* * *

L'intuition de Planck

* * *

Le but de ce problème est de développer les deux arguments de Max Planck qui l'ont conduit à découvrir la loi du rayonnement du corps noir.

À la fin du XIX$^{\text{ème}}$ siècle, la loi de distribution spectrale de la densité d'énergie du corps noir était bien décrite par la loi phénoménologique de Wien

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi b}{c^3} \nu^3 e^{-a\nu/T} \ , \tag{1}$$

particulièrement à haute fréquence, les coefficients a et b étant alors des constantes phénoménologiques, qui sont maintenant reliées à des constantes universelles.

Toutefois, des mesures de plus en plus fines réalisées à basse fréquence montraient des déviations importantes à la loi de Wien. Le 7 octobre 1900, Heinrich Rubens, un collègue et ami de Planck lui fait part de tout nouveaux résultats expérimentaux: à basse fréquence, au lieu de varier en ν^3 comme le suggère la loi de Wien, la densité d'énergie varie plutôt comme $\nu^2 T$. En quelques jours, Planck propose la loi qui porte son nom, à l'aide d'arguments heuristiques. Puis dans les mois qui suivent, il développe une théorie microscopique, basée sur la quantification des échanges d'énergie, et il la présente lors d'une séance de la Société Allemande de Physique, le 14 décembre 1900, date consideréе maintenant comme la date de naissance de la mécanique quantique.

À l'aide d'un argument que nous ne détaillerons pas ici, M. Planck avait compris que la distribution spectrale $u(\nu, T)$ du corps noir décrit l'équilibre d'un ensemble d'oscillateurs de fréquence ν et d'énergie moyenne $U(\nu, T)$ (dont la nature n'était alors pas comprise[1]) avec le rayonnement électromagnétique et que ces deux quantités sont reliées par:

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} U(\nu, T) \ . \tag{2}$$

1 - Que représente le préfacteur $8\pi\nu^2/c^3$?

On s'intéresse maintenant aux propriétés thermodynamiques d'un seul oscillateur de fréquence ν. Planck pensait que la question fondamentale était de comprendre comment l'entropie d'un oscillateur varie avec son énergie U, autrement dit de déterminer la fonction $S(U)$. La relation

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U} \tag{3}$$

permet ensuite de remonter à la relation $U(T)$. Plus précisément, Planck s'intéresse à la quantité $\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)$, car, écrit-il, "elle a une signification physique simple". En effet ...

2 - $\cdots$ on rappelle que, pour un système en équilibre à la température T, les fluctuations de l'énergie sont données par la variance

$$(\Delta U)^2 = -\frac{\partial U}{\partial \beta}. \tag{4}$$

[1] Planck pensait qu'il s'agissait d'oscillateurs matériels à la surface du corps noir en équilibre avec le rayonnement électromagnétique. On sait maintenant que ces oscillateurs sont les modes du rayonnement lui-même.

À quelle quantité physique mesurable cette variance est-elle proportionnelle ? quel est le coefficient de proportionnalité ? Comment s'appelle cette relation ? Déduire de la relation (4) que

$$(\Delta U)^2 = -\frac{k_B}{\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)} \ . \tag{5}$$

où k_B est la constante de Boltzmann (introduite plus tard par Planck). On se servira pour celà de la relation (3).

3 - En utilisant la relation (3), montrer que la loi de Wien conduit à une relation simple entre $\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)^{-1}$ et U, que l'on déterminera.

La loi de Wien n'étant pas valable à toute fréquence, la relation obtenue dans la question précédente n'est donc pas valable pour toute énergie. Il s'agit pour Plank de la modifier. Aux basses fréquences, les mesures les plus récentes montraient que l'énergie d'un oscillateur semble ne dépendre que de la température (linéairement), mais pas de la fréquence. On l'écrit ici sous la forme

$$U(\nu, T) = \frac{b}{a} T \ . \tag{6}$$

4 - Montrer que cette dépendance conduit à une autre relation simple entre $\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)^{-1}$ et U, que l'on déterminera.

Afin d'interpoler entre les comportement haute et basse fréquence, Planck *suppose* simplement que la quantité $\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)^{-1}$ est simplement la *somme* des deux termes obtenus dans les deux limites de haute et basse fréquence.

5 - Montrer qu'il obtient ainsi un résultat de la forme

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} = \frac{\alpha}{U(\gamma + U)} \tag{7}$$

où on donnera les expressions des coefficients α et γ en fonction de a et b et de la fréquence ν.

6 - En intégrant une fois cette relation, et en vérifiant que $U(T = 0) = 0$, montrer qu'on obtient ainsi l'énergie d'un oscillateur à la température T

$$U(\nu, T) = \frac{b\nu}{e^{a\nu/T} - 1} \tag{8}$$

ce qui conduit ainsi à la loi du corps noir.

7 - Relier a et b aux constantes universelles h et k_B, toutes deux introduites par Planck, et écrire sous sa formule finale la loi du rayonnement du corps noir pour $u(\nu, T)$.

8 - En intégrant une seconde fois la relation (7), et en supposant que $S(U = 0) = 0$, montrer que l'entropie $S(U)$ s'écrit

$$S(U) = \frac{b}{a}\left[\left(1 + \frac{U}{b\nu}\right)\ln\left(1 + \frac{U}{b\nu}\right) - \frac{U}{b\nu}\ln\frac{U}{b\nu}\right] \tag{9}$$

Cette expression de l'entropie est donc équivalente à la formule du corps noir.

Il s'agit maintenant de construire une théorie pour parvenir à cette relation $S(U)$ jusque là phénoménologique. Pour cela, Planck considère un grand nombre M d'oscillateurs de fréquence ν identiques mais discernables. Ces M oscillateurs peuvent échanger de l'énergie, mais l'ensemble de ces

M oscillateurs est *isolé*. Planck suppose que l'énergie de chaque oscillateur i ne peut prendre que des valeurs discrètes proportionnelles à leur fréquence, $\epsilon_i = n_i b\nu$, $n_i = 0, 1, 2, \cdots$. Ainsi l'énergie totale $\mathcal{E} = \sum_{i=1}^{M} n_i b\nu \equiv \mathcal{N} b\nu$ est fixée. L'entropie mesure le nombre $W(\mathcal{E}) = W(\mathcal{N})$ de façons de distribuer les énergies de ces M oscillateurs.

9 - Calculer le nombre $W(\mathcal{N})$ de façons de répartir l'énergie $\mathcal{E} = \mathcal{N} b\nu$ dans ces M oscillateurs.

10 - En déduire l'entropie moyenne par oscillateur $S(U) = \frac{1}{M} k_B \ln W$, dans la limite $M, \mathcal{N} \gg 1$. En déduire la relation entre cette entropie et l'énergie moyenne par oscillateur $U = \mathcal{E}/M$ et obtenir ainsi la relation (9).

Relations utiles :

- Formule de Stirling $\ln N! \simeq N \ln N - N + \cdots$
- $$\int \ln x = x \ln x - x$$
- $$\int \frac{dx}{x(\gamma + x)} = -\frac{1}{\gamma} \ln \frac{\gamma + x}{x}$$

* * *

Corrigé

* * *

1 - La quantité $8\pi\nu^2/c^3$ représente la densité de modes à la fréquence ν.

2 - Rappel : La variance des fluctuations de l'énergie est donnée par

$$(\Delta U)^2 = \frac{\partial^2 \ln Z_c}{\partial \beta^2} = -\frac{\partial U}{\partial \beta} \tag{C.1}$$

où Z_c est la fonction de partition canonique et $U = -\partial \ln Z_c/\partial\beta$.

La variance est proportionnelle à la capacité thermique $C(T) = \partial U/\partial T$. En effet,

$$(\Delta U)^2 = -\frac{\partial U}{\partial \beta} = k_B T^2 \frac{\partial U}{\partial T} = k_B T^2 C(T) \tag{C.2}$$

C'est la relation fluctuation-réponse.

Par ailleurs

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)^{-1} = \left(\frac{\partial(1/T)}{\partial U}\right)^{-1} = \frac{1}{k_B}\frac{\partial U}{\partial \beta} = -\frac{1}{k_B}(\Delta U)^2 \tag{C.3}$$

d'où la formule demandée.

3 - D'après la loi de Wien, on a, pour un seul oscillateur

$$U(\nu, T) = b\,\nu\; e^{-a\nu/T} \quad \text{donc} \quad \frac{1}{T} = -\frac{1}{a\nu}\ln\frac{U}{b\nu}\ . \tag{C.4}$$

Par conséquent, la derivée seconde de l'entropie par rapport à l'énergie s'écrit:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} = \frac{\partial 1/T}{\partial U} = -\frac{1}{a\nu U} \tag{C.5}$$

d'où la relation linéaire simple

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)^{-1} = -a\nu U\ . \tag{C.6}$$

4 - La relation linéaire $U = (b/a)T$ conduit à

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} = \frac{\partial 1/T}{\partial U} = -\frac{b}{aU^2} \tag{C.7}$$

et donc

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)^{-1} = -\frac{a}{b}U^2\ . \tag{C.8}$$

5 - Afin d'interpoler entre ces deux limites, Planck suggère simplement d'additionner les deux contributions

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)^{-1} = -\frac{a}{b}(U^2 + b\nu U) \tag{C.9}$$

qui est la forme demandée avec $\alpha = -b/a$ et $\gamma = b\nu$.

6 - On intègre la relation précédente et on obtient

$$\frac{\partial S}{\partial U} = -\frac{\alpha}{\gamma} \ln \frac{\gamma + U}{U} = \frac{1}{a\nu} \ln \frac{b\nu + U}{U} = \frac{1}{T} \tag{C.10}$$

En inversant la dernière égalité, on obtient

$$U = \frac{b\nu}{e^{a\nu/T} - 1} \ . \tag{C.11}$$

7 - $b = h$ et $a = h/k_B$, et finalement

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} U(\nu, T) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{\beta h\nu} - 1} \ , \tag{C.12}$$

avec $\beta = 1/(k_B T)$.

8 - On intègre la relation $\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{a\nu} [\ln(b\nu + U) - \ln U] \equiv f'(u)$ avec la condition $S(U = 0) = 0$.

$$S(U) = f(U) - f(0) = \frac{1}{a\nu}\Big[\Big(b\nu + U) \ln(b\nu + U) - U \ln U - b\nu\Big) - \Big(b\nu \ln b\nu - b\nu\Big)\Big] \ . \tag{C.13}$$

En factorisant $b\nu$,

$$\begin{aligned} S(U) &= \frac{b}{a}\left[\left(1 + \frac{U}{b\nu}\right) \ln(b\nu + U) - \frac{U}{b\nu} \ln U - \ln b\nu\right] \ , \\ &= \frac{b}{a}\left[\left(1 + \frac{U}{b\nu}\right)\left(\ln\left(1 + \frac{U}{b\nu}\right) + \ln b\nu\right) - \frac{U}{b\nu} \ln U - \ln b\nu\right] \end{aligned} \tag{C.14}$$

et on obtient ainsi

$$S(U) = \frac{b}{a}\left[\left(1 + \frac{U}{b\nu}\right) \ln\left(1 + \frac{U}{b\nu}\right) - \frac{U}{b\nu} \ln \frac{U}{b\nu}\right] \ . \tag{C.15}$$

9 - $W(\mathcal{N})$ compte le nombre de façons de placer $\mathcal{N}$ degrés d'excitation dans M oscillateurs, ou encore de placer $\mathcal{N}$ objets dans M cases, c'est-à-dire le nombre de façons de permuter $\mathcal{N}$ objets et $M - 1$ cloisons:

$$W(\mathcal{N}) = \frac{(\mathcal{N} + M - 1)!}{\mathcal{N}!(M - 1)!} \ . \tag{C.16}$$

10 - L'entropie par oscillateur est, dans la limite $\mathcal{N}, M \gg 1$ où on peut utiliser la formule de Stirling,

$$\begin{aligned} S(U) &= \frac{1}{M} k_B \ln W(\mathcal{N}) = \frac{k_B}{M} [(M + \mathcal{N}) \ln(M + \mathcal{N}) - \mathcal{N} \ln \mathcal{N} - M \ln M] \\ &= k_B \left[\left(1 + \frac{\mathcal{N}}{M}\right) \ln(M + \mathcal{N}) - \frac{\mathcal{N}}{M} \ln \mathcal{N} - \ln M\right] \qquad \text{(C.17)} \\ &= k_B \left[\left(1 + \frac{\mathcal{N}}{M}\right)\left(\ln\left(1 + \frac{\mathcal{N}}{M}\right) + \ln M\right) - \frac{\mathcal{N}}{M} \ln \mathcal{N} - \ln M\right] \qquad \text{(C.18)} \\ & \qquad \text{(C.19)} \end{aligned}$$

c'est-à-dire

$$S(U) = k_B \left[\left(1 + \frac{\mathcal{N}}{M}\right) \ln\left(1 + \frac{\mathcal{N}}{M}\right) - \frac{\mathcal{N}}{M} \ln \frac{\mathcal{N}}{M}\right] \ . \tag{C.20}$$

L'énergie par oscillateur est $U = \mathcal{E}/M = \mathcal{N} b\nu/M$, donc $\mathcal{N}/M = U/b\nu$, ce qui conduit à la formule (C.15) que cherchait à obtenir Planck, avec $b/a = k_B$.