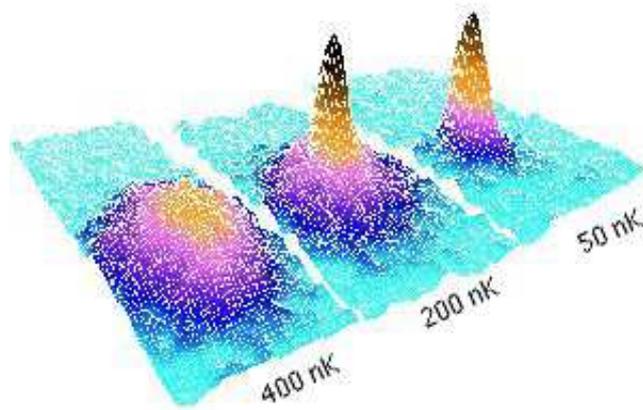


RÉSUMÉ DE COURS DE PHYSIQUE STATISTIQUE



Nicolas Pavloff

L.P.T.M.S
Université d'Orsay, Bât 100

e-mail: nicolas.pavloff@u-psud.fr

disponible en ligne: http://lptms.u-psud.fr/userpage/nicolas_pavloff/enseignement/
version du 18 février 2008

Ce document est un résumé de cours. Afin de restreindre ses dimensions, je l'ai conçu comme un concentré des aspects axiomatiques (qui sont les moins immédiatement intuitifs et les plus fastidieux à discuter) en omettant les indispensables illustrations qui permettent de forger "l'intuition physique". Les exercices de travaux dirigés (disponibles sur la page web indiquée sur la couverture) constituent donc un complément indispensable à ces quelques pages. Et encore, je ne pense pas que ce complément soit suffisant : le cours d'amphi (et le travail personnel) sont indispensables.

Pour le lecteur en quête de monographies sur le sujet, j'ai fait figurer ci-dessous des références à des manuels beaucoup plus complets. La liste "autres références" ne constitue pas un second choix, mais est formée par des ouvrages plus difficiles à se procurer (le cours de Georges et Mézard), plus avancés (le cours de Kubo), ou plus spécialisés (le cours d'Ashcroft et Mermin qui porte sur la physique du solide).

Bibliographie sommaire

Physique Statistique par B. Diu, G. Guthmann, D. Lederer et B. Roulet (Hermann, 2001).

Statistical Mechanics par K. Huang (John Wiley, 1987).

Physique Statistique par C. Ngô et H. Ngô (Dunod, 2001).

Statistical Mechanics par R. K. Pathria (Butterworth-Heinemann, 1996).

Autres références

Physique Statistique par A. Georges et M. Mézard (publication de l'École Polytechnique, 2003).

Statistical Mechanics par R. Kubo (North Holland, 1993).

Solid State Physics par N. W. Ashcroft et N. D. Mermin (Saunders College, 1976).

Chapitre I : Ensemble Microcanonique

1 Version classique

1.1 Espace des phases

C'est un concept de mécanique classique. Soit ℓ le nombre de degrés de liberté. En physique statistique on considère toujours $\ell \gg 1$ (typiquement $\ell \sim \mathcal{N}_A = 6,02 \cdot 10^{23}$). Un état du système (ou *micro-état*) est caractérisé par la donnée de $(\underline{q}, \underline{p}) = (q_1, \dots, q_\ell, p_1, \dots, p_\ell)$.

Dans tout ce chapitre, on considère un système *isolé*. Soit \mathcal{O} une quantité physique (l'énergie cinétique, le courant électrique, l'impulsion totale..) c'est une fonction de $(\underline{q}, \underline{p})$. Sa mesure par un observateur macroscopique est en fait une mesure de la valeur moyenne

$$\bar{\mathcal{O}}(\underline{q}, \underline{p}) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} \mathcal{O}(\underline{q}_{\text{tr}}(t), \underline{p}_{\text{tr}}(t)) dt, \quad (1)$$

où $\underline{q}_{\text{tr}}(t)$ est la valeur de \underline{q} le long d'une trajectoire spécifique dans l'espace des phases. Typiquement (et on en fera l'hypothèse ici) $\bar{\mathcal{O}}$ est bien définie. Alors, il existe une distribution $\rho(\underline{q}, \underline{p})$ indépendante de \mathcal{O} telle que

$$\bar{\mathcal{O}} = \langle \mathcal{O} \rangle = \int d^\ell q d^\ell p \rho(\underline{q}, \underline{p}) \mathcal{O}(\underline{q}, \underline{p}) \quad \text{et} \quad \int d^\ell q d^\ell p \rho(\underline{q}, \underline{p}) = 1. \quad (2)$$

$$\left[\begin{array}{l} \text{Démonstration :} \\ \mathcal{O}(\underline{q}_{\text{tr}}(t), \underline{p}_{\text{tr}}(t)) = \int d^\ell q d^\ell p \rho_{\text{tr}}(\underline{q}, \underline{p}, t) \mathcal{O}(\underline{q}, \underline{p}) \quad \text{où} \quad \rho_{\text{tr}}(\underline{q}, \underline{p}, t) = \delta^\ell(\underline{q} - \underline{q}_{\text{tr}}(t)) \delta^\ell(\underline{p} - \underline{p}_{\text{tr}}(t)) \\ \text{et alors} \\ \rho(\underline{q}, \underline{p}) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} dt \rho_{\text{tr}}(\underline{q}, \underline{p}, t). \end{array} \right.$$

Il faut voir ρ comme une mesure du temps passé dans chaque région de l'espace de phases. ρ prend une valeur élevée dans les régions souvent visitées par la trajectoire, de sorte que $\rho(\underline{q}, \underline{p}) d^\ell q d^\ell p$ est la probabilité de trouver le système dans l'élément $d^\ell q d^\ell p$ autour de $(\underline{q}, \underline{p})$.

Dans toute la suite on fera **l'hypothèse ergodique** :

- (i) ρ ne dépend que de l'énergie du système. Elle prend la même valeur pour toutes les trajectoires ayant la même énergie (et ne dépend pas non plus de la condition initiale sur une trajectoire).
- (ii) ρ est uniforme sur la couche d'énergie $H(\underline{q}, \underline{p}) = E$.

On appelle alors ρ la "distribution microcanonique" dans l'espace des phases.

• Discussion :

(a) L'hypothèse ergodique est toujours vérifiée de manière triviale pour $\ell = 1$ (cf. TD2, exo 1), et pour $\ell \geq 2$ seulement pour les systèmes suffisamment "chaotiques". Cette question est un peu détaillée dans l'Appendice A.

(b) Il existe une assez large gamme de systèmes pour lesquels l'hypothèse ergodique discutée précédemment n'est pas valide (par exemple les systèmes séparables). Pourtant, même pour ces systèmes, on fait l'hypothèse qu'il existe des petites perturbations (bruit extérieur, interaction entre les particules ...) non prises en compte dans le hamiltonien et qui altèrent suffisamment les trajectoires pour conduire à l'ergodicité sans toutefois modifier profondément le système (de sorte que la couche d'énergie reste la même que celle du hamiltonien non perturbé). En pratique, on n'aura pas à vérifier l'hypothèse ergodique, on considèrera qu'elle est toujours valide.

(c) L'hypothèse ergodique nous dit que chaque trajectoire couvre de manière uniforme la couche d'énergie. On peut se représenter ceci de la manière illustrée sur la figure ci-contre. Cette hypothèse établit la démocratie dans la couche d'énergie, sur laquelle tous les microétats ont un poids égal. Comme on considère un système isolé, c'est l'hypothèse la plus simple possible : on n'a besoin de rien connaître du détail des trajectoires, sauf que l'énergie est conservée.

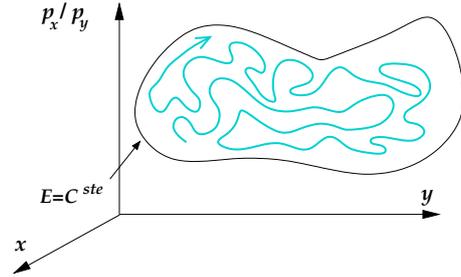


Illustration de l'ergodicité dans un cas $\ell = 2$. Une trajectoire (en bleu) de l'espace des phases couvre de manière uniforme la couche d'énergie (représentée ici comme une surface, c'est en fait une variété de dimension 3 dans un espace de dimension 4).

(d) À l'échelle macroscopique, un état du système (ou "macroétat") est alors caractérisé par des variables globales (l'énergie totale, le volume, la température, la pression...) sans qu'il y ait un quelconque intérêt à considérer un microétat particulier. Finalement, un macroétat \iff une distribution (microcanonique) dans l'espace des phases. Cela restera vrai pour les ensembles canonique (Chap. II) et grand canonique (Chap. III).

1.2 Distribution microcanonique classique

On a donc pris pour ρ la mesure uniforme sur l'ensemble des configurations d'énergie E . On a donc

$$\rho(\underline{q}, \underline{p}) = C^{\text{ste}} \delta[H(\underline{q}, \underline{p}) - E] = \begin{cases} C_{\text{cl}} & \text{si } E < H(\underline{q}, \underline{p}) < E + \delta E, \\ 0 & \text{sinon.} \end{cases} \quad (3)$$

Les deux définitions ci-dessus sont équivalentes lorsque $\delta E \rightarrow 0$. On peut d'ailleurs montrer que les valeurs moyennes calculées avec la seconde sont indépendantes de δE (si $\delta E \rightarrow 0$).

$$\left[\begin{array}{l} \text{Démonstration : Soit } \mathcal{N}(E) = \frac{1}{h^\ell} \int_{H(\underline{q}, \underline{p}) < E} d^\ell q d^\ell p \text{ et } n(E) = d\mathcal{N}/dE \text{ (où pour l'instant le préfacteur } \\ 1/h^\ell \text{ est purement esthétique). La constante de normalisation } C_{\text{cl}} \text{ apparaissant dans (3) vaut } \\ 1/(h^\ell n(E) \delta E) \text{ et on a donc} \\ \langle \mathcal{O} \rangle = \int d^\ell q d^\ell p \rho(\underline{q}, \underline{p}) \mathcal{O}(\underline{q}, \underline{p}) = \frac{1}{h^\ell n(E) \delta E} \int_{E < H(\underline{q}, \underline{p}) < E + \delta E} d^\ell q d^\ell p \mathcal{O}(\underline{q}, \underline{p}) \\ = \frac{1}{h^\ell n(E)} \frac{\partial}{\partial E} \left\{ \int_{H(\underline{q}, \underline{p}) < E} d^\ell q d^\ell p \mathcal{O}(\underline{q}, \underline{p}) \right\}. \end{array} \right.$$

2 Version quantique

2.1 Définitions

On considère pour fixer les idées un hamiltonien du type

$$H = \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + V_{\text{ext}}(\vec{r}_i) \right\} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U(\vec{r}_i - \vec{r}_j) .$$

La fonction d'onde du système est $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, t)$. Soit $|\phi_n\rangle$ un état propre (normalisé) d'énergie E_n de \hat{H} . À l'équilibre on attribue une probabilité p_n à chaque état $|\phi_n\rangle$ de sorte que pour un observable \hat{O} on a :

$$\langle \hat{O} \rangle = \sum_n p_n \langle \phi_n | \hat{O} | \phi_n \rangle \quad \left(\text{avec } \sum_n p_n = 1 \right) . \quad (4)$$

Si tous les p_n sont nuls sauf un (soit p_ν), on sait avec certitude que le système est dans l'état $|\phi_\nu\rangle$ et alors $\langle \hat{O} \rangle = \langle \phi_\nu | \hat{O} | \phi_\nu \rangle$ comme d'habitude en mécanique quantique.

La distribution microcanonique classique dans l'espace des phases est remplacée en mécanique quantique par une distribution dans l'espace de Hilbert. Dans la base (naturelle) des fonctions propres de \hat{H} celle-ci est caractérisée par :

$$p_n = \begin{cases} C_{\text{qu}} & \text{si } E < E_n < E + \delta E , \\ 0 & \text{sinon .} \end{cases} \quad (5)$$

En mécanique quantique on est obligé d'introduire un δE non rigoureusement nul car toutes les énergies ne sont pas autorisées. Il faut alors se placer dans la limite

$$\begin{array}{l} \text{espacement des états} \\ \text{du hamiltonien } \hat{H} \end{array} \ll \delta E \ll E \sim E_{\text{macroscopique}} . \quad (6)$$

Seule la seconde inégalité est pertinente en mécanique classique.

2.2 Limite classique

Dans la formule (5), la constante C_{qu} est fixée par la normalisation apparaissant dans (4) :

$$(C_{\text{qu}})^{-1} = \text{nombre d'états quantiques entre } E \text{ et } E + \delta E = n(E) \delta E , \quad (7)$$

où $n(E)$ est la densité d'états quantique. Un calcul semi-classique effectué dans l'Appendice B montre que

$$(C_{\text{qu}})^{-1} = n(E) \delta E \rightarrow \frac{1}{h^\ell} \int_{E < H(\underline{q}, \underline{p}) < E + \delta E} d^\ell q d^\ell p \quad \text{lorsque } h \rightarrow 0 . \quad (8)$$

En pratique cette formule est valable dans la limite où l'énergie macroscopique E est grande devant l'énergie du fondamental de H (ce qui est bien équivalent à $\hbar \rightarrow 0$). Cette formule s'interprète en disant que tout se passe comme si chaque état quantique occupait un "volume" h^ℓ de l'espace des

phases classique. C'est consistant avec le principe d'incertitude de Heisenberg. Cela nous permettra de dénombrer les micro-états classiques dans une région de l'espace des phases alors que ceux-ci y sont en principe en nombre infini. On va faire l'analogie: 1 microétat classique \iff 1 état propre de \hat{H} .

Le comptage des états étant un ingrédient essentiel de la physique statistique [cf. Eq. (10)], on ne peut faire de physique statistique classique de manière cohérente qu'en prenant la limite $\hbar \rightarrow 0$ de la mécanique quantique. On appelle cette limite la limite semi-classique.

2.3 Particules indiscernables

L'indiscernabilité des particules a des conséquences importantes sur le type d'états accessibles au système. si le système est formé de N particules indiscernables (se déplaçant par exemple dans l'espace à 3D, auquel cas $\ell = 3N$), alors une transformation où l'on passe d'une configuration à une autre en permutant certaines des particules ne doit pas changer l'état du système.

En mécanique quantique, ceci réduit l'espace de Hilbert soit à l'ensemble des états totalement symétriques (cas des bosons), soit à l'ensemble des états totalement anti-symétriques (cas des fermions) sous l'effet d'une permutation des particules (cf. Appendice C). On reviendra sur les statistiques bosoniques et fermioniques en mécanique quantique au chapitre III (section 3).

Au niveau classique, il faut par exemple imposer que $(\vec{q}_1, \vec{p}_1, \vec{q}_2, \vec{p}_2)$ corresponde au même microétat que $(\vec{q}_2, \vec{p}_2, \vec{q}_1, \vec{p}_1)$ de sorte que dans toutes les intégrales dans l'espace des phases classique du présent chapitre (et des suivants) on doit

$$\text{remplacer} \quad \int d^\ell q d^\ell p \quad \text{par} \quad \frac{1}{N!} \int d^\ell q d^\ell p .$$

Le facteur $1/N!$ permettant de ne pas distinguer des configurations obtenues l'une de l'autre par permutation des N particules ($N!$ = nombre de permutations de N objets).

3 L'entropie microcanonique

On considère donc un système isolé. On note $W(E)$ le nombre de microétats contenus dans la couche d'énergie entre E et $E + \delta E$. On note également $\mathcal{N}(E)$ le nombre de microétats dont l'énergie est inférieure à E^1 . On a $W(E) = \frac{d\mathcal{N}}{dE} \delta E = n(E)\delta E$.

3.1 Définition

Les exemples donnés au TD2 suggèrent que \mathcal{N} est de la forme²

$$\mathcal{N}(E) = \left[f \left(\frac{E}{\ell \Delta} \right) \right]^\ell = \exp \left[\ell g \left(\frac{E}{\ell \Delta} \right) \right] , \quad (9)$$

où Δ est une énergie microscopique (un espacement entre niveaux propres dans le cas quantique par exemple) et $\ell \Delta$ est une énergie macroscopique. La fonction f (ou $g = \ln(f)$) et sa dérivée sont

¹En mécanique classique W et \mathcal{N} se calculent comme des intégrales dans l'espace des phases. Donner leur expression.

²La présentation qui suit est tirée du cours d'A. Georges et M. Mézard, cf. également le cours de R. Kubo.

des fonctions sans dimension, prenant des valeurs d'ordre 1. On doit également avoir g et $g' > 0$ et $g'' < 0$. Un système vérifiant (9) est appelé "normal" au sens de la physique statistique. On ne tentera pas de démontrer (9) à partir de principes généraux, mais on notera qu'un système qui ne serait pas "normal" aurait des propriétés thermodynamiques très exotiques (cf. TD3, exo 2 où l'on traite le cas g' non positif).

La raison de la croissance exponentielle de \mathcal{N} avec ℓ est que la taille typique de l'espace de Hilbert croît géométriquement avec ℓ (puisque l'on fait le produit tensoriel des espaces de Hilbert pour chaque degré de liberté) alors que l'énergie typique croît linéairement avec ℓ (c'est une quantité extensive). Il faut donc accommoder un nombre exponentiel d'états dans un intervalle d'énergie qui croît linéairement avec ℓ .

• L'entropie est alors définie comme

$$S(E, V, N) = k_B \ln W(E) . \quad (10)$$

où $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ est la constante de Boltzmann (sa valeur fixe l'échelle de température).

Discussion :

(a) Dans la version purement quantique $W(E)$ devra être interprété comme la dégénérescence du niveau d'énergie E .

(b) L'entropie définie par (10) est indépendante de δE pourvu qu'on travaille dans la limite (6) qui s'écrit ici $\Delta \ll \delta E \ll \ell \Delta$. En effet avec (9) on a $W = \frac{\delta E}{\Delta} \times f\left(\frac{E}{\ell \Delta}\right)^{\ell-1} \times f'$ et donc avec (10)

$$S/k_B = \ell \ln \left[f\left(\frac{E}{\ell \Delta}\right) \right] + \ln \frac{\delta E}{\Delta} + \ln \left\{ \frac{f'\left(\frac{E}{\ell \Delta}\right)}{f\left(\frac{E}{\ell \Delta}\right)} \right\} .$$

Le premier terme du membre de droite de l'expression ci-dessus est extensif, le suivant est d'après (6) positif et petit devant $\ln(\ell)$ et le dernier est d'ordre 1. On peut négliger ces deux derniers termes à la limite $\ell \gg 1$ que l'on appelle la "limite thermodynamique". L'entropie (10) est donc bien extensive et indépendante de δE .

(c) La considération précédente autorise, à la limite thermodynamique, à utiliser la définition équivalente de S :

$$S(E, V, N) = k_B \ln \mathcal{N}(E) . \quad (11)$$

(d) Soit α un paramètre autre que E, V ou N nécessaire pour définir l'état macroscopique du système³. D'après le principe de démocratie dans l'espace des phases, la probabilité de réalisation d'un macroétat (E, V, N, α_0) est

$$P(\alpha_0) = \frac{W(E, V, N, \alpha_0)}{\sum_{\alpha} W(E, V, N, \alpha)} \propto e^{S(E, V, N, \alpha_0)/k_B} .$$

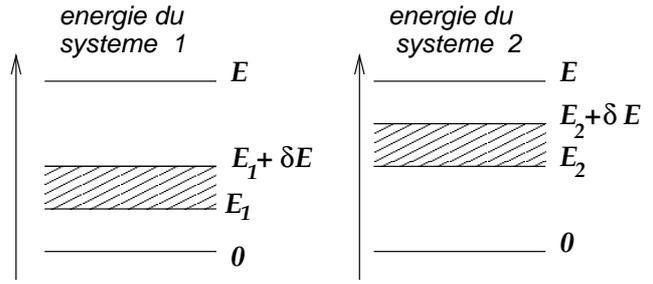
On voit donc que l'état le plus probable d'un système isolé est celui dont l'entropie est la plus élevée. Typiquement la distribution de probabilité est très piquée autour de cette valeur la plus probable (cf. section 3.2, exemple du contact thermique) et on retrouve alors le résultat thermodynamique usuel que l'état d'équilibre d'un système isolé est celui dont l'entropie est maximale.

³cf. l'exemple à venir du contact thermique (section 3.2) où c'est E_1 qui joue le rôle de α .

3.2 Contact thermique

Ce qui suit est un test de la cohérence de notre définition de l'entropie⁴. On considère deux systèmes, l'un caractérisé par N_1 , E_1 et V_1 , l'autre par N_2 , E_2 et V_2 , pouvant échanger de l'énergie (via une paroi perméable à la chaleur par exemple). Le système formé par la réunion de ces deux systèmes étant isolé on le traite dans l'ensemble microcanonique.

Lorsque le système i ($i = 1$ ou 2) est isolé, le nombre d'états entre E_i et $E_i + \delta E$ est $W_i(E_i)$. Lorsque les deux systèmes sont en contact, on veut évaluer $W(E)$, le nombre d'états du système total compris entre E et $2\delta E$. On découpe pour cela l'axe des énergies de chaque système en tranches d'épaisseur δE contenant $W_i(E_i)$ microétats.



Si le système 1 est dans une tranche d'épaisseur δE autour de E_1 , alors le système 2 est dans une tranche d'épaisseur δE autour de $E_2 = E - E_1$ et cela contribue alors pour $W_1(E_1)W_2(E_2)$ au nombre de configurations du système total. On a donc

$$W(E) = \sum_{\alpha=1}^{E/\delta E} W_1(E_{1,\alpha}) \times W_2(E - E_{1,\alpha}), \quad (12)$$

où l'indice α repère les tranches dans l'espace des phases ($\alpha_{\max} = E/\delta E$). Tous les micro-états du système total étant équiprobables (on est dans l'ensemble micro-canonique), la probabilité de trouver le système 1 avec une énergie E_1 est $W_1(E_1) \times W_2(E - E_1)/W(E)$.

À la limite thermodynamique, la somme (12) prend la valeur de la contribution dominante, soit $W_1(\bar{E}_1)W_2(\bar{E}_2)$. En effet on a l'encadrement

$$W_1(\bar{E}_1)W_2(\bar{E}_2) \leq W(E) \leq \frac{E}{\delta E} W_1(\bar{E}_1)W_2(\bar{E}_2).$$

Lorsque, pour calculer S , on prend le logarithme de cette quantité, on peut négliger le terme $\ln(E/\delta E)$ qui n'est pas extensif. On retrouve alors que $S = S_1(\bar{E}_1) + S_2(\bar{E}_2)$ et les valeurs **certaines** \bar{E}_1 de E_1 et \bar{E}_2 de E_2 sont celles qui maximisent $W_1(E_1)W_2(E_2)$ avec la restriction $E_1 + E_2 = E$. Cela correspond à la relation

$$\left. \frac{\partial S_1}{\partial E_1} \right|_{E_1=\bar{E}_1} = \left. \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right|_{E_2=\bar{E}_2}.$$

On voit que la définition usuelle de la température en thermodynamique

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N}, \quad (13)$$

permet de retrouver la condition d'équilibre lors du contact thermique. On prendra donc (13) comme définition de la température d'un système isolé traité dans l'ensemble microcanonique (ou plus simplement, température microcanonique).

⁴Je reprends ici une discussion du livre de K. Huang.

Discussion :

(a) On voit que tout se passe comme si la nature choisissait la valeur de E_1 (c'est à dire le macroétat) qui maximise $W_1(E_1)W_2(E - E_2)$: le macroétat choisi (caractérisé par \bar{E}_1) est celui qui offre le plus grand nombre possible de microétats.

(b) Et même mieux: les macroétats qui s'écartent de l'état le plus probable contribuent de manière négligeable au nombre total d'états. Donc il est normal que le système composite passe la plupart de son temps dans cet état que l'on peut donc identifier à l'état d'équilibre. Le système ne "choisit" donc pas son macroétat, mais c'est quasiment le seul de l'espace des phases.

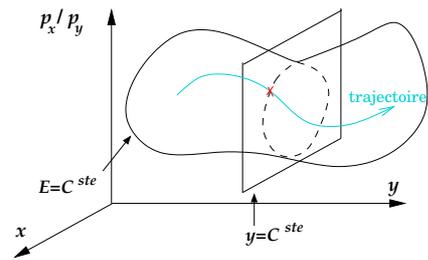
(c) En thermodynamique, on nous dit que lorsque l'entropie augmente il y a de moins en moins d'énergie accessible pour la conversion en travail et que donc S est une mesure du désordre dans le système. La formule (10) nous donne une interprétation microscopique de la notion de désordre.

(d) En pratique, le schéma opératoire est toujours le même : on calcule d'abord $W(E)$ (ou $\mathcal{N}(E)$ ou $n(E)$). Cette quantité dépend du hamiltonien du système et du traitement (classique ou quantique) que l'on en fait (cf. TD). Puis on calcule l'entropie microcanonique (10), la température (13) et les autres grandeurs thermodynamiques $P = T(\partial S/\partial V)_{E,N}$, $\mu = -T(\partial S/\partial N)_{E,V}$... (il suffit de se souvenir de l'identité thermodynamique $dE = TdS - PdV + \mu dN$ pour retrouver les formules appropriées).

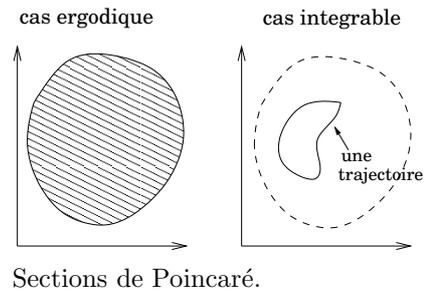
Appendice A : Transition vers le chaos et ergodicité

On peut se faire une idée de ce à quoi correspond l'hypothèse ergodique pour un système à deux degrés de liberté ($\ell = 2$). L'espace des phases est alors de dimension 4, la surface d'énergie $H(q, p) = C^{ste}$ est de dimension 3. Faisons-en une coupe (par exemple $y = C^{ste}$). Cela donne une "section de Poincaré" de dimension 2. L'intersection de la trajectoire avec cette section renseigne sur le type de dynamique (chaotique ou non) qui régit l'évolution du système.

Schéma dans l'espace des phases. Attention la surface $E = C^{ste}$ est en réalité une variété à 3D alors que ce dessin représente une surface à 2D dans un espace à 3D. De même, l'intersection de la surface d'énergie avec $y = C^{ste}$ (qui est marquée par une courbe en pointillés sur la figure ci-contre) est en réalité bidimensionnelle.

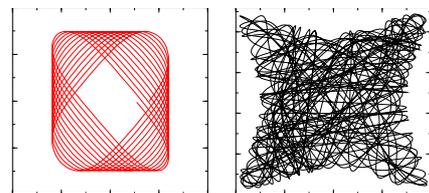
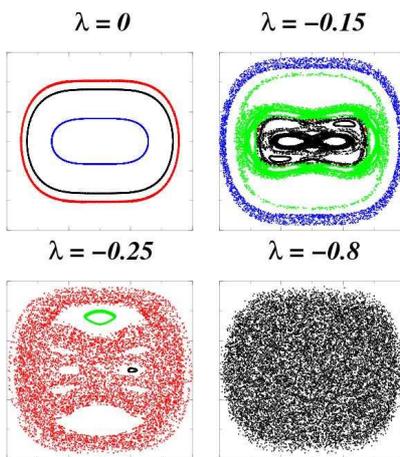


La surface d'énergie est 3D. Son empreinte sur la section de Poincaré est une surface à 2D. Donc si le système est ergodique on verra ce qui est illustré ci-contre (à gauche). Par contre si le système est "intégrable" (par exemple s'il est séparable en 2 systèmes à 1 degré de liberté) alors on aura deux constantes du mouvement indépendantes (l'énergie selon x et celle selon y par exemple) et on verra plutôt ce qui est représenté schématiquement ci-contre à droite.



Sections de Poincaré.

Ceci peut-être illustré sur le hamiltonien modèle de l'oscillateur quartique: $H = \frac{1}{2}(p_1^2 + p_2^2) + q_1^4 + q_2^4 + 2\lambda q_1^2 q_2^2$. Ce hamiltonien est intégrable pour $\lambda = 0$ et devient chaotique lorsque λ décroît jusqu'à la valeur -0.8 .



Trajectoires dans l'espace réel (q_1, q_2) dans les cas $\lambda = 0$ (intégrable, à gauche) et $\lambda = -0.8$ (chaotique, à droite).

Sections de Poincaré correspondant à $q_2 = 0$.
Chaque couleur correspond à une seule trajectoire.

Appendice B : Approximations semiclassiques

Dans cet appendice on va démontrer la formule (8) du texte principal. Pour ce faire, il est commode d'introduire le formalisme de l'opérateur densité \hat{D} . Celui-ci est défini par :

$$\hat{D} = \sum_n p_n |\phi_n\rangle\langle\phi_n|. \quad (\text{B1})$$

Les relations (4) s'écrivent alors

$$\langle\hat{O}\rangle = \text{Tr} [\hat{D}\hat{O}] \quad \text{et} \quad \text{Tr} \hat{D} = 1. \quad (\text{B2})$$

En définissant $\mathcal{J}\mathcal{L}(x)$ par

$$\mathcal{J}\mathcal{L}(x) = \begin{cases} 1 & \text{si } x \in [0, \delta E] \\ 0 & \text{sinon} \end{cases},$$

on peut écrire l'opérateur densité microcanonique sans faire appel à une base particulière de l'espace de Hilbert :

$$\hat{D} = C_{\text{qu}} \mathcal{J}\mathcal{L}(\hat{H} - E). \quad (\text{B3})$$

• Soit \hat{A} un opérateur qui correspond classiquement à $A(\underline{q}, \underline{p})$. Si h est la constante de Planck, on montre que (cf. plus bas, partie (b) de la discussion)

$$\text{Tr} \hat{A} \rightarrow \frac{1}{h^\ell} \int d^\ell q d^\ell p A(\underline{q}, \underline{p}) \quad \text{lorsque} \quad h \rightarrow 0. \quad (\text{B4})$$

Donc, la normalisation de \hat{D} peut être déterminée (lorsque $h \rightarrow 0$) à partir d'un calcul dans l'espace des phases classique⁵. La relation $\text{Tr} \hat{D} = 1$ conduit d'après (7), (B3) et (B4) à

$$(C_{\text{qu}})^{-1} = n(E) \delta E \rightarrow \frac{1}{h^\ell} \int_{E < H(\underline{q}, \underline{p}) < E + \delta E} d^\ell q d^\ell p \quad \text{lorsque} \quad h \rightarrow 0. \quad (\text{B5})$$

Qui est la formule (8) reproduite dans le texte principal.

• Discussion

(a) Il existe une forte analogie entre $\hat{D} = C_{\text{qu}} \mathcal{J}\mathcal{L}(\hat{H} - E)$ et $\rho(\underline{q}, \underline{p}) = C_{\text{cl}} \mathcal{J}\mathcal{L}(H(\underline{q}, \underline{p}) - E)$. La normalisation de \hat{D} fixe la valeur de C_{qu} à la limite $h \rightarrow 0$ [cf. Eq. (B5)] et celle de ρ [Eq. (2)] fixe la valeur de C_{cl} :

$$C_{\text{cl}} \int_{E < H(\underline{q}, \underline{p}) < E + \delta E} d^\ell q d^\ell p = 1,$$

de sorte que $C_{\text{cl}} = C_{\text{qu}}/h^\ell$ et que donc (à la limite $h \rightarrow 0$) $\rho = D/h^\ell$ (où D est la limite classique de \hat{D}). Le facteur h^ℓ est naturel: la normalisation de ρ [Eq. (2)] et celle de \hat{D} [Eq. (B2)] imposent que ces deux quantités n'ont pas la même dimension.

⁵D'où l'appellation "semi-classique": on détermine (de manière approchée) des quantités purement quantiques [comme C_{qu} apparaissant dans (B5)] en utilisant seulement des informations tirées de l'espace des phases classique.

(b) Démonstration de la formule (B4) : Pour simplifier on se place à $\ell = 1$. On met le système dans une grande boîte ($x \in [-L/2, L/2]$) et on impose des conditions aux limites périodiques de sorte qu'on peut former une base de l'espace de Hilbert avec les $\psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} \exp\{ip_n x/\hbar\}$ où $p_n = 2\pi n\hbar/L = nh/L$ et $n \in \mathbb{Z}$.

On a

$$\text{Tr } \hat{A} = \sum_{n \in \mathbb{Z}} \langle \psi_n | \hat{A} | \psi_n \rangle = \sum_{n \in \mathbb{Z}} \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{L/2} dx e^{-ip_n x/\hbar} \hat{A} e^{ip_n x/\hbar},$$

où, puisqu'on s'est placé en représentation x pour calculer l'intégrale, $\hat{A}(x, p) = A(x, \frac{\hbar}{i} \partial_x)$. Alors, il est clair que

$$\hat{A}(x, p) e^{ip_n x/\hbar} = A(x, p_n) e^{ip_n x/\hbar} + \mathcal{O}(\hbar).$$

Donc, comme lorsque $L \rightarrow \infty$ on a $\frac{\hbar}{L} \sum_{n \in \mathbb{Z}} \rightarrow \int_{\mathbb{R}} dp$ cela donne:

$$\text{Tr } \hat{A} = \sum_{n \in \mathbb{Z}} \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{L/2} dx A(x, p_n) + \mathcal{O}(\hbar) \underset{L \rightarrow \infty}{=} \frac{1}{\hbar} \int_{\mathbb{R}^2} dx dp A(x, p) + \mathcal{O}(\hbar).$$

Appendice C : Particules indiscernables

Des particules identiques sont indiscernables en mécanique quantique, car à cause du possible recouvrement de leur fonction d'onde on ne peut pas les numéroter.

Considérons d'abord le cas de 2 particules identiques⁶. Les états du système se déduisant l'un de l'autre par transposition des deux particules doivent être physiquement équivalents. Si on note $\psi(\xi_1, \xi_2)$ la fonction d'onde du système (ξ désignant l'ensemble des coordonnées de position et de spin) on doit donc avoir

$$\psi(\xi_2, \xi_1) = e^{i\alpha} \psi(\xi_1, \xi_2). \quad (\text{C1})$$

En effectuant une nouvelle permutation on trouve que $\exp\{2i\alpha\} = 1$ c.a.d. $\exp\{i\alpha\} = \pm 1$. Donc, d'après (C1), ou bien la fonction d'onde est paire sous l'effet de l'échange ou bien elle est impaire. Ce résultat se généralise immédiatement aux systèmes constitués d'un nombre quelconque de particules identiques : soit la fonction d'onde est paire sous l'effet de la transposition de deux particules et on dit que l'on a à faire à des *bosons*, soit elle est impaire et l'on a à faire à des *fermions*.

Si l'on considère une permutation mettant en jeux toutes, ou seulement une partie des particules il se passe la chose suivante. Soit σ une telle permutation ($1 \rightarrow \sigma(1), 2 \rightarrow \sigma(2), \dots$), elle correspond à l'opérateur quantique \hat{P}_σ tel que

$$\hat{P}_\sigma \psi(\xi_1, \xi_2, \dots) = \psi(\xi_{\sigma(1)}, \xi_{\sigma(2)}, \dots). \quad (\text{C2})$$

Les mathématiciens appellent transposition une permutation qui échange seulement deux particules. Toute permutation est décomposable en un produit de transpositions. Si le nombre de ces transpositions est pair on dit que la permutation est paire et on définit $\varepsilon_\sigma = +1$. Si le nombre de transpositions est impair, la permutation est impaire et $\varepsilon_\sigma = -1$. On doit alors avoir

$$\hat{P}_\sigma \psi = \begin{cases} \psi & \text{pour des bosons,} \\ \varepsilon_\sigma \psi & \text{pour des fermions.} \end{cases} \quad (\text{C3})$$

⁶La discussion qui suit est tirée du tome 3 de Landau et Lifchitz.

Pour des bosons, la fonction d'onde est totalement symétrique, pour des fermions, elle est totalement antisymétrique. Les propriétés d'antisymétrie de la fonction d'onde d'un système de fermions identiques implique que deux de ces fermions ne peuvent pas occuper le même état quantique, c'est le "principe de Pauli". Rien de tel n'existe pour les bosons qui peuvent parfois s'accumuler tous dans le même état (c'est le phénomène de "condensation de Bose-Einstein" étudié au TD9).

Les particules de spin demi-entier (électrons, protons, atomes d' ^3He ...) sont des fermions, celles de spin entier sont des bosons (photons, mésons, atomes d' ^4He ...). Le théorème "spin-statistique" que l'on démontre en théorie quantique des champs permet de considérer cette règle comme la conséquence d'hypothèses très générales, mais on peut imaginer que certaines de ces hypothèses soient violées, ou contournées par des statistiques quantiques plus complexes que celles des simples bosons et fermions.

Chapitre II : Ensemble Canonique

1 Système en contact avec un thermostat

Un thermostat est un “gros” système avec lequel on peut échanger de l’énergie. On a déjà considéré le contact entre deux systèmes au Chap. I (section 3.2). Ici les quantités afférentes au thermostat seront marquées d’un indice “th”. On fait l’hypothèse que $N_{\text{th}} \gg N$ et $\bar{E}_{\text{th}} \gg \bar{E}$.

On considère que l’ensemble {système+thermostat} est isolé, avec une énergie \mathcal{E} . La probabilité de trouver le système dans un microétat d’énergie E (sans qu’on s’intéresse à l’état du thermostat) est proportionnelle à $W_{\text{th}}(E_{\text{th}} = \mathcal{E} - E)$, c’est à dire (en raisonnant en mécanique classique) au volume accessible de l’espace des phases total¹. On écrit alors

$$W_{\text{th}}(\mathcal{E} - E) = \exp \left\{ \frac{S_{\text{th}}(\mathcal{E} - E)}{k_B} \right\} \simeq \exp \left\{ \frac{S_{\text{th}}(\mathcal{E})}{k_B} - \frac{E}{k_B} \left(\frac{\partial S_{\text{th}}}{\partial E_{\text{th}}} \right)_{E_{\text{th}}=\mathcal{E}} + \dots \right\} .$$

Et dans cette expression, $(\partial S_{\text{th}}/\partial E_{\text{th}}) = 1/T_{\text{th}}$ (cf. Eq. (13), chap. I). Donc lorsqu’un système est en équilibre avec un thermostat à la température T_{th} , on a bien-sûr $T = T_{\text{th}}$ et le poids statistique d’un microétat d’énergie E est proportionnel à $\exp\{-E/k_B T\}$.

Donc, lorsqu’un système est en contact avec un thermostat, il est caractérisé par une distribution dans l’espace des phases classique :

$$\rho_C(\underline{q}, \underline{p}) = C^{\text{cte}} \exp\{-\beta H(\underline{q}, \underline{p})\} , \quad (1)$$

où $\beta = 1/(k_B T)$. On appelle ρ_C la distribution canonique. La constante est fixée par la normalisation de ρ_C . Pour la calculer on introduit la fonction de partition canonique :

$$Z(T, V, N) = \left(\frac{1}{N!} \right) \int \frac{d^\ell q d^\ell p}{h^\ell} \exp\{-\beta H(\underline{q}, \underline{p})\} , \quad (2)$$

et donc $\rho_C = (1/N!)(h^\ell Z)^{-1} \exp\{-\beta H\}$ de sorte que $\int d^\ell q d^\ell p \rho_C = 1$. Le facteur $1/N!$ a été mis entre parenthèses car il n’apparaît que dans le cas des particules indiscernables, on l’omettra dans la suite.

2 Définition des grandeurs thermodynamiques

2.1 L’énergie et ses fluctuations

L’énergie d’un système en contact avec un thermostat fluctue (contrairement au cas microcanonique). Sa valeur moyenne est :

$$\langle H \rangle = \int d^\ell q d^\ell p \rho_C(\underline{q}, \underline{p}) H(\underline{q}, \underline{p}) = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} . \quad (3)$$

¹Cela découle de l’analyse chapitre I, section 3.2, éq. (12).

D'où l'intérêt pratique de calculer explicitement Z . (3) montre que $\ln Z$ est une grandeur extensive. En outre un calcul simple montre que $(\Delta H)^2 = \langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2 = \partial^2 \ln Z / \partial \beta^2$. Donc $(\Delta H)^2$ est également une grandeur extensive. Et finalement

$$\frac{\Delta H}{H} \propto \frac{1}{\sqrt{\ell}}. \quad (4)$$

Les fluctuations (relatives) de l'énergie deviennent donc négligeables à la limite thermodynamique. On peut alors identifier E et $\langle H \rangle$:

$$E(T, V, N) = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = k_B T^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T}. \quad (5)$$

2.2 L'énergie libre

On va se donner une définition de l'énergie libre $F = E - TS$ ("Helmoltz free energy" dans la littérature anglo-saxonne) et vérifier qu'elle concorde avec ce que l'on attend d'après la définition (5) de l'énergie. On prend

$$F(T, V, N) = -k_B T \ln Z. \quad (6)$$

Cette identification est justifiée par le fait que (i) F ainsi définie est extensive et (ii) F est reliée à l'énergie interne E par la relation thermodynamique usuelle $E = F + TS$. En effet, d'après (6) on a²

$$E = F + TS = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} = k_B T^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T}. \quad (7)$$

C'est identique à la définition (5) alors que les deux relations ont été obtenues de manière indépendante.

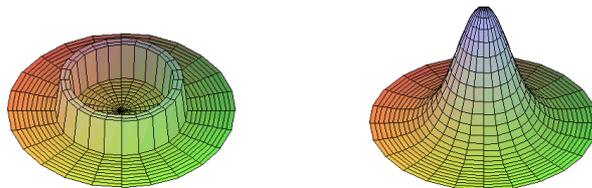
L'expression (6) est importante car elle permet de calculer toutes les autres quantités thermodynamiques (via l'identité rappelée en note au bas de la page). On l'a justifiée ici par le test de cohérence (7). Elle est démontrée de manière plus convainquante par l'analyse présentée à la fin de la section suivante.

3 Discussion

3.1 Équivalence microcanonique-canonique

Il est a priori étonnant que les distributions dans l'espace des phases si différentes que la distribution microcanonique et la distribution canonique (cf. exemple ci-dessous) permettent de retrouver les mêmes valeurs pour les grandeurs thermodynamiques.

Allures des distributions dans l'espace des phases de l'oscillateur harmonique à un degré de liberté. Le cas microcanonique est à gauche, la distribution canonique à droite.



²Se souvenir que $dF = -SdT - PdV + \mu dN$ et que donc $S = -(\partial F / \partial T)_{V,N}$.

Pour éclaircir cette question, on va tout d'abord réécrire Z . À partir de l'expression (2) de la fonction de partition canonique et de l'expression semi-classique (8) du Chap. I pour la densité d'état $n(E)$ on peut écrire (réfléchir, on divise l'espace des phases en couches formées par les états dont l'énergie est comprise entre E et $E + dE$)

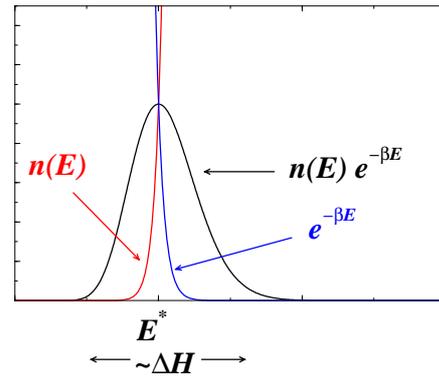
$$Z(T, V, N) = \int_{E_{\min}}^{\infty} dE n(E) e^{-\beta E} . \quad (8)$$

• Notons ici que cette expression, qui est pour l'instant une formulation de la fonction de partition canonique classique équivalente à (2), permet un passage facile au cas quantique. Si le système quantique a des niveaux $E_0 < E_1 < \dots$ avec des dégénérescences $(g_n)_{n \in \mathbb{N}}$, la densité d'états quantique a l'expression exacte $n(E) = \sum_n g_n \delta(E - E_n)$. En reportant dans (8) on obtient pour la fonction de partition quantique :

$$Z(T, V, N) = \sum_{n=0}^{\infty} g_n e^{-\beta E_n} . \quad (9)$$

• L'expression (8) nous indique que la probabilité pour que le système soit dans une couche d'états dont l'énergie est comprise entre E et $E + dE$ est $n(E) \exp\{-\beta E\} dE / Z$. C'est à dire que la densité d'occupation dans l'espace des énergies est proportionnelle à $n(E) \exp\{-\beta E\}$.

C'est la combinaison de la forte croissance de la densité d'état ($n(E) \sim \frac{1}{\Delta} [f(\frac{E}{\Delta})]^\ell$, cf. Eq. (9) Chap. I) et de la décroissance exponentielle de la probabilité d'occupation de chaque état ($\exp\{-\beta E\}$) qui sélectionne les états dont l'énergie est comprise dans une petite tranche autour de la valeur la plus probable. Ce phénomène est illustré sur la figure schématique ci-contre^a.



^areprise du livre de R. K. Pathria.

• On peut aller un peu plus loin dans l'analyse. L'expression (8) de Z et l'analyse des fluctuations de l'énergie effectuée section 2.1 permettent d'établir fermement l'identification (6).

On a vu [Chap I, Eq. (10)] que l'on pouvait écrire $n(E) = (\delta E)^{-1} \exp\{S_{\text{mc}}/k_B\}$, où S_{mc} est l'entropie microcanonique. Comme la largeur de la distribution en énergie est d'ordre $\Delta H \sim \sqrt{\ell}$, on voit que d'après (8), $\ln Z$ est de la forme $\beta(T S_{\text{mc}}(E^*) - E^*) + \mathcal{O}(\ln \ell)$ où E^* est la valeur la plus probable de l'énergie. D'après l'allure de la distribution, $E^* = \langle H \rangle + o(\ell) = E$. Cela montre que $\ln Z = -F_{\text{mc}}/(k_B T) + \mathcal{O}(\ln \ell)$ et que la définition (6) de l'énergie libre concorde avec le résultat microcanonique. Finalement, (6) joue, dans l'ensemble canonique, le rôle joué par (10) (Chap. I) dans l'ensemble microcanonique.

3.2 Extrémisation sous contrainte

Si on fixe un paramètre (autre que T , V ou N) qui caractérise l'état du système, la probabilité d'observer le système dans l'état où ce paramètre prend la valeur α s'écrit schématiquement

$$P(\alpha) = \frac{1}{Z} \sum_{\text{conf} \in \mathcal{C}_\alpha} \exp\{-\beta E_{\text{conf}}\}. \quad (10)$$

Dans cette formule \mathcal{C}_α désigne l'ensemble des configurations où le paramètre en question prend la valeur α . Un cas typique est $\alpha = E$ et $P(E) = Z^{-1} \sum_{\mathcal{C}_E} \exp\{-\beta E\} = Z^{-1} W(E) \exp\{-\beta E\}$.

Si on note la probabilité définie dans (10) sous la forme $P(\alpha) = Z(\alpha)/Z$ alors l'état le plus probable lorsque le paramètre prend la valeur α est celui dont l'énergie libre $F(T, V, N, \alpha) = -k_B T \ln[Z(\alpha)]$ est la plus faible.

En outre on peut montrer que les fluctuations autour de la valeur la plus probable sont négligeables à la limite thermodynamique (cf. ci-dessous).

Soit α_0 la valeur la plus probable de α . En écrivant $F(\alpha) = F(\alpha_0) + \frac{1}{2}(\alpha - \alpha_0)^2 \frac{\partial^2 F}{\partial \alpha^2} \Big|_{\alpha_0} + \dots$
 et en notant $\kappa = \frac{\beta}{2} \frac{\partial^2 F}{\partial \alpha^2} \Big|_{\alpha_0}$ (qui est positif puisque α_0 est un minimum de F) on obtient

$$P(\alpha) \simeq \sqrt{\frac{\kappa}{\pi}} \exp\{-\kappa(\alpha - \alpha_0)^2\}.$$

Pour écrire cette formule on a supposé que la distribution était piquée autour de α_0 , ce qu'il faudra vérifier *a posteriori*. Les variations de α autour de sa valeur moyenne sont caractérisée par la variance σ_α qui vaut (d'après la loi gaussienne ci-dessus)

$$(\sigma_\alpha)^2 = 1/(2\kappa)$$

Supposons maintenant que α (et donc sa valeur la plus probable) prend des valeurs qui se comportent typiquement comme N^γ . Comme à la limite thermodynamique $F \propto N$ on obtient $(\sigma_\alpha)^2 \propto N^{2\gamma-1}$ et donc $\sigma_\alpha/\alpha_0 \propto 1/\sqrt{N}$. CQFD

3.3 En pratique

Dans la plus part des problèmes que l'on traite dans l'ensemble canonique le schéma opératoire est toujours le même³ : on calcule d'abord Z . Cette quantité dépend du hamiltonien du système et du traitement que l'on en fait (classique avec la formule (2) ou quantique : formule (9)). Puis on calcule l'énergie libre canonique (6). On peut alors retrouver les autres grandeurs thermodynamiques à partir de l'identité thermodynamique $dF = -SdT - PdV + \mu dN$.

³Et la démarche ressemble beaucoup *-mutatis mutandis-* à celle utilisée dans l'ensemble micro-canonique.

Chapitre III : Ensemble Grand Canonique

1 Système en contact avec un réservoir

On fait ici la même analyse que celle qui figure au début du Chap. II, mais on autorise en outre le système non seulement à échanger de l'énergie mais également des particules avec ce que l'on appelle désormais un réservoir (les grandeurs associées au réservoir seront affublées d'un indice "res"). L'ensemble {système+réservoir} est traité dans l'ensemble microcanonique, c.a.d. $\mathcal{E} = E + E_{\text{res}}$ et $\mathcal{N} = N + N_{\text{res}}$ sont des constantes. On se place dans la limite $\mathcal{N}, \bar{N}_{\text{res}} \gg \bar{N}$ et $\mathcal{E}, \bar{E}_{\text{res}} \gg \bar{E}$.

La probabilité de trouver le système dans un microétat donné, d'énergie E avec un nombre de particule N est proportionnelle à $W_{\text{res}}(E_{\text{res}} = \mathcal{E} - E, N_{\text{res}} = \mathcal{N} - N)$ (c.a.d. au volume de l'espace des phases accessible). Par définition de l'entropie microcanonique on a

$$\begin{aligned} W_{\text{res}}(\mathcal{E} - E, \mathcal{N} - N) &= \exp \left\{ \frac{S_{\text{res}}(\mathcal{E} - E, \mathcal{N} - N)}{k_B} \right\} \\ &\simeq \exp \left\{ \frac{S_{\text{res}}(\mathcal{E}, \mathcal{N})}{k_B} - \frac{E}{k_B} \left(\frac{\partial S_{\text{res}}}{\partial E_{\text{res}}} \right)_{E_{\text{res}}=\mathcal{E}} - \frac{N}{k_B} \left(\frac{\partial S_{\text{res}}}{\partial N_{\text{res}}} \right)_{N_{\text{res}}=\mathcal{N}} + \dots \right\}. \end{aligned}$$

Et dans cette expression, $(\partial S_{\text{res}}/\partial E_{\text{res}}) = 1/T_{\text{res}}$ et $(\partial S_{\text{res}}/\partial N_{\text{res}}) = -\mu_{\text{res}}/T_{\text{res}}$. Donc lorsqu'un système est en équilibre avec un réservoir, on a bien-sûr $T = T_{\text{res}}$ et $\mu = \mu_{\text{res}}$ (cf. Chap. I, section 3.2 ou également TD3) et le poids statistique d'un microétat d'énergie E comprenant N particules est proportionnel à $\exp\{(-E + \mu N)/k_B T\}$.

Cela donne la distribution grand canonique¹

$$\rho_G(\underline{q}, \underline{p}, N) = C^{\text{ste}} \left(\frac{1}{N!} \right) \frac{1}{h^{3N}} \exp \left\{ -\beta [H(\underline{q}, \underline{p}, N) - \mu N] \right\}, \quad (1)$$

avec la normalisation

$$\sum_{N=0}^{\infty} \int d^{3N} q d^{3N} p \rho_G(\underline{q}, \underline{p}, N) = 1. \quad (2)$$

On définit la fonction de partition grand canonique

$$\Xi(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} \int \frac{d^{3N} q d^{3N} p}{(N!) h^{3N}} \exp \left\{ -\beta H(\underline{q}, \underline{p}, N) \right\} = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} Z(T, V, N), \quad (3)$$

où Z est la fonction de partition canonique. L'égalité de droite de (3) permet un passage direct à la formulation quantique. Dans le cas classique la constante de normalisation devant (1) est Ξ^{-1} .

¹Le facteur $1/N!$ est mis entre parenthèses dans (1) et (3) car il n'apparaît que dans le cas de particules indiscernables.

2 Définition des grandeurs thermodynamiques

2.1 L'énergie, le nombre de particules et leurs fluctuations

Pour simplifier on pose ici $\alpha = \beta\mu$ et on considère Ξ comme une fonction $\Xi(\alpha, \beta, V)$ alors il est clair que

$$\langle H \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} \int d^{3N}q d^{3N}p \rho_G(\underline{q}, \underline{p}, N) H(\underline{q}, \underline{p}, N) = - \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right)_{\alpha, V}, \quad (4)$$

et

$$\langle N \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} N \int d^{3N}q d^{3N}p \rho_G(\underline{q}, \underline{p}, N) = \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} \right)_{\beta, V}. \quad (5)$$

$(\Delta N)^2 = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = (\partial^2 \ln \Xi / \partial \alpha^2)_{\beta, V}$ est une grandeur extensive et

$$\frac{\Delta N}{\langle N \rangle} \propto \frac{1}{\langle N \rangle^{1/2}} \ll 1. \quad (6)$$

On peut faire la même analyse pour l'énergie (cf. Chap. II, section 2.1). Bien qu'on soit en contact avec un réservoir et que donc l'énergie et le nombre de particules fluctuent, leurs fluctuations relatives sont négligeables à la limite thermodynamique.

2.2 Le grand potentiel

C'est, en thermodynamique, la quantité $\Omega = E - TS - \mu N = F - \mu N$ (elle est notée J dans les ouvrages de R. Kubo et B. Diu *et al.*). Elle est reliée à la fonction de partition grand canonique par

$$\Omega(T, V, \mu) = -k_B T \ln \Xi. \quad (7)$$

Démonstration : D'après ce que l'on vient de voir sur les fluctuations du nombre de particules (distribution très piquée avec un écart type de l'ordre de $\langle N \rangle^{1/2}$) on peut écrire

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} Z(N, V, T) = C \langle N \rangle^{1/2} e^{\beta\mu \langle N \rangle} Z(\langle N \rangle, V, T),$$

où C est une constante qui dépend peu de $\langle N \rangle$. Lorsqu'on prend le logarithme cela donne à la limite thermodynamique

$$\ln \Xi = \ln \{ e^{\beta\mu N} Z(N, V, T) \} = \frac{\mu N}{k_B T} - \frac{F}{k_B T} = - \frac{\Omega}{k_B T}.$$

Une fois que l'on a obtenu l'expression (7) de $\Omega(T, V, \mu)$ la relation $d\Omega = -SdT - PdV - Nd\mu$ permet de calculer toutes les autres grandeurs thermodynamiques. Noter que pour calculer l'énergie et le nombre de particules, il est plus rapide d'exprimer $\Xi(\alpha, \beta, V)$ (cf. Sec. 2.1) et d'utiliser les Eqs. (4) et (5). Il est également souvent utile de remarquer que $\Omega = -PV$ (cf. TD7 exo 3 pour la démonstration de cette relation et une application simple, cf. TD8 exo 3 pour une autre application).

3 Particules indiscernables en mécanique quantique

On va considérer le cas particulier important d'un système formé de particules identiques sans interaction (fermions ou bosons). Dans le cadre de la mécanique quantique on sait, pour un tel système, calculer la fonction de partition grand canonique Ξ alors qu'on ne sait pas, en général, calculer Z (cf. la discussion de l'exo 3, TD4).

3.1 Calcul de la fonction de partition grand canonique

Le hamiltonien du système est de la forme

$$\hat{H}(\vec{r}_1, \vec{p}_1, \vec{S}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_N, \vec{S}_N) = \sum_{i=1}^N \hat{h}(\vec{r}_i, \vec{p}_i, \vec{S}_i), \quad (8)$$

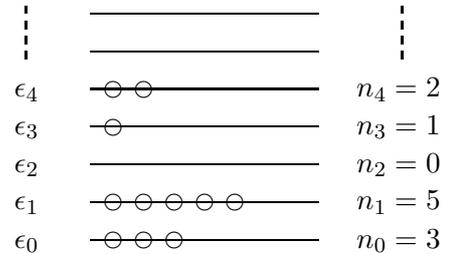
où \hat{h} est appelé "hamiltonien à un corps". Soient

$$\epsilon_0 \leq \epsilon_1 \leq \epsilon_2 \leq \dots \quad (9)$$

ses niveaux propres. Chaque indice λ est associé à un et un seul état (soit $|\varphi_\lambda\rangle$), de sorte qu'on a égalité de plusieurs ϵ_λ consécutifs dans le cas d'un niveau dégénéré.

Noter ici que, si les particules portent un spin S et si \hat{h} est indépendant du spin, alors chaque niveau apparaît au moins $2S + 1$ fois dans la suite (9). En effet, même si un niveau propre de \hat{h} est non dégénéré dans l'espace de Hilbert des fonctions d'ondes qui ne dépendent que de la position, il correspond à $2S + 1$ états différents dans l'espace de Hilbert des $|\varphi_\lambda\rangle$ où l'on a pris le spin en compte.

Une configuration du système correspond à une répartition de particules sur les états propres de \hat{h} . C'est représenté de manière schématique sur la figure ci-contre. Une configuration est donc caractérisée par une distribution $\{n_\lambda\}_{\lambda \in \mathbb{N}}$, n_λ indiquant le nombre de particules occupant l'état repéré par ϵ_λ .



Une configuration donnée correspond à un nombre de particules $N\{n_\lambda\}$ et une énergie $E\{n_\lambda\}$ avec

$$N\{n_\lambda\} = \sum_{\lambda=0}^{\infty} n_\lambda \quad \text{et} \quad E\{n_\lambda\} = \sum_{\lambda=0}^{\infty} n_\lambda \epsilon_\lambda. \quad (10)$$

La fonction de partition grand canonique vaut d'après (3)

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} \sum_{N\{n_\lambda\}=N} e^{-\beta E\{n_\lambda\}} = \sum_{\{n_\lambda\}} e^{-\beta[E\{n_\lambda\} - \mu N\{n_\lambda\}]}. \quad (11)$$

Dans le terme central de (11) la sommation sur les configurations est restreinte aux configurations telles que $N\{n_\lambda\} = N$. Cette contrainte peut être relaxée dans l'expression de droite. On a alors

$$\Xi = \sum_{\{n_\lambda\}} e^{-\beta \sum_{\lambda=0}^{\infty} n_\lambda (\epsilon_\lambda - \mu)} = \sum_{\{n_\lambda\}} \prod_{\lambda=0}^{\infty} \left[e^{-\beta(\epsilon_\lambda - \mu)} \right]^{n_\lambda} = \prod_{\lambda=0}^{\infty} \sum_{n_\lambda=0}^{n_{\lambda, \max}} \left[e^{-\beta(\epsilon_\lambda - \mu)} \right]^{n_\lambda} . \quad (12)$$

Il faut un peu réfléchir pour se convaincre de la dernière égalité dans la formule (12). Dans (12) le terme $n_{\lambda, \max}$ vaut 1 pour des fermions (c'est le principe de Pauli) et ∞ pour des bosons. Cela donne finalement l'expression de la fonction de partition grand canonique :

$$\Xi(T, V, \mu) = \begin{cases} \prod_{\lambda=0}^{\infty} \left[1 + e^{-\beta(\epsilon_\lambda - \mu)} \right] & \text{pour des fermions ,} \\ \prod_{\lambda=0}^{\infty} \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_\lambda - \mu)}} & \text{pour des bosons .} \end{cases} \quad (13)$$

À partir de cette expression on peut calculer le nombre moyen $\langle n_\nu \rangle$ de particules occupant l'état $|\varphi_\nu\rangle$ d'énergie ϵ_ν :

$$\langle n_\nu \rangle = \frac{1}{\Xi} \sum_{\{n_\lambda\}} n_\nu e^{-\beta E\{n_\lambda\} + \beta \mu N\{n_\lambda\}} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_\nu} \ln \Xi . \quad (14)$$

Cela conduit à l'expression très utile

$$\langle n_\nu \rangle = \begin{cases} \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_\nu - \mu)} + 1} & \text{pour des fermions ,} \\ \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_\nu - \mu)} - 1} & \text{pour des bosons .} \end{cases} \quad (15)$$

Une fois l'expression de Ξ connue, on peut également calculer le nombre moyen de particules (5) et l'énergie moyenne (4), que l'on identifie à la limite thermodynamique respectivement avec N et E . C'est sans surprise que l'on obtient (comparer à (10))

$$N = \sum_{\lambda=0}^{\infty} \langle n_\lambda \rangle \quad , \quad E = \sum_{\lambda=0}^{\infty} \epsilon_\lambda \langle n_\lambda \rangle . \quad (16)$$

L'exercice 1 du TD8 et le texte entier du TD9 constituent un développement naturel du cours sur les fermions et les bosons sans interaction (très souvent incorporés dans les manuels de cours).

3.2 Approximation de Maxwell-Boltzmann

Lorsqu'on traite d'un gaz de particules quantiques identiques (fermions ou bosons) sans interaction, il est fréquent que l'on fasse dans la configuration canonique l'approximation

$$Z(T, N, V) = \frac{1}{N!} [z(T, V)]^N , \quad (17)$$

où z est la fonction de partition canonique d'une seule particule. Cela correspond à l'approximation de "Maxwell-Boltzmann" qui revient à traiter les effets de statistique quantique de manière approchée (en utilisant la formule (17) qui n'est correcte que dans la limite classique, cf. TD4, exos 1 et 3). Dans ce cas, il est aisé de voir que la fonction de partition grand canonique s'écrit $\Xi(T, V, \mu) = \exp\{z e^{\beta\mu}\}$ et alors le nombre d'occupation devient $\langle n_\nu \rangle = -\beta^{-1} \partial \ln \Xi / \partial \epsilon_\nu = \exp\{-\beta(\epsilon_\nu - \mu)\}$. Ce dernier résultat est en accord avec les formules exactes (15) dans la limite

$$\exp\{\beta(\epsilon_\nu - \mu)\} \gg 1. \quad (18)$$

Ce n'est pas immédiatement visible, mais on peut se persuader que la limite (18) correspond à une limite de haute température. En effet, pour que (18) soit valable pour toutes les énergies ϵ_ν il faut que $e^{-\beta\mu} \gg 1$ (si l'on a fixé le zéro des énergies de telle sorte que $\epsilon_0 = 0$, ce qui est toujours possible). Pour aller plus avant dans la discussion, on va considérer l'exemple d'un gaz parfait classique contenu dans une boîte de volume V . Dans ce cas, l'application de (17) conduit à $e^{-\beta\mu} = V/(N\Lambda^3)$, où $\Lambda = h(2\pi mk_B T)^{-1/2}$ est la longueur d'onde thermique (c'est sans surprise que l'on retrouve le résultat classique pour le potentiel chimique, obtenu par exemple à l'exercice 1.1 du TD3). La condition $e^{-\beta\mu} \gg 1$ d'applicabilité de l'approximation de Maxwell-Boltzmann s'écrit donc ici

$$\left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} \gg \Lambda. \quad (19)$$

Cela correspond bien à une limite de haute température, et plus précisément, à une limite où la distance inter-particule est grande devant la longueur d'onde thermique.

Réciproquement, si l'on se place dans la limite (18), on peut, en utilisant (13), écrire la fonction de partition grand canonique sous la forme approchée $\ln \Xi = \sum_\lambda e^{-\beta(\epsilon_\lambda - \mu)} = z e^{\beta\mu}$. C'est à dire que l'on retrouve le résultat qui découle immédiatement de (17). L'approximation (17) est donc strictement équivalente à (18).

En prime de la discussion de cette approximation très courante, on vient de montrer (dans le cas particulier d'un système sans interaction) que, dans la limite classique qui correspond à (18), la fonction de partition canonique de particules indiscernables doit effectivement inclure le facteur $1/N!$ qui a été utilisé sans vraie démonstration au chapitre I (section 2.3) et au chapitre II [éq. (2)].

4 Phonons dans un solide

Les phonons sont les modes propres quantiques de vibration d'un solide (dont il est démontré dans l'Appendice A qu'ils se comportent comme des oscillateurs harmoniques indépendants). Ce sont clairement des bosons, et comme leur nombre n'est pas conservé (on peut en créer ou en annihiler à volonté par exemple en chauffant le système) il est logique d'intuiter que leur potentiel chimique est nul et que le nombre moyen de phonons dans un état d'énergie ϵ_ν est donné par la version bosonique de (15) avec $\mu = 0$. Démontrons le².

On montre dans l'Appendice A que les vibrations d'un réseau peuvent être décomposées selon une somme de M oscillateurs harmoniques indépendants (en dimension d , $M = dS$ où S est le

²La présentation qui suit est tirée du cours de R. Kubo, cf. également celui d'A. Georges et M. Mézard.

nombre de sites). L'énergie du système (traité quantiquement) s'écrit alors

$$E = E_0 + \sum_{\lambda=0}^M \hbar \omega_{\lambda} n_{\lambda} , \quad (20)$$

où n_{λ} est le nombre de phonons dans le mode de pulsation ω_{λ} ³. On est dans un cas où l'on peut calculer la fonction de partition canonique, justement parce que la somme $\sum_{\lambda} n_{\lambda}$ n'est pas contrainte. On obtient

$$Z = e^{-\beta E_0} \sum_{\{n_{\lambda}\}} \exp^{-\beta \hbar \sum_{\lambda=0}^M \omega_{\lambda} n_{\lambda}} = e^{-\beta E_0} \prod_{\lambda=0}^M \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega_{\lambda} n} = e^{-\beta E_0} \prod_{\lambda=0}^M \frac{1}{1 - \exp[-\beta \hbar \omega_{\lambda}]} . \quad (21)$$

On peut alors finir la démonstration en vérifiant que l'expression (21) est égale à celle de la fonction de partition grand canonique (13) d'un gaz parfait de bosons pour lequel $\mu = 0$. On peut aussi calculer $\langle n_{\nu} \rangle$, le nombre moyen de phonons dans le mode de pulsation ω_{ν} . Cela donne

$$\langle n_{\nu} \rangle = \frac{e^{-\beta E_0}}{Z} \sum_{\{n_{\lambda}\}} n_{\nu} e^{-\beta \hbar \sum_{\lambda=0}^M \omega_{\lambda} n_{\lambda}} = -\frac{1}{\beta \hbar} \frac{\partial \ln Z}{\partial \omega_{\nu}} = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_{\nu}} - 1} . \quad (22)$$

C'est bien le résultat attendu (c.a.d. (15) pour des bosons avec $\mu = 0$).

On a donc représenté un état excité du solide comme une superposition d'excitations quantifiées qui se comportent comme des particules obéissant à la statistique de Bose.

Les phonons ont une relation de dispersion qui dépend de l'orientation des vibrations du mode considéré. Cette orientation pouvant prendre 3 directions indépendantes on dit que les phonons ont 3 types de polarisation possibles. Dans une approche simplifiée on admet que ces trois types d'ondes ont la même relation de dispersion: $\omega = c |\vec{k}|$ où c est la vitesse du son dans le solide⁴.

On peut également montrer, dans le cadre d'une description ondulatoire du champ électromagnétique, que les états de vibration de ce champ sont associés à des modes propres bosoniques qui sont des photons. Le photon est caractérisé par une polarisation toujours transverse, et il y a donc deux modes indépendants pour chaque vecteur d'onde, avec une relation de dispersion indépendante de la polarisation : $\omega = c |\vec{k}|$, où c est la vitesse de la lumière.

³Dans l'Appendice A on a, avec (A3), $\omega_{\lambda} = 2\Omega \left| \sin \left[\frac{\pi}{S} \left(\lambda - \frac{S-1}{2} \right) \right] \right|$.

⁴cf. l'ouvrage de Pathria, ou de Ashcroft et Mermin pour une justification de cette hypothèse simplificatrice.

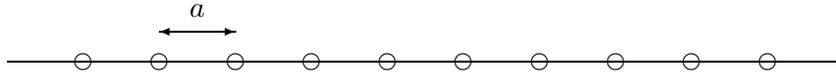
Appendice A : Modes propres d'une chaîne harmonique

Le but de cet appendice est de montrer que les modes de vibration d'un solide (unidimensionnel pour simplifier) peuvent s'analyser comme une somme d'oscillateurs harmoniques indépendants dont la fréquence dépend du vector d'onde selon la loi (A3).

On considère donc une chaîne d'oscillateurs harmoniques décrite par le lagrangien

$$L = \frac{m}{2} \sum_{n=1}^S \dot{x}_n^2 - \frac{m}{2} \Omega^2 \sum_{n=1}^S (x_{n+1} - x_n)^2, \quad (\text{A1})$$

avec $x_{S+1} = x_1$ et $x_0 = x_S$ (conditions limites périodiques). Ce lagrangien décrit les modes de vibration harmoniques d'un réseau atomique linéaire de S sites (avec un pas que l'on notera a). x_n désigne l'écart du $n^{\text{ième}}$ atome à sa position d'équilibre (qui vaut na).



Les équations du mouvement sont $\ddot{x}_n = \Omega^2(x_{n+1} - 2x_n + x_{n-1})$. On recherche les modes normaux qui sont des solutions où le déplacement est de la forme $x_n(t) = b_n \exp\{-i\omega t\}$ (ils forment une base de l'espace des solutions). Cela conduit à

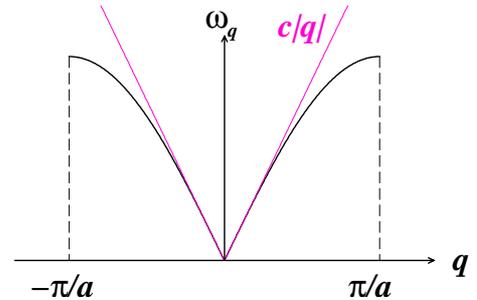
$$\omega^2 \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_{S-1} \\ b_S \end{pmatrix} = \Omega^2 \begin{pmatrix} 2 & -1 & 0 & \dots & 0 & -1 \\ -1 & 2 & -1 & 0 & \dots & 0 \\ & & \ddots & \ddots & & \\ & & & \ddots & \ddots & \\ 0 & \dots & 0 & -1 & 2 & -1 \\ -1 & 0 & \dots & 0 & -1 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_{S-1} \\ b_S \end{pmatrix}. \quad (\text{A2})$$

Une solution de (A2) peut-être obtenue en prenant $b_n = \exp\{iqan\}$. En reportant dans (A2) cela impose d'avoir une pulsation ω_q du mode normal donnée par

$$\omega_q = 2\Omega \left| \sin\left(\frac{qa}{2}\right) \right|. \quad (\text{A3})$$

Lorsqu'un seul mode normal est présent, le déplacement est de la forme $x_n(t) = A_q \exp\{i(qna - \omega_q t)\}$. C'est une onde plane longitudinale.

Quelles sont les valeurs possibles de q ? Si $q \rightarrow q + 2\pi/a$ on a la même valeur des b_n et de ω_q et il s'agit du même mode normal. On se restreint donc à $q \in [-\pi/a, +\pi/a]$ (ou tout autre choix équivalent). La condition $x_S = x_0$ impose $q = \frac{n}{S} \frac{2\pi}{a}$ et on prend (si S est impair, ce que l'on peut toujours supposer) $n \in \{-\frac{S-1}{2}, \dots, \frac{S-1}{2}\}$. À la limite où $S \gg 1$ (dans laquelle on se place désormais) l'indice q prend des valeurs continues dans tout l'intervalle $[-\pi/a, +\pi/a]$ que l'on appelle "première zone de Brillouin".



L'intérêt de l'analyse en modes normaux, c'est qu'elle permet de montrer que le lagrangien (et donc de manière équivalente le hamiltonien) du système peut se décomposer en une somme d'oscillateurs indépendants. Pour cela on définit $\xi(q, t) = \sum_n x_n(t) \exp\{-iqan\}$, et alors on obtient

$$\frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = -\omega_q^2 \xi . \quad (\text{A4})$$

Démonstration : L'équation du mouvement (A4) est obtenue en multipliant (A2) par $\exp\{-iqan\}$ et en sommant sur n en remarquant que

$$\sum_{n \in \mathbb{Z}} x_{n \pm 1} e^{-inqa} = e^{\pm iqa} \sum_{n \in \mathbb{Z}} x_{n \pm 1} e^{-i(n \pm 1)qa} = e^{\pm iqa} \sum_{n \in \mathbb{Z}} x_n e^{-inqa} = e^{\pm iqa} \xi(q, t) . \quad (\text{A5})$$

Les x_n peuvent s'écrire comme une combinaison linéaire des $\xi(q, t)$:

$$x_n(t) = \frac{a}{2\pi} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} dq \xi(q, t) e^{iqan} . \quad (\text{A6})$$

et ceci, combiné avec la relation (A4), suffit pour se convaincre que les mouvements du système peuvent se décomposer en une somme (somme continue sur la variable q) de vibrations d'oscillateurs harmoniques découplés de pulsation ω_q .

Si on veut une approche plus explicite, on peut démontrer que le lagrangien (A1) s'écrit sous la forme

$$L = \frac{a}{2\pi} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} \mathcal{L}_q \left[\xi, \frac{\partial \xi}{\partial t} \right] dq \quad \text{avec} \quad \mathcal{L}_q \left[\xi(q, t), \frac{\partial \xi}{\partial t}(q, t) \right] = \frac{m}{2} \left| \frac{\partial \xi}{\partial t} \right|^2 - \frac{m}{2} \omega_q^2 |\xi|^2 . \quad (\text{A7})$$

Ce qui correspond effectivement à une somme (continue) de lagrangiens harmoniques découplés.

Démonstration : il suffit de voir que

$$\sum_{n=-\infty}^{+\infty} (x_n - x_{n+1})^2 = \frac{a}{2\pi} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} |(1 - e^{iqa}) \xi(q, t)|^2 dq \quad \text{où} \quad |1 - e^{iqa}|^2 = \left(\frac{\omega_q}{\Omega} \right)^2 .$$

Il faut pour cela remarquer que (par définition de ξ) les x_n sont les coefficients de Fourier de $\xi(q)$ et les x_{n+1} ceux de $e^{iqa} \xi(q)$ (d'après la formule (A5)). On utilise alors l'égalité de Parseval :

$$\frac{a}{2\pi} \int_{q_0}^{q_0 + \frac{2\pi}{a}} dq |f(q)|^2 = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} |f_n|^2 \quad \text{lorsque} \quad f(q) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} f_n e^{-inqa} .$$

Par le même raisonnement, on montre que

$$\sum_{n=-\infty}^{+\infty} \dot{x}_n^2 = \frac{a}{2\pi} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} \left| \frac{\partial \xi(q, t)}{\partial t} \right|^2 dq .$$