

$$Z_N \propto \beta^{-3N/2} \Rightarrow \bar{E}^c = \frac{3Nk_B T}{2} \quad \text{et} \quad C_V \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\partial \bar{E}^c}{\partial T} = \frac{3Nk_B}{2}. \quad (58)$$

L'équation d'état est tout aussi facile à obtenir

$$Z_N \propto V^N \Rightarrow p^c(T, n) = \frac{Nk_B T}{V} = nk_B T \quad (59)$$

et finalement le potentiel chimique est donné par

$$\mu^c(T, n) = k_B T \ln(N/z) = k_B T \ln(n\Lambda_T^3). \quad (60)$$

On donne l'énergie libre et l'entropie :

$$F(T, V, N) = Nk_B T [-1 + \ln(n\Lambda_T^3)] \quad \text{et} \quad S^c(T, V, N) = Nk_B \left[\frac{5}{2} - \ln(n\Lambda_T^3) \right]. \quad (61)$$

On vérifie que cette dernière expression coïncide avec la formule de Sackur-Tetrode (26), obtenue plus haut dans le cadre microcanonique.

4.3 Ensemble grand canonique (système en contact avec un réservoir de particules)

4.3.1 Distribution grand canonique

Après avoir relâché la contrainte sur l'énergie (microcanonique \rightarrow canonique), nous relâchons également la contrainte sur le nombre de particules et considérons le cas où le système échange des particules avec un réservoir (très grand) qui **fixe sa température T et son potentiel chimique μ** . La probabilité d'occupation d'un microétat est alors une fonction de l'énergie et du nombre de particules dans le microétat

$$P_\ell^g = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta(E_\ell - \mu N_\ell)} \quad \text{où} \quad \Xi \stackrel{\text{def}}{=} \sum_\ell e^{-\beta(E_\ell - \mu N_\ell)} \quad (62)$$

La constante de normalisation Ξ est appelée la « **fonction de grand partition** ».

4.3.2 Propriétés de l'ensemble grand canonique

Nombre de particules : puisque le nombre de particules fluctue, on devra caractériser ses propriétés statistiques

$$\boxed{\overline{N}^g = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi} \quad \text{et} \quad \text{Var}_g(N) = \left(\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \right)^2 \ln \Xi = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \overline{N}^g}{\partial \mu}, \quad (63)$$

qui est analogue à (33).

Énergie : Connaissant \overline{N}^g , l'énergie moyenne est alors donnée par

$$\overline{E}^g - \mu \overline{N}^g = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi \quad \text{i.e.} \quad \overline{E}^g = \left(-\frac{\partial}{\partial \beta} + \frac{\mu}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \right) \ln \Xi. \quad (64)$$

Entropie et grand potentiel : L'application de la formule de Gibbs-Shannon (18) prend la forme

$$S^g = k_B \ln \Xi + \frac{\overline{E}^g - \mu \overline{N}^g}{T} \quad (65)$$

qui fait apparaître le potentiel thermodynamique

$$\boxed{J(T, \mu, \dots) \stackrel{\text{def}}{=} -k_B T \ln \Xi(T, \mu, \dots)} \quad (66)$$

appelé grand potentiel. D'où

$$S^g = \frac{\overline{E}^g - \mu \overline{N}^g - J}{T}. \quad (67)$$

Autres propriétés thermodynamiques : encore une fois, le lien avec la thermodynamique nous fournit directement d'autres relations (et/ou définitions) : partant de (22), i.e. $E(S, V, N, \dots)$, nous construisons le potentiel thermodynamique $J(T, V, \mu, \dots)$, fonction des grandeurs fixées dans l'ensemble grand canonique. Pour cela nous échangeons les rôles des variables conjuguées pour les couples (S, T) et (N, μ) , grâce à la transformation de Legendre

$$J = E - TS - \mu N$$

d'où l'identité thermodynamique $dJ(T, V, \mu, \dots) = -S dT - p dV - N d\mu + \dots$. La correspondance thermodynamique \leftrightarrow physique statistique nous permet de nous rappeler que

$$dJ(T, V, \mu, \dots) = -S^g dT - p^g dV - \overline{N}^g d\mu + \dots \quad (\text{physique statistique}) \quad (68)$$

i.e.

$$\boxed{S^g = -\frac{\partial J}{\partial T}, \quad p^g \stackrel{\text{def}}{=} -\frac{\partial J}{\partial V}, \quad \overline{N}^g = -\frac{\partial J}{\partial \mu}, \quad \text{etc}} \quad (69)$$

notons qu'en écrivant cela, nous *retrouvons* les deux relations $S^g = -\frac{\partial J}{\partial T}$ (à vérifier en exercice) et $\overline{N}^g = -\frac{\partial J}{\partial \mu}$ alors que $p^g \stackrel{\text{def}}{=} -\frac{\partial J}{\partial V}$ est une nouvelle définition de la pression.

Fonctions de partition canonique et grand canonique.— La relation entre fonctions de partition canonique et grand canonique est

$$\Xi(T, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \varphi^N Z(T, N), \quad \text{où} \quad \varphi \stackrel{\text{def}}{=} e^{\beta\mu} \quad (70)$$

est appelée la fugacité. Par convention $Z(T, 0) = 1$. Remarques :

- cette relation est analogue à celle qui permet de passer de la « fonction de partition microcanonique » à la fonction de partition canonique : $Z(T, N) = \sum_E \Omega(E, N) e^{-\beta E}$, cf. (31).
- ATTENTION ! La « bonne » méthode ne sera en général pas de calculer $Z(T, N)$ pour déduire $\Xi(T, \mu)$, mais l'inverse (il sera plus simple de calculer cette dernière, pour *éventuellement* déduire la fonction de partition canonique).

4.3.3 Formulation classique (Maxwell-Boltzmann)

La formulation grand canonique classique ne pose pas plus de problème que la formulation canonique. Notons H_N l'hamiltonien à N particules, on aura

$$\Xi^{\text{MB}}(T, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{N\beta\mu} \int \frac{d^3\vec{r}_1 \cdots d^3\vec{r}_N d^3\vec{p}_1 \cdots d^3\vec{p}_N}{N! h^{3N}} e^{-\beta H_N} \quad (71)$$

Pour des particules sans interaction (i.e. indépendantes, classiquement) on a donc

$$\Xi^{\text{MB}}(T, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{N\beta\mu} \frac{1}{N!} z^N = \exp \left[e^{\beta\mu} z \right] \quad \text{où} \quad z = \int \frac{d^3\vec{r} d^3\vec{p}}{h^3} e^{-\beta H_1(\vec{r}, \vec{p})}. \quad (72)$$

On déduit

$$J^{\text{MB}} = -\frac{1}{\beta} e^{\beta\mu} z. \quad (73)$$

Application : gaz parfait classique.— Pour illustrer l'efficacité du formalisme grand canonique, analysons le cas du gaz parfait classique (encore une fois!). On a $z = V/\Lambda_T^3$ où $\Lambda_T = \sqrt{2\pi\hbar^2/(mk_B T)}$ est la longueur thermique, d'où $J^{\text{MB}} = -k_B T e^{\beta\mu} \frac{V}{\Lambda_T^3}$, dont nous tirons les propriétés thermodynamiques du gaz. On déduit le nombre moyen de particules

$$\overline{N^g} = -\frac{\partial}{\partial \mu} J^{\text{MB}} = e^{\beta\mu} \frac{V}{\Lambda_T^3} \quad (74)$$

d'où $\mu = k_B T \ln(n\Lambda_T^3)$ (relation canonique). La pression est directement obtenue :

$$p^g = -\frac{\partial J^{\text{MB}}}{\partial V} = -\frac{J^{\text{MB}}}{V} = k_B T e^{\beta\mu} \frac{1}{\Lambda_T^3} = \frac{\overline{N^g} k_B T}{V}. \quad (75)$$

Nous avons retrouvé l'équation d'état des gaz parfaits classiques, comme il se doit.

4.4 L'équivalence des ensembles à la limite thermodynamique

Les ensembles microcanonique, canonique et grand canonique définissent différents « modes opératoires » pour étudier les propriétés thermodynamiques d'un système. Dans quel cadre se placer ? Deux problèmes ont été traités dans les cadres de différents ensembles : le cristal paramagnétique de spins 1/2 dans les cadres microcanonique et canonique, et le gaz parfait classique, avec les outils des trois ensembles. Si nous avons pu constater que les trois modes opératoires

(microcanonique, canonique et grand canonique) conduisent aux mêmes résultats, ceci a reposé sur le passage à la limite $N \rightarrow \infty$ (ou plutôt $N \sim \mathcal{N}_A \sim 10^{23}$). La limite $N \rightarrow \infty$ (et toutes les grandeurs extensives croissent proportionnellement), dans laquelle les fluctuations relatives des observables deviennent négligeables, $\delta X/\bar{X} \sim 1/\sqrt{N} \rightarrow 0$, est appelée la **limite thermodynamique**. On peut montrer que que **les propriétés thermodynamiques obtenues dans le cadre des différents ensembles coïncident à la limite thermodynamique**. Cette propriété est générale tant que les interactions sont à courte portée. On mènera donc les calculs dans l'ensemble qui rend l'analyse la plus simple et directe.

Remarque : notons que si les grandeurs moyennes des observables coïncident, il n'en est pas de même pour leurs fluctuations. Prenons le cas des fluctuations de l'énergie. Dans l'ensemble microcanonique, on a évidemment $\text{Var}_*(E) = 0$ (puisque E est fixée!) alors que $\text{Var}_c(E) = k_B T^2 C_V$. On peut montrer que $\text{Var}_g(E) = \text{Var}_c(E) + \left(\frac{\partial \bar{E}^c}{\partial N}\right)^2 \text{Var}_g(N) > \text{Var}_c(E)$ (les fluctuations du nombre de particules contribuent aux fluctuations de l'énergie), cf. TD8 ou [12, 17].

4.5 Relâchement de contraintes

Les variables thermodynamiques que nous avons supposées fixées dans les différents ensembles (E, V, N, \dots) sont appelées des **variables externes**. Il peut arriver que l'on s'intéresse à la situation où une contrainte est relâchée, par exemple dans la détente de Joule : deux volumes V_1 et V_2 sont séparés par un piston bloqué (V_1 et V_2 sont initialement des variables externes), qui est relâché. Le nouvel état d'équilibre s'établit qui dépend du volume $V_{\text{tot}} = V_1 + V_2$ mais pas de V_1 et V_2 qui fluctuent, et sont appelées des **variables internes**. Discutons brièvement ce cas dans le cadre de deux ensembles (la généralisation est sans difficulté).

4.5.1 Dans l'ensemble microcanonique :

On note $S_1^*(E_1, V_1) = k_B \ln \Omega_1$ et $S_2^*(E_2, V_2) = k_B \ln \Omega_2$ les entropies microcanoniques caractérisant les deux gaz. On introduit une *entropie réduite*

$$\tilde{S}^*(E_1, V_1) \stackrel{\text{def}}{=} S_1^*(E_1, V_1) + S_2^*(E_{\text{tot}} - E_1, V_{\text{tot}} - V_1)$$

où $E_{\text{tot}} = E_1 + E_2$ et $V_{\text{tot}} = V_1 + V_2$ sont fixés. L'entropie réduite contrôle la distribution de probabilité jointe des deux variables internes indépendantes :

$$\mathcal{P}^*(E_1, V_1) = \frac{\Omega_1(E_1, V_1) \Omega_2(E_{\text{tot}} - E_1, V_{\text{tot}} - V_1)}{\Omega_{1 \otimes 2}(E_{\text{tot}}, V_{\text{tot}})} \propto e^{\tilde{S}^*(E_1, V_1)/k_B}$$

où $\Omega_{1 \otimes 2}(E_{\text{tot}}, V_{\text{tot}}) = \sum_{E_1, V_1} \Omega_1(E_1, V_1) \Omega_2(E_{\text{tot}} - E_1, V_{\text{tot}} - V_1)$ est le nombre de microétats accessibles. L'état le plus probable est identifié en écrivant que l'entropie réduite est maximum ($\partial \tilde{S}^*/\partial E_1 = 0$ et $\partial \tilde{S}^*/\partial V_1 = 0$), ce qui s'interprète comme

$$T_1^* = T_2^* \quad \text{et} \quad p_1^* = p_2^* \quad (\text{condition d'équilibre}) \quad (76)$$

qui fixe les deux valeurs les plus probables E_1^{max} et V_1^{max} .

Plus généralement, on peut donc écrire le théorème suivant :

Théorème (2nd “principe” de la thermodynamique) : Lorsqu'une contrainte est relâchée dans un système isolé, celui-ci évolue spontanément vers un état d'équilibre macroscopique qui **maximise son entropie** (réduite).

Remarques :

- La stabilité de l'équilibre (i.e. que (E_1^{\max}, V_1^{\max}) est un maximum de \mathcal{P}^*) impose des relations générales du type $\frac{\partial T^*}{\partial E} > 0$, $\frac{\partial p^*}{\partial V} < 0$ etc (concavité de l'entropie $\frac{\partial^2 S^*}{\partial E^2} < 0$, $\frac{\partial^2 S^*}{\partial V^2} < 0$, ...).
- Le sens des échanges est gouverné par les variables conjuguées (cf. tableau).
- Les fluctuations des variables internes sont *sous-extensives*, $\delta E_1 \sim \sqrt{N}$ où N est un nombre de particules caractéristique, etc, i.e. deviennent négligeables à la limite thermodynamique.
- Les fluctuations *relatives* sont négligeables, $\sim 1/\sqrt{N}$; l'entropie finale coïncide avec l'entropie réduite $S_{1\otimes 2} = S_1^*(E_1^{\max}, V_1^{\max}) + S_2^*(E_{\text{tot}} - E_1^{\max}, V_{\text{tot}} - V_1^{\max})$, i.e. la contribution (sous extensive) à l'entropie des fluctuations des variables internes est négligeable.
- Puisque le système atteint spontanément l'état d'équilibre correspondant à l'entropie *maximale*, on a forcément $\Delta S^* = S_{\text{final}}^* - S_{\text{initial}}^* \geq 0$ (expression du second "principe" de la thermo pour un système isolé).

Grandeur	Force conjuguée	Équilibre thermo.	Sens des échanges (*)
Énergie E	$\frac{1}{T^*} = \frac{\partial S^*}{\partial E}$	$T_1^* = T_2^*$	si $T_1^{*(i)} > T_2^{*(i)}$ $\mathcal{S}_1 \xrightarrow{\text{énergie}} \mathcal{S}_2$
Volume V	$\frac{p^*}{T^*} = \frac{\partial S^*}{\partial V}$	$T_1^* = T_2^* \ \& \ p_1^* = p_2^*$	si $p_1^{*(i)} > p_2^{*(i)}$ $\mathcal{S}_1 \xleftarrow{\text{volume}} \mathcal{S}_2$
# de particules N	$\frac{\mu^*}{T^*} = -\frac{\partial S^*}{\partial N}$	$T_1^* = T_2^* \ \& \ \mu_1^* = \mu_2^*$	si $\mu_1^{*(i)} > \mu_2^{*(i)}$ $\mathcal{S}_1 \xrightarrow{\text{particules}} \mathcal{S}_2$

TABLE 1 : Relâchements des contraintes dans l'ensemble microcanonique. (*) : *les sens d'échange de volume et de particules sont donnés en supposant égalité des températures initiales $T_1^{*(i)} = T_2^{*(i)}$.*

4.5.2 Dans l'ensemble canonique :

Reprenons l'analyse de la détente de Joule dans l'ensemble canonique. Cette fois la température est fixée par le thermostat. Nous pouvons écrire la fonction de partition des deux gaz

$$Z_{1\otimes 2}(T, V_{\text{tot}}) = \sum_{\ell_1 \otimes \ell_2} e^{-\beta(E_{\ell_1} + E_{\ell_2})} = \sum_{V_1} \sum_{\substack{\ell_1 \text{ tq.} \\ V_{\ell_1} = V_1}} e^{-\beta E_{\ell_1}} \sum_{\substack{\ell_2 \text{ tq.} \\ V_{\ell_2} = V_{\text{tot}} - V_1}} e^{-\beta E_{\ell_2}} = \sum_{V_1} Z_1(T, V_1) Z_2(T, V_{\text{tot}} - V_1)$$

où V_{ℓ_1} est la valeur prise par le volume dans le microétat ℓ_1 . Le calcul de la distribution de V_1 suit la même logique : $\mathcal{P}^c(V_1)$ est donnée par la somme des probabilités canoniques $P_{\ell_1 \otimes \ell_2}^c$ sur tous les microétats qui réalisent la valeur V_1 . Si nous notons V_{ℓ_1} la valeur prise par le volume dans le microétat (ℓ_1), nous pouvons écrire $\mathcal{P}^c(V_1) = \sum_{\ell_1 \otimes \ell_2} P_{\ell_1 \otimes \ell_2}^c \delta_{V_1, V_{\ell_1}} \delta_{V_{\text{tot}} - V_1, V_{\ell_2}}$, ce qui nous aide à identifier la structure

$$\mathcal{P}^c(V_1) = \frac{Z_1(T, V_1) Z_2(T, V_{\text{tot}} - V_1)}{Z_{1\otimes 2}(T, V_{\text{tot}})} = \frac{e^{-\beta(F_1 + F_2)}}{Z_{1\otimes 2}} = \frac{e^{-\beta \tilde{F}(V_1)}}{Z_{1\otimes 2}},$$

où nous avons introduit l'énergie libre réduite

$$\tilde{F}(V_1) \stackrel{\text{def}}{=} F_1(T, V_1) + F_2(T, V_{\text{tot}} - V_1),$$

qui représente l'énergie libre du système lorsque V_1 est fixé. La probabilité $\mathcal{P}^c(V_1)$ est maximale lorsque l'énergie réduite est minimum $\frac{\partial \tilde{F}(V_1)}{\partial V_1} = 0 \Rightarrow \frac{\partial F_1}{\partial V_1}(V_1) = \frac{\partial F_2}{\partial V_2}(V_{\text{tot}} - V_1)$, dont la solution est $V_1 = V_1^{\max}$. Cette équation d'écrit encore

$$p_1^c = p_2^c \quad (\text{condition d'équilibre}) \quad (77)$$

Nous en tirons donc le théorème sur les transformations irréversibles dans l'ensemble canonique :

Théorème : Lorsqu'une contrainte est relâchée dans un système en contact avec un thermostat, le système évolue spontanément vers un état d'équilibre macroscopique qui **minimise son énergie libre** (réduite).

(l'entropie est concave mais l'énergie libre est convexe).

A Formulaire

- Fonction Gamma d'Euler

$$\Gamma(z) \stackrel{\text{def}}{=} \int_0^{\infty} dt t^{z-1} e^{-t} \quad \text{pour } \text{Re } z > 0 \quad (78)$$

On a la relation fonctionnelle $\Gamma(z+1) = z\Gamma(z)$. En particulier $\Gamma(n+1) = n!$ et $\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}$

- Formule de Stirling

$$\Gamma(z+1) \simeq z \ln z - z + \frac{1}{2} \ln(2\pi z) \quad \text{pour } z \rightarrow \infty \quad (79)$$

- Dans \mathbb{R}^d , le volume d'une sphère de rayon unité est

$$\mathcal{V}_d = \frac{\pi^{d/2}}{\Gamma(d/2 + 1)} \quad (80)$$

(par exemple $\mathcal{V}_2 = \pi$ et $\mathcal{V}_3 = 4\pi/3$). On déduit la surface de la sphère $\mathcal{S}_d = \mathcal{V}_d d$.

- Une famille d'intégrales utiles

$$\zeta(\alpha) = \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \int_0^{\infty} dt \frac{t^{\alpha-1}}{e^t - 1} = \sum_{n=1}^{\infty} n^{-\alpha} \quad \text{valable pour } \text{Re } \alpha > 1 \quad (81)$$

Quelques valeurs : $\zeta(3/2) \simeq 2.612$, $\zeta(2) = \pi^2/6$, $\zeta(5/2) \simeq 1.341$, $\zeta(3) \simeq 1.202$, $\zeta(4) = \pi^4/90$, etc.

B Annexe pour le M1 : les statistiques quantiques

Qu'y a-t-il de quantique dans la mécanique quantique ? Outre la profonde différence des formalismes, d'un point de vue physique, deux points distinguent la mécanique classique de la mécanique quantique :

- d'une part les **aspects ondulatoires**, liés à la **quantification**. Ce que nous avons pris en compte en introduisant la notion de densité d'états (les microétats ont un caractère discret). La quantification peut ou non jouer un rôle :

(i) pour les degrés de liberté de translation, le spectre des énergies est si dense que l'on peut légitimement le décrire comme un continuum et la quantification ne fait que fixer le préfacteur des fonctions de partition (le facteur $1/h^{3N}$), ce qui n'a pas de conséquence sur les propriétés thermodynamiques.

(ii) Si le gap entre le fondamental et le premier état excité devient comparable à $k_B T$, cela peut conduire au gel de certains degrés de liberté (par exemple, le gel de la vibration des molécules à « basse température » $T \lesssim 1000$ K).

- Le postulat de symétrisation qui induit des « **corrélations quantiques** » entre particules identiques, *même en l'absence d'interaction*.

L'objet du cours sur les statistiques quantiques est de discuter ce second aspect. Par exemple, le principe de Pauli génère une répulsion *effective* entre fermions sans interaction (liée aux anticorrélations). Pour mêmes n et T , le gaz parfait de fermions a une pression supérieure à celle du gaz parfait classique, $p_{\text{fermions}}(T, n) > p_{\text{class}}(T, n) = nk_B T$. De même, le caractère « grégaire » des bosons favorise leur regroupement (en énergie ou dans l'espace), ce qui tend à diminuer la pression par rapport à p_{class} (cf. figure 3).

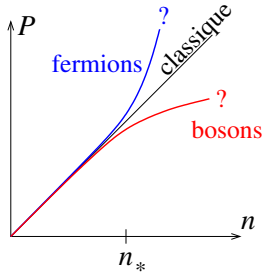


FIGURE 3 : En allant vers les hautes densités/basses températures, on attend des déviations à l'équation d'état classique $p = nk_B T$, dues aux corrélations quantiques. La frontière entre les régimes classique et quantique correspond à la densité $n_* \sim \Lambda_T^{-3}$ ou à la température $T_* \sim \hbar^2 n / (k_B m)$ (limite du régime dilué).

B.1 L'ensemble grand canonique reformulé

Dans un premier temps on introduit le « bon langage » qui va nous permettre de traiter facilement l'effet des corrélations quantiques dans l'ensemble grand canonique. On considère des particules identiques **sans interaction**.

B.1.1 Facteurs d'occupation

On note $\{|\lambda\rangle\}$ une base d'états individuels (des états « à un corps »), comme par exemple la base des ondes planes $\{|\vec{k}\rangle\}$ pour des particules libres.

Les microétats pour le système de N particules sont des états quantiques (les *microétats*) produits tensoriels (symétrisés vis à vis de l'échange des particules) formés à partir des *états individuels*. Plutôt que de manipuler ces états produits tensoriels symétrisés, notés $|\Psi_\ell\rangle$, il est plus commode de repérer les états à l'aide de facteurs d'occupation :

$$|\Psi_\ell\rangle \equiv |\{n_\lambda\}\rangle$$

où le **facteur d'occupation** n_λ désigne le nombre de particules occupant l'état individuel $|\lambda\rangle$. On a les relations évidentes

$$N_\ell = \sum_\lambda n_\lambda \quad \text{et} \quad E_\ell = \sum_\lambda n_\lambda \varepsilon_\lambda \quad (82)$$

où \sum_λ est une somme **sur les états individuels** (les ondes planes $|\vec{k}\rangle$ par exemple). ε_λ est l'énergie de l'état individuel $|\lambda\rangle$ (par exemple $\varepsilon_{\vec{k}} = \hbar^2 \vec{k}^2 / (2m)$ pour l'onde plane).

B.1.2 Factorisation sur les états individuels

Pour faire ressortir les propriétés de factorisation de la fonction de partition grand canonique, nous remplaçons dans (62) le label ℓ par la donnée de l'ensemble des facteurs d'occupation $\ell \rightarrow \{n_\lambda\}$

$$\Xi = \sum_\ell e^{-\beta(E_\ell - \mu N_\ell)} = \sum_{\{n_\lambda\}}^{\sum n_{\lambda_1} \sum n_{\lambda_2} \dots} e^{-\beta(\sum_\lambda n_\lambda \varepsilon_\lambda - \mu \sum_\lambda n_\lambda)} = \prod_\lambda \left(\sum_{n_\lambda} e^{-\beta n_\lambda (\varepsilon_\lambda - \mu)} \right).$$

Autrement dit nous pouvons factoriser la grande fonction de partition en un **produit** de fonctions de grand partition associées à chacun des états individuels :

$$\boxed{\Xi = \prod_{\lambda} \xi_{\lambda} \quad \text{où} \quad \xi_{\lambda} = \sum_n e^{-\beta n(\varepsilon_{\lambda} - \mu)}} \quad (83)$$

La fonction de grand partition ξ_{λ} permet donc de caractériser les propriétés statistiques des particules occupant l'état individuel $|\lambda\rangle$.

Ce résultat est **très important** : il montre que l'écriture en termes des facteurs d'occupation et le formalisme grand canonique fournissent le « bon langage » pour passer très directement des propriétés à une particule (le spectre des états individuels $|\lambda\rangle$ et donc ξ_{λ}) aux propriétés à plusieurs particules (la physique statistique d'un système macroscopique encodée dans Ξ).

Cette « factorisation » des propriétés à un corps est d'autant plus remarquable que les particules sont corrélées (effets du postulat de symétrisation). Elle s'applique également au niveau de la distribution grand canonique elle-même :

$$P_{\{n_{\lambda}\}}^g = \prod_{\lambda} p_{\lambda}^g(n_{\lambda}) \quad \text{où} \quad p_{\lambda}^g(n) = \frac{1}{\xi_{\lambda}} e^{-\beta n(\varepsilon_{\lambda} - \mu)} \quad (84)$$

est la probabilité pour trouver n particules dans l'état individuel $|\lambda\rangle$. On peut ainsi étudier la statistique de l'occupation :

$$\boxed{\overline{n_{\lambda}^g} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \xi_{\lambda}} \quad \text{et} \quad \text{Var}(n_{\lambda}) = \left(\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \right)^2 \ln \xi_{\lambda} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \overline{n_{\lambda}^g}}{\partial \mu} \quad (85)$$

qui sont les analogues de (63).

B.2 Statistique de Bose-Einstein

Dans le cas des bosons, l'occupation des états individuels n'est pas limitée :

$$\text{bosons :} \quad n_{\lambda} \in \mathbb{N}$$

Nous obtenons explicitement la grande fonction de partition d'un état individuel et l'occupation moyenne de l'état (cf. Fig. 4) :

$$\xi_{\lambda}^B = \frac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_{\lambda} - \mu)}} \quad \Rightarrow \quad \boxed{\overline{n_{\lambda}^B} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{\lambda} - \mu)} - 1} \quad \text{pour } \mu < \varepsilon_0} \quad (86)$$

qui est appelée la distribution de Bose-Einstein. On doit imposer une **contrainte sur le potentiel chimique** afin que la série géométrique $\xi_{\lambda}^B = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\beta(\varepsilon_{\lambda} - \mu)}$ soit convergente : μ doit donc être inférieur à l'énergie fondamentale ε_0 . On peut déduire l'expression du grand potentiel

$$\boxed{J^B = \frac{1}{\beta} \sum_{\lambda} \ln \left(1 - e^{-\beta(\varepsilon_{\lambda} - \mu)} \right)} \quad (87)$$

sous la forme d'une somme sur les états individuels.

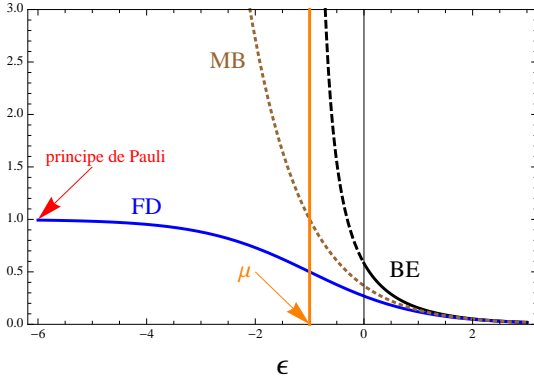


FIGURE 4 : Distributions de Bose-Einstein (noire) et de Fermi-Dirac (bleue); limite classique : distribution de Maxwell-Boltzmann (marron en pointillés).

B.3 Application : le gaz de photons (thermodynamique du rayonnement)

Considérons un gaz de photons dans une cavité de volume V . Les photons sont des particules de spin $s = 1$ et de masse nulle (avec seulement $g_s = 2$ états de polarisation de ce fait). La densité d'états a été calculée dans l'exercice 2.2 : $\rho(\varepsilon) = V \frac{1}{\pi^2(\hbar c)^3} \varepsilon^2$. Comme les photons ne représentent que l'énergie du champ électromagnétique, leur nombre n'est pas conservé et leur potentiel chimique est nul

$$\mu_{\text{photons}} = 0. \quad (88)$$

Nous pouvons écrire

$$J(T, V) = F(T, V) = \frac{1}{\beta} \int_0^\infty d\varepsilon \rho(\varepsilon) \ln(1 - e^{-\beta\varepsilon}) = \frac{V}{\pi^2(\hbar c)^3 \beta^4} \int_0^\infty dx x^2 \ln(1 - e^{-x})$$

(remarquons que $J = F$ puisque $\mu = 0$). En outre l'intégrale est connue (une intégration par parties donne $\int_0^\infty dx x^2 \ln(1 - e^{-x}) = -\frac{1}{3} \int_0^\infty dx x^3 [e^x - 1]^{-1} = -(1/3)\Gamma(4)\zeta(4)$ où $\zeta(4) = \pi^4/90$). Finalement nous obtenons

$$F(T, V) = -\frac{\pi^2}{45} V \frac{(k_B T)^4}{(\hbar c)^3}. \quad (89)$$

Puisque V est le seul argument extensif, nous déduisons (équation d'état du gaz de photons)

$$p = -\frac{F}{V} = \frac{\pi^2}{45} \frac{(k_B T)^4}{(\hbar c)^3} = \frac{\zeta(4)}{\zeta(3)} n k_B T, \quad (90)$$

appelée « *pression de radiation* ». $\frac{\zeta(4)}{\zeta(3)} \simeq 0.900$, donc on a bien $p_{\text{bosons}} < p_{\text{class}}$ (cf. Fig. 3). Nous avons utilisé l'expression de la densité moyenne $n = \frac{2\zeta(3)}{\pi^2} \left(\frac{k_B T}{\hbar c}\right)^2$. Nous pouvons facilement calculer l'énergie : soit en calculant directement l'intégrale $\bar{E} = \int_0^\infty d\varepsilon \rho(\varepsilon) \varepsilon \bar{n}^B(\varepsilon)$, soit en faisant un détour par l'entropie $S^c = -\frac{\partial F}{\partial T} = k_B \frac{4\pi^2}{45} V \left(\frac{k_B T}{\hbar c}\right)^3$ et la capacité calorifique $C_V = T \frac{\partial S^c}{\partial T} = k_B \frac{4\pi^2}{15} V \left(\frac{k_B T}{\hbar c}\right)^3$ (cf. exercice 4.6), qui nous donne l'énergie par intégration

$$\bar{E} = \frac{\pi^2}{15} V \frac{(k_B T)^4}{(\hbar c)^3} \quad (\text{loi de Stefan-Boltzmann}), \text{ d'où encore } \bar{E} = \frac{3\zeta(4)}{\zeta(3)} \bar{N} k_B T. \quad (91)$$

↳ **Exercice B.1** : En identifiant la contribution du mode de pulsation ω , montrer que la densité spectrale du rayonnement, définie par $\bar{E} = V \int_0^\infty d\omega u(\omega; T)$ est donnée par

$$u(\omega; T) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \quad (\text{loi de Planck}) \quad (92)$$

B.4 Statistique de Fermi-Dirac

Pour des fermions, le principe de Pauli interdit l'occupation d'un état individuel par plus d'une particule, i.e.

$$\text{fermions : } \quad n_\lambda \in \{0, 1\}$$

La sommation, dans la grande fonction de partition, est encore plus élémentaire :

$$\xi_\lambda^{\text{F}} = 1 + e^{-\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)} \quad \Rightarrow \quad \boxed{\bar{n}_\lambda^{\text{F}} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)} + 1}} \quad (93)$$

où $\bar{n}_\lambda^{\text{F}}$ est la distribution de Fermi-Dirac. C'est une fonction qui passe de 1 (états individuels occupés par une particule) à 0 (états vides) lorsque l'énergie ε_λ passe par le potentiel chimique, la transition se produisant sur une échelle $k_B T$ (cf. Fig. 4). Le grand potentiel prend la forme

$$\boxed{J^{\text{F}} = -\frac{1}{\beta} \sum_\lambda \ln \left(1 + e^{-\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)} \right)} \quad (94)$$

L'idée maîtresse formulée dans l'encadré plus haut est particulièrement explicite si l'on considère le grand potentiel, éqs. (87) et (94). Ce dernier contient toutes les propriétés thermodynamiques du système à N particules (N fluctuant, μ fixé), or, bien que les particules ne soient pas indépendantes mais *corrélées*, J s'exprime comme une somme de contributions à *une* particule (propriétés des états individuels).

B.5 Limite diluée (régime classique, Maxwell-Boltzmann)

Si le potentiel chimique est très en deçà de l'énergie fondamentale ε_0 , de telle sorte que

$$e^{-\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)} \ll 1 \quad \forall \lambda, \quad (95)$$

les facteurs d'occupation sont très faibles $\bar{n}_\lambda^{\text{B}} \simeq \bar{n}_\lambda^{\text{F}} \simeq e^{-\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)}$. Dans ce cas il n'y a pas de différence entre les deux types de statistiques. On introduira la notation

$$\boxed{\bar{n}_\lambda^{\text{MB}} = e^{-\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)} \ll 1} \quad (96)$$

On montre que cela correspond à l'approximation de Maxwell-Boltzmann (classique) introduite dans le chapitre canonique : on utilise $e^{-\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)} \ll 1$ pour développer le logarithme dans (87) ou (94). Les deux formules donnent (73), où $z \stackrel{\text{def}}{=} \sum_\lambda e^{-\beta\varepsilon_\lambda}$ est la fonction de partition pour une particule (il n'y a plus de différence entre boson et fermion dans la limite diluée). En développant $\Xi^{\text{MB}} = e^{-\beta J^{\text{MB}}} = \exp [e^{\beta\mu} z]$ en puissances de la fugacité $e^{\beta\mu}$, on identifie

$$\Xi^{\text{MB}}(T, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{N\beta\mu} \frac{z^N}{N!} \quad \text{d'où } Z^{\text{MB}}(T, N) = \frac{z^N}{N!}$$

ce qui montre l'équivalence entre $\bar{n}_\lambda^{\text{MB}} = e^{-\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)}$ et $Z^{\text{MB}}(T, N) = \frac{z^N}{N!}$ et donne un éclairage microscopique sur cette dernière relation (états individuels tous occupés avec une très faible probabilité).

B.6 Application : le gaz parfait de fermions

Considérons un gaz de fermions de spin 1/2, libres et sans interaction. Le spectre des états individuels est décrit par la densité d'états $\rho(\varepsilon) = V A \sqrt{\varepsilon}$ avec $A = \frac{g_s}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2}$ où $g_s = 2$ est la dégénérescence de spin. Nous écrivons les relations générales

$$\bar{N}^{\text{g}} = \int d\varepsilon \rho(\varepsilon) \bar{n}^{\text{F}}(\varepsilon) \quad \text{et} \quad \bar{E}^{\text{g}} = \int d\varepsilon \rho(\varepsilon) \varepsilon \bar{n}^{\text{F}}(\varepsilon) \quad (97)$$

Température nulle.— À $T = 0$, l'occupation moyenne est donné par la fonction de Heaviside $\bar{n}^F(\varepsilon) = \theta_H(\mu - \varepsilon)$ d'où

$$\bar{N}^g = \int_0^\mu d\varepsilon \rho(\varepsilon) = \Phi(\mu) = \frac{2}{3} V A \mu^{3/2} \quad \text{et} \quad \bar{E}^g = \int_0^\mu d\varepsilon \rho(\varepsilon) \varepsilon = \frac{2}{5} V A \mu^{5/2} \quad (98)$$

Puisque N ne fluctue pas à $T = 0$ (la variance $\text{Var}(n_\lambda)$ s'annule dans ce cas), on peut identifier \bar{N}^g avec N et donner une interprétation canonique de ces formules. La première nous donne le potentiel chimique à température nulle

$$\mu^c(T = 0, n) = \varepsilon_F \quad \text{où} \quad \varepsilon_F \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3} \equiv k_B T_F \quad (99)$$

fonction de la densité moyenne $n = N/V$, est appelée « énergie de Fermi » (énergie du dernier niveau individuel occupé à $T = 0$) et T_F la température de Fermi. Nous pouvons finalement réécrire l'énergie à $T = 0$ (i.e. l'énergie fondamentale du gaz de fermions libres $\bar{E}^g \xrightarrow{T=0} E_0$)

$$E_0 = \frac{3}{5} N \varepsilon_F = \frac{3}{5} N k_B T_F \quad (100)$$

À cause du principe de Pauli, l'énergie (cinétique) par fermion sature à la valeur $\bar{\varepsilon}_c = (3/5) k_B T_F$ (les fermions sont obligés de s'empiler dans des états de haute énergie), alors que classiquement $\bar{\varepsilon}_c|_{\text{class}} = (3/2) k_B T \rightarrow 0$.

Finalement, on peut déduire le grand potentiel

$$J(0, V, \mu) = \bar{E}^g - \mu \bar{N}^g = -\frac{2}{5} N \varepsilon_F \quad (101)$$

Puisque V est la seule grandeur extensive on obtient directement la pression $p^g = -J/V$. Le principe de Pauli est donc responsable d'une *saturation de la pression* à $T \rightarrow 0$, à la valeur

$$p_0 = \frac{2}{5} n k_B T_F = \frac{(3\pi^2)^{2/3} \hbar^2}{5m} n^{5/3}, \quad (102)$$

alors que $p_{\text{class}} = nk_B T \rightarrow 0$ si $T \rightarrow 0$ (ex : dans Ag, $n_e \simeq 60 \text{ nm}^{-3}$ d'où $T_F \simeq 56 \text{ 000 K}$).

Faibles températures.— Les calculs précis de basse température, $T \ll T_F$ requièrent des développements de Sommerfeld. Argument simple : si la température augmente, seuls sont excités les fermions dans un voisinage $\sim k_B T$ du niveau de Fermi. L'augmentation de l'énergie est donc $\delta E(T) \sim (\# \text{ de fermions excités}) \times k_B T$, or le nombre de fermions excités est $\sim \rho(\varepsilon_F) \times k_B T$, d'où $\delta E(T) \sim \rho(\varepsilon_F) \times (k_B T)^2$. Finalement la capacité calorifique est $C_V \sim k_B \rho(\varepsilon_F) k_B T$. En utilisant $N \sim \rho(\varepsilon_F) \varepsilon_F$, nous obtenons le comportement caractéristique

$$C_V \sim N k_B \frac{T}{T_F} \quad (103)$$

qui est bien observé dans les métaux (le gaz de fermions est le gaz d'électrons). Le facteur de réduction $T/T_F \ll 1$ ($\sim 1/100$ à température ambiante dans les métaux usuels) est donc une conséquence du principe de Pauli qui empêche l'excitation de la plupart des électrons.

Développements de Sommerfeld.— Si l'on veut être plus précis, on peut utiliser la formule

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \varphi(\varepsilon) \bar{n}^F(\varepsilon) = \int_{-\infty}^{\mu} d\varepsilon \varphi(\varepsilon) + \frac{\pi^2}{6} \varphi'(\mu) (k_B T)^2 + \mathcal{O}(T^4), \quad (104)$$

qui fournit les développements précis des formules grand canoniques pour $T \rightarrow 0$, par exemple pour le nombre de fermions et l'énergie (97). Pour un gaz parfait non relativiste en 3D on

appliquera donc (104) avec $\varphi(\varepsilon) \rightarrow \rho(\varepsilon) = VA\sqrt{\varepsilon}$ dans le premier cas et $\varphi(\varepsilon) \rightarrow VA\varepsilon^{3/2}$ dans le second :

$$\bar{N}^{\text{g}} = \frac{2}{3}VA\mu^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 + \dots \right] \quad \text{et} \quad \bar{E}^{\text{g}} = \frac{2}{5}VA\mu^{5/2} \left[1 + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 + \dots \right]$$

En inversant la première relation on peut obtenir le potentiel chimique canonique

$$\mu^c(T, n) = \varepsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 + \mathcal{O}(T^4) \right] \quad (105)$$

qui nous donne (utilisant l'équivalence des ensembles)

$$\bar{E}^c(T, N, V) = \bar{E}^{\text{g}}(T, \mu^c(T, n), V) = \frac{3}{5}N\varepsilon_F \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 + \mathcal{O}(T^4) \right], \quad \text{et} \quad C_V \simeq \frac{\pi^2}{2}Nk_B \frac{T}{T_F}. \quad (106)$$

Hautes températures.— Dans la limite $T \gg T_F$, l'approximation de Maxwell-Boltzmann est valable (on vérifie que $T \gg T_F \Leftrightarrow n\Lambda_T^3 \ll 1$) et l'on retrouve les résultats obtenus pour le gaz parfait classique. L'exercice est très facile en substituant $\bar{n}^{\text{F}}(\varepsilon)$ par $\bar{n}^{\text{MB}}(\varepsilon) = e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}$ dans (97). L'échelle $T_F \sim \frac{\hbar^2}{k_B m} n^{2/3}$ est donc la *température frontière* qui sépare le régime quantique (corrélé) du régime classique (dilué), cf. Fig. 3.

B.7 Application : Condensation de Bose-Einstein dans un gaz atomique

On peut étudier le gaz de bosons sans interaction (des atomes de spin nul par exemple) en suivant la même logique : appliquer les formules grand canoniques puis revenir à une information canonique, ce qui est justifié à la limite thermodynamique. Par exemple l'expression $N = \int d\varepsilon \rho(\varepsilon) \bar{n}^{\text{B}}(\varepsilon)$ fournit une relation liant N , T et μ . À N fixé, moyennant certaines conditions sur le spectre individuel, il existe une température finie T_{BE} en deçà de laquelle une fraction macroscopique des bosons se regroupent dans l'état fondamental individuel. On parle de *condensation de Bose-Einstein*. Cette température est obtenue en écrivant ³ $N = \int_0^\infty d\varepsilon \rho(\varepsilon)/(e^{\beta\varepsilon} - 1)$ (i.e. $\exists T = T_{\text{BE}} > 0$ telle que $\mu(T_{\text{BE}}) = 0 = \varepsilon_0$). Par exemple pour des bosons libres dans une boîte de volume $V = L^3$ on trouve $T_{\text{BE}} \sim \frac{\hbar^2 n}{k_B m} \sim N^{2/3} \frac{\hbar^2}{k_B m L^2}$: l'expression illustre que les corrélations quantiques favorisent le regroupement des bosons dans le fondamental individuel à une échelle d'énergie (ou de température) bien supérieure au gap individuel \hbar^2/mL^2 .

Pour $T < T_{\text{BE}}$, les calculs (très simples) requièrent de singulariser la contribution du fondamental individuel et fixer $\mu = 0$: par exemple $N = N_0(T) + N_{\text{ex}}(T)$ où $N_{\text{ex}}(T) = \int_0^\infty d\varepsilon \rho(\varepsilon)/(e^{\beta\varepsilon} - 1) \propto T^{3/2}$ est le nombre de bosons excités. Nous déduisons la fraction de bosons condensée

$$N_0(T)/N = 1 - (T/T_{\text{BE}})^{3/2}. \quad (107)$$

Exercice B.2 : Calculer l'énergie d'un gaz de bosons libres pour $T < T_{\text{BE}}$, puis la capacité calorifique. Montrer que la pression ne dépend que de la température (plateau de condensation) et donner sa dépendance en température.

³ La condition d'apparition du phénomène de condensation de Bose-Einstein est que cette intégrale soit finie, ce qui se produit si l'exposant de densité d'états est assez grand : $\alpha > 1$ où $\rho(\varepsilon) \propto \varepsilon^{\alpha-1}$.

C Correction des exercices

• Exercice 2.1 : La forme approchée donne $\int dE \rho(E) = 2^N$, comme il se doit.

• Exercice 2.2 : On part de la représentation (8) : $\rho(\varepsilon) = g_s V \int \frac{d^d \vec{p}}{h^d} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\vec{p}})$, puis on passe en coordonnées sphériques $\rho(\varepsilon) = g_s V \frac{\mathcal{S}_d}{h^d} \int_0^\infty dp p^{d-1} \delta(\varepsilon - pc)$, où $\mathcal{S}_d = \mathcal{V}_d d = 2\pi^{d/2}/\Gamma(d/2)$ est la surface de la sphère de dimension d et de rayon unité. Finalement

$$\rho(\varepsilon) = V \frac{2g_s \pi^{d/2}}{\Gamma(d/2)(hc)^d} \varepsilon^{d-1} \quad \text{d'où} \quad \rho(\varepsilon) = V \frac{g_s}{2\pi^2(\hbar c)^3} \varepsilon^2 \quad \text{en } d = 3. \quad (108)$$

• Exercice 2.3 : En appliquant la règle semiclassique, on obtient $\Phi(E) = \frac{1}{(3N)!} \left(\frac{E}{\hbar\omega}\right)^{3N}$.

Remarque : on n'a pas inclus de facteur $1/N!$ dans le calcul de Φ car la forme quadratique (l'énergie) est valable après que les N atomes (indiscernables) ont été attachés aux N nœuds du réseau (discernables), ce qui produit la simplification $N!/N!$.

• Exercice 4.1 : On obtient la température microcanonique sous la forme

$$\frac{1}{T^*} = \frac{\partial S^*}{\partial E} = \frac{k_B}{2\varepsilon_B} \ln \frac{1+m}{1-m} = -\frac{k_B}{\varepsilon_B} \operatorname{argth}(E/N\varepsilon_B),$$

où $m = -E/(N\varepsilon_B)$. Il y a la possibilité de températures (absolues) négatives.

• Exercice 4.2 :

a) Pour le cristal, on a $dE = T dS + \mu dN - M dB$. La correspondance entre thermodynamique et physique statistique nous permet d'écrire $dS^* = (1/T^*) dE - (\mu^*/T^*) dN + (M^*/T^*) dB$, et l'on obtient l'identité.

b) L'application de l'identité donne

$$\frac{M^*}{T^*} = \frac{\partial S^*}{\partial B} = -\frac{Nk_B}{2B} m \ln \frac{1-m}{1+m} = -\frac{E}{BT^*}$$

i.e. $M^* = -E/B$, ce qui est trivial (l'énergie est fixée, donc l'aimantation également!). Le résultat serait moins trivial si l'on n'avait pas seulement de l'énergie magnétique.

• Exercice 4.3 : il suffit d'identifier la structure $S_{\text{spin}}/k_B = S/(Nk_B) = -(n_\uparrow/N) \ln(n_\uparrow/N) - (n_\downarrow/N) \ln(n_\downarrow/N)$ avec la formule de Gibbs-Shannon, puisque $p_{\uparrow,\downarrow} = n_{\uparrow,\downarrow}/N$. Si le cristal est isolé, un spin échange de l'énergie avec les autres spins, qui jouent le rôle « d'environnement » (ou thermostat) pour lui, et fixent les deux probabilités :

$$p_\uparrow = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{E}{N\varepsilon_B}\right) = \frac{e^{+\beta^* \varepsilon_B}}{2 \operatorname{ch} \beta^* \varepsilon_B} \quad \text{et} \quad p_\downarrow = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{E}{N\varepsilon_B}\right) = \frac{e^{-\beta^* \varepsilon_B}}{2 \operatorname{ch} \beta^* \varepsilon_B}$$

qu'il a été suggestif d'exprimer en fonction de la température microcanonique, $\beta^* \stackrel{\text{def}}{=} 1/(k_B T^*)$.

Supposons $\varepsilon_B > 0$. À basse température $k_B T^* \ll \varepsilon_B$, l'état $|\uparrow\rangle$ (aligné sur le champ) est occupé avec forte probabilité $p_\uparrow \simeq 1 \gg p_\downarrow \simeq e^{-2\varepsilon_B/(k_B T^*)}$ (l'énergie domine). Le comportement est caractéristique d'un système avec un gap $2\varepsilon_B$ dans le spectre.

À haute température $k_B T^* \gg \varepsilon_B$, les deux états sont équiprobables $p_\uparrow \simeq p_\downarrow \simeq 1/2$ (l'entropie domine).

• Exercice 4.4 : On utilise le résultat de l'exercice 2.3 : $S^*(E, N) = k_B \ln[\Phi'(E)\delta E] \simeq k_B \ln[\Phi(E)] = 3Nk_B \{1 + \ln[E/(3N\hbar\omega)]\}$, qui présente les bonnes propriétés d'extensivité. On déduit $E = 3Nk_B T^*$. Pour satisfaire $S^* \geq 0$, il faut que $E/(3N\hbar\omega) \gtrsim 1$ i.e. $k_B T^* \gtrsim \hbar\omega$. La température doit être grande, comparativement à l'échelle de quantification du spectre $\hbar\omega$.

• Exercice 4.7 : On obtient $z_{\text{vib}} = 1/[2 \operatorname{sh}(\beta\hbar\omega/2)]$ et $\overline{\varepsilon_{\text{vib}}} = (\hbar\omega/2) \coth(\beta\hbar\omega/2)$. La contribution de la vibration à la capacité calorifique du gaz de N molécules est donc $C_{\text{Vib}}^{\text{vib}} = Nk_B [x/\operatorname{sh} x]^2$ où $x = \hbar\omega/(2k_B T)$. À haute température, on a $C_{\text{Vib}}^{\text{vib}} \simeq Nk_B$ (classique). À température $T \ll T_{\text{vib}} \stackrel{\text{def}}{=} \hbar\omega/k_B$, les oscillations ne participent plus à l'excitation énergétique, $C_{\text{Vib}}^{\text{vib}} \sim e^{-\hbar\omega/(k_B T)} \rightarrow 0$: la **vibration est**

gelée. Ce phénomène a une origine *quantique* puisqu'il est lié à l'existence d'un **gap** $\hbar\omega$ dans le spectre des excitations. Les molécules O_2 que nous respirons ne vibrent pas.

• **Exercice 4.8 :** L'hamiltonien décrit $3N$ oscillateurs 1D indépendants. On peut donc immédiatement écrire $Z_{\text{vib. cristal}} = (z_{\text{vib}})^{3N}$, où z_{vib} est donnée dans l'exercice 4.7 (ci-dessus). On déduit $\overline{E_{\text{vib}}^c} = 3N\overline{\varepsilon_{\text{vib}}^c} = 3N\left[\frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/(k_B T)} - 1}\right]$.

▷ Dans le régime classique, $k_B T \gg \hbar\omega$, on retrouve $\overline{E_{\text{vib}}^c} \simeq 3Nk_B T$ (exercice 4.4), d'où $C_V \simeq 3Nk_B$ (loi *universelle* de Dulong et Petit).

▷ Dans le régime quantique de basse température, $k_B T \ll \hbar\omega$, il y a saturation de l'énergie $\overline{E_{\text{vib}}^c} \simeq 3N\hbar\omega/2 + \hbar\omega e^{-\hbar\omega/(k_B T)}$. La capacité calorifique s'effondre $C_V \sim e^{-\hbar\omega/(k_B T)} \rightarrow 0$ à cause du gap.

Commentaire : si le modèle rend compte qualitativement de la capacité calorifique des solides, il ne décrit pas quantitativement le comportement de basse température, $C_V(T) \sim T^3$, qui a pour origine l'existence d'un continuum de modes propres de vibration (i.e. il n'existe pas une unique fréquence propre ω , mais un continuum $\omega \in [0, \omega_{\text{max}}]$, cf. cours où le modèle de Debye est étudié).

• **Exercice 4.9 :** L'aimantation moyenne est donnée par $\overline{M^c} = -\frac{\partial F}{\partial B} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial B} \ln Z$. Une seconde application de l'opérateur différentiel donne la variance, comme dans (33), ce qui fait apparaître la susceptibilité $\chi \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\partial \overline{M^c}}{\partial B} = -\frac{\partial^2 F}{\partial B^2} = \beta \left(\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial B}\right)^2 \ln Z = \beta \text{Var}_c(M)$. QED. La relation est très générale, valable à champ $B \neq 0$, ou même en présence d'interaction...

La susceptibilité est extensive $\chi = N \chi_{\text{spin}}$ où χ_{spin} est intensive (indépendante de N pour $N \rightarrow \infty$). On déduit $\text{Var}_c(\mathbf{m}) = \frac{k_B T}{N} \chi_{\text{spin}}$. Les fluctuations divergent pour $T \rightarrow T_c$.

• **Exercice 4.10 :** En utilisant $E = 3Nk_B T/2$, on fait apparaître la longueur thermique, d'où $\Omega_N(E) = \Phi'(E)\delta E \sim e^{5N/2} (n\Lambda_T^3)^{-N}$, similaire à $Z_N(T) \sim e^N (n\Lambda_T^3)^{-N}$ [la différence des arguments des exponentielles est liée à la différence entre l'entropie S et l'énergie libre F , i.e. l'énergie].

• **Exercice B.2 :** Énergie du gaz de bosons libres : $E = N_0 \times 0 + \int_0^\infty d\varepsilon \frac{\rho(\varepsilon)\varepsilon}{e^{\beta\varepsilon} - 1} = V A \Gamma(5/2)\zeta(5/2)(k_B T)^{5/2}$ pour $T \leq T_{\text{BE}}$ (A est la constante de la densité d'états donnée au début du § B.6). En utilisant l'expression $k_B T_{\text{BE}} = \frac{2\pi}{[\zeta(3/2)]^{2/3}} \frac{\hbar^2}{m} n^{2/3}$ on écrit $E(T, N) = a N k_B T^{5/2} / T_{\text{BE}}^{3/2}$ avec $a = \frac{3\zeta(5/2)}{2\zeta(3/2)} \simeq 0.77$. L'énergie s'annule *plus vite* à basse température que celle du gaz parfait classique $E_{\text{class}} = (3/2)Nk_B T$ (effet du postulat de symétrisation). Une dérivation donne la capacité calorifique $C_V = b N k_B (T/T_{\text{BE}})^{3/2}$ avec $b = 15\zeta(5/2)/[4\zeta(3/2)] \simeq 1.925$.

Finalement on déduit facilement la pression en utilisant $p = -J/V$ et $J = -2E/3$, d'où $p = \zeta(5/2) \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} (k_B T)^{5/2}$, indépendante de n (plateau de condensation pour $T \leq T_{\text{BE}}$, artefact du modèle sans interaction).

Références

- [1] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College (1976).
- [2] R. Balian, *From microphysics to macrophysics. Volume I*, Springer, Berlin (1992).
- [3] R. Balian, *From microphysics to macrophysics. Volume II*, Springer, Berlin (1992).
- [4] J.-L. Basdevant and J. Dalibard, *Mécanique quantique*, Les éditions de l'École polytechnique, Palaiseau (2004).
- [5] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu and F. Laloë, *Mécanique Quantique*, Hermann, Paris (1973), tomes 1 et 2.
- [6] B. Diu, C. Guthman, D. Lederer and B. Roulet, *Physique Statistique*, Hermann, Paris (1989).
- [7] C. Kittel, *Physique de l'état solide*, Dunod (1994), 5ème édition.
- [8] H. Krivine and J. Treiner, *La physique statistique en exercices*, Vuibert, Paris (2008).
- [9] L. D. Landau and E. Lifchitz, *Physique statistique*, Mir (1966), tome 5.
- [10] M. Le Bellac, *Physique quantique*, EDP Sciences – CNRS Éditions (2003).

- [11] C. Ngô and H. Ngô, *Physique Statistique*, Dunod, Paris (2008), 3ème édition.
- [12] R. K. Pathria and P. D. Beale, *Statistical mechanics*, Academic Press, Elsevier (2011), 3rd edition.
- [13] F. Reif, *Fundamentals of statistical and thermal physics*, McGraw-Hill, New York (1965).
- [14] F. Reif, *Physique statistique*, Armand Colin, Paris (1972), Berkeley : cours de physique, volume 5.
- [15] N. Sator and N. Pavloff, *Physique statistique*, Vuibert (2016).
- [16] C. Texier, *Mécanique quantique*, Dunod, Paris, second edition (2015).
- [17] C. Texier and G. Roux, *Physique statistique : des processus élémentaires aux phénomènes collectifs*, Dunod, Paris (2017).