



Physique statistique

Département de Physique

2020

Avant-Propos

Ce cours constitue une introduction aux concepts et aux méthodes de la Physique Statistique, dont l'objet est la déduction des propriétés macroscopiques d'un système à partir des lois microscopiques qui régissent le comportement de ses constituants.

Les domaines d'application de la Physique Statistique sont très nombreux, tant fondamentaux qu'appliqués. Sans elle, la distinction entre un métal et un isolant, les phénomènes de transition de phase, le fonctionnement d'un transistor, la supraconductivité ou la suprafluidité, resteraient incompréhensibles. Nous verrons comment cette branche de la physique permet de comprendre la thermodynamique, en précisant les notions fondamentales (température, entropie, chaleur). Plus inattendu peut-être : des idées et des méthodes issues de la Physique Statistique trouvent des applications à des domaines extérieurs à la physique elle-même, comme l'optimisation combinatoire, ou la modélisation des réseaux de neurones. La modélisation du fonctionnement des marchés financiers ou de certains phénomènes économiques (et plus encore, l'analyse des données économiques) a récemment également bénéficié des apports de cette discipline.

On commence avec une présentation des concepts généraux dans les trois premiers chapitres – équilibre thermodynamique et ensembles canoniques – puis l'application à la description microscopique du gaz parfait dans le chapitre 4. Les chapitres suivants développent ce qu'on appelle communément les "statistiques quantiques", c'est-à-dire les propriétés statistiques d'un ensemble de particules indiscernables régies par la mécanique quantique et où le principe de Pauli joue un rôle essentiel. On y met en évidence les propriétés radicalement différentes des gaz de fermions et de bosons. Les applications à la physique de notre univers quotidien sont multiples, du comportement des métaux ou des semiconducteurs à la physique du rayonnement électromagnétique dans lequel nous baignons, jusqu'au rayonnement fossile cosmologique. La physique des phénomènes collectifs comme les transitions de phases sera l'objet des deux derniers amphis présentés par Rémi Monasson et d'un complément à ce poly.

Ce cours ne constitue qu'une introduction à un domaine très vaste de la Physique qui trouve ses applications dans de multiples directions, en physique proprement dite – matière condensée, atomes froids, lasers, turbulence, astrophysique, physique nucléaire, photovoltaïque, etc. –, en biologie – dynamique de populations, neurosciences, génomique, etc. –, dans le domaine des systèmes dits complexes – optimisation, économie, finance, big data, deep learning, etc. –.

Puisqu'il s'agit pour le lecteur d'une première introduction à un sujet nouveau, et en raison même de sa rapidité, ce cours suppose un travail régulier et en profondeur. Les concepts de

la Physique Statistique, sans être forcément difficiles, présentent souvent des aspects subtils et déroutants. Des comportements collectifs inattendus peuvent apparaître dans des systèmes possédant beaucoup de degrés de liberté, et toute cette physique est fondée sur le fait que certains ordres de grandeur sont grands (nombre de particules en jeu, temps de relaxation d'un système par rapport à des temps microscopiques de processus élémentaires).

Afin de garder une taille raisonnable, ce polycopié se limite à exposer les concepts essentiels, peu d'exemples y sont présentés. Les exemples, illustrations, et applications seront développés en amphi, et bien sûr en petites classes. *Les amphes et petites classes constituent donc une partie essentielle de l'enseignement permettant de mettre en oeuvre concrètement ces concepts.* De plus, des recueils d'exercices corrigés ainsi que des contrôles des années précédentes font l'objet de volumes séparés, qu'il est indispensable d'utiliser. Ces recueils sont des oeuvres collectives des enseignants du Département de Physique au cours des années.

Ce polycopié reprend de nombreuses parties du texte élaboré par Antoine Georges et Marc Mézard, inspiré lui-même des cours écrits d'Édouard Brézin et de Roger Balian. Il a bénéficié au cours du temps des remarques de tous les enseignants de petites classes.

Le lecteur curieux pourra vouloir, sur certains points, compléter ce cours par d'autres lectures. Il pourra le faire en consultant le cours complet et détaillé de R. Balian (du microscopique au macroscopique : cours de physique statistique de l'École Polytechnique). La bibliothèque possède également de bons ouvrages introductifs, à des niveaux divers. Citons en particulier :

- F. Reif "*Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*" (Mc Graw Hill ed.), en particulier sur les liens avec la thermodynamique.
- B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer et B. Roulet "*Physique Statistique*" (Hermann ed.), un ouvrage dont la structure en cours et compléments permet d'aborder une grande diversité de sujets. Le lecteur y trouvera aussi de nombreux exercices.
- S. K. Ma "*Statistical Mechanics*", pour le lecteur intéressé par une discussion profonde et originale des fondements de la Physique Statistique.

Gilles Montambaux

Table des matières

1	Du microscopique au macroscopique	9
1.1	Ordres de grandeur et échelles caractéristiques	9
1.2	Toute la différence vient du nombre	10
1.3	Nécessité d'une description statistique	11
2	Définitions et principe fondamental	15
2.1	Microétat, macroétat	15
2.2	Équilibre thermodynamique et moyenne sur les microétats	16
2.2.1	Équilibre thermodynamique	16
2.2.2	Évolution entre microétats	17
2.2.3	Moyenne sur les microétats	19
2.3	Système isolé : Postulat fondamental	21
2.4	L'entropie statistique	23
2.4.1	Dépendance exponentielle du nombre de configurations	23
2.4.2	La formule de Boltzmann	24
2.5	Contact thermique de deux systèmes : la température	26
2.6	Expression générale de l'entropie statistique	30
2.6.1	Entropie associée à une loi de probabilité	30
2.6.2	Maximisation sous contraintes de l'entropie statistique	31
3	La distribution canonique	37

3.1	Système en équilibre avec un thermostat	37
3.2	Formalisme canonique	39
3.2.1	Probabilités des microétats	39
3.2.2	Factorisation de la fonction de partition	40
3.2.3	Valeurs moyennes	42
3.2.4	Fluctuations	43
3.2.5	Entropie canonique et énergie libre	44
3.3	La thermodynamique reconstruite	46
3.3.1	Variation d'un paramètre extérieur et force conjuguée	46
3.3.2	Premier principe : interprétation statistique du travail et de la chaleur	47
3.3.3	Second principe	49
3.3.4	“Troisième principe”	50
3.4	Retour à l'ensemble microcanonique	51
3.5	Ensemble grand-canonique et ensembles généralisés	53
3.6	Équivalences entre ensembles	56
3.7	Distributions canoniques et principe d'entropie maximale	58
3.8	Potentiels et relations thermodynamiques	60
3.8.1	Énergie libre	61
3.8.2	Enthalpie libre	61
3.8.3	Grand potentiel	62
4	Gaz parfait classique, théorème d'équipartition	65
4.1	Traitement dans l'ensemble canonique	65
4.1.1	Distribution de Maxwell	66
4.1.2	Propriétés thermodynamiques	68
4.1.3	Théorème d'équipartition	70
4.1.4	Le modèle d'Einstein, gel des degrés de liberté	72

4.1.5	Le modèle de Debye	73
4.1.6	Paradoxe de Gibbs	74
4.2	Rôle des interactions	76
4.3	Autres ensembles statistiques	78
4.3.1	Ensemble microcanonique	78
4.3.2	Ensemble grand-canonique	80
4.3.3	Mécanique classique ou mécanique quantique ?	81
5	Les gaz parfaits quantiques	83
5.1	Que devient le gaz parfait à basse température ?	84
5.2	Particules identiques : le principe de symétrisation	85
5.3	Deux particules identiques	87
5.4	La fonction de partition grand-canonique	89
5.5	Thermodynamique et facteurs d'occupation	92
5.6	Évolution qualitative en température et limite classique	97
5.7	Comprendre le potentiel chimique	98
5.8	La densité d'états	102
5.9	Limite haute température : premières corrections quantiques	106
6	Gaz quantique de fermions libres	109
6.1	Température nulle	109
6.1.1	Énergie et température de Fermi	109
6.1.2	Énergie de Fermi et potentiel chimique	110
6.1.3	Énergie interne et pression	111
6.2	Propriétés physiques et thermodynamique	112
6.2.1	Équation d'état	112
6.2.2	Deux régimes de température	114
6.3	Quelques exemples de gaz de fermions	115

6.3.1	Les naines blanches et les étoiles à neutrons	116
6.3.2	L'hélium 3	118
6.3.3	Les gaz d'atomes ultrafroids	118
6.3.4	Quelques propriétés physiques à basse température	119
7	Gaz parfait de bosons	125
7.1	Bosons à basse température	125
7.1.1	Température critique	125
7.1.2	Que se passe-t-il au dessous de T_c ?	128
7.2	Thermodynamique de la condensation de Bose	130
7.3	Manifestations expérimentales de la condensation de Bose	135
7.3.1	L'hélium 4 superfluide	135
7.3.2	Condensation de Bose d'atomes froids confinés	138
8	Propriétés électroniques des solides	141
8.1	Électrons indépendants ou électrons corrélés?	141
8.2	Un électron dans un potentiel périodique	144
8.2.1	Deux atomes	145
8.2.2	Approche des "liaisons fortes"	147
8.3	Isolants et Conducteurs	150
8.4	Semi-conducteurs	153
8.4.1	Introduction aux semi-conducteurs	153
8.4.2	Conductivité d'un semi-conducteur intrinsèque	155
8.5	Semi-conducteurs dopés	158
9	Thermodynamique du rayonnement	163
9.1	Le problème du corps noir	163
9.2	Le rayonnement électromagnétique à l'équilibre thermodynamique	165

9.2.1	Quantification des modes du champ électromagnétique	165
9.2.2	Gaz de photons	167
9.2.3	Densité de modes	169
9.2.4	Propriétés thermodynamiques du rayonnement	170
9.3	Le rayonnement fossile de l'univers	174
10	Annexes	177
10.1	La révision du système international d'unités	177
10.2	Autres constantes physiques	180
10.3	Résumé des principaux ensembles statistiques	181
10.3.1	Ensemble microcanonique	181
10.3.2	Ensemble canonique	181
10.3.3	Ensemble grand-canonique	182
10.4	Densité d'états	183
10.5	Quelques formules	183

Chapitre 1

Du microscopique au macroscopique

1.1 Ordres de grandeur et échelles caractéristiques

L'objet de la physique statistique est de déduire les propriétés macroscopiques d'un système constitué d'un très grand nombre de constituants élémentaires à partir des lois microscopiques qui régissent le comportement de ces constituants.

Les mots “microscopique” et “macroscopique” nécessitent que nous précisions quelques ordres de grandeur, avec lesquels le lecteur est certainement familier. Ces notions se réfèrent bien évidemment à des échelles de longueur, de temps, d'énergie qui prennent comme référence notre monde directement accessible à l'observation. Dans un solide, les distances interatomiques typiques sont de l'ordre de l'Angström (10^{-10}m) et un échantillon d' 1mm^3 contient environ $(10^{-3}/10^{-10})^3 \simeq 10^{21}$ atomes. Dans un gaz à température et pression ordinaires, les distances inter-moléculaires typiques sont environ 100 fois supérieures, mais le nombre de molécules dans ce volume reste considérable, de l'ordre de 10^{16} . On prend souvent, pour fixer les idées, le *nombre d'Avogadro* comme représentatif du nombre typique de particules à l'échelle macroscopique : c'était par définition, jusqu'en 2018, le nombre d'atomes contenu dans une mole d'un corps pur (la mole étant définie telle que la masse d'une mole de ^{12}C soit égale à 12 g). Le nombre d'Avogadro ainsi mesuré est : $N_A \simeq 6,02 \cdot 10^{23}$. Depuis la révision du système international d'unités en novembre 2018, le nombre d'Avogadro est *définitivement fixé* à la valeur $N_A = 6,022\,140\,76 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$. La masse d'une mole ^{12}C n'est donc plus exactement égale à 12 g (voir l'annexe 10.1).

Ce changement d'échelle considérable entre le monde atomique et notre monde courant se reflète sur toutes les quantités physiques. Ainsi, à l'échelle d'un atome, les énergies caractéristiques sont-elles de l'ordre de *l'électron-volt* (l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène est 13,6 eV), alors qu'à notre échelle les énergies se mesurent en *Joule* : $1\text{eV} = 1,6 \cdot 10^{-19}\text{J}$. La mécanique quantique nous permet d'associer à une énergie atomique de l'ordre de 1eV un temps caractéristique de l'ordre de $\hbar/(1\text{eV}) \simeq 6 \cdot 10^{-14}\text{s}$, alors que nous mesurons le temps à notre échelle en secondes. Dans un gaz dans les conditions courantes, le temps caractéristique entre deux collisions est de l'ordre de 10^{-9}s , et chaque molécule a donc subi un nombre considérable de collisions lors d'une

observation sur une échelle de temps macroscopique.

Le passage du microscopique au macroscopique est donc *a priori* un projet scientifique qu'on peut considérer comme démesurément ambitieux. Il s'agit de tenir compte d'un très grand nombre de particules, sur des échelles de temps où ces particules subissent un très grand nombre d'événements et en balayant une grande gamme d'énergies sur laquelle très probablement de nouveaux phénomènes physiques peuvent survenir. Nous allons voir que seule l'utilisation de *méthodes statistiques* permet de surmonter cette difficulté fondamentale.

Historiquement, l'élaboration d'une description macroscopique des systèmes physiques - la thermodynamique - a précédé de beaucoup la compréhension de la matière à l'échelle atomique et moléculaire. C'est seulement au tournant du siècle¹ que le passage entre ces deux échelles devient une question scientifique, en particulier sous l'impulsion de J.C. Maxwell (1831-1879) et L. Boltzmann (1844-1906). Et encore ces idées pionnières rencontrèrent-elles de nombreuses oppositions avant de s'imposer.

1.2 Toute la différence vient du nombre

Cette question d'ordre de grandeur est également la raison fondamentale pour laquelle les phénomènes physiques observés à l'échelle macroscopique sont parfois difficiles à relier de manière intuitive aux lois microscopiques régissant les constituants d'un système. Il s'agit là d'un point important et riche de conséquences intéressantes sur lequel nous allons nous attarder un instant.

Certains phénomènes macroscopiques ont une origine microscopique qu'il est simple d'appréhender de manière intuitive. Il nous est par exemple facile de deviner que la pression d'un gaz traduit à l'échelle macroscopique les collisions des molécules sur les parois du récipient. Cette intuition était d'ailleurs déjà familière à D. Bernoulli dès le dix-huitième siècle. Quelle est, en revanche, l'interprétation microscopique de la notion de température, qui non seulement nous est intuitivement familière, mais qui acquiert également un sens formel précis à l'échelle macroscopique dans le cadre de la thermodynamique? Qu'est-ce vraiment que la chaleur? Quelle est l'origine microscopique de l'équation d'état des gaz parfaits, $PV = nRT$ reliant la pression P , le volume du système V , le nombre de moles n , la constante des gaz parfaits R et la température absolue T ? *La physique statistique fournit une réponse à ce type de questions, et plus généralement, fournit une justification microscopique des lois de la thermodynamique.* Ce faisant elle l'éclaire d'un jour nouveau, et permet de répondre à des questions plus subtiles, concernant par exemple les fluctuations des différentes grandeurs thermodynamiques, ainsi que leurs corrélations entre différentes parties d'un système.

Des phénomènes plus complexes et spectaculaires nous montrent quel peut être dans certains cas le chemin à parcourir pour passer du microscopique au macroscopique, et soulignent que le comportement d'un système ayant un très grand nombre de particules peut donner lieu à des effets nouveaux que la seule donnée des lois microscopiques ne laisse pas aisément deviner intuitivement. Ainsi, un liquide devient-il solide lorsque la pression dépasse une certaine valeur

1. Pour un historique des idées ayant donné naissance à la physique statistique, nous renvoyons à l'introduction du cours de R. Balian.

“critique”. S’agit-il d’un brusque changement des interactions microscopiques entre molécules ? On sait qu’il n’en est rien : il s’agit d’un comportement collectif, d’un choix d’état que fait le système pour minimiser son énergie libre macroscopique. Les exemples de tels phénomènes *spécifiquement collectifs* ne manquent pas en physique. Les transitions de phase en sont un exemple parmi les plus spectaculaires (transitions liquide-gaz, liquide-solide, paramagnétique-ferromagnétique, métal-isolant, etc.). On pourrait également citer des exemples en dehors de la physique : le comportement d’une économie globale peut entraîner des phénomènes collectifs qui ne reflètent pas directement un comportement particulier des agents individuels (krachs par exemple). Le physicien P.W Anderson a résumé ces considérations dans le titre laconique d’un article de vulgarisation resté célèbre² : *"More is different"*.

Avec la mécanique quantique, la physique statistique forme l’un des deux piliers de la physique moderne. Pourtant, à la différence de la mécanique quantique, elle ne fait pas apparaître de nouvelle description *fondamentale* de la nature. La mécanique statistique n’utilise, dans le régime classique, que la loi de Newton, et son application dans le régime quantique ne change pas une ligne à ce que le lecteur sait déjà de mécanique quantique. Pourtant elle bouleverse le cadre conceptuel de la physique, en particulier par *l’importance qu’elle fait jouer aux probabilités*. Tout cela à cause d’une simple question d’ordre de grandeur du nombre de particules en jeu, et de l’émergence de comportements collectifs qu’on ne peut pas imaginer avec seulement quelques particules. Cette originalité peut être source de difficulté pour l’étudiant qui veut entrer dans ce monde. L’intuition joue souvent un rôle important. La discussion permanente des ordres de grandeur, des comportements nouveaux apparaissant à grand nombre de particules, est parfois déroutante. C’est pourtant là toute la richesse de ce domaine.

1.3 Nécessité d’une description statistique

Les ordres de grandeur estimés ci-dessus montrent immédiatement qu’une description exhaustive du comportement de tous les constituants d’un système macroscopique est impossible en pratique. Le simple stockage des positions et impulsions à *un instant donné* des 10^{23} particules d’un gaz nécessiterait environ 10^{13} fois l’espace disque disponible sur un ordinateur courant ! Les techniques actuelles de dynamique moléculaire permettent de suivre par intégration numérique des équations du mouvement les trajectoires d’un millier de particules environ (une centaine de milliers dans des cas extrêmes), sur des échelles de temps de quelques dizaines de nanosecondes.

Outre ces questions pratiques, il existe également des raisons fondamentales qui rendent illusoire la description exhaustive d’un système macroscopique. En effet, même si les équations régissant la dynamique du système sont, au moins dans le cadre de la mécanique classique, purement déterministes, elles présentent de manière générique le phénomène de *sensibilité aux conditions initiales*, d’autant plus que le nombre de degrés de liberté est grand. Dans bien des cas, cette sensibilité est exponentielle : ceci signifie que deux trajectoires correspondant à des conditions initiales différant d’une quantité infinitésimale ϵ seront distantes l’une de l’autre au bout d’un temps t d’une quantité $\epsilon e^{\lambda t}$, où λ est un exposant strictement positif, appelé exposant de Lyapunov. Ainsi une prédiction sur l’état du système au bout d’un temps t nécessite-t-elle

2. P.W Anderson, *Science*, 177, 393 (1972)

une précision sur la donnée des conditions initiales qui devient exponentiellement contraignante lorsque t augmente. Ce phénomène est à l'origine du "chaos déterministe" observé dans de nombreux systèmes et est responsable par exemple de la difficulté des prédictions météorologiques. Il signifie également que l'état microscopique précis d'un grand système est exponentiellement sensible à de très faibles perturbations. *Il résulte de ces remarques que ni les conditions initiales, ni même l'hamiltonien détaillé du système, ne sont en général connus avec une précision suffisante pour permettre, même en supposant résolues les difficultés pratiques ci-dessus, une prédiction certaine sur la base de l'évolution déterministe du système.*

Ces deux remarques essentielles conduisent à adopter une *démarche probabiliste* pour la description d'un système à grand nombre de degrés de liberté. Cette démarche constitue le fondement de la physique statistique. Plutôt que de chercher à décrire en détail l'état microscopique du système à un instant donné, on se demandera quelle est la probabilité d'observer le système dans une configuration microscopique donnée au cours de son évolution temporelle. Ce qui pouvait apparaître comme une limitation joue maintenant dans un sens favorable. En effet, le très grand nombre de configurations microscopiques possibles assure qu'une *loi des grands nombres* va être applicable. Une grandeur macroscopique donnée, qui provient toujours d'une somme sur un très grand nombre de particules, sera presque certainement donnée par sa valeur moyenne, avec des écarts relatifs typiques qui seront en général de l'ordre de $1/\sqrt{N}$. Cette fluctuation est extrêmement petite pour N de l'ordre du nombre d'Avogadro ! De plus, les temps d'observation à notre échelle correspondent également à un très grand nombre d'événements microscopiques : un moyennage temporel a donc lieu, avec là encore des fluctuations faibles. Enfin, le fait qu'une perturbation extérieure même très faible puisse changer profondément l'état *microscopique* du système (tout en affectant de manière négligeable les valeurs moyennes des observables macroscopiques) a pour conséquence que la plupart des systèmes évoluent très vite vers un *état d'équilibre*. Nous verrons que cet état d'équilibre est caractérisé par une probabilité de trouver le système dans une configuration macroscopique donnée qui ne dépend plus du temps, et qui est (à énergie donnée) très fortement piquée autour de la valeur la plus probable correspondant au nombre maximum de configurations microscopiques accessibles au système.

Ce type de description probabiliste a constitué une véritable révolution dans la manière d'aborder un problème physique. Elle implique en effet d'abandonner l'idée de prédire dans tous ses détails le comportement de chaque particule, pour se concentrer au contraire sur d'autres caractéristiques, plus globales, du système. Mais les prédictions concernant ces propriétés macroscopiques peuvent être néanmoins extrêmement précises. Une description probabiliste ne peut prédire le résultat que l'on obtiendra en lançant *une fois* un dé par exemple, mais permet d'affirmer que si dé et lancement sont non-biaisés, la moyenne des nombres obtenus sur un très grand nombre de tirages est $(1 + 2 + 3 + 4 + 5 + 6)/6 = 3,5$. Cette prédiction devient *certaine* dans la limite d'un très grand nombre de tirages. C'est la raison pour laquelle un joueur isolé ne peut être certain de gagner en jouant à la roulette, mais le casino, où jouent un très grand nombre de joueurs chaque jour sur une longue période, peut être assuré de dégager un profit en "régime permanent" ! Ainsi la physique statistique ne peut-elle prédire quelle est la vitesse d'une molécule particulière d'un gaz à un instant donné, mais peut prédire avec de très faibles incertitudes l'énergie de ce gaz ou la distribution des vitesses de l'ensemble des molécules à l'équilibre. De plus, les prédictions statistiques concernant le comportement de quantités macroscopiques, parce qu'elles résultent d'une loi des grands nombres, ne dépendent que faiblement des détails microscopiques

du système considéré. La connaissance imparfaite que nous pouvons avoir de l'hamiltonien du système considéré affecte donc peu ces prédictions statistiques, alors qu'elle rend une prédiction microscopique détaillée impossible. L'illustration la plus simple est fournie par le nombre n de molécules dans un sous-volume v de 1 mm^3 de gaz à l'intérieur d'une bouteille contenant $V = 1$ litre du gaz. Dans les conditions normales, nous avons vu que l'ordre de grandeur est $n \sim 10^{16}$. Dans une description probabiliste où la probabilité de présence d'une particule dans v est indépendante des positions des autres particules (une bonne approximation pour des gaz dilués), on trouve facilement par le théorème de limite centrale que n a une distribution gaussienne, avec des fluctuations relatives $\delta n/n \sim 1/\sqrt{n} \sim 10^{-8}$. Le nombre de molécules dans v est donc fixé avec une bonne précision.

On voit donc comment la physique statistique tourne à son avantage les impossibilités tant pratiques que fondamentales de la description détaillée d'un système possédant un très grand nombre de degrés de liberté.

Terminons ce chapitre introductif en dissipant une confusion qui pourrait s'être établie dans l'esprit du lecteur. Il est important de distinguer le statut de la description probabiliste dont il est question en physique statistique du rôle des probabilités en mécanique quantique. La description quantique d'un système est *intrinsèquement* probabiliste. Même si son hamiltonien est parfaitement connu, même s'il est constitué d'une seule particule, le résultat de la mesure d'une observable n'est pas *certain* : la mécanique quantique assigne une certaine probabilité à chacun des résultats possibles de la mesure³. La description probabiliste dont il est question ici est, quant à elle, un choix qui nous est imposé pour la description d'un système macroscopique. Ce choix est dicté par les raisons tant pratiques (impossibilité de décrire tous les détails microscopiques), que fondamentales (sensibilité aux faibles perturbations et aux conditions initiales, nécessité d'un formalisme capable de décrire directement les comportements collectifs) que nous avons décrites. La mécanique statistique classique, qui s'applique aux systèmes d'un grand nombre de particules dans le régime classique fait intervenir des probabilités uniquement à cause de la description statistique. La physique statistique d'un système macroscopique dans le régime quantique verra se superposer les deux niveaux statistiques simultanément.

3. Il ne faut pas pour autant conclure trop hâtivement au non-déterminisme de la description quantique : l'équation de Schrödinger, qui décrit l'évolution temporelle de la fonction d'onde et donc des amplitudes de probabilité est parfaitement déterministe.

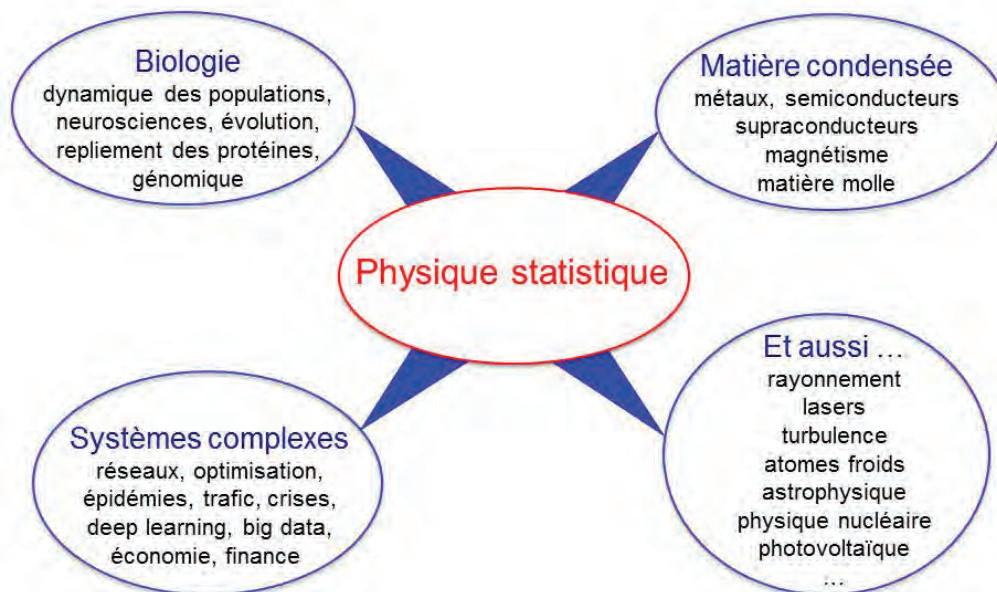


FIGURE 1.1 – Importance de la physique statistique dans de nombreux domaines a priori distincts.

Chapitre 2

Définitions et principe fondamental

Comment décrire l'état macroscopique à l'équilibre thermodynamique d'un système classique ou quantique constitué d'un grand nombre de particules ? Pour commencer, cette question nécessite de définir et comprendre plusieurs notions, en particulier de répondre aux questions : qu'appelle-t-on état macroscopique, état microscopique et qu'est ce que l'équilibre thermodynamique ? Ayant défini ces notions générales, nous commencerons par préciser comment le calcul d'une quantité macroscopique (par exemple la pression d'un gaz ou l'aimantation d'un ensemble de moments magnétiques) est obtenue comme une moyenne sur un grand nombre de configurations microscopiques du système. Nous en viendrons à l'hypothèse fondamentale de la physique statistique qui énonce que pour un système isolé à l'équilibre, toutes les configurations microscopiques compatibles avec la donnée des paramètres macroscopiques sont équiprobables. À partir de ces considérations statistiques, nous serons en mesure d'introduire le concept d'*entropie* qui mesure le nombre de configurations microscopiques associées à un état observé macroscopiquement. C'est ce concept fondamental qui nous permettra de faire le lien entre un modèle microscopique donné et les conséquences macroscopiques de ce modèle. Ce n'est qu'ensuite, quand nous étudierons le contact thermique entre deux systèmes que nous serons en mesure d'introduire la notion de *température*. Nous verrons ainsi que si la température nous est plus familière au quotidien que l'entropie, c'est bien l'entropie qui est la notion fondamentale en physique statistique, d'où se déduit la notion de température. À la fin de ce chapitre, nous reviendrons sur une définition générale de l'entropie associée à une loi de probabilité, un outil qui nous sera indispensable dans les cours à venir.

2.1 Microétat, macroétat

Nous devons en premier lieu choisir une manière de caractériser un *état microscopique* du système considéré (nous utiliserons indifféremment les termes : état microscopique, *microétat*, configuration microscopique du système, tous synonymes et en usage dans la littérature). Ce choix dépend bien entendu du système considéré. Nous rencontrerons deux types de situations :

• On étudiera d'une part des systèmes quantiques où les microétats que nous considérerons sont des états quantiques, états propres du système et formant un ensemble dénombrable. Un des exemples les plus simples est celui d'un ensemble de spins $1/2$ placés au nœud d'un réseau (figure 2.1). Ce problème sera étudié en détail en PC.

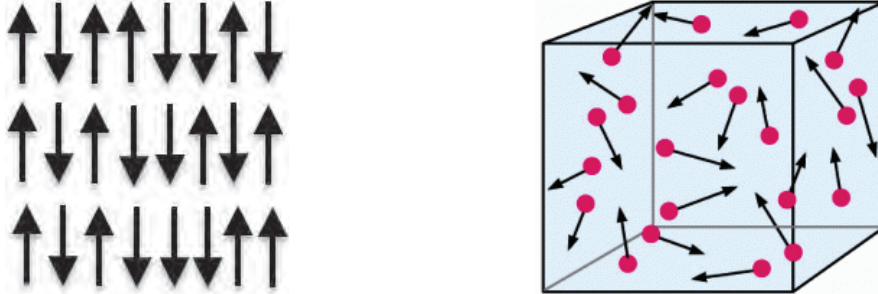


FIGURE 2.1 – À gauche : Pour un ensemble de spins $1/2$, un microétat est caractérisé par la donnée de la composante σ_z de chacun des constituants. À droite : Pour un gaz classique de particules libres, un microétat est spécifié par la donnée des positions et des impulsions des particules.

• On s'intéressera d'autre part à des systèmes classiques où les microétats forment un continuum, comme un gaz de N particules. Dans ce cas, on caractérisera un microétat par la donnée des $3N$ composantes des positions de chaque particule et des $3N$ composantes des impulsions (dans l'espace à trois dimensions, figure 2.1). Nous les désignerons par $\{q_l, p_l\}$, $l = 1, \dots, 3N$. Le nombre total de degrés de liberté est ainsi $6N$. L'espace à $6N$ dimensions des configurations du système est appelé "espace des phases". Une configuration particulière du système à un instant donné correspond à *un point* dans cet espace. Cette situation est un peu plus délicate a priori puisque l'espace des phases est continu et la notion de microétat est plus subtile. Nous allons aborder cette subtilité dans la section 2.2.3.

Ayant caractérisé un état microscopique du système à étudier, il nous faut aussi caractériser son état macroscopique tel que va l'observer l'expérimentateur. Un **macroétat** (ou état macroscopique) est la donnée des paramètres macroscopiques qui caractérisent le système. Dans les deux systèmes que nous venons de mentionner, ces paramètres sont par exemple l'aimantation pour l'ensemble de moments magnétiques ou la pression, le volume pour le gaz de particules.

Dans un système macroscopique, c'est-à-dire à très grand nombre de degrés de liberté, typiquement $N \sim 10^{23}$, un macroétat est associé à un nombre exponentiellement grand $\sim e^N$ de microétats. Par exemple à une pression et un volume fixés, correspondent un nombre exponentiellement grand de choix de la position et de l'impulsion des particules qui le constituent.

2.2 Équilibre thermodynamique et moyenne sur les microétats

2.2.1 Équilibre thermodynamique

Un système à l'équilibre thermodynamique (on parlera aussi d'équilibre statistique) est un système dont les paramètres macroscopiques (température, pression, aimantation) sont indépen-

dants du temps.

Cette phrase simple soulève immédiatement une question. Sur quelle échelle de temps ? Il est bien évident que l'équilibre thermodynamique ne peut être défini que sur une échelle de temps finie. Ainsi n'est-il possible de donner un sens à la température d'une tasse de café que pendant un intervalle de temps fini. Celui-ci est beaucoup plus grand qu'un temps caractéristique des processus microscopiques, typiquement le temps entre collisions moléculaires, de sorte que la mesure résulte d'une moyenne temporelle sur un grand nombre de configurations microscopiques. Il doit aussi être plus petit qu'un temps caractéristique macroscopique qui est le temps de thermalisation entre la tasse et son environnement extérieur. R. Feynman a très bien caractérisé l'équilibre thermodynamique par cette phrase simple : *when all the fast things have happened but the slow things have not*. Dans cette introduction où nous allons considérer un système isolé, l'équilibre atteint l'est définitivement.

Le but de la physique statistique est de déterminer des relations entre des paramètres macroscopiques à l'équilibre, par exemple entre l'aimantation et la température, ou la pression et la température. De telles relations sont appelées *équations d'état*.

2.2.2 Évolution entre microétats

Il s'agit maintenant de mettre en place la démarche probabiliste annoncée dans le chapitre d'introduction. Plutôt que de chercher à décrire l'état microscopique à un instant donné, on va s'intéresser à la détermination de quelques-uns de ses paramètres macroscopiques. On renonce donc à connaître l'état microscopique à tout instant, et on se contentera de caractériser une quantité macroscopique comme une moyenne au cours du temps. Le temps typique d'observation \mathcal{T} à notre échelle étant très grand devant les temps microscopiques, le résultat de la mesure d'une quantité O correspond à une *moyenne temporelle* :

$$\bar{O} = \frac{1}{\mathcal{T}} \int_0^{\mathcal{T}} O(t) dt . \quad (2.1)$$

La convergence de la moyenne temporelle traduit le fait qu'un *état d'équilibre* est atteint au bout d'un temps suffisamment long. En pratique, nous pouvons définir l'état d'équilibre comme un état macroscopique dans lequel les moyennes d'observables physiques ont convergé vers des valeurs stationnaires. Il s'agit bien entendu d'une notion *macroscopique* : les observables physiques macroscopiques ne dépendent plus du temps, mais à l'échelle microscopique les constituants du système sont bien sûr en mouvement (par exemple dans un gaz ou un liquide à l'équilibre dans un récipient).

Si nous avons renoncé à mesurer $O(t)$ comment peut-on calculer la moyenne temporelle \bar{O} ?

À un macroétat correspond un nombre exponentiellement grand de microétats. Au cours du temps, le système évolue de l'un à l'autre de ces microétats. Une question se pose alors de savoir si le système explore toutes les configurations microscopiques *accessibles*, c'est-à-dire compatibles avec les paramètres macroscopiques qui définissent le macroétat. Si c'est le cas, on pourra alors remplacer la moyenne temporelle par *une moyenne sur les configurations*. La réponse positive à

cette question constitue l'*hypothèse ergodique*. Elle est l'objet de considérations très techniques et mathématiques qui dépassent largement le cadre de ce cours. La question qui se pose est :

Comment un système supposé pour le moment isolé évolue-t-il d'un microétat à un autre et explore-t-il toutes les configurations possibles ? Considérons un gaz classique de particules décrit par l'hamiltonien H (classique) d'un ensemble de particules libres. En toute rigueur, l'évolution du système est décrite par les équations de Hamilton. En principe, il n'est pas sûr qu'au bout d'un temps \mathcal{T} , le système ait exploré toutes les configurations accessibles. La question se pose aussi de savoir typiquement au bout de quel temps une particule repasse-t-elle très près de sa position initiale, etc. Celui-ci dépend de la taille du système, de sa forme, du nombre de particules, etc. Ce temps est-il d'ailleurs compatible avec la durée de l'expérience ou bien est-il infiniment supérieur au temps de mesure ? Pour évacuer ces questions difficiles, et finalement assez académiques dans le cadre de ce cours, nous allons adopter une attitude plus pragmatique :

- Dans un vrai système physique, comme un gaz classique de particules, on ne connaît pas parfaitement l'hamiltonien microscopique du système considéré. De très faibles interactions entre constituants, certaines imperfections du système etc... sont négligées. Ainsi l'hamiltonien réel du système est-il la somme d'un hamiltonien H que nous connaissons (des particules libres dans une boîte) et d'un hamiltonien H_{pert} sur lequel nous n'avons aucun contrôle. $H_{vrai} = H + H_{pert}$. Les effets contenus dans H_{pert} peuvent être complètement négligeables en ce qui concerne les valeurs moyennes macroscopiques (qui peuvent donc être calculées avec H), mais *avoir un effet très important sur la dynamique de l'évolution entre microétats* en assurant un mélange efficace dans l'espace des phases.

- La situation est encore plus délicate en mécanique quantique. Si on considère que les microétats sont les états propres de l'hamiltonien qui décrit le système, ces états n'évoluent pas avec le temps, par définition. Un système préparé dans un microétat donné resterait indéfiniment dans ce microétat. On va là aussi supposer que l'hamiltonien réel du système est la somme d'un hamiltonien \hat{H} que nous connaissons et d'un hamiltonien de perturbation \hat{H}_{pert} : $\hat{H}_{vrai} = \hat{H} + \hat{H}_{pert}$. Nous connaissons les états propres de \hat{H} qui ne sont donc pas stationnaires, car la perturbation \hat{H}_{pert} induit des transitions entre ces états au cours de l'évolution dynamique. Pour un système de taille macroscopique, les écarts entre niveaux d'énergie de \hat{H} sont extrêmement faibles, de sorte que même une perturbation \hat{H}_{pert} très faible peut suffire à induire efficacement des transitions entre microétats.

En conclusion, nous supposerons que, grâce à des contributions très faibles dans l'hamiltonien que nous négligerons par ailleurs, tous les microétats accessibles sont explorés pendant le processus de mesure à l'équilibre. Cette hypothèse va nous permettre de remplacer la moyenne temporelle par une moyenne sur les configurations :

$$\bar{O} \rightarrow \langle O \rangle = \sum_{\text{microétats}} p_m O_m \quad (2.2)$$

où O_m est la valeur de l'observable O dans le microétat m et p_m est la probabilité que le système se trouve dans ce microétat. Ainsi, selon cette hypothèse centrale, les moyennes temporelles à l'équilibre peuvent être remplacées par des moyennes statistiques sur l'espace des configurations avec une loi de probabilité stationnaire. (On parle quelquefois de *moyenne d'ensemble*, en imaginant que l'on traite un grand nombre de systèmes tirés selon la loi de probabilité $\{p_m\}$). Il est

bien possible que certaines de ces configurations ne soient pas explorées dans l'évolution temporelle du système (par exemple une configuration où toutes les particules seraient dans un coin de la boîte). Mais le nombre de telles configurations étant faible, les prendre en compte ne changera pas notre résultat.

Pour un macroétat donné, on effectuera une moyenne sur l'ensemble de tous les microétats accessibles, c'est-à-dire compatibles avec ce macroétat. La question essentielle est maintenant bien sûr de savoir *comment choisir la loi de probabilité* : nous abordons cette question dans la section 2.3 pour un système isolé, puis au chapitre 3 pour un système en contact thermique avec un environnement extérieur.

Avant cela, il nous faut d'abord préciser la signification de la moyenne $\langle O \rangle$ sur les configurations microscopiques.

2.2.3 Moyenne sur les microétats

Pour calculer des paramètres macroscopiques à l'équilibre, c'est-à-dire leur valeur moyenne sur un grand nombre de microétats accessibles, il nous faut une loi de probabilité $\{p_m\}$ associée à chacun de ces microétats. Et c'est à partir de cette loi de probabilité que l'on calculera les valeurs moyennes des observables thermodynamiques :

$$\langle O \rangle = \sum_m p_m O_m \quad (2.3)$$

où O_m est la valeur que prend l'observable O dans l'état m .

Cette écriture appelle deux précisions essentielles.

- Si le microétat m est un état quantique $|\psi_m\rangle$, la quantité O_m doit être comprise comme la valeur moyenne de l'opérateur \hat{O} dans l'état $|\psi_m\rangle$:

$$O_m = \langle \psi_m | \hat{O} | \psi_m \rangle . \quad (2.4)$$

On prendra donc soin de ne pas confondre cette valeur moyenne dans un état quantique et la moyenne statistique (2.2) sur les configurations microscopiques.

- Pour un gaz classique, un microétat est la donnée des $3N$ composantes de position q_l et des $3N$ composantes d'impulsion p_l des N particules

$$m = \{q_l, p_l\} \quad , \quad l = 1, 3N . \quad (2.5)$$

Un microétat m est donc un point dans un espace à $6N$ dimensions, l'espace des phases. Et la distribution de probabilité est une fonction des variables de position et d'impulsion :

$$p_m \rightarrow p(\{q_l, p_l\}) . \quad (2.6)$$

Cette correspondance pose immédiatement une difficulté : Comment compter les microétats qui forment ici un continuum ? Comment transformer la somme discrète (2.3) sur un ensemble dénombrable d'états en une intégrale sur des variables continues ?

$$\sum_m \cdots \xrightarrow{?} C \int \prod_l dq_l dp_l \cdots \quad (2.7)$$

Il faut pour cela discrétiser l'espace des phases. Cette discrétisation était d'ailleurs un problème conceptuel à l'époque de Boltzmann, une difficulté de la physique statistique naissante avant la mécanique quantique. Quelle valeur attribuer à la constante C qui a les dimensions de l'inverse d'une action à la puissance $3N$?

La solution vint en effet de la mécanique quantique qui, à cause du principe d'indétermination de Heisenberg, implique qu'un microétat ne peut être défini avec une résolution infiniment petite. On est ainsi amené à attribuer un volume fini h^{3N} , appelé "cellule de Planck", à chaque microétat, de sorte que (figure 2.2)

$$C \rightarrow \frac{1}{h^{3N}}. \quad (2.8)$$

Il s'agit bien sûr ici d'un argument qualitatif que rien ne prouve et qui sera validé plus tard dans le chapitre 5 lorsque nous aborderons l'étude des gaz quantiques et leur limite classique (section 5.6).¹

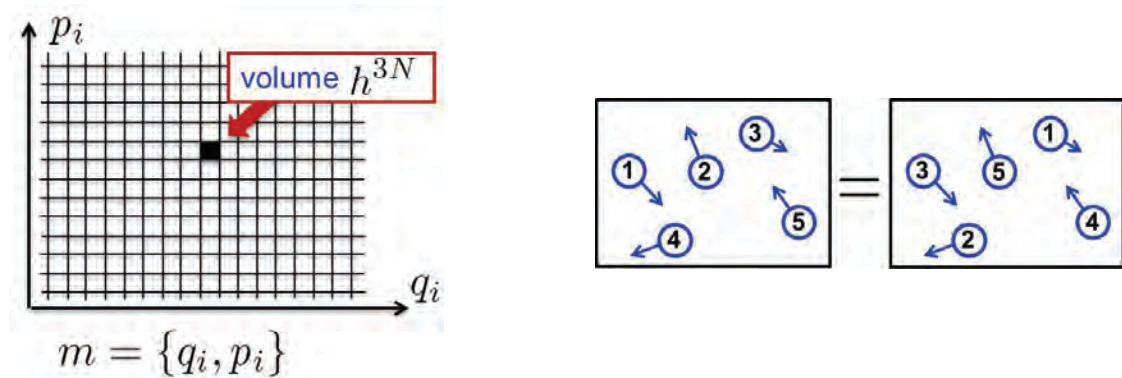


FIGURE 2.2 – À gauche : Discretisation de l'espace des phases. On attribue à chaque microétat (q_i, p_i) représenté par un point dans l'espace des phases, une cellule de volume fini h^{3N} appelée "cellule de Planck". À droite : Particules indiscernables : ces deux configurations où les particules ont été changées sont identiques. Il ne faut les compter qu'une fois.

Par ailleurs, pour un gaz de particules, deux microétats caractérisés par les mêmes positions et impulsions sont identiques si on échange les particules (figure 2.2). Comme il y a $N!$ façons de permuter les particules et de reproduire le même microétat, celui-ci ne doit être compté qu'une fois. Par conséquent la contribution de chaque terme dans la somme doit être réduite d'un facteur $N!$ et il faut donc prendre

$$C \rightarrow \frac{1}{N! h^{3N}}. \quad (2.9)$$

1. La détermination de C n'est pas essentielle pour retrouver certaines équations d'état comme la loi des gaz parfaits $PV = nRT$. Par contre nous verrons (section 4.1.6) que le facteur $N!$ est essentiel pour comprendre l'extensivité de l'entropie. Par ailleurs la détermination absolue de l'entropie nécessite l'expression exacte (2.9) de C , ce que ne permet pas la physique classique.

Cette notion d'indiscernabilité prendra toute son importance quand nous aborderons la physique statistique de particules quantiques au chapitre 5.

On peut donc dénombrer le nombre d'états accessibles dans l'espace des phases en attribuant un volume élémentaire h^{3N} à chaque microétat et en ne comptant qu'une fois les états déduits les uns des autres par une permutation des particules. Finalement, il faut donc remplacer la somme discrète sur un ensemble dénombrable de ces microétats par l'intégrale

$$\sum_m \cdots \longrightarrow \frac{1}{N! h^{3N}} \int \prod_l dq_l dp_l \cdots \quad (2.10)$$

et la relation (2.3) devient

$$\langle O \rangle = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \prod_l dq_l dp_l p(\{q_l, p_l\}) O(\{q_l, p_l\}) \quad (2.11)$$

2.3 Système isolé : Postulat fondamental

La donnée d'une loi de probabilité p_m ou $p(\{q_l, p_l\})$ va nous permettre de déterminer les quantités macroscopiques et les équations d'état qui relient ces quantités. Nous abordons maintenant la question du choix de cette loi de probabilité p_m . Pour l'instant, nous considérons le cas d'un *système isolé* de tout environnement extérieur, et dont l'énergie E est donc conservée. En l'absence d'information sur le système et de ce qui pourrait favoriser un microétat par rapport à un autre, nous supposons que tous les microétats ont la même probabilité. C'est le postulat fondamental de la physique statistique :

Dans un système isolé à l'équilibre, tous les microétats accessibles sont équiprobables

le mot "accessible" signifiant compatible avec les contraintes macroscopiques, comme la donnée de l'énergie. Ces contraintes macroscopiques décrivent l'état macroscopique du système, le **macroétat**. Nous rappelons ici que, par opposition aux **microétats**, caractérisés par des variables microscopiques comme les positions et les vitesses des particules, un macroétat est caractérisé par quelques variables macroscopiques, comme l'énergie totale, la pression, le volume, etc.

Toutes les configurations microscopiques satisfaisant à la contrainte sur l'énergie sont équiprobables. De manière précise, cela signifie que nous choisissons la loi de probabilité dans l'espace des phases :

$$\begin{aligned} p_m &= \text{Cte} \quad \text{lorsque } E_m = E \\ &= 0 \quad \text{lorsque } E_m \neq E. \end{aligned} \quad (2.12)$$

Dans cette expression, Cte est une constante de normalisation, telle que $\sum_m p_m = 1$.

Ce choix souffre toutefois d'une difficulté : En mécanique quantique, où l'on a affaire à des spectres discrets, se fixer exactement l'énergie, c'est sélectionner un seul microétat (ou un petit nombre s'ils sont dégénérés). Cela est vrai aussi pour un système classique où à une énergie parfaitement fixée correspond un volume quasiment nul de l'espace des phases.

Plutôt que se fixer une énergie, on va plutôt se fixer une bande d'énergie finie, de largeur δE grande devant l'écart typique entre niveaux d'énergie, mais petite devant E . On choisira donc plutôt :

$$\begin{aligned} p_m &= Cte \text{ lorsque } E < E_m < E + \delta E \\ &= 0 \quad \text{autrement.} \end{aligned} \quad (2.13)$$

On note $W_{\delta E}(E)$ le nombre d'états dans cette bande d'énergie. Il dépend à la fois de l'énergie E et de la largeur δE . La condition de normalisation nous donne la probabilité uniforme

$$p_m = \frac{1}{W_{\delta E}(E)} \quad (2.14)$$

$W_{\delta E}(E)$ est le nombre de microétats accessibles.

De façon *a priori* paradoxale, on va voir dans la prochaine section que la largeur δE ne joue aucun rôle si celle-ci est bien choisie ! Il peut sembler étrange que la physique que nous déduirons de ce postulat ne dépende pas de la largeur δE . Nous verrons que c'est pourtant le cas, dans la limite où le système étudié est macroscopique et où δE reste petit devant les énergies macroscopiques.

L'hypothèse d'équiprobabilité des configurations microscopiques d'un système isolé constitue le postulat fondamental de la physique statistique.

Cette distribution uniforme porte le nom de distribution microcanonique. On appelle **ensemble microcanonique** l'ensemble statistique de ces différentes configurations microscopiques.

Dans ce chapitre, nous étudions un système physique clos, isolé de toute influence extérieure. Il s'agit bien entendu d'une situation idéalisée, et nous reviendrons sur cette hypothèse au chapitre suivant pour nous placer dans des conditions plus proches d'une expérience physique réaliste.

2.4 L'entropie statistique

2.4.1 Dépendance exponentielle du nombre de configurations

Nous avons introduit plus haut le nombre $W_{\delta E}(E)$ de microétats d'énergie fixée E (à δE près). De manière précise :

- Pour un système classique, il s'agit du nombre de configurations microscopiques telles que : $E \leq H(\{q_l, p_l\}) \leq E + \delta E$, dénombrées à partir du volume d'espace des phases accessible.
- Pour un système quantique, il s'agit du nombre d'états propres du système, $|\psi_m\rangle$ dont l'énergie satisfait $E \leq E_m \leq E + \delta E$.

Il est essentiel d'observer que $W_{\delta E}(E)$ *croît toujours exponentiellement avec le nombre de particules* (ou le nombre de degrés de liberté) présents dans le système. La raison fondamentale en est la suivante : la taille de l'espace de Hilbert pour N particules dépend bien évidemment exponentiellement de N (puisque l'espace de Hilbert total est le produit tensoriel des espaces de Hilbert pour chaque particule, et que sa dimension est donc le produit des dimensions des espaces de Hilbert associés à chaque particule). Par ailleurs, le spectre d'énergie a une extension qui varie *linéairement* en fonction de N (puisque l'énergie est une quantité extensive). Il faut donc accommoder un nombre exponentiel d'états dans un intervalle d'énergie qui croît linéairement en N . En général, le nombre d'états $W_{\delta E}(E)$ prend donc la forme suivante pour des systèmes macroscopiques :

$$W_{\delta E}(E) \simeq \frac{\delta E}{\epsilon_0} \exp \left[N f \left(\frac{E}{N \epsilon_0} \right) \right], \quad (2.15)$$

où ϵ_0 est une énergie microscopique, de sorte que $N \epsilon_0$ est une énergie macroscopique (de l'ordre du Joule), et la fonction f est une fonction sans dimension prenant des valeurs d'ordre un.

Donnons deux exemples concrets pour lesquels nous effectuerons explicitement le calcul de $W_{\delta E}(E)$ (en petite classe pour le premier, au chapitre 4 pour le second) :

- Considérons N moments magnétiques sans interaction correspondant à des spins 1/2 placés dans un champ magnétique B . L'hamiltonien s'écrit ($\mu_B = |e|\hbar/2m_e$ est le magnéton de Bohr) :

$$H = -B \sum_{i=1}^N \mu_i^z, \quad \mu_i^z = \pm \mu_B \quad (2.16)$$

Considérons les configurations de spin telles que le nombre de $\mu_i^z = +\mu_B$ est $N_+ = Nx$ ($0 \leq x \leq 1$ est la fraction de moments alignés avec le champ), et dont l'énergie est par conséquent $E = N(1 - 2x)\mu_B B$. Pour $\delta E \ll E$, ces configurations sont en nombre $\frac{\delta E}{2\mu_B B} \binom{N}{Nx}$. Par conséquent, en développant le facteur combinatoire par la formule de Stirling à N grand (eq. 10.17) :

$$W_{\delta E}(E) = \frac{\delta E}{2\mu_B B} e^{-N[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)]} \quad (2.17)$$

La dépendance en énergie de W se fait via $x = \frac{1}{2}(1 - \frac{E}{N\mu_B B})$. La croissance exponentielle de W avec N est manifeste, et ici $\epsilon_0 = \mu_B B$.

- Considérons un gaz parfait constitué de N particules libres dans une enceinte de volume V . Nous montrerons au chapitre 4 que :

$$W_{\delta E}(E) \sim N \frac{\delta E}{E} \left(\frac{E}{N\epsilon_0} \right)^{\frac{3N}{2}}, \quad (2.18)$$

où $\epsilon_0 = \hbar^2/(ma^2)$, $a = (V/N)^{1/3}$ étant la distance typique entre particules.

2.4.2 La formule de Boltzmann

Le nombre d'états accessibles, $W_{\delta E}(E)$, pour un système macroscopique est donc un nombre d'ordre $e^{10^{23}}$ qui est gigantesque et qui augmente exponentiellement avec le nombre N de constituants. C'est de là que viendra toute la spécificité de la physique statistique. Le logarithme de ce nombre est donc une quantité extensive, qui détermine en quelque sorte le degré d'incertitude (on parlera d'*information manquante*) que nous avons sur la configuration microscopique du système, à partir de la seule connaissance de son état macroscopique (ici son énergie). En 1877, L. Boltzmann a émis une hypothèse d'une audace remarquable, qui reste comme un des sommets de l'histoire de la physique. Il a compris que l'*entropie* S utilisée en thermodynamique est reliée au nombre d'états accessibles $W_{\delta E}(E)$ par la relation :

$$S = k_B \ln W \quad (2.19)$$



La tombe de L. Boltzmann à Vienne.

Bien que cette célèbre formule soit inscrite sur sa tombe, L. Boltzmann (1844-1906) n'a pas introduit l'entropie statistique sous cette forme, mais sous une forme plus générale (Eq. 2.36) en 1877. La relation (2.19) a été écrite pour la première fois par M. Planck en 1900 (W pour *Wahrscheinlichkeit* signifiant probabilité en allemand). C'est aussi M. Planck qui a introduit la constante de proportionnalité k_B , qu'il a baptisée "constante de Boltzmann", en même temps que la constante h , l'introduction de ces deux constantes universelles étant nécessaire pour expliquer la loi de rayonnement du corps noir, voir chapitre 9. La formule a été gravée sur la tombe en 1933.

La constante k_B , appelée *constante de Boltzmann*, a la dimension d'une énergie divisée par une température. Elle est reliée à la constante des gaz parfaits $R \sim 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ et au nombre d'Avogadro : $R = N_A k_B$. Depuis la révision du système international d'unités en novembre 2018, la constante de Boltzmann est *définitivement fixée* à la valeur

$$\boxed{k_B = 1,380\,649\,10^{-23}\text{ J.K}^{-1}} \quad (2.20)$$

ce qui conduit par ailleurs à une redéfinition de l'échelle de température (voir la section 10.1 en annexe).

Cette définition appelle plusieurs remarques :

- Un aspect essentiel de cette identification vient du fait que le logarithme du nombre d'états est une grandeur extensive, donc proportionnelle au nombre de particules en jeu. On voit que l'ordre de grandeur de la constante de Boltzmann est tel que l'entropie d'un système macroscopique sera de l'ordre de quelques J/K. La quantité S/Nk_B est un nombre sans dimension.
- Telle que nous venons de la définir, l'entropie apparaît naturellement comme une *fonction de l'énergie* (et des paramètres extérieurs λ_a intervenant éventuellement dans l'hamiltonien du système) : $S = S(E, \lambda_a)$.
- Remarquons que seule la partie extensive de S nous intéresse en général, c'est-à-dire les termes proportionnels à N dans $k_B \ln W$. Pour définir le nombre d'états nous avons dû utiliser une certaine résolution en énergie δE , dont la valeur était arbitraire (à condition d'être petite à l'échelle macroscopique et grande devant l'écart entre niveaux). Mais dans ce régime $W_{\delta E}(E)$ dépend linéairement de δE et le terme en δE est donc tout à fait négligeable dans le calcul de l'entropie. Revenons à la forme générale (2.15) du nombre d'états accessibles. Nous en déduisons que l'entropie s'exprime comme

$$S(E) = Nk_B f\left(\frac{E}{N\epsilon_0}\right) + k_B \ln\left(\frac{\delta E}{E}\right), \quad (2.21)$$

et la dépendance dans la résolution δE est un terme d'ordre relatif $1/N$. En raison de cette remarque, le terme en δE sera négligé à partir de maintenant, et on notera $W(E)$ à la place de $W_{\delta E}(E)$. Ainsi,

$$\boxed{S(E) = k_B \ln W(E)} \quad (2.22)$$

où $W(E)$ ne dépend pas de δE .

Cette relation fondamentale établit un lien précis entre une propriété microscopique du système (le dénombrement des microétats) et une fonction de la thermodynamique macroscopique. Nous la présentons pour l'instant comme une définition, en l'appelant pour l'instant "entropie statistique". Nous verrons progressivement dans ce cours comment elle s'identifie effectivement à l'entropie de la thermodynamique introduite par Clausius, en retrouvant les relations connues de la thermodynamique classique.

2.5 Contact thermique de deux systèmes : la température

À ce stade, nous avons identifié l'entropie thermodynamique avec l'entropie statistique, mais nous n'avons pas encore vu apparaître la température. Pour ce faire, nous retournons à la thermodynamique qui nous dit que les températures de deux systèmes mis en contact thermique s'égalisent. Dans cette section, nous allons donc envisager, du point de vue de la physique statistique, la mise en contact de deux systèmes initialement isolés. Nous montrerons que le nouvel état d'équilibre est caractérisé par l'égalisation des dérivées partielles $\frac{\partial S}{\partial E}$, ce qui nous conduira à une définition de la température.

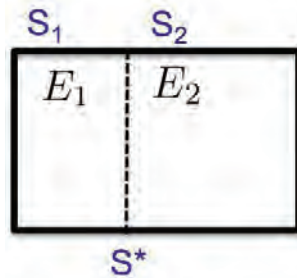


FIGURE 2.3 – Deux systèmes en contact thermique échangent de l'énergie, mais le système $S^* = S_1 \cup S_2$ est isolé et reste décrit par l'approche microcanonique.

Considérons donc un système S^* constitué de deux sous-systèmes S_1 et S_2 initialement isolés, caractérisés chacun par la donnée du nombre de configurations à énergie E donnée : $W_1(E)$ pour le système S_1 , $W_2(E)$ pour le système S_2 . Nous mettons ces deux sous-systèmes en “contact thermique”, ce qui signifie qu'ils ne sont plus isolés l'un de l'autre : les échanges d'énergie entre les deux systèmes sont possibles (Fig. 2.3). Leur réunion est cependant supposée isolée du monde extérieur. L'énergie totale E^* est conservée, mais peut se répartir entre deux microétats quelconques des deux sous-systèmes, correspondant à des énergies E_1 et E_2 avec $E^* = E_1 + E_2$. La question qui se pose est de caractériser la répartition de l'énergie entre les deux sous-systèmes.

Commençons par déterminer la probabilité $p_m(E_1)$ que le système S_1 se trouve dans un microétat m donné d'énergie E_1 . C'est le rapport entre le nombre d'états de S_2 compatibles avec cette contrainte (c'est-à-dire le nombre d'états de S_2 d'énergie $E_2 = E^* - E_1$) et le nombre total d'états de S^* :

$$p_m(E_1) = \frac{W_2(E^* - E_1)}{W^*(E^*)} . \quad (2.23)$$

La probabilité $p(E_1)$ qui nous intéresse est la probabilité que le système S_1 se trouve dans un microétat quelconque d'énergie E_1 . Il faut donc multiplier la quantité précédente par le nombre $W_1(E_1)$ d'états de S_1 d'énergie E_1 :

$$p(E_1) = \frac{W_1(E_1)W_2(E^* - E_1)}{W^*(E^*)} . \quad (2.24)$$

Cette probabilité est normalisée, c'est-à-dire que le nombre total d'états de \mathcal{S}^* d'énergie E^* est donné par $W^*(E^*) = \sum_{E'_1} W_1(E'_1)W_2(E^* - E'_1)$.

Utilisant la relation entre W et l'entropie S de chaque système, nous voyons que la dépendance de cette loi de probabilité en E_1 est toute entière contenue dans le numérateur de l'équation (2.24) :

$$e^{S_t(E_1)/k_B} \quad \text{avec} \quad S_t(E_1) = S_1(E_1) + S_2(E^* - E_1) \quad (2.25)$$

Ce facteur est l'exponentielle d'une grandeur extensive, l'entropie totale $S_t(E_1)$ associée à l'énergie E_1 . À cause de cette dépendance exponentielle en N , cette loi de probabilité est extrêmement piquée autour d'une valeur de l'énergie E_1 . L'énergie de chaque sous-système n'est donc pas fixée mais peut fluctuer autour d'une valeur la plus probable E_1^{eq} pour le système \mathcal{S}_1 et donc $E_2^{eq} = E - E_1^{eq}$ pour le système \mathcal{S}_2 . Cette valeur la plus probable définit l'état macroscopique d'équilibre. La valeur de E_1^{eq} à l'équilibre est celle qui maximise $p(E_1)$ donc l'entropie $S_t(E_1) = S_1(E_1) + S_2(E - E_1)$, c'est-à-dire telle que :

$$\left. \frac{\partial S_1}{\partial E_1} \right|_{E_1^{eq}} = \left. \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right|_{E - E_1^{eq}} \quad (2.26)$$

Le nouvel état d'équilibre est donc caractérisé par l'égalité de ces dérivées partielles. Nous avons ainsi mis en évidence une quantité, la dérivée par rapport à l'énergie de l'entropie statistique, qui s'égalise lorsque deux systèmes sont mis en contact. $\partial S/\partial E$ joue donc le rôle que la thermodynamique accorde à la température. Pour cette raison, on choisit de *définir* la température d'un système par la relation :

$$\boxed{\frac{1}{T} \equiv \frac{\partial S}{\partial E}} \quad (2.27)$$

Là encore, il s'agit pour l'instant d'une définition. Et nous verrons que cette quantité ainsi définie a toutes les propriétés de la température qui nous est familière. D'ors et déjà nous avons là une justification microscopique du *principe zéro de la thermodynamique* :

Les températures de deux systèmes en contact thermique sont égales.

Remarques :

- Dans cette approche, la température - tout comme l'entropie - apparaît naturellement comme *une fonction de l'énergie* (et des paramètres extérieurs).
- L'unité de température est fixée par le choix de la constante de Boltzmann dans notre définition de l'entropie : il s'agit du *kelvin*, noté K. On voit que la définition de la température à partir de l'entropie de Boltzmann ne subordonne pas l'unité de température au choix d'un thermomètre particulier : pour cette raison, on parle "d'échelle de température absolue".
- Le "zéro absolu" (zéro de l'échelle kelvin) est une limite théorique qu'il n'est pas possible d'atteindre de manière réaliste. Les plus basses températures actuellement réalisées en laboratoire sont de l'ordre de 10^{-8}K : il s'agit de gaz atomiques dont les mouvements ont été considérablement ralentis par la technique du "refroidissement laser".

- Appliquons notre définition de la température au cas d'un gaz parfait monoatomique, pour lequel nous avons donné (sans encore la démontrer : cf. Chap.4) l'expression de $W(E)$ en (2.18). Nous obtenons : $\frac{1}{T} = \frac{3Nk_B}{2E}$. L'énergie et la température d'un gaz parfait monoatomique sont donc liées par $E = \frac{3}{2}Nk_B T$, expression avec laquelle le lecteur est certainement déjà familier.

Il est possible de caractériser plus précisément la distribution en énergie de chacun des deux systèmes en équilibre thermique. La loi (2.24) de probabilité de E_1 s'écrit

$$p(E_1) = C e^{S_t(E_1)/k_B} \quad (2.28)$$

où $S_t(E_1)$ est l'entropie totale $S_1(E_1) + S_2(E^* - E_1)$. Développons cette fonction au voisinage de son maximum :

$$S_t(E_1) = S_t(E_1^{eq}) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S_1}{\partial E_1^2} + \frac{\partial^2 S_2}{\partial E_1^2} \right) (E_1 - E_1^{eq})^2 + \dots \quad (2.29)$$

En reexponentiant, nous trouvons que la probabilité $p(E_1)$ prend une forme gaussienne :

$$p(E_1) \propto e^{-\frac{(E_1 - E_1^{eq})^2}{2\sigma^2}} \quad (2.30)$$

où la largeur σ de la distribution est donnée par

$$\sigma^2 = -\frac{k_B}{\left(\frac{\partial^2 S_1}{\partial E_1^2} + \frac{\partial^2 S_2}{\partial E_1^2} \right)} \quad (2.31)$$

La dérivé seconde de l'entropie par rapport à l'énergie peut être reliée à une quantité connue, la *capacité thermique* $C = \frac{\partial E}{\partial T}$:²

$$\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} = \frac{\partial}{\partial E} \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{\partial 1/T}{\partial E} = -\frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial E} = -\frac{1}{CT^2} \quad (2.32)$$

Ainsi la largeur de la distribution en énergie de chaque sous-système est donnée par

$$\sigma^2 = \frac{k_B T^2}{\left(\frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \right)} \quad (2.33)$$

La capacité thermique est une grandeur extensive, c'est-à-dire proportionnelle au nombre de particules N (typiquement supposé le même dans les deux sous-systèmes). On voit ainsi que la largeur σ de la distribution varie comme \sqrt{N} alors que l'énergie moyenne est d'ordre N . Ainsi dans la limite thermodynamique où N est très grand, la distribution $p(E_1)$ est très piquée et les fluctuations relatives sont très faibles, d'ordre $1/\sqrt{N}$ (Fig. 2.4).

2. La *capacité thermique*, encore appelée parfois *chaleur spécifique*, doit être définie précisément en fonction des paramètres extérieurs fixés. Il faut définir ainsi une capacité thermique C_v à volume fixé ou une capacité thermique C_p à pression fixée. Nous considérerons en général dans ce cours, ce qui est le cas pour l'instant, des situations où c'est le volume qui est fixé. Et nous noterons simplement $C_v = C$.

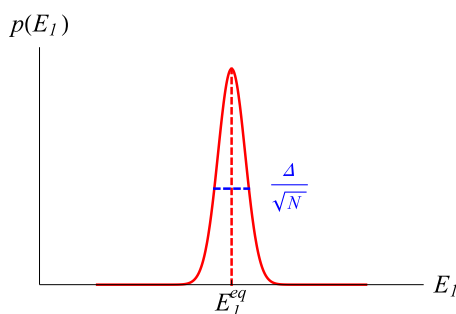


FIGURE 2.4 – Lorsque deux systèmes sont en contact thermique, la probabilité $p(E_1)$ de l'énergie E_1 du système \mathcal{S}_1 est proportionnelle à $e^{S_t(E_1)/k_B}$, où $S_t(E_1) = S_1(E_1) + S_2(E - E_1)$. L'énergie du système \mathcal{S}_1 à l'équilibre, E_1^{eq} , est donc celle pour laquelle l'entropie totale $S_t(E_1)$ est maximale. La fonction $p(E_1)$ est une gaussienne fortement piquée autour de E_1^{eq} et sa largeur est d'ordre Δ/\sqrt{N} , où Δ est une énergie macroscopique (d'ordre N).

Remarques :

- On pourrait se demander pourquoi on développe en série $\ln p(E_1)$ (formule 2.29) puis on reexponentie pour trouver (2.30), au lieu de développer directement $p(E_1)$. La raison en est que le développement de $\ln p(E_1)$ fait intervenir des dérivées successives de l'entropie par rapport à l'énergie (qui est extensive) donc des puissances successives de $1/N$. Dans la limite thermodynamique de N grand, le développement converge rapidement et on ne garde que le premier terme dans le développement (2.29) en négligeant les suivants. Par contre, le développement de $p(E_1)$ fait intervenir une même puissance en $1/N$ à tous les ordres de la série qu'il est alors difficile de resommer.
- Pour N grand, la distribution de probabilité $P(E_1)$ est très piquée autour de E_1^{eq} : dans la limite d'un grand nombre de particules, l'énergie du système \mathcal{S}_1 ne fluctue presque pas à l'équilibre (et bien sûr il en est de même du système 2).
- Dans le cas où, avant la mise en contact des deux systèmes, le système \mathcal{S}_1 avait une énergie $E_1 \neq E_1^{eq}$, l'échange d'énergie entre les deux systèmes amène le système \mathcal{S}_1 dans des configurations d'énergie très proches de E_1^{eq} . On ne le revoit jamais dans la configuration de départ, car celle-ci a une probabilité extrêmement petite (d'ordre e^{-cN}). L'évolution est *irréversible*.
- La valeur d'équilibre (la plus probable) *maximise la somme des entropies des deux systèmes* : celle-ci croît lors de l'évolution de l'état initial (avant la mise en contact) vers l'état final. L'état d'équilibre est celui qui maximise le nombre de configurations accessibles au système, et donc son entropie.
- Le lecteur pourra vérifier que, si initialement les températures des deux systèmes satisfont $0 < T_1^i < T_2^i$, alors une fois l'équilibre atteint après mise en contact on a $T_1^i < T_{eq} < T_2^i$ et $S_1^{eq} + S_2^{eq} > S_1^i + S_2^i$. Le système 2 (le plus chaud) a cédé de l'énergie au système 1 ($E_1^{eq} > E_1^i$, $E_2^{eq} < E_2^i$). Ces propriétés sont bien conformes à la thermodynamique : le système de plus haute température cède de l'énergie au système de plus basse température, jusqu'à égalité des températures.
- La définition (2.27) de la température n'interdit pas *a priori* la possibilité de température négative. Cette situation exotique, qui suppose une situation exceptionnelle où l'entropie décroît avec l'énergie, sera développée en cours et en PC, où l'on verra qu'un système de température négative cède toujours de l'énergie à un système de température positive. Autrement dit, un système de température négative est plus chaud que tout système de température positive...

À ce stade, nous pourrions déjà déduire les principes de la thermodynamique macroscopique

de la description statistique que nous avons introduite (tout au moins pour les systèmes restant à l'équilibre). Il nous a cependant semblé préférable de différer cette discussion jusqu'à ce que nous ayons introduit la description "canonique" (qui place le système en contact avec un thermostat). Nous reviendrons sur la déduction des principes de la thermodynamique d'équilibre dans l'ensemble microcanonique à la section 3.4.

2.6 Expression générale de l'entropie statistique

2.6.1 Entropie associée à une loi de probabilité

La présentation des principes de base de la physique statistique que nous avons adoptée dans ce chapitre consiste à envisager l'évolution dynamique du système vers un état d'équilibre caractérisé par une loi de probabilité stationnaire. Nous avons postulé que, pour un système *isolé*, celle-ci était uniforme sur les configurations d'énergie donnée. L'entropie est alors introduite comme $S = k_B \ln W(E)$, avec $W(E)$ le nombre de ces configurations. On peut considérer cette entropie comme une mesure de la complexité, c'est-à-dire de notre ignorance du système, de l'information qui nous manque sur son état. Si le système peut être dans l'un de W états *a priori* équiprobables, l'entropie statistique, ou information manquante, est donnée par la formule (2.19). Nous allons généraliser cette formule au cas où les différents microétats ne seraient pas équiprobables.

La question qui se pose maintenant est donc la suivante : quelle est l'entropie associée à une distribution de probabilité $\{p_m\}$ *quelconque*. La réponse à cette question a été proposée pour la première fois par Boltzmann puis formalisée plus tard par C. Shannon (1938) dans le cadre plus général de la théorie de l'information. Nous présentons ici une démonstration heuristique³.

Imaginons un système susceptible d'être dans un nombre total de configurations W , divisé en deux paquets, notés 1 et 2 d'effectifs respectifs W_1 et W_2 . Le système est donc dans une configuration du paquet 1 avec la probabilité $p_1 = W_1/W$ et il est dans une configuration du paquet 2 avec la probabilité $p_2 = W_2/W$, avec $W = W_1 + W_2$.

On cherche à déterminer l'entropie $S(p_1, p_2)$ associée aux probabilités p_1 et p_2 .

En premier lieu, en vertu de (2.19), l'entropie *totale* qui exprime qu'on ne sait rien sur le système est $k_B \ln W$. Par ailleurs exprimons notre méconnaissance du système de la façon suivante : Le système peut être dans un microétat du paquet 1 avec la probabilité p_1 . Il peut être dans un microétat du paquet 2 avec la probabilité p_2 . S'il est dans le paquet p_1 , il y a encore le choix entre W_1 microétats possibles, donc une entropie associée $k_B \ln W_1$. S'il est dans le paquet p_2 , il y a encore le choix entre W_2 microétats possibles, donc une entropie associée $k_B \ln W_2$. Ainsi l'entropie totale $k_B \ln W$ est la somme de trois termes :

- une entropie $S(p_1, p_2)$ associée à l'incertitude qui vient du fait qu'on ne sait pas dans quel paquet est le système.

3. Cette présentation est empruntée au polycopié d'E. Brézin. C'est une version simplifiée du raisonnement de C. Shannon.

- une entropie $k_B \ln W_1$, pondérée avec le poids p_1 , si nous savons que le système est dans un microétat du paquet 1.
- une entropie $k_B \ln W_2$, pondérée avec le poids p_2 , si nous savons que le système est dans un microétat du paquet 2.

On a ainsi, au total,

$$k_B \ln(W_1 + W_2) = S(p_1, p_2) + p_1 k_B \ln W_1 + p_2 k_B \ln W_2 \quad (2.34)$$

d'où on tire

$$S(p_1, p_2) = -k_B(p_1 \ln p_1 + p_2 \ln p_2) \quad (2.35)$$

qui se généralise aisément en

$$\boxed{S(\{p_m\}) = -k_B \sum_m p_m \ln p_m} \quad (2.36)$$

qui est l'entropie statistique associée à la loi de probabilité $\{p_m\}$. Elle traduit notre méconnaissance du système, compte tenu de la loi de probabilité $\{p_m\}$. C. Shannon (1948) la définit comme la *quantité d'information manquante* associée à la loi de probabilité $\{p_m\}$.

Citons brièvement les propriétés les plus importantes de l'entropie statistique (2.36) :

- $S \geq 0$ (puisque tous les p_m sont compris entre 0 et 1).
- $S = 0$ pour un phénomène *certain* (c'est-à-dire lorsque l'un des p_m est égal à 1, tous les autres étant nuls).
- S est maximale si tous les p_m sont égaux, comme on va le montrer dans la section suivante. Dans ce cas, elle est donnée par $S = k_B \ln W$ où W est le nombre de configurations accessibles.
- Les entropies associées à des événements indépendants s'ajoutent. Considérons en effet deux processus indépendants de probabilités $\{p_n\}$ et $\{q_m\}$. Pour des événements indépendants, la loi du processus joint est la loi produit $\{p_n q_m\}$. Son entropie statistique est :

$$\begin{aligned} S(\{p_n q_m\}) &= -k_B \sum_{n,m} p_n q_m \ln(p_n q_m) \\ &= -k_B \left(\sum_m q_m \right) \sum_n p_n \ln p_n - k_B \left(\sum_n p_n \right) \sum_m q_m \ln q_m \\ &= S(\{p_n\}) + S(\{q_m\}) \end{aligned} \quad (2.37)$$

où nous avons utilisé la normalisation de chacune des lois : $\sum_n p_n = \sum_m q_m = 1$.

2.6.2 Maximisation sous contraintes de l'entropie statistique

Il existe des situations où on possède des informations partielles (appelées aussi *contraintes*) sur le système. Il s'agit alors de déterminer la loi de probabilité $\{p_m\}$ qui maximise l'entropie

compte tenu de ces contraintes. L'idée centrale est qu'on doit énumérer toutes les informations dont nous disposons sur le système, qui peuvent être considérées comme autant de *contraintes* a priori sur la loi $\{p_m\}$, puis choisir la loi $\{p_m\}$ la moins "biaisée" possible compte tenu de ces contraintes, c'est-à-dire la loi qui *maximise l'information manquante*. Il nous faut donc apprendre à *maximiser une fonction sous contraintes*. La méthode employée est sans doute déjà connue du lecteur (elle intervient dans les cours d'analyse numérique et d'économie) : il s'agit de la méthode des *multiplieurs de Lagrange*. Nous en résumons le principe dans un appendice à ce chapitre.

Appliquons d'abord cette méthode à la détermination des p_m dans le cas d'un système *isolé* dont l'énergie est connue (à δE près). Nous commençons par restreindre les microétats accessibles à l'ensemble de ceux satisfaisant cette contrainte sur l'énergie, en nombre $W(E)$. Puis nous maximisons S sous la seule contrainte de normalisation globale : $\sum_m p_m = 1$. Pour cela, nous introduisons un multiplicateur de Lagrange λ et considérons la fonction :

$$\frac{1}{k_B} G(\{p_m\}, \lambda) \equiv - \sum_m p_m \ln p_m - \lambda (\sum_m p_m - 1) , \quad (2.38)$$

et nous cherchons la distribution $\{p_m^*\}$ qui maximise G . Ainsi $\frac{\partial G}{\partial p_m} = 0$ conduit à : $p_m^* = e^{-1-\lambda}$. Nous découvrons ainsi que S est maximale lorsque *tous les p_m sont égaux*. La somme intervenant dans la contrainte de normalisation fait intervenir $W(E)$ états et nous obtenons ainsi :

$$p_m^* = \frac{1}{W(E)} . \quad (2.39)$$

Recalculons alors l'entropie statistique associée à cette loi uniforme :

$$S(\{p_m^*\}) = -k_B \sum_m \frac{1}{W} \ln \frac{1}{W} = k_B \ln W . \quad (2.40)$$

Nous retrouvons bien l'expression de Boltzmann (2.19) dans l'ensemble microcanonique. Retenons de ce calcul *qu'en l'absence de contrainte (autre que celle de normalisation), l'entropie statistique est maximale pour une loi uniforme sur l'ensemble des états considérés*.

Une autre situation très importante que nous allons voir prochainement est celle d'un système dont l'énergie n'est pas fixée (comme pour un système isolé), mais dont l'énergie est *fixée en moyenne*, c'est-à-dire que la distribution $\{p_m\}$ est soumise à la "contrainte"

$$\sum_m p_m E_m = \langle E \rangle \quad \text{fixée} . \quad (2.41)$$

Nous verrons dans le prochain chapitre que cette situation correspond à celle d'un système dont la température est fixée. Il s'agit maintenant de maximiser la fonction

$$\frac{1}{k_B} G(\{p_m\}, \lambda) \equiv - \sum_m p_m \ln p_m - \lambda (\sum_m p_m - 1) - \beta (\sum_m p_m E_m - \langle E \rangle) . \quad (2.42)$$

Nous avons introduit un second multiplicateur de Lagrange β . Cette fois-ci, $\frac{\partial G}{\partial p_m} = 0$ conduit à $p_m^* = e^{-1-\lambda-\beta E_m}$ que nous récrivons sous la forme

$$p_m^* = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_m} \quad (2.43)$$

où Z est une constante de normalisation, donnée par $Z = \sum_m e^{-\beta E_m}$. Nous verrons que cette constante joue un rôle très important en physique statistique. Enfin, de même que nous l'avons fait pour le cas précédent du système isolé, calculons l'entropie statistique associée à cette nouvelle distribution. À partir de (2.36), nous obtenons :

$$S(\{p_m^*\}) = k_B \beta \langle E \rangle + \ln Z . \quad (2.44)$$

Nous verrons plus loin la signification physique de cette expression de l'entropie associée à la loi de distribution (2.43).

Résumons ces résultats importants dans ce tableau :

E fixée	\longrightarrow	$p_m^* = \frac{1}{W(E)}$	\longrightarrow	$S(E) = k_B \ln W(E)$
$\langle E \rangle = \sum_m p_m E_m$ fixée	\longrightarrow	$p_m^* = \frac{e^{-\beta E}}{Z(\beta)}$	\longrightarrow	$S(\beta) = k_B \beta \langle E \rangle + \ln Z(\beta)$

Annexe : La méthode des multiplicateurs de Lagrange ⁴

Supposons que l'on veuille trouver les extrema d'une fonction F de N variables x_1, x_2, \dots, x_N et que ces N variables ne soient pas indépendantes mais liées par n contraintes

$$f_a(x_1, x_2, \dots, x_N) = 0 ; a = 1, \dots, n ; \quad n < N.$$

(On suppose toutes les fonctions dérivables, les contraintes indépendantes, etc.). La méthode de Lagrange consiste à introduire une nouvelle fonction

$$G(x_1, x_2, \dots, x_N ; \lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n) = F(x_1, x_2, \dots, x_N) - \lambda_1 f_1(x_1, x_2, \dots, x_N) - \dots - \lambda_n f_n(x_1, x_2, \dots, x_N)$$

où les n paramètres λ_a , appelés multiplicateurs, sont des constantes qui seront déterminées plus loin. On démontre aisément, en suivant Lagrange, que les extrema de F peuvent être déterminés maintenant de la manière suivante :

(i) On cherche les extrema de G en supposant les N variables x_i indépendantes. On résout donc les N équations $\partial G / \partial x_i = 0, i = 1, 2, \dots, N$. Les N solutions x_i^* sont des fonctions des n multiplicateurs λ_a .

(ii) Pour déterminer les valeurs de ces multiplicateurs on reporte les solutions $x_i^*(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n)$ dans les n contraintes $f_a(x_1^*, x_2^*, \dots, x_N^*) = 0$. Ce sont n équations pour les n multiplicateurs.

(iii) Après résolution de ces n équations on reporte le résultat dans les x_i^* et l'on obtient un extremum de F .

4. Cet appendice est emprunté au polycopié d'E.Brézin.

La démonstration de la méthode des multiplicateurs de Lagrange est simple : les n contraintes $f_p(x_1, \dots, x_N) = 0$ avec $p = 1, \dots, n$ définissent une surface Γ de codimension n (i.e. de dim. $N - n$) dans \mathbb{R}^N . L'hyperplan tangent à Γ en un point quelconque est défini par les n vecteurs \vec{v}_p de composantes $(\partial f_p / \partial x_1, \dots, \partial f_p / \partial x_N)$, qui sont normaux à cet hyperplan. Au voisinage d'un extremum la différentielle dF s'annule; il doit en être ainsi pour tout vecteur (dx_1, \dots, dx_N) appartenant à l'hyperplan tangent à Γ , puisque les seules variations permises sont sur Γ . Par conséquent le vecteur $\vec{v} = (\partial F / \partial x_1, \dots, \partial F / \partial x_N)$ doit être normal à cet hyperplan; il est donc combinaison linéaire des n vecteurs \vec{v}_p . Il existe donc n nombres $\lambda_1, \dots, \lambda_n$ tels que $\vec{v} = \lambda_1 \vec{v}_1 + \dots + \lambda_n \vec{v}_n$. Revenant à la définition de ces vecteurs on voit que cela implique que les dérivées $\frac{\partial}{\partial x_k} \{F - \lambda_1 f_1 - \dots - \lambda_n f_n\}$, pour $k = 1, \dots, N$, sont nulles au voisinage d'un extremum, ce qui constitue bien le théorème annoncé.

Exemple : Après des jets répétés d'un dé, on effectue la moyenne des résultats. Il se trouve que cette moyenne, qui serait évidemment de 3,5 pour un dé honnête, est égale à 2. En l'absence de plus ample information, quelle loi de probabilité convient-il d'associer aux différentes faces de ce dé?

Nous déterminons les probabilités p_m , $m = 1, \dots, 6$, qui maximisent l'information manquante $S \propto -\sum_m p_m \ln p_m$, compte tenu des deux contraintes

$$\sum_{m=1}^6 m p_m = 2 \quad , \quad \text{et bien entendu} \quad \sum_{m=1}^6 p_m = 1 .$$

Pour déterminer la solution de ce problème on peut utiliser ces deux relations afin d'éliminer deux des six variables, tirer par exemple p_5 et p_6 de ces deux relations, reporter dans S et annuler les dérivées par rapport aux quatre variables indépendantes restantes. Le résultat est $p_1 = 0,478$; $p_2 = 0,255$; $p_3 = 0,136$; $p_4 = 0,072$; $p_5 = 0,039$; $p_6 = 0,020$. La méthode de Lagrange fournit cependant une solution bien plus rapide, symétrique et élégante. Nous introduisons la fonction

$$G(p_1, \dots, p_6) = -p_1 \ln p_1 - p_2 \ln p_2 - \dots - p_6 \ln p_6 \\ - \lambda(p_1 + \dots + p_6 - 1) - \beta(p_1 + 2p_2 + \dots + 6p_6 - 2) \quad .$$

Les six équations $\partial G / \partial p_m = 0$ s'écrivent $-1 - \ln p_m - \lambda - \beta m = 0$, dont la solution est

$$p_m^* = \frac{1}{Z} e^{-\beta m} \tag{2.45}$$

où $\ln Z = 1 + \lambda$.

La normalisation $\sum_m p_m^* = 1$ fixe la constante de normalisation : $Z = \frac{1 - e^{-6\beta}}{e^{-\beta} - 1}$, puis la moyenne $\sum_m m p_m^* = 2$ s'obtient en remarquant que

$$Z = \sum_{m=1}^6 e^{-\beta m} \quad , \quad \text{donc} \quad \sum_{m=1}^6 m p_m^* = \sum_{m=1}^6 m \frac{e^{-\lambda m}}{Z} = -\frac{1}{Z} \frac{dZ}{d\beta} = 2 .$$

La dernière expression conduit à une équation pour β dont la solution est $\beta = 0,629\dots$, dont on tire les valeurs des six probabilités cherchées, données ci-dessus. On notera qu'on retrouve la probabilité uniforme $p_i = 1/6$ pour $\beta = 0$ (donc $\langle m \rangle = 3,5$). Pour $\beta > 0$ les petits chiffres sont plus probables que les grands et c'est l'inverse pour $\beta < 0$. Le lecteur

intéressé pourra faire le lien entre ce petit problème et la distribution de Boltzmann, ainsi que la signification des températures négatives...

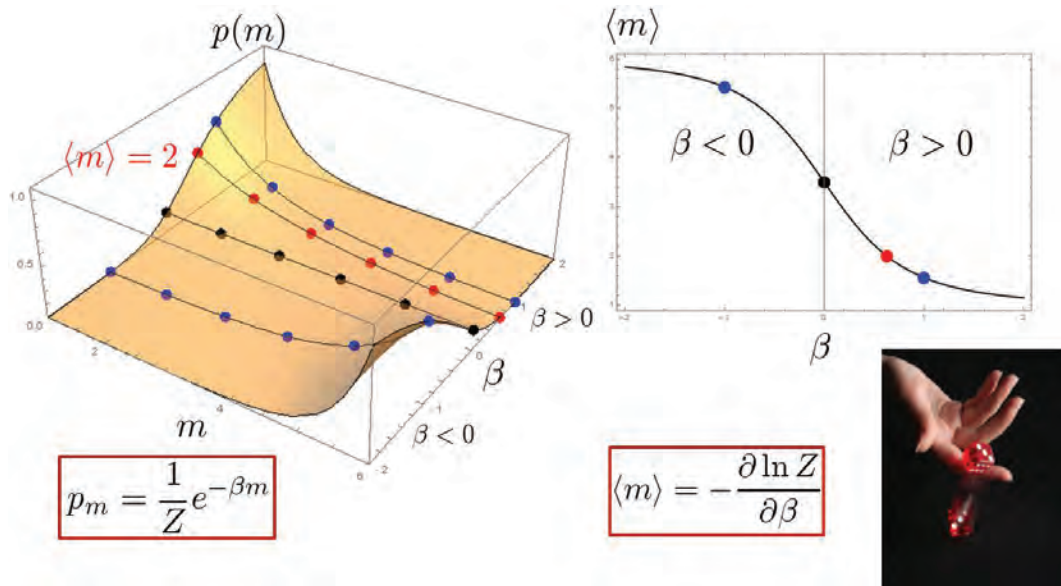


FIGURE 2.5 – Dé pipé. Un microétat est caractérisé par le numéro m obtenu au tirage. La valeur moyenne $\langle m \rangle$ ayant été mesurée et étant connue, quelle est la probabilité $p(m)$? On passe par un multiplicateur de Lagrange β . La figure de gauche montre la probabilité $p(m)$ en fonction de β et celle de droite la valeur moyenne $\langle m \rangle$ en fonction de β . On peut répondre à la question posée, en éliminant β . En rouge, la distribution $p(m)$ pour $\langle m \rangle = 2$. En noir, la distribution est uniforme, ce qui correspond bien sûr à $\langle m \rangle = 3,5$. Pour $\langle m \rangle > 3,5$, β est négatif et la distribution $p(m)$ est croissante.

Chapitre 3

La distribution canonique

Ce chapitre est l'un des plus importants de ce cours : nous y établissons le formalisme qui est de loin le plus simple à utiliser en pratique pour décrire un système macroscopique avec les outils de la physique statistique. La nouveauté essentielle par rapport au chapitre précédent est que nous ne considérons plus le système comme isolé, mais au contraire comme plongé dans un autre système très grand avec lequel il peut échanger de l'énergie. Un état d'équilibre s'établit, pour lequel la loi de probabilité sur les configurations microscopiques du "petit système" prend une forme bien spécifique : c'est la *distribution canonique*. L'ensemble statistique des réalisations microscopiques du petit système est appelé *ensemble canonique*.

Outre le fait qu'elle permet des calculs plus simples, cette description est plus conforme aux conditions d'une expérience réelle, dans laquelle le système étudié est le plus souvent en contact thermique avec l'extérieur, par exemple l'atmosphère. Elle permet de plus d'étudier l'état d'équilibre d'un système qui n'est pas nécessairement macroscopique (ce pourrait être même un atome unique), du moment qu'il est couplé à un grand système jouant le rôle de thermostat.

3.1 Système en équilibre avec un thermostat

Le système auquel nous nous intéressons maintenant, constitué de N_1 particules, est en contact thermique avec un plus grand système ayant N_2 particules. Le grand système est supposé macroscopique ($N_2 \gg 1$), et beaucoup plus grand que le petit système ($N_2 \gg N_1$), nous l'appellerons le *réservoir* ou *thermostat*. Ces deux systèmes échangent de l'énergie l'un avec l'autre, mais la réunion de ces deux systèmes est supposée isolée de l'extérieur, et nous appellerons E son énergie. Nous avons déjà analysé la question du contact thermique dans la section 2.5, mais il s'agissait alors de deux systèmes de taille comparable. La nouveauté ici est que le système \mathcal{S}_1 est beaucoup plus petit que le réservoir constitué par le système \mathcal{S}_2 , et il n'est pas nécessairement macroscopique. En reprenant l'analyse de la section 2.5 (Eq. 2.23), nous pouvons écrire la

probabilité de trouver le “petit” système dans *un microétat donné* d’énergie E_1 sous la forme :¹

$$p_m(E_1) = \frac{W_2(E - E_1)}{\sum_{E'_1} W_1(E'_1)W_2(E - E'_1)} , \quad (3.1)$$

où $W_1(E_1)$, $W_2(E_2)$ désignent les nombres de microétats de chacun des systèmes pour une énergie donnée. Le nombre de microétats d’énergie E_1 étant $W_1(E_1)$, on vérifie bien que l’expression ci-dessus est correctement normalisée.

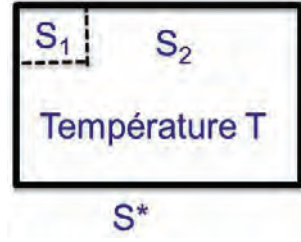


FIGURE 3.1 – On considère encore deux sous-systèmes en contact thermique échangeant de l’énergie, mais maintenant le sous-système S_1 est beaucoup plus petit que S_2 . Le grand sous-système S_2 impose sa température, on l’appelle un thermostat.

Désignant par $S_2(E_2)$ l’entropie du réservoir en fonction de son énergie, nous avons : $W_2(E - E_1) = \exp[S_2(E - E_1)/k_B]$ et puisque $N_2 \gg N_1$ nous avons également $E_1 \ll E_2 = E - E_1 < E$, de sorte que nous pouvons développer :

$$S_2(E - E_1) \simeq S_2(E) - E_1 \left. \frac{\partial S_2}{\partial E} \right|_{E_2=E} + \dots \quad (3.2)$$

Nous voyons apparaître la dérivée de l’entropie du grand système par rapport à l’énergie, et ce grand système étant macroscopique, ceci n’est autre que sa température :

$$\frac{1}{T_2} \equiv \left. \frac{\partial S_2}{\partial E} \right|_{E_2=E} . \quad (3.3)$$

En reexponentiant (3.2), on obtient :

$$W_2(E - E_1) = W_2(E) e^{-E_1/k_B T_2} \quad (3.4)$$

et, à partir de (3.1), la probabilité que le petit système soit dans *un microétat m donné* d’énergie E_1 a finalement pour expression :

$$p_m = \frac{1}{Z_c} e^{-E_{1,m}/k_B T_2} \quad (3.5)$$

où Z_c est une constante de normalisation (fonction de T_2),

$$Z_c(T_2) = \sum_m e^{-E_{1,m}/k_B T_2} , \quad (3.6)$$

donnée par une somme (\sum_m) qui porte sur tous les microétats du système S_1 .

1. Rappelons la distinction entre la probabilité $p_m(E)$ d’être dans un *microétat donné* d’énergie E , et la probabilité $p(E)$ d’être dans un *microétat quelconque* d’énergie E . Voir les expressions (2.23) et (2.24).

Remarques très importantes :

- L'expression (3.5) de la probabilité de trouver le “petit” système dans un microétat donné d'énergie E_1 est aussi appelée “*poids de Boltzmann*” de ce microétat. Nous remarquons que cette probabilité décroît exponentiellement avec l'énergie de l'état considéré.
- La quantité T_2 , définie par (3.3) figurant dans ce poids est *entièrement fixée par le grand système* dans lequel le système auquel nous nous intéressons est plongé. Nous avons vu que cette quantité est la *température absolue* du grand système. Nous avons montré au chapitre précédent que les températures s'égalisent lorsque deux systèmes en contact sont à l'équilibre. Ici, nous découvrons que lorsque l'un des systèmes est beaucoup plus grand que l'autre, *il impose sa température au système le plus petit* : le grand système joue ainsi le rôle d'un *thermostat*. Notons que le petit système ici peut avoir n'importe quelle taille, du microscopique au macroscopique, l'unique condition étant que le réservoir soit assez gros pour jouer son rôle de thermostat.
- La constante de normalisation Z_c , fonction de la température imposée par le grand système, ne dépend que des caractéristiques du “petit” système que nous étudions. Comme nous allons le voir, cette quantité joue un rôle crucial : il est en effet possible de calculer toutes les propriétés thermodynamiques du système si l'on connaît la dépendance de Z_c en fonction de la température et des autres paramètres extérieurs éventuels. Cette quantité porte le nom de *fonction de partition canonique* du système considéré.

3.2 Formalisme canonique

3.2.1 Probabilités des microétats

La section précédente nous a conduits à la description d'un système dans l'ensemble canonique, dont nous allons résumer les bases essentielles dans cette section. Ce sera celle que nous utiliserons le plus fréquemment dans la suite (ainsi que sa généralisation au cas où le nombre de particules lui-même n'est pas conservé : l'ensemble grand-canonique, qui sera introduit dans la section 3.5).

Dans la description canonique, la température T est imposée par le thermostat avec lequel le système est en contact. La probabilité de trouver le système dans l'un quelconque de ses microétats, m , est donnée par le *poids de Boltzmann* :

$$p_m = \frac{1}{Z_c} e^{-E_m/k_B T} \quad (3.7)$$

La constante de normalisation Z_c est la *fonction de partition canonique* du système donnée par :²

$$Z_c(T) = \sum_m e^{-E_m/k_B T} = \sum_E W(E) e^{-E/k_B T} \quad (3.8)$$

où la température intervient par la combinaison $1/k_B T$, qu'il est conventionnel de désigner par :

$$\boxed{\beta \equiv \frac{1}{k_B T}}. \quad (3.9)$$

2. La notation Z vient du mot allemand Zustandssumme = somme sur les états, et a été introduite par M. Planck en 1921.

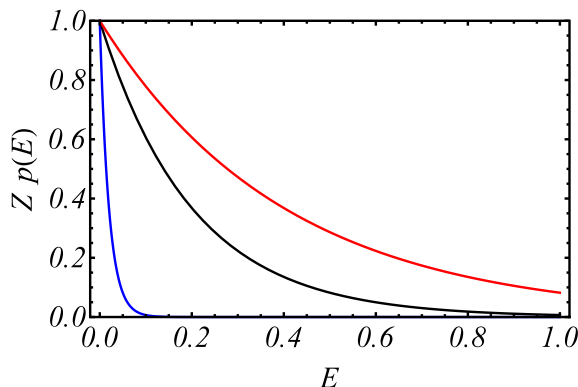


FIGURE 3.2 – Facteur de Boltzmann pour différentes températures, $T_{rouge} > T_{noir} > T_{bleu}$.

On réécrira finalement :

$$p_m = \frac{1}{Z_c} e^{-\beta E_m} \quad (3.10)$$

$$Z_c(\beta) = \sum_m e^{-\beta E_m} = \sum_E W(E) e^{-\beta E} \quad (3.11)$$

Notons que, dans la formule (3.11), nous avons donné deux expressions de la fonction de partition. Dans la première écriture la somme porte sur *tous les microétats individuels*. Dans la seconde, la somme porte sur *les valeurs des énergies accessibles* et il faut alors tenir compte de la dégénérescence de chaque niveau.³

La formule (3.11) est certainement la plus importante de ce cours. Nous allons voir que la connaissance de la fonction de partition (et de sa dépendance en température), qui pour l'instant n'apparaît que comme une constante de normalisation, permet d'accéder aux quantités thermodynamiques telle que énergie interne, entropie, énergie libre, etc.

3.2.2 Factorisation de la fonction de partition

Nous allons montrer dans les paragraphes suivants comment la connaissance de la fonction de partition canonique permet en général de calculer toutes les valeurs moyennes d'observables à l'équilibre. C'est donc une quantité très importante, mais il ne faut pas oublier qu'elle est en général très difficile à calculer exactement, et on devra souvent avoir recours à des approximations. Une exception notable concerne le calcul de la fonction de partition canonique lorsque les particules (identiques ou non) n'interagissent pas et que les niveaux d'énergie du système complet à N particules se mettent sous la forme :

$$E_{m_1 \dots m_N} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_{m_i}^{(i)} \quad (3.12)$$

3. La différence entre ces deux écritures constitue une source d'erreur fréquente pour le débutant...

Dans cette expression, $\varepsilon_{m_i}^{(i)}$ désigne un des niveaux d'énergie de la particule i et m_i désigne l'ensemble des nombres quantiques nécessaires pour spécifier l'état quantique de cette particule. Si, dans la formule ci-dessus, les nombres quantiques m_i peuvent être choisis de manière indépendante pour les différentes particules, alors on a :

$$Z_{ind} = \sum_{\{m_i\}} e^{-\beta E_{m_1 \dots m_N}} = \sum_{\{m_i\}} e^{-\beta(\varepsilon_{m_1}^{(1)} + \dots + \varepsilon_{m_N}^{(N)})} = \prod_{i=1}^N \sum_{m_i} e^{-\beta \varepsilon_{m_i}^{(i)}} \quad (3.13)$$

c'est-à-dire

$$Z_{ind} = \prod_{i=1}^N z_i \quad \text{avec} \quad z_i \equiv \sum_{m_i} e^{-\beta \varepsilon_{m_i}^{(i)}} \quad (3.14)$$

z_i est la fonction de partition partielle correspondant à l'espace des états de la particule i , qui ne dépend plus de N et peut souvent être calculée assez facilement. Cette formule est d'une grande utilité en pratique dans de nombreux cas étudiés dans ce cours, où les systèmes sans interaction occupent une place importante.

Attention cependant : cette formule ne s'applique pas si les valeurs qui peuvent être prises par le nombre quantique m_i dépendent du choix de ces nombres quantiques pour les autres particules. C'est le cas par exemple pour N particules *identiques* en mécanique quantique, même si elles n'interagissent pas, comme nous le verrons ultérieurement dans ce cours. Le calcul de la fonction de partition est alors plus complexe (voir la section 5.4).

La formule (3.14) permet également de comprendre sur ce cas simple une propriété générale importante de la fonction de partition, que nous verrons plus en détail un peu plus loin dans ce chapitre, à savoir le fait que $\ln Z_c$ est une grandeur extensive (d'ordre N) et que toutes les grandeurs thermodynamiques s'obtiennent à partir de $\ln Z_c$.

Mentionnons finalement l'expression de la limite classique de la fonction de partition canonique pour N particules indiscernables (cf. section 2.2.3) :

$$Z_{\hbar \rightarrow 0} \simeq \frac{1}{N! \hbar^{3N}} \int \prod_i dq_i dp_i e^{-\beta H[\{q_i, p_i\}]} . \quad (3.15)$$

En effet la somme discrète (3.11) sur les microétats doit être remplacée par une intégrale sur les positions et les impulsions des particules. Le préfacteur $1/N!$ tient compte de l'indiscernabilité des particules. On reviendra sur ce point dans le chapitre 4.

3.2.3 Valeurs moyennes

La valeur moyenne d'une observable physique lorsque le système est en équilibre avec un thermostat est donnée par la valeur moyenne dans l'ensemble canonique avec le poids de Boltzmann ci-dessus :

$$\langle \hat{O} \rangle = \sum_m p_m O_m \quad (3.16)$$

où O_m est la valeur prise par l'observable \hat{O} dans le microétat n .

Considérons par exemple l'énergie totale du système : à la différence de l'ensemble microcanonique, celle-ci n'est plus fixée exactement, mais fluctue par échange d'énergie avec le thermostat. Sa valeur moyenne définit l'énergie interne du système, qui est une 'fonction d'état' en ce sens qu'elle dépend seulement de la température T qui lui est imposée par le thermostat (ainsi bien sûr que des autres paramètres extérieurs comme le volume par exemple) :

$$U \equiv \langle \hat{H} \rangle = \sum_m \frac{1}{Z_c} e^{-\beta E_m} E_m \quad (3.17)$$

On voit donc que U peut se déduire de la fonction de partition en la dérivant par rapport à la température :

$$\boxed{U = -\frac{\partial \ln Z_c}{\partial \beta}} \quad (3.18)$$

On peut souvent déduire de la fonction de partition les valeurs moyennes d'autres observables. Par exemple, il arrive souvent que l'observable à laquelle on s'intéresse soit une dérivée de l'hamiltonien par rapport à un certain paramètre extérieur⁴ λ (le volume ou un champ magnétique par exemple) :

$$\hat{F}_\lambda \equiv -\frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \quad (3.19)$$

Dans ce cas, sa valeur moyenne se calcule par dérivation de la fonction de partition par rapport à λ :

$$\langle \hat{F}_\lambda \rangle = \frac{1}{Z_c} \sum_m e^{-\beta E_m} \frac{\partial E_m}{\partial \lambda} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \lambda} \ln Z_c . \quad (3.20)$$

Un exemple courant est celui de l'aimantation d'un système de moments magnétiques localisés $\vec{\mu}_i$, qui est l'observable conjuguée au champ magnétique extérieur \vec{B} . Ainsi, si H_0 est l'hamiltonien en l'absence de champ, on est en présence d'un champ (choisi selon l'axe z) :

$$H_B = H_0 - B \sum_i \mu_i^z , \quad (3.21)$$

de sorte que l'aimantation totale est donnée par :

$$\langle M \rangle \equiv \left\langle \sum_i \mu_i^z \right\rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial B} \ln Z_c . \quad (3.22)$$

4. \hat{F}_λ est la force généralisée conjuguée au paramètre λ : nous reviendrons sur cette définition au paragraphe 3.3.1

3.2.4 Fluctuations

Considérons maintenant la manière dont une observable est distribuée autour de sa valeur moyenne à l'équilibre, pour un système contenant un grand nombre de particules $N \gg 1$. Une première caractérisation de cette distribution est donnée par le calcul de la variance :

$$(\Delta O)^2 \equiv \langle \hat{O}^2 \rangle - \langle \hat{O} \rangle^2 = \sum_m p_m O_m^2 - \left(\sum_m p_m O_m \right)^2 \quad (3.23)$$

ΔO mesure les fluctuations typiques d'une observable O par rapport à sa valeur moyenne. Ainsi, pour l'énergie totale, nous obtenons après un calcul simple⁵

$$\boxed{(\Delta U)^2 \equiv \langle \hat{H}^2 \rangle - \langle \hat{H} \rangle^2 = \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z_c} \quad (3.25)$$

Il est intéressant de noter que les fluctuations de l'énergie sont directement reliées à la *capacité thermique*⁶ du système considéré, définie par : $C = \partial U / \partial T$. D'après (3.18), celle-ci se réécrit en fonction de Z_c : $C = \frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial^2 \ln Z_c}{\partial \beta^2}$. En comparant avec (3.25), on obtient immédiatement :

$$\boxed{(\Delta U)^2 = k_B T^2 C} \quad (3.26)$$

Il est intéressant de comparer ce résultat à la relation (2.33) obtenue au chapitre précédent. On retrouve ici l'expression des fluctuations en énergie dans le cas particulier où le sous-système \mathcal{S}_2 est un thermostat, c'est-à-dire de taille beaucoup plus grande que celle du petit système : $C_2 \rightarrow \infty$. Par ailleurs, la relation (3.26) est un cas particulier d'une loi générale, qui relie *les fluctuations à l'équilibre et la réponse du système à un changement d'un paramètre* (ici un changement de température). Voyons comment elle se manifeste sur l'exemple d'un système de moments magnétiques mentionné ci-dessus. La fluctuation de l'aimantation totale est donnée par la variance :

$$(\Delta M)^2 \equiv \left\langle \left(\sum_i \mu_i^z \right)^2 \right\rangle - \left\langle \sum_i \mu_i^z \right\rangle^2 = \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial}{\partial B^2} \ln Z_c \quad (3.27)$$

La fluctuation de M s'obtient donc encore par double dérivation de $\ln Z_c$ par rapport au paramètre conjugué⁷ B . Introduisant la *susceptibilité magnétique* totale, réponse du système à un

5. On obtient la relation (3.25) à partir des moyennes suivantes :

$$\begin{aligned} \langle \hat{H} \rangle &= \frac{1}{Z_c} \sum_m E_m e^{-\beta E_m} = -\frac{Z'_c}{Z_c} \\ \langle \hat{H}^2 \rangle &= \frac{1}{Z_c} \sum_m E_m^2 e^{-\beta E_m} = \frac{Z''_c}{Z_c} \end{aligned} \quad (3.24)$$

où Z'_c et Z''_c sont les dérivées successives de Z_c par rapport à β .

6. Il s'agit ici de la capacité thermique, ou chaleur spécifique, obtenue par variation de T , tous les autres paramètres extérieurs λ_a étant fixés : pour un gaz, c'est la capacité à volume constant C_v .

7. Attention cependant : cette propriété est vraie car le champ se couple de manière *linéaire* à l'aimantation dans l'hamiltonien.

champ magnétique uniforme :

$$\chi \equiv \frac{\partial}{\partial B} \langle M \rangle \quad (3.28)$$

nous obtenons à nouveau une relation entre fluctuation et réponse :

$$(\Delta M)^2 = k_B T \chi . \quad (3.29)$$

Les relations (3.26) ou (3.29) nous permettent de comprendre comment les fluctuations dépendent de la taille du système. Elles nous montrent immédiatement que $(\Delta U)^2$ (ou $(\Delta M)^2$) est une quantité *extensive*, puisque proportionnelle à la capacité thermique (ou à la susceptibilité magnétique). Elle est donc proportionnelle au nombre N de constituants. Par conséquent l'amplitude typique des fluctuations relatives de l'énergie varie comme :

$$\frac{\Delta U}{U} \propto \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (3.30)$$

Elle s'annule donc lorsque la taille du système tend vers l'infini (une limite baptisée "limite thermodynamique"). Remarquons que pour un système macroscopique $N \simeq 10^{23}$, cette fluctuation est extrêmement petite. Ainsi, *l'énergie totale d'un grand système couplé avec un thermostat, bien que subissant des fluctuations par échange avec le thermostat, est en fait connue avec quasi-certitude*. Il en est de même des autres quantités extensives comme l'aimantation. Cette propriété très importante permet de montrer que, pour un système macroscopique, et dans la mesure où on ne s'intéresse pas aux fluctuations d'ordre $1/\sqrt{N}$ des observables, les descriptions canonique et microcanonique sont équivalentes.

3.2.5 Entropie canonique et énergie libre

Nous avons vu comment décrire la loi de distribution des états pour un système à l'équilibre avec un thermostat :

$$p_m = \frac{e^{-\beta E_m}}{Z_c} \quad (3.31)$$

Cette approche, dite canonique, souligne l'importance de cette nouvelle quantité qu'est la fonction de partition Z_c . En particulier, elle permet de calculer simplement l'énergie moyenne U à partir de la relation (3.18). Voyons maintenant comment la fonction de partition est liée à l'entropie S . Partons de la distribution canonique. L'entropie associée à cette distribution s'écrit

$$S = -k_B \sum_m p_m \ln p_m = -k_B \sum_m p_m (-\ln Z_c - \beta E_m) = k_B (\beta \langle E \rangle + \ln Z_c) . \quad (3.32)$$

On obtient ainsi une relation entre l'énergie moyenne $U = \langle E \rangle$, l'entropie et le logarithme de la fonction de partition, auquel nous allons donner une signification physique. On définit l'*énergie libre* (appelée aussi énergie de Helmholtz)

$$\boxed{F = -k_B T \ln Z_c} \quad (3.33)$$

Nous allons voir un peu plus tard l'importance de cette quantité thermodynamique. Notons pour l'instant la relation entre énergie libre, énergie moyenne $U = \langle E \rangle$ (aussi appelée *énergie interne*) et entropie, obtenue à partir de (3.32) :

$$\boxed{F = U - TS} \quad (3.34)$$

L'*énergie libre* joue un rôle très important car elle permet de décrire un système thermodynamique dont la température est fixée. Elle est minimale à l'équilibre canonique (voir section 3.7). Notons pour l'instant une relation importante entre l'énergie interne U et l'énergie libre F . À l'aide de leurs expressions (3.18) et (3.33), on a

$$U = \frac{\partial \beta F}{\partial \beta} = F + \beta \frac{\partial F}{\partial \beta} = F - T \frac{\partial F}{\partial T}, \quad (3.35)$$

ce qui, en comparant avec (3.34), conduit à la relation entre entropie et énergie libre

$$\boxed{S = -\frac{\partial F}{\partial T}}. \quad (3.36)$$

Remarques :

- Pour un système macroscopique, les descriptions microcanonique et canonique sont équivalentes : que le système soit isolé ou au contact avec un thermostat, les deux descriptions donnent les mêmes résultats (tant qu'on ne considère pas les fluctuations). Dans l'approche microcanonique, l'entropie est définie à partir du nombre de configurations à énergie donnée et apparaît donc naturellement comme une *fonction de l'énergie* :

$$S(E) = k_B \ln W(E). \quad (3.37)$$

Ici, nous obtenons l'entropie du système comme un sous-produit du calcul de la fonction de partition canonique, et donc comme une *fonction de la température* :

$$S(T) = k_B \ln Z_c(T) + \frac{1}{T} U(T). \quad (3.38)$$

Bien entendu, l'élimination de la température entre les deux fonctions $S = S(T)$ et $U = U(T)$ nous ramène à une expression $S = S(U)$ qui coïncide avec celle déduite dans l'ensemble microcanonique (à des termes de fluctuation d'ordre $1/\sqrt{N}$ près).

- On ne peut traiter les systèmes de taille microscopique par la physique statistique que s'ils sont en contact avec un thermostat, et dans ce cas la seule formulation possible est celle de l'ensemble canonique que nous venons de voir : l'énergie fluctue toujours, à cause des échanges avec le thermostat.

3.3 La thermodynamique reconstruite

Dans cette section, nous montrons comment les principes de la thermodynamique macroscopique peuvent être *déduits* de la description statistique qui fait l'objet de ce cours. Nous nous plaçons tout d'abord dans l'ensemble canonique, mais nous considérerons également brièvement la description microcanonique dans la section 3.4.

3.3.1 Variation d'un paramètre extérieur et force conjuguée

Nous allons être amenés dans la suite de ce chapitre à envisager des transformations au cours desquelles un ou plusieurs des paramètres extérieurs définissant l'hamiltonien du système vont être variés. À cette variation correspond un certain *travail de la force conjuguée au paramètre qui est varié*. Nous précisons l'origine microscopique de ces notions dans ce paragraphe.

Nous allons désigner par λ l'un des paramètres entrant dans la définition de l'hamiltonien du système, et susceptible d'être varié par une action externe. Par définition, la *force généralisée conjuguée au paramètre λ* est la dérivée :

$$\hat{F} \equiv -\frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \quad (3.39)$$

Pour un système quantique, il s'agit d'un opérateur au même titre que le hamiltonien.

Donnons deux exemples correspondant aux systèmes déjà cités plus haut :

- Pour un système de N moments magnétiques, λ peut désigner le champ magnétique extérieur B (selon Oz), qui se couple à l'aimantation totale \hat{M} dans cette direction par un terme $-B\hat{M}$ dans l'hamiltonien. L'opérateur de force conjugué à B est donc l'aimantation : $\hat{F} \equiv -\frac{\partial \hat{H}}{\partial B} = \hat{M}$.
- Considérons un gaz de N particules contenu dans un récipient de volume V , et envisageons une variation de celui-ci. Même si on ne l'écrit pas en général explicitement dans l'hamiltonien du gaz, un terme d'énergie potentielle ("de boîte") confinant les molécules à l'intérieur du volume V doit être présent. De fait, les niveaux d'énergie des particules *dépendent du volume V* (par exemple dans le cas de particules libres : cf. Chap.4). Nous verrons plus bas que la *valeur moyenne statistique* de la "force généralisée" $-\partial \hat{H} / \partial V$ s'identifie à la *pression du gaz*.

Considérons une variation infinitésimale $d\lambda$ du paramètre λ . Les niveaux d'énergie du système vont être affectés par cette variation et changer d'une quantité :

$$dE_m = \frac{\partial E_m}{\partial \lambda} d\lambda \quad (3.40)$$

La théorie des perturbations au premier ordre donne très simplement :

$$dE_m = \langle \Psi_m | \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} | \Psi_m \rangle d\lambda = -\langle \Psi_m | \hat{F} | \Psi_m \rangle d\lambda \quad (3.41)$$

Pour un système préparé dans l'état $|\Psi_m\rangle$, le travail mécanique *fourni par l'extérieur* pour faire varier λ de $d\lambda$ est $-\langle\Psi_m|\hat{F}|\Psi_m\rangle d\lambda$, opposé du travail de la force \hat{F} dans la transformation considérée : cette quantité coïncide avec la variation de l'énergie propre correspondante.

3.3.2 Premier principe : interprétation statistique du travail et de la chaleur

Nous envisageons une transformation du système d'un état I à un état II, correspondant à une variation de certains des paramètres extérieurs λ_a , et éventuellement de la température. La thermodynamique postule l'existence d'une fonction U , l'énergie interne du système, telle que la différence : $\Delta U = U_{II} - U_I$ ne dépende pas du chemin suivi pour parvenir de I à II mais seulement des états initial et final. Dans une transformation infinitésimale, l'énergie interne varie d'une quantité dU qui est donc une différentielle totale.

Le travail mécanique $\delta\mathcal{W}$ en revanche dépend de la transformation qui a conduit de I vers II, de même que la chaleur dépensée δQ . Selon le *premier principe de la thermodynamique*, la somme de ces deux quantités est la variation d'énergie interne :

$$\boxed{dU = \delta Q + \delta\mathcal{W}} \quad (3.42)$$

Dans cette expression et dans tout ce qui suit, les variations $\delta\mathcal{W}$ et δQ sont définies en prenant le système comme référence : $\delta Q > 0$ (resp. $\delta\mathcal{W} > 0$) si de la chaleur (resp. du travail) a été *fournie au système par l'extérieur*.

Lorsque le système considéré est décrit dans l'ensemble canonique, on identifiera l'énergie interne U de la thermodynamique à *l'énergie moyenne* :

$$U = \sum_m p_m E_m , \quad (3.43)$$

où l'indice m désigne les microétats du système, les E_m leurs niveaux d'énergie, et les p_m leur probabilité. *Lorsque le système est à l'équilibre (et seulement dans ce cas)*, ces probabilités sont données par les poids de Boltzmann, mais nous ne nous restreignons pas à ce cas dans cette section. Dans la transformation considérée, les niveaux d'énergie et leurs probabilités d'occupation vont en général être modifiées. La différentielle de U s'écrit :

$$dU = \sum_m p_m dE_m + \sum_m E_m dp_m . \quad (3.44)$$

En vertu du paragraphe précédent, nous identifions immédiatement le premier terme de cette expression à la valeur moyenne statistique du travail fourni par l'extérieur pour faire varier les paramètres λ_a :

$$\boxed{\delta\mathcal{W} = \sum_m p_m dE_m = - \sum_a \sum_m p_m \langle\Psi_m|\hat{F}_a|\Psi_m\rangle d\lambda_a = - \sum_a \langle\hat{F}_a\rangle d\lambda_a} \quad (3.45)$$

Le travail résulte donc du changement des niveaux d'énergie du système au cours de la transformation.

Exemple : dans le cas d'un système magnétique déjà évoqué plus haut, le travail lié à la variation du champ magnétique est $-M_m dB = dE_m$ pour chaque état propre, et le travail total est donc $\delta\mathcal{W} = -\langle M \rangle dB$ où $\langle M \rangle$ est l'aimantation moyenne, expression bien connue de la magnétostatique.

Pour retrouver la thermodynamique et l'expression du premier principe, nous devons donc identifier le second terme de l'expression (3.44) à la variation de chaleur δQ :

$$\delta Q = \sum_m E_m dp_m \quad (3.46)$$

Ainsi la chaleur acquiert-elle une interprétation statistique : il s'agit de la contribution à la variation d'énergie interne due au changement des populations p_m des niveaux d'énergie du système dans la transformation considérée.

Remarques :

- Ces expressions font clairement apparaître que, pris séparément, $\delta\mathcal{W}$ et δQ ne sont pas des différentielles totales, mais que leur somme l'est.
- Il faut prendre garde à ne pas interpréter de manière erronée les expressions de $\delta\mathcal{W}$ et δQ que nous venons de donner. En particulier, *il n'est pas vrai* que, lors d'une transformation ne mettant en jeu que du travail (i.e. une transformation "adiabatique" telle que $\delta Q = 0$), les populations p_m soient nécessairement inchangées, seules les E_m variant. Ce n'est pas ce qu'exprime l'équation (3.45), qui établit seulement que seule la variation des E_m contribue à $\delta\mathcal{W}$. En général, les populations vont varier, mais cette variation n'entre pas dans l'expression de $\delta\mathcal{W}$ et, si le processus est adiabatique, des compensations se produisent entre ces variations de manière à assurer $\delta Q = \sum_m E_m dp_m = 0$. Remarquons en revanche que la réciproque est, elle, correcte : si l'on est capable de modifier seulement les niveaux d'énergie du système sans toucher aux populations, alors seul du travail est impliqué et $\delta Q = 0$. Un tel processus nécessiterait d'agir de manière très rapide sur le système, de manière que les p_m ne puissent s'adapter à leur valeur d'équilibre. Le processus complémentaire est en revanche facile à réaliser : changer la température du système (i.e. du thermostat) *de manière lente* modifie les poids de Boltzmann mais ne change pas les E_m : seule de la chaleur est échangée dans une telle transformation.
- Nous n'avons nulle part utilisé l'expression des p_m à l'équilibre pour établir les expressions ci-dessus. Les p_m pourraient différer des poids de Boltzmann (et par exemple dépendre du temps) sans que le raisonnement soit affecté. Ainsi les expressions (3.45), (3.46) et l'expression du premier principe (3.42) *restent-elles valables dans une transformation qui n'implique pas que des états d'équilibre*. C'est d'ailleurs bien ce que nous dit la thermodynamique.

3.3.3 Second principe

Considérons une *transformation quasi-statique*, c'est-à-dire telle qu'à chaque instant un nouvel état d'équilibre puisse s'établir (la transformation doit donc être suffisamment lente en comparaison des temps de relaxation du système). Au cours de la transformation, certains des paramètres extérieurs et éventuellement la température sont variés. Dans chaque état intermédiaire, les probabilités d'occupation des niveaux E_m (qui dépendent des paramètres qui sont variés) s'ajustent à leurs valeurs d'équilibre données par les poids de Boltzmann :

$$p_m = \frac{1}{Z_c} e^{-\beta E_m}, \quad Z_c \equiv \sum_m e^{-\beta E_m} \quad (3.47)$$

Dans ces expressions, les E_m et β désignent les valeurs à l'instant considéré. Calculons la variation infinitésimale d'entropie statistique $S = -k_B \sum_m p_m \ln p_m$ entre deux étapes de la transformation :

$$dS = -k_B \sum_m (1 + \ln p_m) dp_m \quad (3.48)$$

À toute étape de la transformation quasistatique, on a : $\ln p_m = -\beta E_m - \ln Z_c$ et $\sum_m dp_m = 0$ car $\sum_m p_m = 1$ pour tout t . Donc :

$$dS = k_B \beta \sum_m E_m dp_m \quad (3.49)$$

Utilisant la définition statistique (3.46) de la variation de chaleur au cours de la transformation, on obtient finalement :

$$\boxed{dS_{q.s} = \frac{\delta Q_{q.s}}{T}} \quad (3.50)$$

On reconnaît l'expression du *second principe de la thermodynamique* : le rapport $\frac{\delta Q}{T}$ de la variation de chaleur à la température dans une transformation quasi-statique est la différentielle d'une fonction d'état : l'entropie. On voit que l'entropie thermodynamique définie à partir du second principe et la définition statistique de l'entropie coïncident. Notons que δQ , en revanche, n'est pas une différentielle totale.

Donnons finalement, pour être complet, la variation de l'énergie libre $F(T; \lambda_a) \equiv U - TS$ dans une transformation quasi-statique infinitésimale. On obtient :

$$\boxed{dF = -S dT + \delta \mathcal{W} \quad \text{avec} \quad \delta \mathcal{W} = - \sum_a \langle \hat{F}_a \rangle d\lambda_a} \quad (3.51)$$

On pourra vérifier la cohérence de cette formule avec les expressions (3.33, 3.34) valables pour un système à l'équilibre dans l'ensemble canonique. On notera que dans cette formule, les λ_a désignent tous les paramètres extérieurs au système autres que la température (par exemple : le nombre de particules, le volume, le champ magnétique). On voit ainsi que, dans une transformation quasi-statique à température constante, *la variation d'énergie libre est égale au travail que le système reçoit* ($dF = \delta \mathcal{W}$), d'où son nom d'"énergie libre"="énergie disponible". L'énergie libre est minimale à l'équilibre canonique (voir section 3.7).

3.3.4 “Troisième principe”

En thermodynamique (et en mécanique statistique classique) l’entropie est définie à une constante additive près. Cette constante est fixée par le principe de Nernst en imposant à l’entropie de s’annuler au zéro absolu, indépendamment des valeurs de toutes les autres variables d’état.⁸

La mécanique quantique apporte un éclairage naturel à ce principe. L’entropie est définie de manière absolue sans constante additive arbitraire et il nous faut donc examiner la limite de température nulle pour savoir si ce principe est satisfait. À basse température on sait que seuls les états d’énergie la plus basse sont occupés : en effet si l’on calcule le rapport de la probabilité d’occupation p_m d’un état d’énergie E_m quelconque à celle de l’occupation du fondamental d’énergie E_0 , on trouve à l’équilibre canonique :

$$\frac{p_m}{p_0} = \exp - \left[\frac{E_m - E_0}{k_B T} \right] \quad (3.52)$$

qui tend vers zéro exponentiellement à basse température dès que E_m est supérieur à E_0 . Seuls donc les états d’énergie la plus basse possible sont occupés. Par conséquent si le fondamental est non dégénéré, l’entropie s’annule puisque le système est dans un état pur. En revanche si le fondamental est g fois dégénéré, à température nulle ces g états sont occupés de manière équiprobable et l’entropie est donc égale à $k_B \ln(g)$.

Il est très facile de construire des hamiltoniens qui ont un fondamental dégénéré ; ainsi pour des particules de spins 1/2, couplés par les interactions d’échange, l’énergie de l’état fondamental est inchangée si l’on retourne tous les spins simultanément de sorte que $g = 2$ (voir les exercices sur le modèle d’Ising). Mais cela ne constitue pas une véritable violation du troisième principe. En effet nous ne nous intéressons réellement qu’à la partie extensive de l’entropie, c’est-à-dire à l’entropie par unité de volume, ou par particule, dans la limite d’un grand volume. Par conséquent si le rapport $k_B \ln(g)/N$ tend vers zéro, le principe de Nernst sera bien vérifié. Pour échapper au principe de Nernst il faudrait donc examiner des situations où la dégénérescence g croîtrait exponentiellement avec N . Est-ce impossible, le principe de Nernst est-il un théorème ? La réponse est un peu plus subtile qu’une affirmation ou une négation.

On peut en effet construire des modèles qui ont une dégénérescence extensive, pour laquelle l’entropie ne s’annule pas à basse température et contredit donc le principe de Nernst ; (c’est le cas par exemple d’un modèle d’Ising sur un réseau plan triangulaire avec des couplages répulsifs entre spins). Mais ces systèmes ne semblent pas « génériques », c’est-à-dire que si l’on tenait compte du couplage entre les degrés de liberté, les dégénérescences seraient levées, aussi petits soient ces couplages, et l’on retrouverait une entropie qui s’annulerait à température nulle.

Retenons que ce troisième principe est une sorte de tautologie : lorsque le fondamental n’est pas extensivement dégénéré, l’entropie s’annule à température nulle. Il n’y a pas de difficulté conceptuelle à considérer des systèmes où, à cause de la dégénérescence, cette entropie ne s’annulerait pas. Pour les systèmes physiques usuels l’entropie par unité de volume s’annule. En tout cas quelle que soit la situation physique, ou le modèle considéré, la définition absolue de l’entropie quantique nous permet de nous affranchir de ce troisième principe.

8. Cette section est empruntée au cours d’E. Brézin.

3.4 Retour à l'ensemble microcanonique

Nous avons déduit ci-dessus les principes de la thermodynamique de la description statistique d'un système dans l'ensemble canonique. Il est instructif d'examiner également l'expression du premier principe dans l'ensemble microcanonique, car cela nous conduit à une interprétation intéressante de la force conjuguée à un paramètre extérieur. Nous nous restreignons ici au cas d'un système à l'équilibre.

Cherchons à répondre à la question suivante : *comment le nombre de microétats $W(E)$ (associé à la contrainte sur l'énergie $E \leq E_m \leq E + \delta E$) est-il affecté par une variation de l'un des paramètres extérieurs λ ?*

La réponse à cette question est donnée par la formule, valable pour un système à l'équilibre :

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} \ln W = \frac{1}{k_B T} \langle \hat{F} \rangle \quad (3.53)$$

dont la démonstration est donnée plus bas en annexe. Dans cette expression, $\langle \hat{F} \rangle$ est la moyenne statistique de la force conjuguée à λ , qui est ici prise dans l'ensemble microcanonique avec une probabilité uniforme sur les microétats d'énergie E (à δE près) :

$$\langle \hat{F} \rangle \equiv \sum_{\{m; E \leq E_m \leq E + \delta E\}} \frac{1}{W(E)} \langle \Psi_m | \hat{F} | \Psi_m \rangle \quad (3.54)$$

Ainsi nous découvrons une autre interprétation de la force moyenne : celle-ci mesure la manière dont le nombre de configurations accessibles au système change lorsqu'on varie le paramètre extérieur conjugué.

Nous pouvons alors envisager un système isolé, dans l'ensemble microcanonique, et nous demander comment varie son entropie au sens de Boltzmann $S = k_B \ln W$ lorsqu'on change son énergie totale de E à $E + dE$ ainsi que certains des paramètres extérieurs de λ_a à $\lambda_a + d\lambda_a$. Nous supposons la transformation quasi-statique. Nous obtenons :

$$\frac{1}{k_B} dS = \frac{1}{k_B} \frac{\partial S}{\partial E} dE + \sum_a \frac{\partial \ln W}{\partial \lambda_a} d\lambda_a \quad (3.55)$$

Soit, en utilisant la définition (2.27) de la température absolue, et le résultat (3.53) :

$$TdS_{qs} = dE + \sum_a \langle \hat{F}_a \rangle d\lambda_a \quad (3.56)$$

Cette expression condense, dans le cas d'un système à l'équilibre et d'une transformation quasi-statique, les expressions du premier et du second principe. En effet nous reconnaissons dans le second terme du membre de droite l'expression du travail. Il faut donc identifier la variation de chaleur à $\delta Q_{qs} = TdS_{qs}$ et on a $dE = \delta Q + \delta W$.

Annexe : démonstration de la formule donnant $\frac{\partial W}{\partial \lambda}$

Dans cet annexe nous démontrons la formule (3.53) donnant la variation de la densité d'états lorsqu'un paramètre extérieur est changé.

Par définition, $W(E)$ est le nombre d'états propres n (supposés pour simplifier non dégénérés) de l'hamiltonien $\hat{H}(\lambda)$ d'énergies E_m comprises entre E et $E + \delta E$. Lorsque λ est changé en $\lambda + d\lambda$, la variation d'énergie dE_m est donnée par la théorie des perturbations au premier ordre :

$$dE_m = \langle \Psi_m | \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} | \Psi_m \rangle d\lambda = -\langle \Psi_m | \hat{F} | \Psi_m \rangle d\lambda \quad (3.57)$$

Le déplacement moyen d'énergie des états est donc donné par

$$\Delta E = \frac{1}{W(E)} \sum_m dE_m, \quad (3.58)$$

où la somme porte sur tous les états d'énergie $E_m \in [E, E + \delta E]$. Pour $\delta E \ll E$ et $W(E) \gg 1$ ce déplacement moyen est généralement indépendant de δE . Alors le nombre d'états propres de l'hamiltonien $\hat{H}(\lambda)$ d'énergies E_m comprises entre E et $E + \delta E$ est donné par $W(E - \Delta E)$. Donc :

$$\frac{\partial \log W}{\partial \lambda} = -\frac{\partial \log W}{\partial E} \frac{1}{W(E)} \sum_m \frac{dE_m}{d\lambda} = \frac{1}{k_B T} \langle \hat{F} \rangle, \quad (3.59)$$

où $\langle \hat{F} \rangle$ est la valeur moyenne de la force conjuguée définie en (3.54), qui contient donc à la fois une moyenne quantique dans chacun des états propres d'énergie $E_m \in [E, E + \delta E]$, ainsi qu'une moyenne statistique uniforme sur tous ces états.

3.5 Ensemble grand-canonique et ensembles généralisés

On rencontre souvent des systèmes qui peuvent échanger non seulement de l'énergie mais aussi des particules, avec un autre système, plus grand, jouant le rôle de réservoir. C'est le cas par exemple lorsqu'on étudie des réactions chimiques, ou bien un cristal en équilibre avec sa vapeur, le contact entre deux métaux qui peuvent échanger des électrons, etc. Le système que nous étudions, dénoté système \mathcal{S}_1 , est donc en contact avec un grand système, le système \mathcal{S}_2 , avec lequel il peut échanger aussi bien de l'énergie que des particules. L'ensemble est isolé, possède N particules et une énergie E , et nous pouvons chercher la probabilité de trouver le "petit" système dans *un microétat donné* d'énergie E_1 et contenant N_1 particules. Une généralisation immédiate de (3.1) nous donne cette probabilité sous la forme :

$$p_m(E_1, N_1) = \frac{W_2(E - E_1, N - N_1)}{\sum_{E'_1, N'_1} W_1(E'_1, N'_1) W_2(E - E'_1, N - N'_1)}, \quad (3.60)$$

où $W_1(E_1, N_1)$, $W_2(E_2, N_2)$ désignent le nombre de microétats de chacun des systèmes pour une énergie et un nombre de particules donnés.

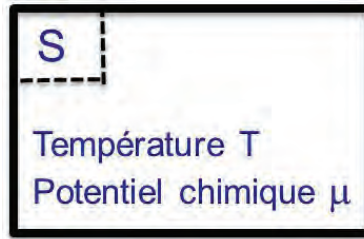


FIGURE 3.3 – Le petit système peut échanger énergie et particules avec le grand système qui lui impose sa température et son potentiel chimique.

Désignant par $S_2(E_2, N_2)$ l'entropie du réservoir en fonction de son énergie, nous avons : $W_2(E - E_1, N - N_1) = \exp\{S_2(E - E_1, N - N_1)/k_B\}$, expression que nous pouvons développer en E_1 et N_1 comme en (3.2) :

$$S_2(E - E_1, N - N_1) \simeq S_2(E, N) - E_1 \left. \frac{\partial S_2}{\partial E} \right|_{E_2=E, N_2=N} - N_1 \left. \frac{\partial S_2}{\partial N} \right|_{E_2=E, N_2=N} + \dots \quad (3.61)$$

En plus de la température du thermostat, $1/T \equiv \partial S/\partial E$, nous voyons apparaître un autre paramètre caractéristique du thermostat, la dérivée de son entropie par rapport au nombre de particules. Il est d'usage d'appeler **potentiel chimique** la quantité :

$$\mu = -T \frac{\partial S}{\partial N} \quad (3.62)$$

Le potentiel chimique joue, du point de vue de l'échange des particules, un rôle exactement similaire au rôle de la température dans l'échange d'énergie : deux systèmes mis en contact, au sens où ils peuvent échanger des particules, voient leurs potentiels chimiques s'égaliser. Les deux équations (2.27) et (3.62) sont comparables. Ici notre système \mathcal{S}_2 étant aussi un réservoir de

particules, il impose son potentiel chimique au système \mathcal{S}_1 , et la probabilité que le petit système soit dans *un microétat donné* d'énergie E_1 avec N_1 particules a finalement pour expression :

$$p_m(E_1, N_1) = \frac{1}{\mathcal{Z}_g} \exp\left(-\frac{1}{k_B T_2} E_{1,m} + \frac{\mu_2}{k_B T_2} N_{1,m}\right). \quad (3.63)$$

Cette loi de probabilité porte le nom de 'distribution grand-canonique'. La quantité \mathcal{Z}_g , la 'fonction de partition grand-canonique', est une constante de normalisation, fonction de T_2 et μ_2 ,

$$\mathcal{Z}_g(T_2, \mu_2) = \sum_m e^{-E_{1,m}/k_B T_2 + \mu_2 N_{1,m}/k_B T_2}, \quad (3.64)$$

donnée par une somme (\sum_m) qui porte sur toutes les valeurs possibles du nombre de particules N_1 du système \mathcal{S}_1 , et sur tous les microétats du système \mathcal{S}_1 correspondant à chacune de ces valeurs.

Il est souvent commode d'utiliser le paramètre $\beta\mu$ plutôt que le potentiel chimique, et nous définissons :

$$\alpha \equiv \beta\mu = \frac{\mu}{k_B T} \quad (3.65)$$

Résumons les points essentiels de la description d'un système dans l'ensemble grand-canonique. Dans cette description, le nombre de particules n'est pas fixé : on considère tous les microétats du système pour un nombre de particules quelconque. La probabilité associée à l'un de ces microétats est :

$$p_m = \frac{1}{\mathcal{Z}_g} e^{-\beta(E_m - \mu N_m)} = \frac{1}{\mathcal{Z}_g} e^{-\beta E_m + \alpha N_m} \quad (3.66)$$

où la **fonction de partition grand-canonique** a pour expression :

$$\mathcal{Z}_g(\beta, \alpha) = \sum_m e^{-\beta E_m + \alpha N_m} \quad (3.67)$$

On notera que, si $Z_c(\beta, N)$ désigne la fonction de partition canonique du système pour N particules, on a la relation suivante entre fonctions de partition grand-canonique et canonique :⁹

$$\mathcal{Z}_g(\beta, \alpha) = \sum_{N=1}^{\infty} e^{\alpha N} Z_c(\beta, N). \quad (3.69)$$

Il est très facile de répéter dans ce cas tous les calculs que nous avons faits dans le cas canonique, et d'obtenir à partir de la fonction $\mathcal{Z}_g(\beta, \alpha)$ toutes les grandeurs thermodynamiques. Nous laisserons

9. On notera que le passage de canonique à grand canonique en laissant fluctuer le nombre de particules est tout à fait similaire au passage de microcanonique à canonique en laissant fluctuer l'énergie. On notera ainsi la similarité entre la relation (3.69) et la relation (3.11) :

$$Z_c(\beta, N) = \sum_E W(E, N) e^{-\beta E}. \quad (3.68)$$

ces calculs comme exercice. En particulier, pour un grand système à l'équilibre grand-canonique, le nombre de particules fluctue très peu, sa valeur moyenne est donnée par :¹⁰

$$\langle N \rangle = \left. \frac{\partial \ln \mathcal{Z}_g}{\partial \alpha} \right|_{\beta} \quad (3.70)$$

On a de même l'énergie interne $U = \langle \hat{H} \rangle$:

$$U = - \left. \frac{\partial \ln \mathcal{Z}_g}{\partial \beta} \right|_{\alpha} . \quad (3.71)$$

Comme nous l'avons fait dans la section 3.2.5 pour l'approche canonique, il nous faut maintenant calculer l'entropie associée à la distribution grand-canonique (3.66). On a

$$S = -k_B \sum_m p_m \ln p_m = -k_B \sum_m p_m (-\ln \mathcal{Z}_g - \beta E_m + \alpha N_m) = k_B (\beta \langle E \rangle - \alpha \langle N \rangle + \ln \mathcal{Z}_g) . \quad (3.72)$$

On obtient ainsi une relation entre l'énergie moyenne, le nombre moyen de particules, l'entropie et le logarithme de la fonction de partition grand-canonique.

On définit le **grand potentiel**, fonction des variables T (ou β) et μ (ou α)

$$\mathcal{A} \equiv -k_B T \ln \mathcal{Z}_g \quad (3.73)$$

Ainsi l'expression (3.72) conduit à une relation entre grand potentiel, entropie, énergie interne et nombre (moyen) de particules :

$$\mathcal{A}(T, \mu) = U - TS - \mu \langle N \rangle \quad (3.74)$$

Donnons finalement la différentielle du grand potentiel dans une variation de la température, du potentiel chimique et des autres paramètres¹¹ extérieurs λ_a (volume, champ magnétique, etc...). Un calcul simple conduit à :

$$d\mathcal{A} = -SdT - \langle N \rangle d\mu - \sum_a \langle F_a \rangle d\lambda_a \quad (3.75)$$

Terminons par quelques remarques valables *pour un système macroscopique*. On remarquera que le potentiel chimique est relié à la moyenne de la *force conjuguée* associée à une variation dN du nombre de particules total du système. Combinant (3.53) et (3.62), on voit en effet que :

$$\mu = -\langle \hat{F}_N \rangle \quad (3.76)$$

10. Comme α est fonction à la fois de la température et du potentiel chimique, il est important que dans la relation (3.70), la température soit prise constante. C'est une notation raccourcie pour

$$\langle N \rangle = k_B T \frac{\partial \ln \mathcal{Z}_g}{\partial \mu} .$$

11. Attention : dans les ensembles microcanonique et canonique, le nombre de particules constituait l'un des paramètres extérieurs et intervenait donc parmi les λ_a dans (3.51) et (3.56). Ce n'est plus le cas ici.

Ainsi, le travail qu'on doit fournir pour ajouter une particule au système ($dN = +1$) est-il égal au potentiel chimique : $-\langle \hat{F}_N \rangle dN = \mu$.

Les fluctuations de N étant petites pour un système macroscopique, le grand potentiel est aussi relié à l'énergie libre canonique calculée pour $N = \langle N \rangle$ par : $\mathcal{A} = F(N \simeq \langle N \rangle) - \mu \langle N \rangle$. Prenant la différentielle de chacun des deux membres, on vérifiera que l'expression de $d\mathcal{A}$ découle bien de celle de dF donnée par (3.51) compte tenu de l'identification (3.76) du potentiel chimique.

Bien entendu, on pourrait aussi considérer un système qui échange d'autres grandeurs avec un réservoir. La généralisation de notre formalisme à ces cas est immédiate, et les diverses lois de probabilité pour le système en contact avec un réservoir sont appelées 'ensembles canoniques généralisés'. Un exemple intéressant est le cas où le système peut échanger du volume avec le réservoir (par exemple par l'intermédiaire d'un piston). On ne sera pas étonné de trouver que dans ce cas la quantité imposée par le réservoir est la pression, et que le logarithme de la fonction de partition généralisée correspondante n'est autre que l'*enthalpie libre*.

3.6 Équivalences entre ensembles

Dans la limite d'un grand système, c'est-à-dire avec un grand nombre de degrés de liberté et un grand nombre de particules, les trois descriptions que nous avons utilisées, microcanonique, canonique et grand-canonique sont équivalentes. On utilisera alors la plus adaptée à notre problème, la plupart du temps la description canonique ou grand-canonique.

Pour fixer les idées, nous nous limitons ici à l'équivalence entre les approches microcanonique et canonique. Le nombre de particules N est fixé. Dans la description *microcanonique*, l'énergie E est fixée à une valeur E_0 . Nous devons calculer la fonction $W(E)$ (c'est-à-dire la dépendance en énergie de l'entropie $S(E) = k_B \ln W(E)$) et nous avons été amenés à définir la température, qu'en toute rigueur il faudrait appeler la température microcanonique, par la relation (2.27)

$$W(E) \longrightarrow \boxed{\beta_{m.c.} = \frac{1}{k_B T_{m.c.}} = \left. \frac{\partial \ln W(E)}{\partial E} \right|_{E_0}} \quad (3.77)$$

La relation entre énergie et température nécessite ainsi la connaissance de la fonction $W(E)$. Dans ce formalisme, l'énergie est fixée et on a défini une température $T_{m.c.}$.

Dans l'approche *canonique*, la température T est fixée (c'est la température microcanonique du thermostat) et l'énergie fluctue. L'énergie *moyenne* est obtenue à partir de la fonction de partition canonique (3.11) :

$$Z_c(\beta) = \sum_E W(E) e^{-\beta E} . \quad (3.78)$$

avec $\beta = 1/k_B T$. De cette fonction de partition canonique, on déduit l'énergie moyenne (3.18) :

$$Z_c(\beta) \longrightarrow \boxed{\langle E \rangle = - \left. \frac{\partial \ln Z_c(\beta)}{\partial \beta} \right|_{\beta}} \quad (3.79)$$

Dans la limite de grand système ($N \rightarrow \infty$), les fluctuations de l'énergie sont négligeables (en $1/\sqrt{N}$, voir page 44) et on peut considérer l'énergie comme fixée (appelons la E_0). Les deux formules qui relient énergie et température sont donc équivalentes. Dans la première on obtient la température en fonction de l'énergie et dans la seconde c'est l'énergie qui est obtenue en fonction de la température. De façon pratique, la première implique le calcul de la fonction $W(E)$, qui n'est facile que dans quelques cas simples, mais devient vite un problème de combinatoire très compliqué. La seconde implique la connaissance de la fonction de partition qui se factorise facilement quand on a affaire à un ensemble de constituants qui n'interagissent pas entre eux. Les fonctions $W(E)$ et $Z_c(\beta)$ contiennent la même information (température en fonction de l'énergie ou énergie en fonction de la température), mais l'une est plus facile à calculer que l'autre. Les deux approches sont utilisées dans quelques exemples simples (spins 1/2, oscillateurs harmoniques, gaz parfait) et sont abordés en cours ou en PC (voir la section 4.3 pour le gaz parfait).

Soyons plus précis pour montrer cette équivalence. *Dans la limite de grand système*, la fonction $W(E)e^{-\beta E}$ est très piquée autour de son maximum \bar{E} appelée *énergie la plus probable*. On peut ne retenir dans la relation (3.78) que le terme principal de sorte que dans cette limite, on obtient une expression approchée $\tilde{Z}_c(\beta)$ de la fonction de partition canonique :

$$\tilde{Z}_c(\beta) \simeq A W(\bar{E}) e^{-\beta \bar{E}} . \quad (3.80)$$

où l'énergie la plus probable \bar{E} maximise le produit $W(E)e^{-\beta E}$, ou, ce qui revient au même, maximise la somme $\ln W(E) - \beta E$. A est un préfacteur qui ne va jouer aucun rôle (voir remarque ci-dessous). Dans cette approximation, l'énergie la plus probable dans un système maintenu à la température canonique T est donc donnée par

$$\left. \frac{\partial \ln W(E) - \beta E}{\partial E} \right|_{\bar{E}} = 0 \quad \Longrightarrow \quad \boxed{\beta = \left. \frac{\partial \ln W(E)}{\partial E} \right|_{\bar{E}}} \quad (3.81)$$

et l'énergie moyenne $\langle E \rangle$ est :

$$\langle E \rangle = - \left. \frac{\partial \ln \tilde{Z}_c(\beta)}{\partial \beta} \right|_{\beta} = \bar{E} \quad (3.82)$$

L'énergie moyenne est, dans cette approximation, égale à l'énergie la plus probable $\langle E \rangle = \bar{E}$.

Ainsi dans la limite d'un grand système, la distribution en énergie étant extrêmement piquée, l'énergie la plus probable \bar{E} est quasiment fixée, ce qui autorise l'équivalence avec la description microcanonique ou l'énergie est vraiment fixée. On a ainsi $\bar{E} = E_0$ et les relations (3.77/3.81 et 3.79) entre énergie et température sont équivalentes.

À partir de la relation (3.32) entre entropie canonique, température et énergie moyenne $S = k_B \ln Z_c(\beta) + k_B \beta \langle E \rangle$ (qui n'est autre que la relation thermodynamique 3.34 : $F = \langle E \rangle - TS$), on obtient une expression approchée de l'entropie canonique

$$\tilde{S} = k_B \ln \tilde{Z}_c(\beta) + k_B \beta \bar{E} = k_B \ln A W(\bar{E}) \simeq k_B \ln W(\bar{E}) + k_B \mathcal{O}(\ln N) . \quad (3.83)$$

Le facteur additif d'ordre $\ln N$ est négligeable par rapport à l'entropie qui est d'ordre N .

Remarque : préfacteur A , méthode du col

Pour estimer le facteur A dans l'équation (3.80), écrivons la fonction de partition (3.78) sous la forme d'une intégrale

$$Z_c(\beta) = \frac{1}{\epsilon} \int dE W(E) e^{-\beta E}, \quad (3.84)$$

où ϵ est une énergie caractéristique microscopique, comme la séparation moyenne entre niveaux, et écrivons cette intégrale sous la forme

$$Z_c(\beta) = \frac{1}{\epsilon} \int dE e^{f(E)}, \quad (3.85)$$

avec $f(E) = \ln W(E) - \beta E$. Développons cette fonction autour de l'énergie \bar{E} qui la maximise :

$$f(E) = \ln W(\bar{E}) - \beta \bar{E} + \left(\frac{\partial \ln W}{\partial E} - \beta \right) \Delta E + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \ln W}{\partial E^2} \Delta E^2 \quad (3.86)$$

où $\Delta E = E - \bar{E}$. Autour du maximum, le terme linéaire est nul. La dérivée seconde, négative, est reliée à la capacité thermique C . En effet, rappelons que (page 43)

$$\frac{\partial^2 \ln W}{\partial E^2} = \frac{1}{k_B} \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} = \frac{1}{k_B} \frac{\partial(1/T)}{\partial E} = -\frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial T}{\partial E} = -\frac{1}{k_B T^2 C}. \quad (3.87)$$

On a utilisé la relation $\frac{\partial S}{\partial E} = 1/T$ et la définition de la capacité thermique $C = \frac{\partial E}{\partial T}$. En réexponentiant, on obtient ainsi l'expression de la fonction de partition canonique approchée :

$$\tilde{Z}_c(\beta) = \frac{1}{\epsilon} W(\bar{E}) e^{-\beta \bar{E}} \int e^{-\frac{\Delta E^2}{2\sigma^2}} dE \quad (3.88)$$

où la variance est donnée par (3.26)

$$\sigma^2 = k_B T^2 C. \quad (3.89)$$

L'intégrale gaussienne conduit à :

$$\tilde{Z}_c(\beta) = \sqrt{2\pi} \frac{\sigma}{\epsilon} W(\bar{E}) e^{-\beta \bar{E}} \quad (3.90)$$

La capacité thermique est proportionnelle au nombre N de degrés de liberté. Le préfacteur multiplicatif est donc une puissance de N qui donne à $\ln \tilde{Z}_c$ une contribution non extensive et négligeable, d'ordre $\ln N$.

3.7 Les distributions canoniques déduites du principe d'entropie maximale

Nous avons déduit ci-dessus les distributions canonique et grand-canonique de la mise en contact du système avec un thermostat ou un réservoir de particules. Dans ces situations la température est fixée et l'énergie est fixée en moyenne. De même, pour l'approche grand-canonique, le potentiel chimique est fixé et le nombre de particules est fixé en moyenne. Il est ainsi possible de reprendre l'argument développé dans la section 2.6.2 à savoir que la distribution d'équilibre est celle qui maximise l'entropie, en tenant compte de contraintes. On peut ainsi considérer que la donnée de l'énergie moyenne ou celle du nombre moyen de particules sont des contraintes à prendre en compte pour la maximisation de l'entropie.

Commençons donc par l'ensemble canonique et cherchons à maximiser l'entropie en supposant connue et fixée l'énergie moyenne $U = \sum_m p_m E_m$ du système.

La loi de probabilité est déterminée en maximisant l'entropie statistique compte tenu de cette contrainte. Utilisant la méthode de Lagrange, nous sommes conduits à maximiser la fonction :

$$\sum_m p_m \ln p_m - \lambda [\sum_m p_m - 1] - \beta [\sum_m p_m E_m - U] \quad (3.91)$$

Nous avons vu dans la section 2.6.2 que la dérivée partielle par rapport à chacun des p_m conduit à

$$p_m^* = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_m} \quad (3.92)$$

où nous avons introduit la notation $Z = e^{1+\lambda}$. Nous retrouvons donc la description canonique et, dans cette approche, $\beta = 1/k_B T$ apparaît comme le *multiplicateur de Lagrange associé à la contrainte sur l'énergie moyenne*.

La description grand-canonique peut être abordée de la même manière, en introduisant une contrainte additionnelle sur le *nombre moyen de particules*. On doit donc ajouter à (3.91) un terme :

$$\alpha (\sum_m p_m N_m - \langle N \rangle) \quad (3.93)$$

On obtient sans difficulté les poids (3.66) :

$$p_m^* = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_m + \alpha N_m} . \quad (3.94)$$

Le potentiel chimique $\mu = \alpha/\beta$ est donc relié au multiplicateur de Lagrange imposant la contrainte du nombre de particules moyen.

Il est à noter que en (3.91), nous avons minimisé la fonction $S - k_B \beta \langle E \rangle$, c'est-à-dire que nous avons *minimisé l'énergie libre* $F = U - TS$. De même, en fixant le nombre moyen de particules, nous avons minimisé $S - k_B \beta \langle E \rangle + k_B \alpha N$, c'est-à-dire que nous avons *minimisé le grand potentiel* $\mathcal{A} = U - TS + \mu N$.

L'énergie libre F et le grand potentiel \mathcal{A} sont aussi appelés des potentiels thermodynamiques, car ils sont minimaux à l'équilibre thermodynamique.

3.8 Potentiels et relations thermodynamiques

En guise de *résumé* de ce chapitre, on présente ici les différentes fonctions d'état, appelées aussi potentiels thermodynamiques, en précisant comment ils sont introduits naturellement et pourquoi ils sont choisis en fonction des situations physiques rencontrées.

On est parti de la description microcanonique du contact thermique entre deux sous-systèmes (section 2.4.2), l'ensemble constituant un système isolé d'énergie U . L'entropie a été introduite comme une fonction de l'énergie $S(U)$. On a montré que, à l'équilibre, la quantité $S_1(U_1) + S_2(U_2 = U - U_1)$ est maximale. Ainsi $\frac{\partial S_1}{\partial U_1} = \frac{\partial S_2}{\partial U_2}$, ce qui nous a permis de définir la température comme¹²

$$\boxed{\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U}} \quad (3.96)$$

De façon plus générale, l'entropie S est une fonction de l'énergie U , du volume V , et du nombre de particules N , $S(U, V, N)$. La maximisation de l'entropie $S_1 + S_2$ à l'équilibre conduit à définir la pression et le potentiel chimique par les relations

$$\boxed{\frac{P}{T} = \frac{\partial S}{\partial V}} \quad , \quad \boxed{\frac{\mu}{T} = -\frac{\partial S}{\partial N}} \quad (3.97)$$

Ainsi, à l'équilibre entre les deux sous-systèmes \mathcal{S}_1 et \mathcal{S}_2 , il y a égalité des températures $T_1 = T_2$, des pressions $P_1 = P_2$ et des potentiels chimiques $\mu_1 = \mu_2$.¹³ À partir de ces définitions, on en déduit qu'une variation infinitésimale de volume, d'énergie ou du nombre de particules induit une variation d'entropie donnée par

$$dS = \frac{\partial S}{\partial U} dU + \frac{\partial S}{\partial V} dV + \frac{\partial S}{\partial N} dN = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN . \quad (3.98)$$

Plutôt qu'écrire l'entropie en fonction de l'énergie, on préfère écrire l'énergie en fonction de l'entropie. Ainsi, la relation (3.98) devient

$$U(S, V, N) \quad , \quad \boxed{dU = TdS - PdV + \mu dN} \quad (3.99)$$

Cette équation nous dit comment varie l'énergie (appelée aussi *énergie interne*) si on fait varier l'entropie, le volume ou le nombre de particules, trois quantités extensives. Elle est parfois appelée *relation thermodynamique fondamentale* car les variations des autres potentiels thermodynamiques se déduisent de celle-ci, ainsi qu'on le voit dans les relations qui suivent.

12. Les dérivées partielles indiquent que l'on dérive par rapport à un paramètre, les autres étant fixés. Pour alléger les notations, on n'a pas indiqué à chaque fois les paramètres fixés. À la place de (3.96) et (3.97), il faudrait lire respectivement :

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{N,V} \quad , \quad \frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N} \quad , \quad \frac{\mu}{T} = - \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U,V} . \quad (3.95)$$

13. D'autres définitions auraient été possibles. Celles-ci ont été choisies pour coïncider avec les quantités connues en thermodynamique classique.

3.8.1 Énergie libre

L'équation (3.99) n'est pas très pratique car l'entropie n'est pas contrôlée par l'expérimentateur, qui contrôle plutôt la température T ce qui correspond à l'équilibre canonique. Il est alors utile d'introduire une autre quantité appelée *énergie libre* ou *potentiel de Helmholtz*, définie par $F = U - TS$. Ainsi

$$F(T, V, N) \quad , \quad \boxed{dF = -SdT - PdV + \mu dN} \quad (3.100)$$

On voit que, à température et nombre de particules fixés, la variation d'énergie libre est égale au travail que le système reçoit. C'est donc l'énergie disponible – *libre* – pour être convertie en travail. Elle est minimale à l'équilibre canonique, c'est-à-dire lorsque la température est fixée. L'énergie libre apparaît naturellement dans le formalisme canonique (température fixée) et elle est reliée à la fonction de partition canonique Z_c :

$$\boxed{F = -k_B T \ln Z_c} \quad (3.101)$$

3.8.2 Enthalpie libre

Si l'opérateur contrôle plutôt la pression que le volume (par exemple en chimie), il lui est utile d'introduire une autre fonction thermodynamique, appelée *enthalpie libre* ou *potentiel de Gibbs*, définie par $G = F + PV = U + PV - TS$. Sa différentielle s'écrit

$$G(T, P, N) \quad , \quad \boxed{dG = -SdT + Vdp + \mu dN} \quad (3.102)$$

Le potentiel chimique apparaît alors comme la variation de l'enthalpie libre G quand on ajoute une particule au système, à pression et température constantes. L'enthalpie libre, extensive, ne dépend que d'une variable extensive, le nombre de particules N , de sorte que

$$\boxed{G = \mu N} \quad (3.103)$$

Des relations (3.102) et (3.103), on déduit la relation dite de Gibbs-Duhem :

$$\boxed{-SdT + VdP - Nd\mu = 0} \quad (3.104)$$

qui relie les variations des quantités intensives. *Cela signifie que si on cherche à caractériser un fluide par trois variables indépendantes, l'une au moins est extensive.*

Pour l'étude du gaz parfait classique, nous fixerons la température, le volume (particules dans une boîte) et le nombre de particules. C'est donc l'énergie libre et la description canonique qui seront particulièrement appropriées (section 4.1.2). Mais l'étude du gaz parfait peut aussi se faire dans l'ensemble microcanonique à l'aide de la relation entre énergie interne et entropie (section 4.3.1), ou dans l'ensemble grand-canonique à l'aide du grand potentiel (section 4.3.2).

3.8.3 Grand potentiel

Pour l'étude du gaz parfait quantique, nous verrons qu'il est important de pouvoir libérer la contrainte du nombre de particules fixé et d'introduire le potentiel chimique comme variable naturelle (section 5.4). En étudiant le gaz dans une boîte de volume fixé et à température fixés, on introduira donc naturellement le **grand potentiel** défini par $\mathcal{A} = U - TS - \mu N$. Sa différentielle s'écrit

$$\mathcal{A}(T, V, \mu) \quad , \quad \boxed{d\mathcal{A} = -SdT - PdV - Nd\mu} \quad (3.105)$$

La pression apparaît alors que comme la variation du grand potentiel \mathcal{A} quand on change le volume à potentiel chimique et température constante. Le grand potentiel, quantité extensive, ne dépend que d'une variable extensive, le volume V , de sorte que

$$\boxed{\mathcal{A} = -PV} \quad (3.106)$$

Des relations (3.105) et (3.106), on retrouve la relation de Gibbs-Duhem (3.104).

Le grand potentiel apparaît naturellement dans le formalisme grand-canonique (température et potentiel chimique fixés) et il est relié à la fonction de partition grand-canonique \mathcal{Z}_g

$$\boxed{\mathcal{A} = -k_B T \ln \mathcal{Z}_g} \quad (3.107)$$

À travers la relation (3.106), le grand potentiel a une signification physique très simple : au volume près, c'est directement la pression du gaz.

On a introduit trois variables extensives (S, V, N) et leurs trois variables intensives conjuguées (T, P, μ). On pourrait donc *a priori* introduire sept potentiels thermodynamiques.¹⁴ Ils sont indiqués sur le tableau de la page suivante. Cinq de ces potentiels sont plus particulièrement utilisés en thermodynamique. Les trois potentiels les plus importants pour ce cours, l'énergie interne, l'énergie libre et le grand potentiel sont respectivement reliés aux à l'entropie statistique W et aux fonctions de partition canonique (Z_c) et grand-canonique (\mathcal{Z}_g).

Les relations précédentes obtenues pour les différentielles des potentiels thermodynamiques permettent d'obtenir des relations importantes entre quantités conjuguées. Donnons en quelques exemples, en précisant bien quelles variables sont maintenues constantes.

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N} = - \frac{\mathcal{A}}{V} \quad (3.108)$$

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N} = - \left(\frac{\partial \mathcal{A}}{\partial T} \right)_{V, \mu} \quad (3.109)$$

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{V, T} \quad , \quad N = - \left(\frac{\partial \mathcal{A}}{\partial \mu} \right)_{V, T} \quad (3.110)$$

14. Le huitième potentiel, $U - TS + PV - \mu N$, est nul, ce qui correspond à la relation de Gibbs-Duhem.

Par ailleurs, les différentielles totales des potentiels thermodynamiques conduisent à des relations entre dérivées secondes croisées, appelées *relations de Maxwell*. Par exemple, à partir de l'énergie libre (3.100), on a

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} \quad (3.111)$$

Les potentiels thermodynamiques	
<p>Énergie interne microcanonique</p> <p>$U(S, V, N)$</p> <p>$dU = TdS - PdV + \mu dN$</p>	<p>Énergie libre canonique</p> <p>$F(T, V, N)$</p> <p>$F = U - TS$</p> <p>$dF = -SdT - PdV + \mu dN$</p>
<p>Enthalpie libre isotherme-isobare</p> <p>$G(T, P, N)$</p> <p>$G = U + PV - TS$</p> <p>$dG = -SdT + VdP + \mu dN$</p> <p><small>Très utile en chimie, où la pression est fixée (énergie libre de Gibbs)</small></p>	<p>Grand potentiel grand-canonique</p> <p>$\mathcal{A}(T, V, \mu)$</p> <p>$\mathcal{A} = U - TS - \mu N$</p> <p>$d\mathcal{A} = -SdT - PdV - Nd\mu$</p> <p><small>Très utile car permet de se libérer de la contrainte du nombre de particules fixé, cf. prochains cours</small></p>
<div style="border: 1px solid red; padding: 5px; display: inline-block;">$G = \mu N$</div>	<div style="border: 1px solid red; padding: 5px; display: inline-block;">$\mathcal{A} = -PV$</div>
<div style="border: 1px solid red; padding: 5px; display: inline-block;">$SdT - VdP + Nd\mu = 0$</div>	

Relation de Gibbs-Duhem → Les variables intensives ne sont pas indépendantes.

Potentiel thermodynamique		Différentielle	Ensemble et relation statistiques	
Energie interne	U	$dU = TdS - PdV + \mu dN$	$S = k_B \ln W$	microcanonique
Energie libre (Helmholtz)	$F = U - TS$	$dF = -SdT - PdV + \mu dN$	$F = -k_B T \ln Z_c$	canonique
Enthalpie	$H = U + PV$	$dH = TdS + VdP + \mu dN$		
Enthalpie libre (Gibbs)	$G = U + PV - TS$	$dG = -SdT + VdP + \mu dN$	$G = -k_B T \ln \mathcal{Z}_{T-P}$	isobare-isotherme
	$U - \mu N$			
Grand potentiel	$\mathcal{A} = U - TS - \mu N$	$d\mathcal{A} = -SdT - PdV - N d\mu$	$\mathcal{A} = -k_B T \ln \mathcal{Z}_g$	grand-canonique
	$U + PV - \mu N$			

FIGURE 3.4 – Potentiels thermodynamiques. La fonction de partition \mathcal{Z}_{T-P} correspondant à l'ensemble dit "isobare-isotherme" n'est pas discutée dans ce cours.

Chapitre 4

Le gaz parfait classique, le théorème d'équipartition et ses limites

Nous considérons dans ce chapitre l'application directe des principes de la physique statistique au cas du gaz parfait, c'est-à-dire un ensemble de molécules dont on néglige les interactions et que l'on traite en mécanique classique. Des calculs simples que nous mènerons explicitement vont nous permettre de déduire dans un premier temps, à partir de la physique statistique, toutes les propriétés thermodynamiques bien connues du gaz parfait. Ce chapitre permet donc de mettre en oeuvre et d'illustrer sur un cas simple notre démarche générale. On discutera brièvement la pertinence de la modélisation d'un gaz réel par un gaz parfait de particules sans interaction. Enfin s'intéresser au gaz parfait *classique*, c'est préparer l'étude des gaz parfaits *quantiques* (de fermions ou de bosons) que nous aborderons dans les chapitres suivants.

Le calcul de la fonction de partition du gaz parfait fera par ailleurs apparaître une propriété importante et générale des degrés de liberté dits "quadratiques" en physique statistique, que l'on appelle *l'équipartition de l'énergie*.

4.1 Traitement dans l'ensemble canonique

Nous considérons un gaz de N molécules dans une boîte de volume V , dans les conditions ordinaires de température et de pression. Nous ne prenons en compte ici que les mouvements de translation des centres de masse de ces molécules, négligeant toutes les excitations internes (rotation, vibration, excitations électroniques) dont l'étude sera essentiellement abordée en amphiphile ou en petite classe (voir aussi section 4.1.4 sur les degrés de liberté de vibration). En fait le calcul que nous ferons ici s'applique donc à un gaz monoatomique comme l'argon : dans les conditions normales de pression et température, les degrés de liberté électroniques sont gelés (car la différence entre l'énergie du premier état excité et celle du fondamental est très supérieure à $k_B T$), et on peut n'étudier que les mouvements des centres de masse.

Dans l'approximation du gaz parfait, on néglige toutes les interactions entre les molécules, et

les calculs peuvent être explicitement effectués, dans l'un quelconque des ensembles statistiques que nous avons introduits : microcanonique, canonique ou grand-canonique (avec, bien entendu, des résultats identiques pour les quantités physiques). L'ensemble canonique conduit à des calculs très simples, et c'est donc celui que nous présenterons en premier. Les autres approches, microcanonique et grand canonique, qui sont également très instructives, seront décrites brièvement en section 4.3. L'approche grand-canonique sera surtout utile dans le cas quantique et nous la développerons au chapitre 5.

4.1.1 Distribution de Maxwell

Dans la description canonique, la probabilité de trouver les N particules ($i = 1, \dots, N$) d'un gaz parfait aux positions \vec{q}_i avec des impulsions \vec{p}_i , à $d^3q_i d^3p_i$ près, a pour expression (cf. section 2.2.3) :

$$p(\{\vec{q}_i, \vec{p}_i\}) = \frac{1}{Z_c} \frac{1}{N! h^{3N}} \left(\prod_i d^3q_i d^3p_i \right) e^{-\beta \sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{2m}} \quad (4.1)$$

où la constante de normalisation Z_c est la fonction de partition canonique que nous calculerons plus loin, et on note comme toujours $\beta = 1/(k_B T)$.

De cette distribution de probabilité pour les N molécules, nous pouvons déduire toutes les probabilités "réduites", obtenues en intégrant sur des degrés de liberté inobservés. Calculons par exemple la densité de probabilité $g(\vec{p})$ de l'impulsion *d'une particule*.¹ On peut intégrer (4.1) sur les impulsions des $(N - 1)$ autres molécules, ainsi que sur toutes les variables de positions. Inutile d'effectuer toutes ces intégrales car l'expression ci-dessus est factorisée : le résultat est évidemment $g(\vec{p}) = C e^{-\beta \frac{\vec{p}^2}{2m}}$, où C est une constante de normalisation qui est fixée par la condition $\int d^3p g(\vec{p}) = 1$. Nous obtenons ainsi la célèbre distribution de Maxwell :

$$g(\vec{p}) = \left(\frac{\beta}{2\pi m} \right)^{3/2} e^{-\beta \frac{\vec{p}^2}{2m}}. \quad (4.2)$$

De cette distribution, nous pouvons déterminer la distribution $g(v)$ du module de la vitesse $v = |\vec{v}| = |\vec{p}|/m$:

$$g(v)dv = g(\vec{p})d^3p = g(p)4\pi p^2 dp, \quad (4.3)$$

de sorte que

$$g(v) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} 4\pi v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}. \quad (4.4)$$

Pour ne citer que ses applications les plus directes, cette distribution (Fig. 4.1) nous permet de calculer par exemple la vitesse quadratique moyenne d'une molécule, c'est-à-dire son énergie cinétique moyenne : $\langle v^2 \rangle = \frac{3k_B T}{m}$, ce qui correspond bien à une énergie cinétique moyenne par particule $\langle E \rangle = \frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle = \frac{3}{2}k_B T$ (voir section 4.1.3).

1. c'est-à-dire que $g(\vec{p})d^3p$ est la probabilité que cette particule ait une impulsion de composantes comprises dans les intervalles $[p_x, p_x + dp_x]$, $[p_y, p_y + dp_y]$, $[p_z, p_z + dp_z]$.

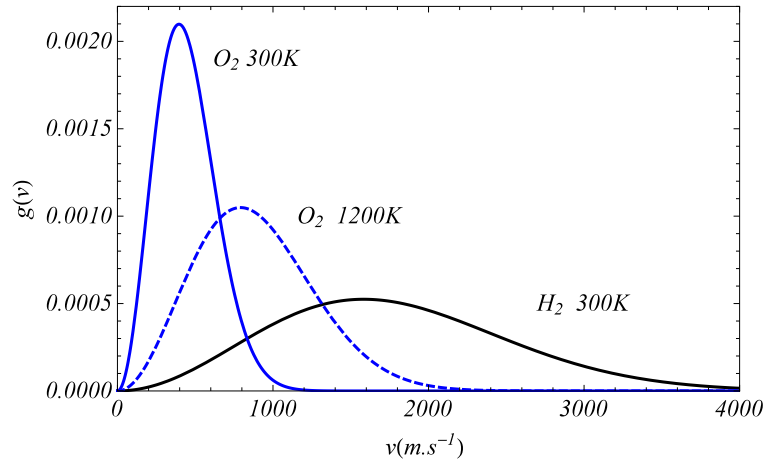


FIGURE 4.1 – Distribution de Maxwell du module de la vitesse, pour un gaz d'hydrogène (H_2) ou d'oxygène (O_2). On vérifie que $\int_0^\infty g(v)dv = 1$.

Il importe de remarquer qu'en mécanique statistique classique, en absence de champ magnétique, la distribution de Maxwell des impulsions (ou des vitesses) est toujours valable à l'équilibre, même pour un système dont les particules interagissent les unes avec les autres. En effet l'énergie y est toujours la somme d'un terme cinétique et d'un terme potentiel :

$$E = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + V(\vec{q}_1, \vec{q}_2, \dots, \vec{q}_N) \quad (4.5)$$

de sorte que la distribution de probabilité des impulsions, obtenue en intégrant $e^{-\beta E}$ sur les N positions, (aussi compliquée soit cette intégrale), reste proportionnelle à $e^{-\beta \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m}}$. La distribution de Maxwell des vitesses est donc bien une propriété universelle des fluides classiques (non relativistes, et en l'absence de champ magnétique).

En revanche, en présence d'interactions, les positions des molécules sont des variables généralement corrélées, dès lors que ces particules interagissent. Le seul cas simple est celui de molécules dont on peut négliger les interactions mutuelles et qui sont soumises à des forces extérieures dérivant d'un potentiel V , de sorte que l'énergie totale est égale à :

$$E = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^N V(\vec{q}_i) . \quad (4.6)$$

Nous obtenons alors une densité de probabilité à N corps proportionnelle à $e^{-\beta E}$ qui est toujours *factorisée* : il n'y a pas de corrélation entre les variables (position impulsion) d'une molécule et celles des autres molécules. Par exemple, la densité de probabilité $f(\vec{q})$ d'observer une molécule donnée à la position \vec{q} est donnée par :

$$f(\vec{q}) = D e^{-\beta V(\vec{q})} \quad (4.7)$$

où D est une constante de normalisation. On retrouve ainsi par exemple "l'équation barométrique" qui donne la densité d'un gaz parfait à l'équilibre thermique dans le champ de pesanteur : le

potentiel $V(\vec{q}) = mgz$ conduit à une densité décroissant exponentiellement avec l'altitude, en $e^{-mgz/k_B T}$.

4.1.2 Propriétés thermodynamiques

Nous cherchons d'abord à calculer la fonction de partition canonique classique :

$$Z_c(\beta) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \prod_{i=1}^N d^3 q_i d^3 p_i e^{-\beta \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}} \quad (4.8)$$

Dans cette expression, l'intégration porte sur les $6N$ degrés de liberté des N particules, avec la mesure classique sur l'espace des phases qui a été introduite aux chapitres précédents. Nous avons écrit l'hamiltonien en tenant compte de la seule énergie cinétique (les particules n'ont pas d'interaction) :

$$H = \sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{2m} \quad (4.9)$$

mais en réalité il existe aussi un "potentiel de boîte", qui confine les particules dans l'enceinte de volume V . Ce potentiel est nul à l'intérieur, et essentiellement infini dès qu'une particule est à l'extérieur. Il a pour effet d'annuler la densité de probabilité, proportionnelle à $e^{-\beta E}$, lorsqu'une particule est hors de la boîte. Il signifie donc que les particules sont réfléchies élastiquement lors d'une collision avec les parois. Pour tenir compte de ce potentiel dans (4.8), il suffit de limiter l'intégration sur les positions q_i à l'intérieur du volume de la boîte.

Les particules étant indépendantes, les intégrations dans (4.8) se factorisent en N intégrales portant chacune sur les six degrés de liberté d'une molécule :

$$Z_c = \frac{z^N}{N!}, \quad (4.10)$$

où la fonction de partition z pour une molécule s'écrit :

$$z = \frac{1}{h^3} \int d^3 q d^3 p e^{-\beta \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}} = \frac{V}{h^3} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} dp e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} \right]^3. \quad (4.11)$$

Cette intégrale gaussienne s'effectue aisément (cf. eq. 10.16) et on obtient en définitive :

$$Z_c = \frac{V^N}{N! h^{3N}} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3N/2}. \quad (4.12)$$

Il est utile d'introduire la longueur caractéristique

$$\boxed{\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}} \quad (4.13)$$

appelée *longueur thermique de de Broglie*. Son interprétation est très simple : comme nous l'avons vu, l'énergie cinétique moyenne d'une molécule dans le gaz est $\langle \vec{p}^2 / (2m) \rangle = (3/2)k_B T$, ce qui permet d'estimer l'ordre de grandeur typique de son impulsion, $p \sim \sqrt{mk_B T}$. On peut donc

estimer que la longueur d'onde de de Broglie h/p d'une particule d'un gaz à température finie T est donnée par λ_T . Nous pouvons donc simplifier les notations, et vérifier plus facilement les dimensions, en utilisant cette 'longueur thermique' λ_T . Ainsi, la fonction de partition à une particule z , puis la fonction de partition canonique Z_c pour N particules s'écrivent finalement :

$$z = \frac{V}{\lambda_T^3} \quad , \quad Z_c = \frac{z^N}{N!} = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda_T^3} \right)^N . \quad (4.14)$$

Pour obtenir l'énergie libre $F(T, N, V) = -k_B T \log Z_c$, dans la limite d'un grand nombre de molécules, nous utilisons la formule de Stirling $\ln N! = N \ln N - N + O(\ln N)$. Nous obtenons ainsi :²

$$F(T, N) = -Nk_B T \left(\ln \frac{V}{N\lambda_T^3} + 1 \right) \quad (4.16)$$

Les propriétés thermodynamiques essentielles du gaz parfait s'obtiennent par dérivation de cette expression :

- La pression du gaz à l'équilibre est donnée par :

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{Nk_B T}{V} . \quad (4.17)$$

Nous retrouvons ainsi l'équation d'état du gaz parfait à partir de principes microscopiques.

- L'énergie interne du gaz est :

$$U = -\frac{\partial \ln Z_c}{\partial \beta} = \frac{3N}{2\beta} = \frac{3}{2} Nk_B T \quad (4.18)$$

d'où la capacité thermique à volume constant : $C_V = \partial U / \partial T = \frac{3}{2} Nk_B$.

- L'entropie (formule dite de Sackur-Tetrode) :

$$S(T, N) = -\frac{\partial F}{\partial T} = Nk_B \left(\ln \frac{V}{N\lambda_T^3} + \frac{5}{2} \right) \quad (4.19)$$

- Le potentiel chimique :

$$\mu(T, N) = \frac{\partial F}{\partial N} = -k_B T \ln \frac{V}{N\lambda_T^3} \quad (4.20)$$

Nous voyons que nous avons obtenu l'ensemble des propriétés thermodynamiques d'un gaz parfait à partir de la formulation microscopique du modèle, et cela par des calculs très simples. Cet exemple illustre bien la puissance des méthodes de la physique statistique.

2. Nous avons énoncé page 49 que, dans une transformation quasi-statique à température constante, la variation d'énergie d'énergie libre dF est égale au travail reçu par le système. Vérifions que c'est bien le cas. D'après l'expression (4.16), la variation d'énergie libre lors d'une variation de volume dV est

$$dF = -Nk_B T \frac{dV}{V} \quad (4.15)$$

et le travail reçu est $\delta W = -PdV$. On a donc bien $dF = \delta W$, compte tenu de l'expression de la pression.

4.1.3 Théorème d'équipartition

Le calcul de l'énergie moyenne (ou interne) du gaz parfait monoatomique classique peut se généraliser à tout système dont l'hamiltonien s'exprime comme une forme quadratique de ses degrés de liberté. Dans le cas précédent on avait :

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} = \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^3 \frac{p_{i,\alpha}^2}{2m} \quad (4.21)$$

qui est une somme de $3N$ termes (3 par molécule) du carré des composantes de l'impulsion.

Considérons un cas plus général où l'état de chaque molécule i doit être décrit par ℓ degrés de liberté $Q_{i,\alpha}$, avec un hamiltonien donné par :

$$H = \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^{\ell} \frac{1}{2} K_{\alpha} Q_{i,\alpha}^2, \quad (4.22)$$

où les K_{α} sont des constantes, par exemple $K_{\alpha} = 1/m$ pour les degrés de liberté cinétiques. Pour une molécule polyatomique, en plus des 3 degrés de liberté cinétiques associés au mouvement du centre de masse, il faut prendre en compte les degrés de liberté internes. Par exemple, une molécule diatomique est modélisée par deux points matériels de masse m reliés par un ressort de raideur K . Les mouvements de cette molécule peuvent être classés en trois types : translation du centre de masse, vibration relative des deux atomes, et deux rotations indépendantes autour de deux axes perpendiculaires à l'axe de la molécule.

Intéressons-nous particulièrement au mouvement de vibration. En introduisant la distance relative d entre les deux atomes, et la vitesse relative v_r , l'énergie associée à cette vibration s'écrit :

$$H_{\text{vib.}} = \frac{1}{2} m_r v_r^2 + \frac{1}{2} K d^2, \quad m_r = \frac{m}{2}. \quad (4.23)$$

On compte ici 2 degrés de liberté quadratiques (v_r et d) par molécule. En comptant le mouvement du centre de masse et les deux rotations, une molécule diatomique possède donc 7 degrés de liberté quadratiques (Exercice : expliquer pourquoi on passe de 12 degrés de liberté en tout à 7 degrés de liberté *quadratiques* et 5 degrés de liberté "libres", c'est-à-dire ne contribuant pas à l'énergie.)

Revenons à l'expression générale (4.22), et calculons la fonction de partition associée aux degrés de liberté quadratiques :

$$Z_c(\beta) \propto \frac{1}{N!} \int \prod_{i=1}^N \prod_{\alpha=1}^{\ell} dQ_{i,\alpha} \exp \left(-\beta \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^{\ell} \frac{1}{2} K_{\alpha} Q_{i,\alpha}^2 \right). \quad (4.24)$$

Comme ci-dessus, les molécules sont toutes identiques et n'interagissent pas, on a donc $Z_c = z^N/N!$, où $z(\beta)$ est la fonction de partition associée à une particule (le préfacteur devant l'intégrale est ici sans intérêt puisqu'il va disparaître dans le calcul de l'énergie moyenne) :

$$z \propto \int \prod_{\alpha=1}^{\ell} dQ_{\alpha} \exp \left(-\beta \sum_{\alpha=1}^{\ell} \frac{1}{2} K_{\alpha} Q_{\alpha}^2 \right), \quad (4.25)$$

qui se réécrit comme :

$$z \propto \prod_{\alpha=1}^{\ell} \int dQ_{\alpha} \exp\left(-\frac{\beta}{2} K_{\alpha} Q_{\alpha}^2\right). \quad (4.26)$$

On voit ainsi apparaître ℓ intégrales gaussiennes découplées, dont le résultat est (cf. 10.16) :

$$z = \prod_{\alpha=1}^{\ell} \sqrt{\frac{2\pi}{\beta K_{\alpha}}}. \quad (4.27)$$

Comme dans le paragraphe précédent, la contribution à l'énergie interne s'obtient par dérivation de cette expression :

$$U = -\frac{\partial \ln Z_c}{\partial \beta} = -N \frac{\partial \ln z}{\partial \beta} = \frac{N\ell}{2\beta} = N\ell \frac{k_B T}{2}. \quad (4.28)$$

Notons en effet que les constantes K_{α} , ainsi qu'un préfacteur éventuel dans la fonction de partition, disparaissent complètement de ce calcul. La capacité thermique correspondante est donnée par $C = \partial U / \partial T = \frac{\ell}{2} N k_B$.

On en déduit le "Théorème d'équipartition de l'énergie" en physique classique :

Chaque degré de liberté quadratique dans l'hamiltonien donne une contribution identique à l'énergie interne, égale à $\frac{1}{2} k_B T$, donc une contribution identique à la capacité thermique égale à $\frac{1}{2} k_B$.

Un problème : comme on l'a vu plus haut, les molécules diatomiques possèdent 7 degrés de liberté quadratiques, on en déduit que la capacité thermique molaire d'un gaz diatomique devrait être égale à $\frac{7}{2} R$, où $R = N_A k_B$ est la constante des gaz parfaits et N_A le nombre d'Avogadro. Or on trouve expérimentalement, à température ambiante, que la capacité thermique molaire de gaz comme O_2 ou N_2 est proche de $\frac{5}{2} R$, comme si exactement 2 degrés de liberté quadratiques avaient disparus ! La solution de ce paradoxe vient en fait de la nature quantique des degrés de liberté de vibration de la molécule, que nous allons aborder dans la section suivante.

Ce paradoxe constituait un des deux "nuages", problèmes inexplicables de la fin du XIX^{ème} siècle invoqués par Lord Kelvin, le second étant le résultat négatif de l'expérience de Michelson-Morley. Lord Kelvin stigmatisait la "doctrine de Maxwell-Boltzmann" qui conduisait au théorème d'équipartition, car le comptage des degrés de liberté ne permettait pas d'expliquer la valeur observée de la capacité thermique de molécules diatomiques. Il faudra attendre la quantification de l'oscillateur harmonique (Einstein) que nous abordons dans la section suivante, puis de l'hamiltonien de rotation, pour comprendre le gel des degrés de liberté internes et la dépendance en température de la capacité thermique.

4.1.4 Le modèle d'Einstein, gel des degrés de liberté

Un autre résultat expérimental, la fameuse loi de Dulong et Petit (1819), exprimait que la capacité thermique molaire est constante et égale à $3R$ pour tous les solides. Ce comportement s'explique très facilement grâce au théorème d'équipartition : À température finie, chaque atome vibre autour de sa position d'équilibre. On peut donc le décrire comme un oscillateur harmonique à trois dimensions, donc avec 6 degrés de liberté, 3 liés à l'énergie cinétique et 3 liés à l'énergie potentielle, ce qui conduit à une énergie moyenne par atome égale à $3k_B T$, d'où la loi de Dulong et Petit. Or certaines mesures, en particulier dans un cristal très dur comme le diamant, semblaient montrer des déviations et une capacité thermique plus faible. C'est A. Einstein qui résolut ce problème par la quantification de l'oscillateur harmonique (1907).

Commençons par retrouver l'énergie moyenne d'un oscillateur *classique* et résumons, en simplifiant les notations de la section précédente, le calcul de la fonction de partition pour un seul oscillateur. On part de l'hamiltonien classique $H(x, p)$:

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 . \quad (4.29)$$

Rappelons rapidement comment le théorème d'équipartition s'applique ici en commençant par calculer la fonction de partition classique de ce seul oscillateur :

$$z_{cl} = \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\beta m \omega^2 x^2 / 2} \int_{-\infty}^{\infty} dp e^{-\beta p^2 / 2m} . \quad (4.30)$$

Nous avons ici écrit explicitement le préfacteur multiplicatif qui correspondait au volume d'une cellule de Planck (éq. 2.8). Les deux intégrales gaussiennes (formule 10.16) conduisent à l'expression de la fonction de partition :

$$z_{cl} = \frac{1}{\beta \hbar \omega} \quad (4.31)$$

et à l'énergie moyenne

$$\langle \epsilon \rangle = -\frac{d \ln z_{cl}}{d\beta} = k_B T . \quad (4.32)$$

Considérons maintenant le problème de l'oscillateur harmonique *quantique* dont on rappelle que les niveaux d'énergie sont donnés par $\epsilon_n = (n + 1/2) \hbar \omega$. Ainsi, la fonction de partition s'écrit

$$z_q = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta(n+1/2)\hbar\omega} = \frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} , \quad (4.33)$$

ce qui conduit à l'énergie moyenne $\langle \epsilon \rangle = -\partial \ln z_q / \partial \beta$:

$$\boxed{\langle \epsilon \rangle = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}} \quad (4.34)$$

Pour $k_B T \gg \hbar\omega$, on retrouve le résultat classique : $\langle \epsilon \rangle \rightarrow k_B T$. Dans la limite $T \rightarrow 0$, l'oscillateur est dans son état fondamental et $\langle \epsilon \rangle \rightarrow \hbar\omega/2$. La figure 4.2 montre la dépendance

de l'énergie moyenne en fonction de la température, ainsi que celle de la capacité thermique

$$c(T) = \frac{\partial \langle \epsilon \rangle}{\partial T} = k_B \frac{(\beta \hbar \omega)^2 e^{\beta \hbar \omega}}{(e^{\beta \hbar \omega} - 1)^2} . \quad (4.35)$$

Ainsi le modèle d'Einstein résoud-t-il le paradoxe soulevé par Kelvin : à suffisamment basse température, les degrés de liberté de vibration ne sont pas excités et ne contribuent donc pas à la capacité thermique. Cette notion de “gel des degrés de liberté” est très générale et pour savoir s'il faut traiter un problème classiquement ou quantiquement, il faudra en général comparer l'énergie thermique typique $k_B T$ à l'énergie caractéristique du problème, ici $\hbar \omega$.

Notons enfin que la limite classique de la fonction de partition z_q

$$z_q \xrightarrow[k_B T \gg \hbar \omega]{} \frac{1}{\beta \hbar \omega} \quad (4.36)$$

comparée avec (4.31) justifie le choix du volume h pour la cellule de Planck, comme nous l'avions proposé dans la section 2.2.3.

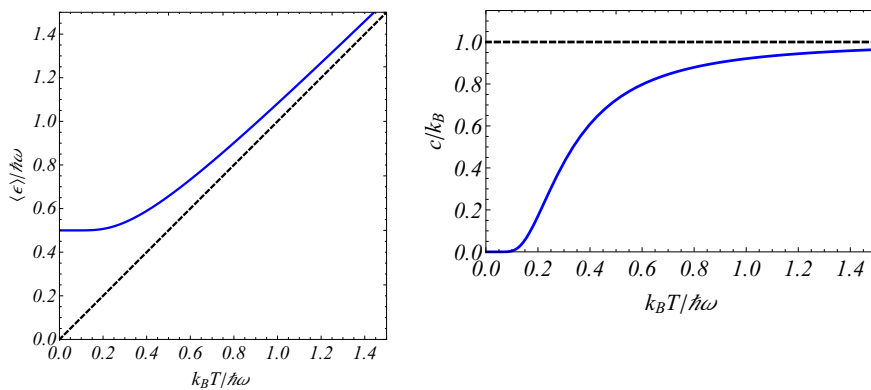


FIGURE 4.2 – À gauche, fonction universelle représentant l'énergie moyenne de l'oscillateur harmonique (en unités de $\hbar \omega$) en fonction de la température (en unités de $\hbar \omega / k_B$). À droite, capacité thermique de l'oscillateur harmonique.

Pour N_A oscillateurs identiques, on obtient ainsi la capacité thermique molaire $C(T) = 3N_A c(T)$. Elle tend exponentiellement vers 0 à basse température et elle rejoint la loi classique de Dulong et Petit à haute température.

4.1.5 Le modèle de Debye

Le modèle d'Einstein est une étape essentielle dans le développement de la mécanique quantique et sa première application à un problème de matière condensée. Il introduit la notion de gel des degrés de liberté pour comprendre les déviations par rapport au comportement classique de Dulong et Petit. Il constitue aussi la contribution principale d'Einstein au fameux premier congrès Solvay en 1911 (“relation entre les chaleurs spécifiques et la théorie du rayonnement”). Toutefois, ce modèle prédit une capacité thermique qui décroît exponentiellement vers 0 à basse

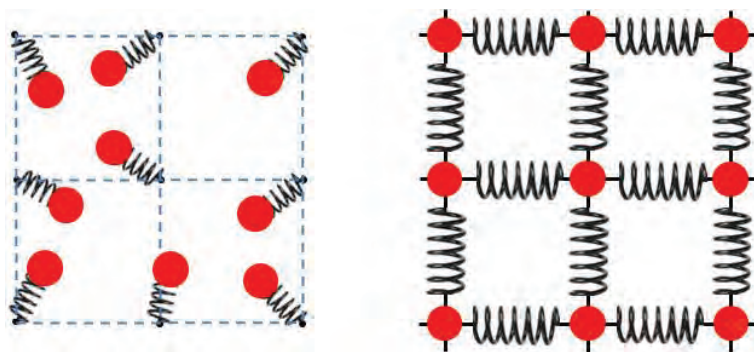


FIGURE 4.3 – Représentations schématiques des modèles d'Einstein (à gauche) et de Debye (à droite).

température, ce qui n'était pas en accord avec des observations alors toutes récentes d'un comportement en loi de puissance T^3 . Le modèle a été amélioré par P. Debye (1912). Celui-ci introduit une notion aussi très importante qui est celle d'excitations collectives. Le modèle d'Einstein considère que tous les oscillateurs sont indépendants et identiques. Dans le modèle de Debye, le mouvement de chaque atome est couplé à celui de ses voisins, comme le montre schématiquement la figure 4.3. On peut se représenter le mouvement des atomes, non pas comme celui d'objets indépendants oscillant autour de leur position d'équilibre, mais comme celui d'un ensemble de particules liées entre elles par des ressorts. On a donc affaire à un ensemble de $3N$ oscillateurs identiques *couplés* (plus rigoureusement, il faut distinguer modes transverses et longitudinaux). C'est un exercice simple de mécanique classique, où l'on montre que les modes propres sont des ondes, que les pulsations $\omega(\vec{k})$ sont maintenant *distribuées en un spectre continu*, avec un spectre linéaire à basse fréquence $\omega = ck$ qui correspond aux modes sonores. La quantification de chacun de ces nouveaux oscillateurs est bien décrite par le modèle d'Einstein, mais comme leur distribution en fréquence est différente, la thermodynamique de l'ensemble des oscillateurs couplés est différente. On montre (exercice en PC) que le spectre linéaire de basse fréquence conduit à un comportement en T^3 de la capacité thermique à basse température. Les modes quantifiés de ces oscillateurs couplés ont été baptisés *phonons*, car leur distribution et leur quantification ressemble à celle des modes du champ électromagnétique que l'on étudiera dans le chapitre 9. On notera d'ailleurs que la thermodynamique d'un gaz de phonons est tout à fait similaire à celle d'un gaz de photons. La loi de Stefan-Boltzmann en T^4 pour l'énergie moyenne du rayonnement électromagnétique à température T (eq. 9.31) est équivalente à la dépendance en température de l'énergie totale du gaz de phonons, ce qui conduit à la loi en T^3 pour la capacité thermique des vibrations atomiques.

4.1.6 Paradoxe de Gibbs

Saisissons l'occasion du calcul des sections précédentes pour revenir sur le facteur $\frac{1}{N!}$ dans la normalisation de la fonction de partition à la limite classique. Nous avons tenu compte de ce facteur dans les calculs précédents, et cela était essentiel, *car autrement l'énergie libre et l'entropie obtenue ne seraient pas des quantités extensives!* En effet, en l'absence de ce terme, au lieu des relations (4.16) et (4.19), nous aurions obtenu les expressions modifiées suivantes de

ces quantités :

$$\tilde{F} = -Nk_B T \ln \frac{V}{\lambda_T^3} \quad (4.37)$$

$$\tilde{S} = -\frac{\partial \tilde{F}}{\partial T} = Nk_B \left(\ln \frac{V}{\lambda_T^3} + \frac{3}{2} \right) \quad (4.38)$$

Ces deux expressions contiennent des termes de la forme $N \ln V$, d'ordre $N \ln N$, et qui croissent donc plus vite que le nombre de particules. Elles sont donc inacceptables. Pour s'en convaincre, considérons le 'paradoxe' suivant, identifié initialement par Gibbs.



FIGURE 4.4 – Les particules étant indiscernables, la suppression de la cloison ne doit rien changer. L'entropie est la même dans les deux cas.

On étudie deux gaz de N_1 et N_2 molécules identiques enfermés dans deux volumes respectifs V_1 et V_2 initialement séparés par une cloison (Fig. 4.4). Les deux gaz sont de densités identiques $N_1/V_1 = N_2/V_2$. On retire la cloison séparant ces deux parties, et les gaz se mélangent. On a alors un gaz de $N_1 + N_2$ particules occupant le volume $V_1 + V_2$. Clairement, *si les molécules sont indiscernables*, ce processus ne doit s'accompagner d'aucun changement de l'entropie du système total.

C'est bien ce que l'on obtient en utilisant l'expression correcte de l'entropie (4.19) : Les entropies initiale S_i et finale S_f sont données par (pour alléger les notations, faisons ici $k_B = 1$ et $\lambda_T = 1$ et enlevons le terme linéaire en N sans intérêt ici) :

$$S_i = N_1 \ln \frac{V_1}{N_1} + N_2 \ln \frac{V_2}{N_2} \quad \rightarrow \quad S_f = (N_1 + N_2) \ln \frac{V_1 + V_2}{N_1 + N_2} = S_i \quad (4.39)$$

Il n'y a donc pas de variation d'entropie. En revanche, l'omission du facteur $1/N!$, et l'utilisation de la formule fautive (4.38) ferait apparaître une augmentation d'entropie lorsqu'on retire la cloison : on obtiendrait un résultat différent en calculant l'entropie globale ou comme somme des entropies des sous-systèmes ! Il n'y a donc pas de paradoxe si on utilise la bonne formule de l'entropie (4.19).

Notons en revanche qu'une augmentation d'entropie est attendue si les deux espèces de molécules sont différentes (figure 4.5) : dans ce cas en effet la situation physique change lorsqu'on enlève la cloison, les gaz se mélangent et chacun des deux gaz occupe un volume $V_1 + V_2$. L'entropie finale est maintenant :

$$S_f = N_1 \ln \frac{V_1 + V_2}{N_1} + N_2 \ln \frac{V_1 + V_2}{N_2} > S_i \quad (4.40)$$



FIGURE 4.5 – On considère cette fois deux gaz de natures différentes. Cette fois-ci il y a bien augmentation de l'entropie, ce qui traduit l'irréversibilité du processus.

L'entropie a augmenté, ce qui traduit l'irréversibilité du processus. L'augmentation d'entropie

$$\Delta S = S_f - S_i = (N_1 + N_2) \ln(V_1 + V_2) - N_1 \ln V_1 - N_2 \ln V_2 \quad (4.41)$$

traduit la perte d'information : pour chaque particule, on ne sait plus si elle est à gauche ou à droite. Notons $p_1 = N_1/(N_1 + N_2) = V_1/(V_1 + V_2)$ la probabilité que la particule soit à gauche et $p_2 = N_2/(N_1 + N_2) = V_2/(V_1 + V_2)$ la probabilité qu'elle soit à droite. L'augmentation d'entropie est égale à (en rétablissant k_B)

$$\Delta S = -Nk_B(p_1 \ln p_1 + p_2 \ln p_2) \quad (4.42)$$

Cette variation d'entropie est appelée "entropie de mélange". Si les deux volumes initiaux sont identiques ($p_1 = p_2$), l'augmentation d'entropie est simplement $Nk_B \ln 2$.

On voit donc que le facteur $1/N!$ joue un rôle essentiel pour assurer la cohérence du formalisme de la physique statistique et éviter tout paradoxe.³

4.2 Rôle des interactions

Le gaz parfait est la modélisation d'un gaz réel dans lequel on a négligé les interactions entre les particules. Dans quel cas peut-on négliger les interactions ? La réponse est assez subtile car, s'il n'y avait vraiment aucune interaction entre les molécules, le système n'atteindrait jamais son équilibre thermodynamique. Considérons par exemple des particules dans une boîte cubique, rebondissant de façon élastique sur les parois : si on oublie totalement les collisions entre particules, le module de la vitesse d'une de ces particules reste constant, et la statistique observée au cours de l'évolution temporelle n'a rien d'une statistique maxwellienne. Mais une interaction très faible suffit pour assurer la relaxation vers l'équilibre, alors même que les résultats quantitatifs du gaz parfait sont peu modifiés en ce qui concerne les mesures des observables d'intérêt physique.

Bien entendu, tout est affaire d'ordre de grandeur. Considérons par exemple l'azote dans des conditions normales. L'interaction entre deux molécules dépend de leur distance suivant une loi

3. En quoi les particules doivent-elles être différentes pour considérer qu'elles deviennent discernables ? Comment passer alors continûment d'une description (particules indiscernables) à une autre (particules discernables) ? En fait, cette question, qui pourrait se poser dans une description classique, ne se pose pas grâce à la mécanique quantique à cause de la nature discrète de toute quantité physique attachée à chaque particule (par exemple deux isotopes d'une molécule sont identiques ou différents mais pas "entre les deux".)

qui ressemble à celle esquissée en fig. 4.6 : à très courte distance la répulsion des cortèges électroniques crée un 'coeur dur' où le potentiel est très répulsif, à distance intermédiaire le potentiel est faiblement attractif (interactions de van der Waals), et au-delà d'une certaine distance r_0 le potentiel d'interaction est presque nul. Or les molécules sont pendant la majeure partie de leur temps à des distances de leurs voisines supérieures à r_0 , où elles sentent donc un potentiel négligeable. Une première estimation consiste à calculer la distance moyenne entre deux molécules, $a = (V/N)^{1/3}$, qui doit être très supérieure à r_0 pour que les interactions soient faibles à l'équilibre. Ce sera le cas pour les gaz à basse densité.

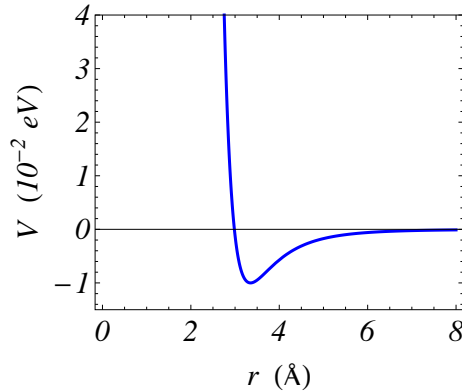


FIGURE 4.6 – Allure typique du potentiel d'interaction $V(r)$, dit de Lennard-Jones, entre deux molécules d'argon dont les centres de masse sont distants de r .

Dans quelle mesure ces gaz peuvent-ils tout de même atteindre l'équilibre ? Estimons tout d'abord le 'libre parcours moyen', c'est-à-dire la distance typique entre deux collisions. Le volume d'interaction balayé par une molécule qui se déplace d'une distance l est $l\pi r_0^2$, et le libre parcours moyen s'obtient lorsque ce volume contient typiquement une autre molécule, soit $l = \frac{V}{N\pi r_0^2}$. Le temps moyen entre deux collisions est donc $\tau = l/v$, où v est une vitesse caractéristique, donnée par $mv^2/2 = 3k_B T/2$, et le nombre de collisions subies par une molécule par seconde vaut $\nu = \tau^{-1} = v/l$. Pour l'azote, N_2 , l'ordre de grandeur du rayon effectif de la molécule est $r_0 = 4,2 \cdot 10^{-10} \text{m}$, et nous trouvons dans des conditions normales un libre parcours moyen de l'ordre de $6,5 \cdot 10^{-8} \text{m}$, d'où nous déduisons un nombre de collisions par molécule et par seconde $= 7,7 \cdot 10^9$. Nous nous trouvons donc dans les conditions suivantes : la distance moyenne entre molécules est près de 10 fois supérieure à la taille des molécules, ce qui justifie le faible effet des interactions. Le libre parcours moyen est, lui, plus de 100 fois supérieur à r_0 : les collisions sont certes rares à l'échelle moléculaire, mais elles sont en fait très fréquentes sur des échelles de temps macroscopiques : chaque molécule subit plusieurs milliards de collisions par seconde et puisque toute perturbation relaxe vers l'équilibre en un temps qui n'est égal qu'à quelques fois le temps de collision τ , l'équilibre est rétabli en une fraction de micro-seconde.

Une autre approche consiste à comparer l'énergie cinétique à l'énergie potentielle : l'approximation du gaz parfait sera d'autant meilleure que l'énergie cinétique est grande, c'est-à-dire que la température est élevée. Le modèle du gaz parfait est donc une description des gaz moléculaires dans les limites de basse densité ou de haute température. On peut calculer les premières corrections au modèle du gaz parfait dues aux interactions. Mais il faut avoir conscience que les effets d'interactions peuvent être cruciaux et conduire à l'apparition d'états de la matière radicalement

différents : ce sont eux qui expliquent l'apparition de phases condensées comme les liquides ou les solides.

4.3 Autres ensembles statistiques

Parce que ces calculs sont simples et instructifs, et qu'ils permettent d'apprécier la cohérence d'ensemble des différentes descriptions statistiques d'un même système physique, nous présentons ici le traitement du gaz parfait classique dans l'ensemble microcanonique et dans l'ensemble grand-canonique.

4.3.1 Ensemble microcanonique

L'approche microcanonique commence par le calcul du nombre d'états accessibles à une énergie donnée (à δE près). Nous devons évaluer le volume d'espace des phases accessible défini par :

$$W_{\delta E}(E) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int_{E \leq \sum_i \frac{p_i^2}{2m} \leq E + \delta E} \prod_{i=1}^N d^3 q_i d^3 p_i \quad (4.43)$$

L'intégrale sur les positions est évidente et donne V^N où V est le volume de l'enceinte. L'intégrale sur les p_i correspond au volume compris entre deux sphères dans un espace à $3N$ dimensions, de rayons R et $R + \delta R$, avec : $R = \sqrt{2mE}$ et $\delta R/R = \delta E/2E$. Il est en fait plus simple de calculer le nombre d'états $W_{<}(E)$ d'énergie inférieure à E , puis de dériver ensuite par rapport à E

$$W_{\delta E}(E) = \frac{\partial W_{<}(E)}{\partial E} \delta E . \quad (4.44)$$

$W_{<}(E)$ est proportionnel au volume de l'hypersphère de rayon $R = \sqrt{2mE}$:

$$W_{<}(E) = \frac{V^N}{N! h^{3N}} \int_{\sum_i \frac{p_i^2}{2m} \leq E} \prod_{i=1}^N d^3 p_i , \quad (4.45)$$

c'est-à-dire

$$W_{<}(E) = \frac{V^N}{N! h^{3N}} A_{3N} (2mE)^{3N/2} \quad (4.46)$$

où A_d est le volume de la sphère unité à d dimensions, qui vaut (eq. 10.19)

$$A_d = \frac{\pi^{d/2}}{\Gamma(1 + \frac{d}{2})} . \quad (4.47)$$

$\Gamma(x) \equiv \int_0^\infty t^{x-1} e^{-t} dt$ est la fonction gamma ($\Gamma(n) = (n-1)!$ si n est entier). En utilisant les comportements asymptotiques (Stirling) pour n grand : $\Gamma(n) \simeq n! \simeq n^n e^{-n}$, on obtient le nombre d'états d'énergie inférieure à E :

$$W_{<}(E) = \left(\frac{V}{N}\right)^N \left(\frac{4\pi mE}{3h^2 N}\right)^{3N/2} e^{-5N/2} . \quad (4.48)$$

En dérivant, on obtient le nombre d'états d'énergie comprise entre E et $E + \delta E$:

$$W_{\delta E}(E) = \frac{3N}{2E} W_{<}(E) \delta E . \quad (4.49)$$

En notant a la distance typique entre particules, $a = (V/N)^{1/3}$, et en introduisant l'échelle d'énergie caractéristique $\epsilon_0 = \hbar^2/(ma^2)$, on peut retenir que $W_{<}(E)$ et $W_{\delta E}(E)$ prennent les formes simples :

$$W_{<}(E) \sim \left(\frac{E}{N\epsilon_0} \right)^{3N/2} , \quad W_{\delta E}(E) \sim N \frac{\delta E}{E} \left(\frac{E}{N\epsilon_0} \right)^{3N/2} \quad (4.50)$$

justifiant ainsi la forme donnée en (2.18). En comparant le logarithme de ces deux quantités, on voit qu'ils ne diffèrent que par un terme d'ordre relatif $\ln N/N$. Ainsi pour calculer l'entropie, peut utiliser l'une ou l'autre de ces deux quantités :

$$S(E) = k_B \ln W_{\delta E}(E) \simeq k_B \ln W_{<}(E) \quad (4.51)$$

Ces deux expressions conduisent donc aux mêmes valeurs moyennes des quantités physiques! (dans la limite N grand). La raison sous-jacente à cette propriété est bien entendu le nombre considérable de dimensions de l'espace des phases. De l'expression (4.48), on déduit l'entropie microcanonique :

$$S(E, N) = Nk_B \left(\frac{3}{2} \ln \frac{4\pi m E}{3h^2 N} + \ln \frac{V}{N} + \frac{5}{2} \right) \quad (4.52)$$

Telle que nous l'avons écrite, cette équation fait apparaître clairement le caractère extensif de l'entropie (on remarque à nouveau que le facteur $1/N!$ est essentiel pour cela).

Dans l'ensemble microcanonique, cette expression nous donne l'entropie comme fonction de l'énergie du système (et des autres paramètres comme le volume). Nous en déduisons la température par dérivation :

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{3Nk_B}{2E} \quad (4.53)$$

On retrouve bien la relation $E = \frac{3}{2}Nk_B T$ reliant l'énergie et la température du gaz. Étant donnée cette relation, on note aussi que l'expression microcanonique de l'entropie (4.52) est bien sûr identique à celle (4.19) obtenue dans le formalisme canonique. La pression s'obtient en appliquant la relation générale (3.53) au cas d'une variation de volume :

$$\frac{P}{k_B T} = \frac{\partial}{\partial V} \ln W = \frac{N}{V} \quad (4.54)$$

On retrouve donc l'équation d'état du gaz parfait.

4.3.2 Ensemble grand-canonique

Dans l'ensemble grand-canonique, les calculs sont particulièrement simples. Nous devons calculer la fonction de partition grand-canonique $\mathcal{Z}_g(T, \mu)$ en présence d'un potentiel chimique μ . Rappelons que celle-ci est reliée à la fonction de partition canonique $Z_c(T, N)$ par la relation :

$$\mathcal{Z}_g(T, \mu) = \sum_{N=1}^{\infty} Z_c(T, N) e^{\beta\mu N}, \quad (4.55)$$

où $Z_c(T, N)$ est la fonction de partition canonique. Utilisant pour celle-ci l'expression que nous avons obtenue en (4.14),

$$Z_c(T, N) = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda_T^3} \right)^N, \quad (4.56)$$

nous obtenons :

$$\boxed{\mathcal{Z}_g(T, \mu) = e^{\frac{V}{\lambda_T^3} e^{\beta\mu}}}. \quad (4.57)$$

ainsi que le grand potentiel $\mathcal{A} = -k_B T \ln \mathcal{Z}_g$:

$$\mathcal{A}(T, \mu) = -\frac{1}{\beta} \frac{V}{\lambda_T^3} e^{\beta\mu}. \quad (4.58)$$

Le nombre moyen de particules est alors donné par

$$\langle N \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \mathcal{Z}_g}{\partial \mu} = -\frac{\partial \mathcal{A}}{\partial \mu} = \frac{V}{\lambda_T^3} e^{\beta\mu} \quad (4.59)$$

ainsi que l'entropie

$$S(T, \mu) = -\frac{\partial \mathcal{A}}{\partial T} = k_B \frac{V}{\lambda_T^3} e^{\beta\mu} \left(-\beta\mu + \frac{5}{2} \right) \quad (4.60)$$

On note que, étant donnée la relation (4.59) entre potentiel chimique et nombre (moyen) de particules, cette expression de l'entropie est identique à celle (4.19) obtenue dans le formalisme canonique (formule de Sackur-Tetrode). Par ailleurs, on trouve tout de suite que $\mathcal{A} = -\langle N \rangle k_B T$. Or pour un gaz à pression donnée on sait que $\mathcal{A} = U - TS - \mu \langle N \rangle = -PV$, ce qui établit bien l'expression habituelle de l'équation d'état. On pourrait aussi retrouver la forme de l'énergie libre déjà obtenue dans le calcul canonique par la simple soustraction : $F = \mathcal{A} + \mu \langle N \rangle = -\langle N \rangle k_B T + \mu \langle N \rangle$. Pour retrouver la forme canonique il suffit d'exprimer à partir de (4.59) le potentiel chimique en fonction du nombre moyen de particules :

$$\boxed{\mu(T) = -k_B T \ln \left(\frac{V}{N \lambda_T^3} \right)} \quad (4.61)$$

formule analogue à celle (4.20) obtenue dans le formalisme canonique.

4.3.3 Mécanique classique ou mécanique quantique ?

En principe, il n'y a pas d'ambiguïté : à l'échelle microscopique, les phénomènes sont régis par la mécanique quantique et c'est bien elle qu'il nous faudrait utiliser. Le cas du gaz parfait est d'ailleurs un des très rares cas où on pourra explicitement mener à bien le calcul de la fonction de partition quantique, comme nous le verrons par la suite. Toutefois, il est souvent beaucoup plus simple d'effectuer le calcul classique, et il importe donc de comprendre la limite de validité de l'approximation classique. Cette compréhension ne pourra venir vraiment que de l'étude des gaz quantiques et de leur limite classique, mais il nous a paru utile d'en énoncer dès maintenant le résultat essentiel :

La mécanique statistique classique est applicable lorsque la longueur thermique de de Broglie λ_T est petite par rapport à la distance caractéristique entre ces particules.

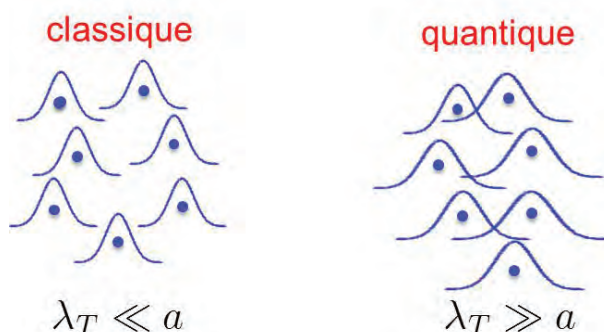


FIGURE 4.7 – Représentation schématique des régimes classique $\lambda \ll a$, et quantique $\lambda \gg a$.

Ce critère de validité correspond bien à l'intuition qui permet de distinguer le paquet d'onde associé à une particule, lorsque les divers paquets d'ondes se recouvrent peu (Fig. 4.7). Nous avons déjà vu les ordres de grandeur correspondants : pour un gaz comme l'azote dans les conditions ordinaires $\lambda_T = 0,27 \cdot 10^{-10} \text{m}$ est en effet très inférieur à la distance typique entre molécules $a = (V/N)^{1/3}$. En effet pour un gaz dans les conditions ordinaires de température et de pression, 22,4 litres pour $6 \cdot 10^{23}$ molécules, on trouve $a = 3,3 \cdot 10^{-9} \text{m}$. Bien sûr, à plus basse température et/ou pour des gaz plus légers, λ_T augmente, mais il faut aller à très basse température pour qu'elle devienne de l'ordre de a , à des températures où les effets des interactions ne peuvent être négligés.

L'existence des limites de validité des expressions classiques se voit bien sur les résultats eux-mêmes. Si nous considérons l'expression de l'entropie (4.19), il est clair qu'elle n'a pas un comportement satisfaisant à basse température. Nous devrions trouver $S(T = 0) = 0$ (principe de Nernst), alors que l'entropie trouvée tend vers moins l'infini logarithmiquement ! Le même problème se retrouve sur la capacité thermique, que nous obtenons constante (ce qui correspond effectivement à une entropie divergente puisque $dS_{qs} = C_v dT/T$). Il s'agit bien entendu d'une pathologie de la limite classique utilisée dans le calcul (4.19) : à trop basse température, les effets quantiques ne peuvent être négligés. D'ailleurs, l'argument du logarithme dans l'expression (4.19) de S n'est autre que $\left(\frac{a}{\lambda_T}\right)^3$, ce qui montre bien que, dans la région où il est négatif, le calcul classique n'est pas applicable.

Il existe d'autres gaz de particules pour lesquels le calcul quantique est indispensable. Tel est le cas du "gaz d'électrons" constitué par les électrons de conduction d'un métal, que nous étudierons en détail par la suite (cf. chap.6) : la longueur d'onde de de Broglie est donnée par $\lambda_T = h/p_F$ où p_F est l'impulsion de Fermi de ce gaz (cf. chap.6). L'énergie de Fermi est de l'ordre de quelques électron-Volts ; pour 3 eV on trouve que λ_T est environ 7 angströms. Or la distance typique entre électrons est donnée par la maille cristalline du solide, qui est inférieure ou du même ordre que λ_T . Le gaz des électrons de conduction d'un métal, même à température ordinaire, doit être traité quantiquement.

Toutes ces considérations font l'objet de la deuxième partie de ce cours.

Chapitre 5

Les gaz parfaits quantiques

Le principe de symétrisation¹ a des conséquences dramatiques sur la nature des états quantiques accessibles, donc sur leur comptage et par conséquent sur la physique statistique et la thermodynamique des systèmes quantiques. Cette propriété quantique de la matière se manifeste par des effets macroscopiques évidents : on sait bien, par exemple, que la classification périodique des éléments en est une conséquence directe. L'objet de ce chapitre est d'examiner les conséquences du principe de symétrisation sur la statistique des particules identiques. Nous nous intéresserons ici seulement aux gaz parfaits, c'est-à-dire à des particules identiques *sans interaction*. Si la raison première de cette restriction est bien sûr un souci pédagogique de comprendre la situation la plus simple, il faut aussi avoir à l'esprit que le champ d'application du gaz parfait est extrêmement vaste. De plus, la mécanique quantique des systèmes en interactions est un domaine très difficile dans lequel on ne sait produire bien souvent que des solutions approchées, mais qui peuvent se ramener au cas du gaz parfait. Le gaz parfait fournit donc un cadre conceptuel essentiel à la compréhension de bon nombre des problèmes de physique statistique quantique. Les effets spectaculaires que nous allons découvrir dans ce chapitre et les suivants sont en fait observés dans des situations physiques très variées.

Les outils de la physique statistique utilisés jusque là restent les mêmes : l'étude des propriétés thermodynamiques d'un système physique passe essentiellement par le calcul d'une fonction de partition :

$$Z(\beta) = \sum_{\text{états}} e^{-\beta E} . \quad (5.1)$$

Ce qui est nouveau pour un ensemble de particules identiques, ce sont les contraintes imposées par le postulat de symétrisation sur la nature des états quantiques, donc sur la répartition des niveaux d'énergie et la thermodynamique. Cette contrainte devient cruciale lorsque le recouvrement entre fonctions d'onde individuelles devient important.

1. Voir ou revoir le chapitre 8 "particules indiscernables" du cours de M. Joffre "Physique quantique avancée" PHY 430.

5.1 Que devient le gaz parfait à basse température ?

L'étude précédente du gaz parfait conduit naturellement à se poser des questions : en effet, une difficulté majeure apparaît à basse température. On s'en convainc facilement en revenant à l'expression (4.19) de l'entropie. Elle varie logarithmiquement en température, et à basse température l'argument du logarithme devient inférieur à 1. L'entropie devient donc négative ! ce qui n'est pas possible puisque l'entropie est le logarithme d'un nombre de microétats (nécessairement supérieur à 1). Cette catastrophe se produit à basse température, lorsque la longueur thermique de de Broglie devient plus grande que la distance moyenne a entre particules (fig. 4.7) :

$$\lambda_T > a = \left(\frac{V}{N} \right)^{1/3} . \quad (5.2)$$

Ce critère est tout naturel : lorsque l'extension typique des fonctions d'onde devient plus grande que la distance entre particules, les corrélations quantiques entre particules deviennent importantes. Cette simple constatation montre que de nouveaux phénomènes doivent nécessairement se manifester à basse température. Nous verrons qu'ils sont liés au postulat de symétrisation qui contraint la symétrie des états quantiques de particules indiscernables. Avant d'aborder l'étude de ce régime quantique à basse température, on peut essayer de décrire qualitativement les nouveaux effets attendus. Un bon point de départ est la dépendance en température de la pression $P(T)$ ou de l'énergie interne $U(T)$ du gaz parfait classique (Fig. 5.1). À haute température, cette dépendance est linéaire. Notons tout d'abord qu'il existe une température caractéristique que nous noterons T^* en dessous de laquelle vont se manifester les effets quantiques. Elle est définie par $\lambda_{T^*} \simeq a$, critère que l'on peut écrire de différentes façons (ici à trois dimensions) :²

$$\lambda_{T^*} \simeq a \quad , \quad \rho \lambda_{T^*}^3 \simeq 1 \quad , \quad k_B T^* \simeq \frac{\hbar^2}{m} \rho^{2/3} , \quad (5.4)$$

où $\rho = 1/a^3$ est la densité de particules. La dernière formulation de ce critère est très utile. Elle conduit à trois remarques importantes qui seront au coeur des prochains chapitres : i) les gaz d'atomes légers sont plus quantiques ; ii) un gaz d'électrons est plus quantique qu'un gaz d'atomes ; iii) le caractère quantique augmente avec la densité.

Nous verrons que cette température caractéristique T^* peut prendre des valeurs extraordinairement variées allant de quelques microkelvins à plusieurs milliards de kelvins. La notion de basse température doit donc être précisée par rapport à cette température caractéristique. Les effets quantiques ne sont donc pas limités aux basses températures mais peuvent se manifester à température ambiante, ou même à des températures bien plus élevées, des milliards de kelvins, à condition que $T < T^*$.

Revenons à la figure 5.1. Que peut-il se passer en dessous de la température caractéristique T^* ? Qualitativement on sait que les fermions ont tendance à s'exclure, à s'éviter. La déviation

2. On rappelle la définition de la longueur d'onde thermique de de Broglie :

$$\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} . \quad (5.3)$$

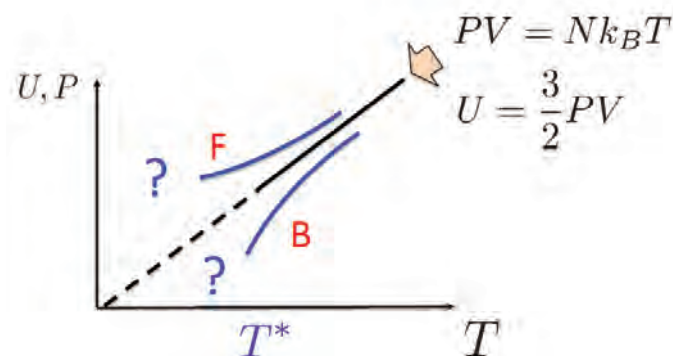


FIGURE 5.1 – Déviations au comportement du gaz parfait classique attendues à basse température pour un gaz de fermions (F) ou de bosons (B). Que se passe-t-il à basse température ?

par rapport au comportement linéaire $P(T)$ est donc attendue dans le sens d'une augmentation. Au contraire, les bosons ont tendance à se rapprocher (voir se condenser, un phénomène que nous étudierons en détail au chapitre 7). On s'attend donc à une diminution de la pression par rapport au comportement classique. Cet argument simple est très qualitatif, mais il fixe un cadre pour l'étude des gaz parfaits quantiques (de fermions ou de bosons) : que se passe-t-il à basse température $T \ll T^*$?

5.2 Particules identiques : le principe de symétrisation

On rappelle ici le principe de symétrisation vu en mécanique quantique, et ses conséquences sur la nature des états quantiques d'un ensemble de particules indiscernables :³

Les états physiques d'un ensemble de particules identiques indiscernables sont soit symétriques, soit antisymétriques dans l'échange de deux quelconques de ces particules.

Ainsi, il existe deux classes de particules dans la nature. Soit $|\Psi\rangle$ une fonction d'onde à N particules. Si ces particules sont des **bosons**, $|\Psi\rangle$ est symétrique par rapport à l'échange de deux particules. Si ces particules sont des **fermions**, $|\Psi\rangle$ est antisymétrique :

$$\begin{aligned} \hat{P}_{12}|\Psi\rangle &= +|\Psi\rangle && \text{bosons} \\ \hat{P}_{12}|\Psi\rangle &= -|\Psi\rangle && \text{fermions .} \end{aligned} \tag{5.5}$$

3. Un point d'histoire : Le "principe d'exclusion", selon lequel "on ne peut placer deux fermions dans le même état quantique", a été énoncé pour la première fois par Pauli pour les électrons en 1925. Il permettait d'expliquer, juste après la découverte du spin en 1925, la répartition des électrons dans les couches atomiques. Le postulat de symétrisation (antisymétrisation pour les électrons) a été énoncé pour la première fois par Dirac en 1926. Il écrit explicitement les fonctions d'onde à N particules indiscernables sous les formes exposées dans ce cours. En particulier, il écrit pour la première fois la fonction d'onde de N fermions sous la forme d'un déterminant (appelé déterminant de Slater, d'après J. Slater qui l'a aussi écrit... en 1929).

En particulier, on considère ici un ensemble de particules identiques *sans interaction*. L'hamiltonien des N particules est donc la somme de N hamiltoniens indépendants :

$$\hat{H}_N = \hat{h}(1) + \hat{h}(2) + \dots + \hat{h}(N) . \quad (5.6)$$

Nous supposons que le problème de mécanique quantique à une particule a été résolu, et que sont donc connus tous les états propres et énergies propres de l'hamiltonien à un corps \hat{h} ; ceux-ci tiennent compte de la boîte dans laquelle sont confinées les particules, du spin, du champ électromagnétique extérieur éventuel, etc... Nous indexons les différents états propres par un entier $k \in \{0, \dots, \infty\}$ et nous notons $|k\rangle$ les états propres et ϵ_k les énergies propres (éventuellement dégénérées) :

$$\hat{h}|k\rangle = \epsilon_k |k\rangle . \quad (5.7)$$

Pour une seule particule, à l'équilibre canonique, la fonction de partition est simplement

$$z_1(\beta) = \sum_{k=0}^{\infty} e^{-\beta\epsilon_k} \quad (5.8)$$

et cette fonction est connue en principe, identique pour les fermions ou les bosons : les effets du principe de symétrisation n'apparaissent bien évidemment que lorsque plusieurs particules sont en présence.

Particules discernables

Supposons pour commencer que nous sommes en présence de N particules identiques, toutes régies par l'hamiltonien \hat{h} , mais qui sont tout de même discernables.⁴ Les états propres de \hat{H}_N sont alors simplement $|1:k_1\rangle|2:k_2\rangle \cdots |N:k_N\rangle$, et les énergies propres correspondantes sont des sommes : $E_{k_1, k_2, \dots, k_N} = \epsilon_{k_1} + \epsilon_{k_2} + \dots + \epsilon_{k_N}$.

Dans ce cas simple, déjà rencontré maintes fois (cf. eq.3.14), la fonction de partition canonique pour un nombre N arbitraire de particules se factorise :

$$Z_N(\beta) = \sum_{k_1, k_2, \dots, k_N} e^{-\beta E_{k_1, k_2, \dots, k_N}} = \left[\sum_k e^{-\beta\epsilon_k} \right]^N = z_1(\beta)^N . \quad (5.9)$$

Particules indiscernables

Le principe de symétrisation contraint les états de N particules identiques à avoir des symétries bien particulières sous l'effet des permutations. Un état dans lequel les particules occupent les N états propres $|k_1\rangle, |k_2\rangle, \dots, |k_N\rangle$ de \hat{h} sera nécessairement de la forme suivante :⁵

- *Cas des bosons* : l'état doit être *symétrique* dans tout échange de deux particules :

$$|\Psi\rangle = C \sum_p |1:k_{p(1)}\rangle |2:k_{p(2)}\rangle \cdots |1:k_{p(N)}\rangle , \quad (5.10)$$

4. C'est par exemple le cas d'un ensemble de spins 1/2 localisées sur les sites d'un réseau.

5. N.B. : pour des bosons, certains des indices $|k_1\rangle, \dots, |k_N\rangle$ peuvent être égaux

où C est une constante de normalisation. On somme sur toutes les permutations p possibles.

- *Cas des fermions* : l'état doit être *antisymétrique* dans tout échange de deux particules :

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_p \epsilon(p) |1:k_{p(1)}\rangle |2:k_{p(2)}\rangle \cdots |N:k_{p(N)}\rangle, \quad (5.11)$$

où $\epsilon(p)$ est la signature de la permutation p . Cette somme peut se mettre sous la forme d'un déterminant dit de Slater, écrit pour la première fois par Dirac et Heisenberg en 1926 :

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} |1:k_1\rangle & |1:k_2\rangle & \cdots & |1:k_N\rangle \\ |2:k_1\rangle & |2:k_2\rangle & \cdots & |2:k_N\rangle \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ |N:k_1\rangle & |N:k_2\rangle & \cdots & |N:k_N\rangle \end{vmatrix}. \quad (5.12)$$

Une représentation particulièrement agréable de ces états quantiques de particules identiques consiste à utiliser les nombres d'occupation des différents états à une particule. Pour chaque état à une particule $|k\rangle$, son **nombre d'occupation** n_k compte le nombre de fois où apparaît l'indice k dans la liste des états occupés k_1, \dots, k_N : pour les fermions, on a simplement $n_k = 1$ si l'état k est occupé par un fermion, $n_k = 0$ sinon. Pour des bosons, n_k donne le nombre de bosons qui occupent cet état $|k\rangle$, et ce peut être un nombre entier naturel quelconque, inférieur ou égal à N . Ainsi un état quantique à N particules est complètement caractérisé par la donnée du spectre à une particule $(|k\rangle, \epsilon_k)$ et par la donnée des nombres d'occupation : ⁶

$$\{n_0, n_1, n_2, n_3, \dots\}_B, \quad \{n_0, n_1, n_2, n_3, \dots\}_F \quad (5.13)$$

avec la condition

$$\sum_{k=0}^{\infty} n_k = N. \quad (5.14)$$

5.3 Deux particules identiques

Pour bien comprendre la contrainte imposé par le principe de superposition sur la nature des états possibles et donc la thermodynamique, on considère d'abord le cas le plus simple de deux particules identiques.

Dans le cas où ces particules sont *discernables*, les états possibles sont tous les états $|k;l\rangle = |1:k\rangle|2:l\rangle$, produits d'états à une particule. Dans ce cas, la fonction de partition se factorise :

$$Z_2^D(\beta) = \sum_{k,l} e^{-\beta(\epsilon_k + \epsilon_l)} = \left[\sum_k e^{-\beta\epsilon_k} \right]^2 = z_1(\beta)^2. \quad (5.15)$$

6. L'indice B ou F est important. Par exemple les états à trois particules $\{1, 1, 1, 0\}_B$ et $\{1, 1, 1, 0\}_F$ sont différents. De même $\{2, 0, 1, 0\}_B$ est un état possible, mais $\{2, 0, 1, 0\}_F = 0$: on ne peut pas mettre deux fermions (sans spin) dans le même état à une particule.

Considérons maintenant le cas de deux *fermions*.⁷ La fonction d'onde doit être antisymétrique par l'échange des particules, et donc les états sont de la forme $(|k;l\rangle - |l;k\rangle)/\sqrt{2}$, où les entiers k, l vérifient l'inégalité *stricte* $k < l$. La fonction de partition vaut donc

$$Z_2^F(\beta) = \sum_{k < l} e^{-\beta(\epsilon_k + \epsilon_l)} = \frac{1}{2} \left[\sum_k e^{-\beta\epsilon_k} \right]^2 - \frac{1}{2} \sum_k e^{-2\beta\epsilon_k} = \frac{1}{2} z_1(\beta)^2 - \frac{1}{2} z_1(2\beta). \quad (5.16)$$

Passons au cas de deux *bosons*.⁷ La fonction d'onde doit être symétrique par l'échange des deux particules, c'est-à-dire de la forme $(|k;l\rangle + |l;k\rangle)/\sqrt{2}$, où les entiers k, l vérifient l'inégalité *large* $k \leq l$. On note que maintenant les deux particules peuvent être dans le même état. La fonction de partition vaut donc

$$Z_2^B(\beta) = \sum_{k \leq l} e^{-\beta(\epsilon_k + \epsilon_l)} = \frac{1}{2} \left[\sum_k e^{-\beta\epsilon_k} \right]^2 + \frac{1}{2} \sum_k e^{-2\beta\epsilon_k} = \frac{1}{2} z_1(\beta)^2 + \frac{1}{2} z_1(2\beta). \quad (5.17)$$

Comparant les expressions (5.15, 5.16, 5.17), nous voyons que, si la contribution venant des paires $k \neq l$ acquiert un facteur $1/2!$ dans la statistique des particules indiscernables, les contributions dues aux cas $k = l$ sont plus subtiles, et diffèrent selon que l'on considère des fermions et des bosons.

Cet exemple simple de deux particules est utile pour comprendre le problème à N particules. Dans les expressions $Z_2^{F,B}(\beta)$, le premier terme exprime qu'il n'existe qu'un état $|\Psi\rangle$ où une particule est dans l'état k et l'autre dans l'état l (au lieu de deux pour des particules discernables), d'où le facteur $1/2$ pour ne pas compter deux fois la même configuration. Pour N particules, il y a $N!$ façons de placer les N particules dans chacun des états à une particule. On s'attend donc à un facteur $1/N!$ dans le comptage des états. C'est ce facteur que nous avons dû introduire dans la description du gaz parfait classique pour résoudre le paradoxe de Gibbs et rendre l'entropie extensive (section 4.1.6). On pourrait croire alors que la fonction de partition pour un gaz parfait de N particules indiscernables s'écrit simplement $Z_N(\beta) = z_1^N/N!$. Ce résultat correspondrait en fait au cas où il n'y aurait qu'une particule par état quantique. Mais les situations où plus d'une particule se trouvent dans le même état quantique doivent être traitées à part. C'est possible pour des bosons, mais impossible pour des fermions. Cela se traduit par de nouveaux termes dans la fonction de partition, comme on le voit sur l'exemple à deux particules (eqs. 5.16, 5.17).

Enfin, il est intéressant de noter l'effet qualitatif du principe de symétrisation sur la probabilité de trouver deux particules dans le même état k : pour des fermions cette probabilité est bien évidemment nulle. Pour des particules discernables elle vaut $e^{-2\beta\epsilon_k}/Z_2^D(\beta)$, et pour des bosons elle vaut $e^{-2\beta\epsilon_k}/Z_2^B(\beta)$. On voit facilement que $Z_2^B(\beta) < Z_2^D(\beta)$, et donc des bosons identiques à l'équilibre ont une probabilité plus grande de se retrouver dans le même état quantique, par rapport au cas de particules identiques discernables. Bien que ces bosons n'interagissent pas, le principe de symétrisation favorise les configurations où les bosons sont dans le même état, un peu comme s'ils s'attiraient. Nous verrons plus loin les conséquences spectaculaires de cet effet.

7. On oublie ici le degré de liberté de spin.

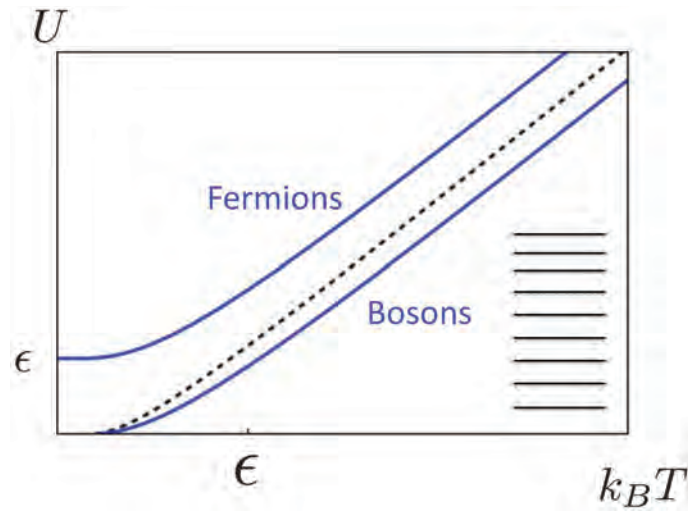


FIGURE 5.2 – Énergie moyenne de deux particules identiques en fonction de la température, pour le cas d'un spectre régulier infini. On remarque que l'énergie de deux fermions est supérieure à l'énergie de deux particules discernables (tirets), elle-même supérieure à l'énergie de deux bosons. Pour des fermions, l'énergie moyenne reste finie à température nulle, alors qu'elle s'annule pour deux bosons.

La figure 5.2 montre l'énergie moyenne $U(T)$ pour deux particules et un spectre de niveaux équirépartis $\epsilon_n = n\epsilon$ (Un puits harmonique où on a enlevé l'énergie de point zéro), et ceci pour les trois cas que nous venons de considérer (particules discernables, fermions et bosons). Pour cela, on calcule facilement la fonction de partition $z_1(\beta)$ à une particule :

$$z_1(\beta) = \sum_0^{\infty} e^{-\beta n\epsilon} = \frac{1}{1 - e^{-\beta\epsilon}}. \quad (5.18)$$

On en déduit l'énergie totale $U = -\frac{\partial \ln Z_2}{\partial \beta}$ à l'aide des relations (5.15, 5.16, 5.17).

Pour aller au-delà de $N = 2$, on pourrait essayer de généraliser la démarche précédente pour calculer la fonction de partition canonique $Z_N^{F,B}(\beta)$, mais le cas général ne conduit pas à une formule explicite simple, et il faut utiliser une méthode différente pour étudier la limite thermodynamique où $N \rightarrow \infty$. On va avoir recours au formalisme *grand-canonique*.

5.4 La fonction de partition grand-canonique

En présence de particules identiques satisfaisant au principe de symétrisation, la bonne représentation des états quantiques à plusieurs particules est celle qui utilise les *nombres d'occupation*. On note n_k le nombre d'occupation du k -ième état quantique de l'hamiltonien à un corps \hat{h} . Les états propres à N particules sont caractérisés, nous l'avons vu, par une suite infinie de nombres $n_k \in \mathbb{N}$ s'il s'agit de bosons, ou bien seulement $n_k \in \{0, 1\}$ pour des fermions. Le nombre total

de particules, ainsi que l'énergie totale, s'écrivent simplement en terme des n_k :

$$N = \sum_{k=0}^{\infty} n_k , \quad (5.19)$$

$$E(n_0, n_1, \dots, n_k, \dots) = \sum_{k=0}^{\infty} \epsilon_k n_k . \quad (5.20)$$

Nous pouvons donc exprimer la fonction de partition canonique $Z_N(\beta)$ en sommant sur toutes les valeurs permises des n_k :

$$Z_N^{F,B}(\beta) = \sum_{\{n_k\}}^{F,B} e^{-\beta \sum_k n_k \epsilon_k} \delta(\sum_k n_k, N) , \quad (5.21)$$

où la somme sur les n_k diffère selon que l'on a des fermions ou des bosons :

$$\begin{aligned} \sum_{\{n_k\}}^B &= \sum_{\{n_k \in \mathbb{N}\}} = \sum_{n_0=0}^{\infty} \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \dots \\ \sum_{\{n_k\}}^F &= \sum_{\{n_k=0,1\}} = \sum_{n_0=0,1} \sum_{n_1=0,1} \sum_{n_2=0,1} \dots \end{aligned} \quad (5.22)$$

et le δ de Kronecker fixe le nombre total de particules. On voit immédiatement que, si nous n'avions pas cette contrainte $\sum_{k=0}^{\infty} n_k = N$, nous pourrions sommer indépendamment sur chacun des n_k , et le calcul serait terminé ; mais cette restriction nous empêche de découpler les sommes sur les différents nombres n_k .

Pour lever cette difficulté, une démarche naturelle consiste à passer à l'ensemble grand-canonique où cette contrainte n'apparaît plus et les calculs se simplifient considérablement. Mais maintenant, c'est le nombre *moyen* $\langle N \rangle$ de particules qui est fixé. L'ensemble grand-canonique, qui est équivalent à l'ensemble canonique pour les grands systèmes.

Plutôt que $Z(\beta, N)$, il est beaucoup plus simple de calculer la grande fonction de partition $\mathcal{Z}_g(\beta, \alpha)$ définie par :

$$\mathcal{Z}_g(\beta, \alpha) = \sum_{\text{états}, N}^{\infty} e^{\alpha N - \beta E(N)} , \quad \alpha = \beta \mu . \quad (5.23)$$

La somme porte sur tous les états à N particules et sur toutes les valeurs de N . On utilise ici la notation $\alpha = \beta \mu$ où μ est le potentiel chimique. Rappelons au passage la relation (3.69) entre $\mathcal{Z}_g(\beta, \alpha)$ et $Z(\beta, N)$:

$$\mathcal{Z}_g(\beta, \alpha) = \sum_{N=1}^{\infty} e^{\alpha N} Z_N(\beta) . \quad (5.24)$$

En effet il est équivalent de sommer sur tous les n_k sans contrainte, ou bien de fixer une valeur de N , sommer sur tous les n_k tels que $\sum_k n_k = N$, puis sommer sur N .

Le calcul de la fonction de partition grand-canonique est très simple, puisqu'en l'absence de contrainte, il est très facile de la factoriser. Nous distinguons maintenant les deux cas, de fermions, puis de bosons.

- **Cas des fermions :**

Les exponentielles se découplent et la grande fonction de partition se factorise très simplement :

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}_g^F(\beta, \alpha) &= \sum_{\{n_k=0,1\}} e^{\alpha(n_0+n_1+\dots+n_k+\dots)-\beta(n_0\epsilon_0+n_1\epsilon_1+\dots+n_k\epsilon_k+\dots)} \\ &= \left[\sum_{n_0=0,1} e^{n_0(\alpha-\beta\epsilon_0)} \right] \left[\sum_{n_1=0,1} e^{n_1(\alpha-\beta\epsilon_1)} \right] \dots \left[\sum_{n_k=0,1} e^{n_k(\alpha-\beta\epsilon_k)} \right] \dots \end{aligned} \quad (5.25)$$

Le calcul de chaque somme est immédiat :

$$\sum_{n_k=0,1} e^{n_k(\alpha-\beta\epsilon_k)} = 1 + e^{\alpha-\beta\epsilon_k} \quad (5.26)$$

dont on déduit

$$\mathcal{Z}_g^F(\beta, \alpha) = \prod_{k=0}^{\infty} \left(1 + e^{\alpha-\beta\epsilon_k} \right) \quad (5.27)$$

ou encore

$$\boxed{\ln \mathcal{Z}_g^F(\beta, \alpha) = \sum_{k=0}^{\infty} \ln(1 + e^{\alpha-\beta\epsilon_k})} \quad (5.28)$$

C'est la forme explicite de la fonction de partition grand-canonique lorsqu'on connaît les états propres à un corps. Notons que la somme (5.28) porte sur tous les états quantiques : en cas de dégénérescence g_k associée à l'énergie ϵ_k , il y aura répétition g_k fois du terme correspondant dans (5.28).

- **Cas des bosons :**

Rien ne limite cette fois l'occupation d'un niveau quantique : on peut mettre un nombre arbitraire de bosons dans le même état. Par conséquent

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}_g^B(\beta, \alpha) &= \sum_{\{n_k \in \mathbb{N}\}} e^{\alpha(n_0+n_1+\dots+n_k+\dots)-\beta(n_0\epsilon_0+n_1\epsilon_1+\dots+n_k\epsilon_k+\dots)} \\ &= \left[\sum_{n_0 \in \mathbb{N}} e^{n_0(\alpha-\beta\epsilon_0)} \right] \left[\sum_{n_1 \in \mathbb{N}} e^{n_1(\alpha-\beta\epsilon_1)} \right] \dots \left[\sum_{n_k \in \mathbb{N}} e^{n_k(\alpha-\beta\epsilon_k)} \right] \dots \end{aligned} \quad (5.29)$$

Le calcul de chaque somme est celui d'une série géométrique

$$\sum_{n_k \in \mathbb{N}} e^{n_k(\alpha-\beta\epsilon_k)} = \frac{1}{1 - e^{\alpha-\beta\epsilon_k}} \quad (5.30)$$

dont on déduit

$$\mathcal{Z}_g^B(\beta, \alpha) = \prod_{k=0}^{\infty} \frac{1}{1 - e^{\alpha-\beta\epsilon_k}} \quad (5.31)$$

ou encore

$$\boxed{\ln \mathcal{Z}_g^B(\beta, \alpha) = - \sum_{k=0}^{\infty} \ln(1 - e^{\alpha - \beta \epsilon_k})} \quad (5.32)$$

Constatons que pour établir (5.31) nous avons sommé une série géométrique qui ne converge que si $\forall k, e^{\alpha - \beta \epsilon_k} < 1$. La condition $\alpha < \beta \epsilon_k$ doit donc être réalisée pour tout état k et en particulier

$$\mu < \epsilon_0 . \quad (5.33)$$

Pour des bosons, le potentiel chimique est nécessairement inférieur à l'énergie du fondamental de l'hamiltonien à une particule.

5.5 Thermodynamique et facteurs d'occupation

En principe, la connaissance de la fonction de partition grand-canonique permet d'obtenir toutes les propriétés thermodynamiques (section 3.5). En particulier, le grand potentiel $\mathcal{A}(\beta, \alpha) = -k_B T \ln \mathcal{Z}_g$ peut s'écrire sous une forme unifiée pour les fermions et les bosons :

$$\boxed{\mathcal{A}(\beta, \alpha) = \frac{\tau}{\beta} \sum_{k=0}^{\infty} \ln(1 - \tau e^{\alpha - \beta \epsilon_k})} \quad \left(\begin{array}{l} \tau = -1 : \text{fermions} \\ \tau = +1 : \text{bosons} \end{array} \right) . \quad (5.34)$$

Rappelons que, de la connaissance du grand potentiel $\mathcal{A} = U - TS - \mu \langle N \rangle$, nous pouvons déduire toutes les quantités thermodynamiques. Le nombre moyen de particules $\langle N \rangle$ est donné par ($\alpha = \beta \mu$)

$$\boxed{\langle N \rangle = \frac{\partial \ln \mathcal{Z}_g}{\partial \alpha} = - \frac{\partial \mathcal{A}}{\partial \mu}} \quad (5.35)$$

L'énergie interne $U = \langle E \rangle$ est donnée par

$$\boxed{U = - \frac{\partial \ln \mathcal{Z}_g}{\partial \beta}} \quad (5.36)$$

La pression s'obtient en dérivant le grand potentiel par rapport au volume :⁸

$$\boxed{P = - \frac{\partial \mathcal{A}}{\partial V} = - \frac{\mathcal{A}}{V}} \quad (5.37)$$

En éliminant le potentiel chimique entre les relations (5.35) et (5.37), on obtient l'équation d'état du gaz quantique, qui relie la pression au nombre (moyen) de particules et à la température. C'est l'étude de cette équation d'état, très différente pour les fermions et les bosons, qui fera l'objet des prochains chapitres (6 et 7).

8. Rappelons que le grand potentiel \mathcal{A} est une grandeur extensive.

Avant d'approfondir l'étude de cette équation d'état, il va être très utile d'exprimer les quantités physiques en introduisant le *facteur d'occupation* f_k d'un état k . Le nombre d'occupation n_k d'un état k donné est aléatoire ; il prend les valeurs 0 ou 1 pour les fermions, et c'est un entier naturel quelconque pour les bosons. La valeur *moyenne* de ce nombre d'occupation, à l'équilibre grand-canonique, porte le nom de **facteur d'occupation**.

Écrivons explicitement le nombre moyen de particules à partir des équations (5.34) et (5.35) :

$$\langle N \rangle = \sum_k \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_k - \mu)} - \tau} \quad (5.38)$$

que l'on peut récrire sous la forme

$$\langle N \rangle = \sum_k \langle n_k \rangle = \sum_k f_k, \quad (5.39)$$

où l'on a introduit le facteur d'occupation moyen (nombre d'occupation moyen) d'un état k :⁹

$$f_k = \langle n_k \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_k - \mu)} - \tau} \quad (5.43)$$

De même, à partir des équations (5.34, 5.36), on obtient l'énergie interne

$$U = \langle E \rangle = \sum_k \frac{\epsilon_k}{e^{\beta(\epsilon_k - \mu)} - \tau} = \sum_k \epsilon_k f_k. \quad (5.44)$$

Enfin, à partir de (5.34) et (5.43), on peut récrire la pression (ou le grand potentiel) directement en fonction des facteurs d'occupation :

$$PV = -\mathcal{A} = \tau k_B T \sum_k \ln(1 + \tau f_k) \quad \left(\begin{array}{l} \tau = -1 : \text{fermions} \\ \tau = +1 : \text{bosons} \end{array} \right). \quad (5.45)$$

On voit donc que toute la physique est contenue dans le spectre à une particule ϵ_k et dans la dépendance en température, fondamentalement différente, des facteurs de Fermi ou de Bose. La connaissance de ces facteurs d'occupation, de leur dépendance en température, est donc essentielle pour décrire les propriétés quantiques des gaz de fermions ou de bosons.

9. Le facteur d'occupation peut aussi s'obtenir directement en partant de la distribution de probabilité d'occupation des différents états à une particule :

$$P(n_0, n_1, \dots, n_k, \dots) = \frac{1}{\mathcal{Z}_g(\beta, \alpha)} e^{\alpha(n_0 + n_1 + \dots + n_k + \dots) - \beta(n_0 \epsilon_0 + n_1 \epsilon_1 + \dots + n_k \epsilon_k + \dots)} \quad (5.40)$$

Le facteur d'occupation d'un état k à une particule s'écrit, en fonction de cette probabilité :

$$f_k = \langle n_k \rangle = \sum_{n_0, n_1, \dots, n_k, \dots} n_k P(n_0, n_1, \dots, n_k, \dots) \quad (5.41)$$

que l'on peut écrire sous la forme

$$f_k = \langle n_k \rangle = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \mathcal{Z}(\beta, \alpha)}{\partial \epsilon_k} \quad (5.42)$$

ce qui conduit, à partir des expressions (5.28) et (5.32) de la grande fonction de partition pour des fermions ou des bosons, à l'expression (5.43).

• Cas des fermions : la statistique de Fermi-Dirac

Pour un gaz de fermions, le facteur d'occupation d'un état k à température T est donné par la fonction ($\tau = -1$)

$$f_k^F = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_k - \mu)} + 1} \quad (5.46)$$

appelé *facteur d'occupation de Fermi-Dirac*. On vérifie que c'est bien un nombre compris entre 0 et 1, comme il se doit puisque c'est la moyenne statistique d'une quantité qui ne prend que ces deux valeurs. La dépendance en énergie de cette fonction est représentée sur la figure 5.3. C'est une "marche d'escalier" à température nulle : tous les états de basse énergie sont remplis ($f_k = 1$) jusqu'à une certaine énergie ϵ_F appelée *énergie de Fermi*. Tous les états d'énergie supérieure sont vides. L'énergie de Fermi est donc obtenue par la condition (5.39) prise à température nulle, c'est-à-dire

$$\sum_{k, \epsilon_k < \epsilon_F} 1 = \langle N \rangle. \quad (5.47)$$

À température finie, la discontinuité autour de ϵ_F devient une variation rapide sur une largeur en énergie de l'ordre de $k_B T$.

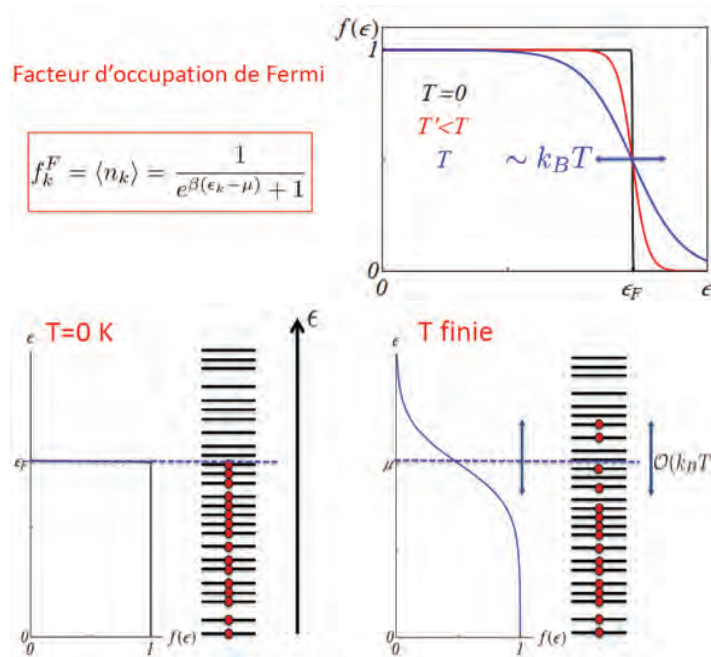


FIGURE 5.3 – Haut : facteur de Fermi-Dirac pour différentes températures. Bas : représentation schématique du remplissage de niveaux d'énergie à une particule. À température nulle, tous les états sont remplis jusqu'à l'énergie de Fermi.

• Cas des bosons : la statistique de Bose-Einstein

Pour un gaz de bosons, le facteur d'occupation d'un état k à température T est donné par la fonction ($\tau = +1$)

$$f_k^B = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_k - \mu)} - 1} \quad (5.48)$$

appelé **facteur d'occupation de Bose-Einstein**. Contrairement au cas des fermions, ce facteur d'occupation peut prendre toute valeur positive, puisque c'est la moyenne statistique d'un nombre d'occupation qui peut prendre n'importe quelle valeur entre 0 et $+\infty$. Cette fonction est représentée sur la figure (5.4). À température nulle, c'est une fonction piquée à l'énergie ϵ_0 du fondamental. À température finie, cette fonction s'élargit et sa largeur est typiquement de l'ordre de $k_B T$. Pour les bosons, le potentiel chimique μ est nécessairement inférieur à l'énergie de l'état fondamental ϵ_0 , pour que le facteur d'occupation f_k^B soit positif.

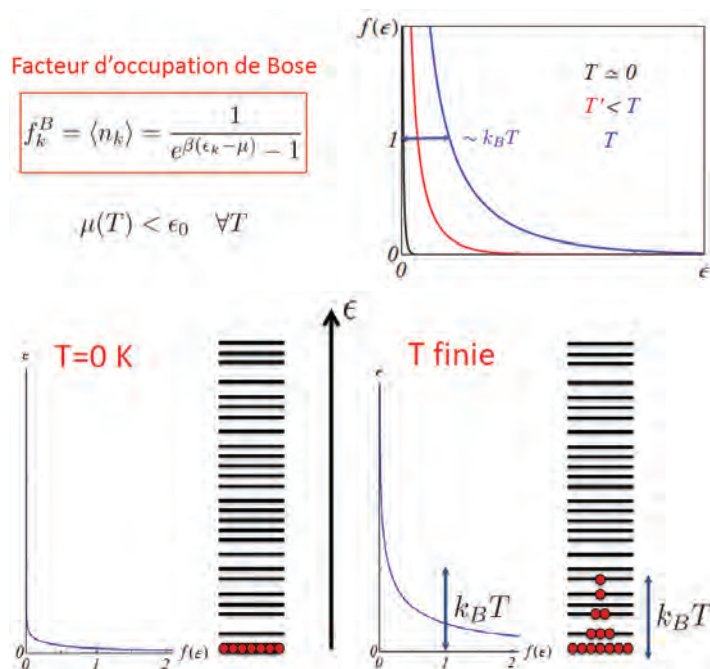


FIGURE 5.4 – Haut : facteur de Bose-Einstein pour différentes températures. Bas : représentation schématique du remplissage de niveaux d'énergie à une particule. À température nulle, le fondamental est macroscopiquement peuplé.

• **Résumé**

Nous avons maintenant trois formules générales (5.39, 5.44, 5.45) permettant de caractériser la physique statistique d'un gaz parfait quantique quelconque :

$$\begin{aligned}
 N &= \sum_k f_k & (a) \\
 U &= \sum_k \epsilon_k f_k & (b) \\
 PV = -\mathcal{A} &= \mp k_B T \sum_k \ln(1 \mp f_k) & (c)
 \end{aligned}
 \tag{5.49}$$

(-1 : fermions, $+1$: bosons). Comme on considèrera toujours des systèmes à grand nombre de particules, les fluctuations relatives autour de la valeur moyenne sont petites et on confondra nombre moyen de particules $\langle N \rangle$ et nombre de particules N . f_k est le facteur de Fermi-Dirac ou de Bose-Einstein, selon le type de particules considéré. Dans le formalisme grand-canonique, il a fallu introduire une quantité auxiliaire, le potentiel chimique. Même si ce potentiel chimique a une signification claire,¹⁰ il est toutefois souvent plus agréable de considérer que c'est le nombre (moyen) de particules qui est fixé. Il faut alors commencer par inverser la relation (5.49.a) reliant le nombre de particules au potentiel chimique et injecter ensuite le potentiel chimique dans les relations thermodynamiques (5.49.b – c).

Il reste maintenant à appliquer ces résultats, ces formules, à différentes situations concrètes, en introduisant les états propres correspondants, et en effectuant les sommes nécessaires sur les états quantiques à une particule. Pour ce faire, il s'avère utile de simplifier ces formules en utilisant la notion de **densité d'états**, et de calculer cette densité d'états une bonne fois pour toutes pour des particules libres. Avant cela, nous pouvons déjà comprendre qualitativement l'évolution en température des propriétés du gaz parfait quantique et comment retrouver, à haute température, la limite du gaz parfait classique.

10. Le potentiel chimique contrôle les échanges de particules entre deux sous-systèmes, de même que la température contrôle les échanges de chaleur : le système de plus haute température cède de l'énergie au système de basse température, jusqu'à égalité des températures. De même, le système de grand potentiel chimique cède des particules au système de petit potentiel chimique, jusqu'à égalité des potentiels.

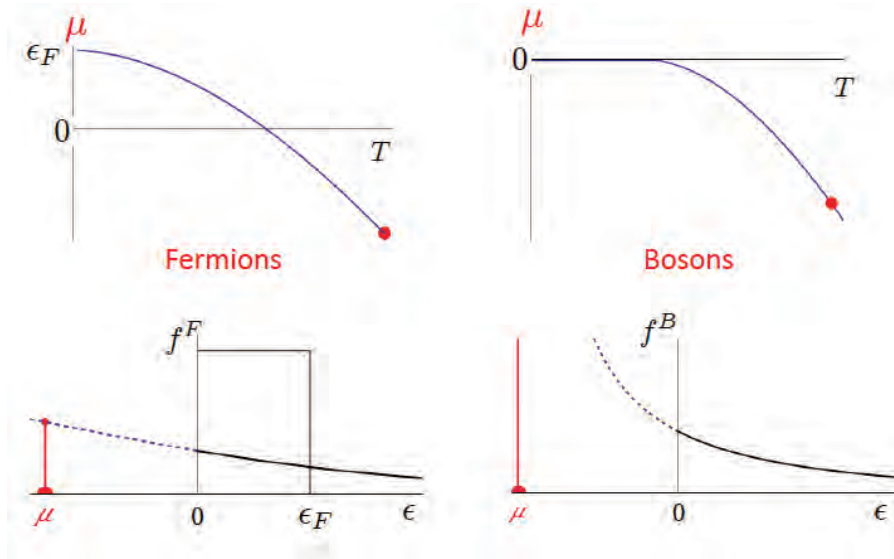


FIGURE 5.5 – Haut : variation du potentiel chimique en fonction de la température. À haute température, le potentiel chimique est négatif, c'est le même pour des fermions ou des bosons. Il est donné par l'expression classique (5.54). Pour des fermions, le potentiel chimique tend vers l'énergie de Fermi à température nulle. Pour des bosons, il tend vers zéro. En trois dimensions et à la limite thermodynamique, il s'annule pour une température finie, dite température de condensation de Bose (voir chapitre 7). Bas : facteurs de Fermi et de Bose dans les deux limites $T = 0$ et $T \gg T^*$. Dans la limite haute température, le potentiel chimique est très négatif et les deux facteurs tendent vers la même limite classique, une distribution de Boltzmann $f_k^{\text{class.}} = e^{\alpha - \beta \epsilon_k}$.

5.6 Évolution qualitative en température et limite classique

Avant de poursuivre l'étude des gaz parfaits de fermions ou de bosons, il est instructif de comprendre comment, dans ce formalisme grand-canonique, on retrouve la limite classique du gaz parfait. Le formalisme grand-canonique introduit une quantité physique supplémentaire, le potentiel chimique, à partir de laquelle il est possible d'obtenir les autres quantités thermodynamiques comme on le verra dans les sections suivantes. La figure 5.5 montre l'évolution du potentiel chimique en température (on montrera dans les chapitres suivants comment cette dépendance a été obtenue).

À haute température, $T \gg T^*$, le potentiel chimique devient très négatif, aussi bien pour les fermions que pour les bosons, et les facteurs de Fermi ou de Bose tendent vers une distribution de Boltzmann :

$$f_k^{F,B} \xrightarrow{\text{class.}} = e^{\alpha - \beta \epsilon_k} \ll 1. \quad (5.50)$$

À partir de (5.34), on montre donc facilement le comportement limite de la grande fonction de partition

$$\mathcal{Z}_{F,B}(\beta, \alpha) \xrightarrow{\text{class.}} e^{e^\alpha z_1}, \quad (5.51)$$

où z_1 est la fonction de partition pour une particule.¹¹ En développant cette exponentielle et en utilisant la relation générale (5.24) entre fonctions de partition grand-canonique et canonique, on retrouve ainsi le résultat *classique* pour un ensemble de particules indiscernables :

$$Z_c(\beta, N) \stackrel{\text{class.}}{=} \frac{z_1^N}{N!} . \quad (5.52)$$

On retrouve et justifie le facteur $1/N!$ que nous avons introduit dans le comptage du nombre de microétats d'un gaz de N particules classiques (section 2.2.3). Que dire du potentiel chimique ? À partir de (5.35) et (5.51), on obtient le nombre de particules (moyen)

$$\langle N \rangle = \frac{\partial \ln Z_g}{\partial \alpha} \stackrel{\text{class.}}{=} e^\alpha z_1 = e^{\beta\mu} z_1 . \quad (5.53)$$

En introduisant la densité $\rho = \langle N \rangle / V$ et la distance moyenne entre particules $a = \rho^{-1/3}$, on écrit le potentiel chimique sous la forme

$$e^\alpha \stackrel{\text{class.}}{=} \frac{\langle N \rangle}{z_1} = \rho \lambda_T^3 , \quad \mu \stackrel{\text{class.}}{=} -k_B T \ln \left(\frac{a}{\lambda_T} \right)^3 \quad (5.54)$$

qui est bien le résultat connu pour le gaz parfait classique (chapitre 4). Enfin la pression est donnée par

$$PV = k_B T \ln Z_g \stackrel{\text{class.}}{=} k_B T e^\alpha z_1 = \langle N \rangle k_B T . \quad (5.55)$$

On retrouve l'équation d'état du gaz parfait classique.

5.7 Comprendre le potentiel chimique

Nous avons vu dans la section 3.5 que le potentiel chimique joue, pour les échanges de particules, le même rôle que la température pour les échanges de chaleur : de même que la chaleur est transférée du corps le plus chaud vers le corps le plus froid, les particules migrent du système de plus grand potentiel chimique vers le système de plus petit potentiel chimique. Ceci dit, on est moins familier de la notion de potentiel chimique que de celle de température. Comment comprendre par exemple le comportement général présenté sur les figures 5.5. Pourquoi le potentiel chimique change-t-il de signe pour les fermions alors qu'il reste négatif pour les bosons ?¹²

11. On rappelle que pour le gaz parfait monoatomique (relation 4.14) :

$$z_1 = \frac{V}{\lambda_T^3} = \frac{V}{h^3} (2\pi m k_B T)^{3/2} .$$

12. Nous avons au moins une réponse "technique" à cette question : pour que le facteur de Bose-Einstein soit positif, μ doit rester négatif, voir p. 95.

Pour répondre à ces questions, revenons sur la définition (3.62) du potentiel chimique¹³

$$\mu = -T \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{V,U} . \quad (5.56)$$

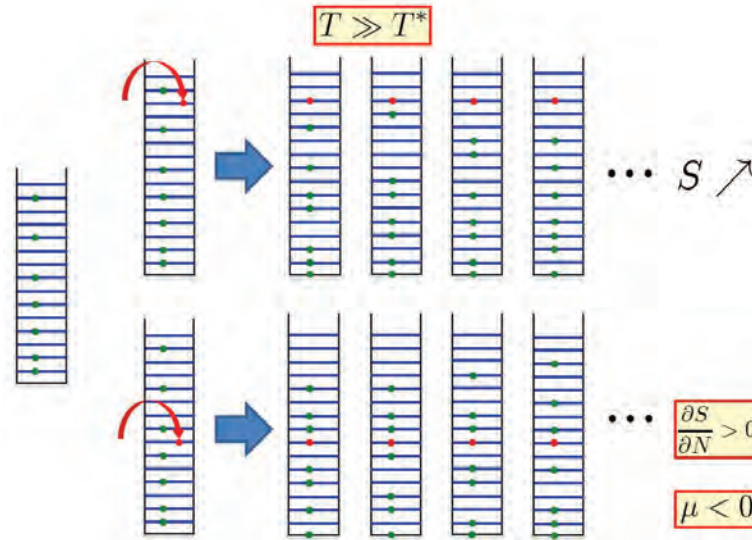


FIGURE 5.6 – Pour un gaz classique, on augmente le nombre de microétats accessibles donc l'entropie en ajoutant une particule à énergie totale constante.

Commençons par considérer un gaz classique, c'est-à-dire dont la température T est beaucoup plus grande que la température caractéristique T^* . Dans cette limite, les états quantiques sont peu occupés $f \ll 1$ et la statistique est celle de Boltzmann. Considérons un microétat d'un système de N particules et d'énergie U fixés (Fig. 5.6). Rajoutons une particule à ce système. On voit clairement qu'il y a un grand nombre de possibilités de placer cette particule dans le spectre *tout en gardant l'énergie totale fixée* : il existe de nombreuses façons de diminuer l'énergie des autres particules pour maintenir U constant. La figure 5.6 en montre des exemples. D'un microétat donné, on est passé à un grand nombre de nouveaux microétats : l'entropie a donc augmenté. Nous comprenons ainsi que, tout en gardant constants l'énergie et le volume (puisque l'on n'a pas modifié le système), l'entropie augmente en augmentant le nombre de particules. C'est la signification du potentiel chimique négatif. Pour un gaz de *bosons*, le raisonnement est proche de celui du gaz classique : en rajoutant une particule, on crée de nombreux microétats puisqu'il n'y a pas de contrainte sur le remplissage des niveaux.

Dans un gaz classique ou un gaz de bosons, on désordonne le système en ajoutant des particules

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{V,U} > 0 \implies \mu < 0$$

13. La formule (3.62) indiquait une dérivée partielle, elle ne précisait pas toutefois quelles quantités devaient être maintenues constantes. Implicitement, dans l'argumentaire menant à cette expression, on avait gardé volume et énergie constants. La relation (3.62) se retrouve aussi en partant de la relation thermodynamique fondamentale (3.99) en gardant $dU = 0$ et $dV = 0$.

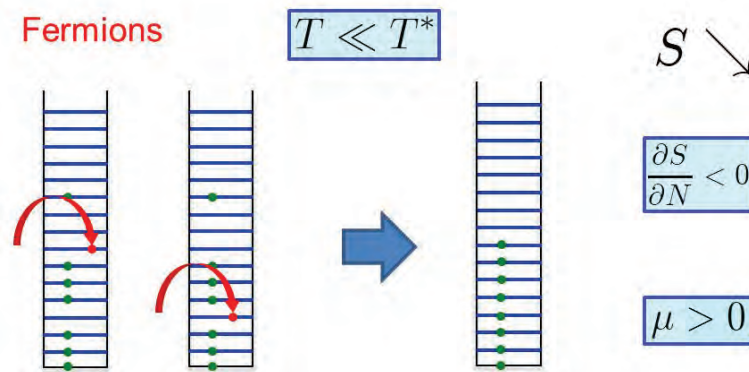


FIGURE 5.7 – Pour un gaz de fermions à basse température, on diminue le nombre de microétats accessibles donc l'entropie en ajoutant une particule.

Considérons maintenant la limite basse température ($T \ll T^*$) pour un gaz de *fermions* (sans spin pour notre illustration). Dans cette limite, l'occupation moyenne des états de basse énergie est grande (mais inférieure à 1 à cause du principe de Pauli). Les niveaux d'énergie sont presque tous remplis. À énergie totale fixée, il n'y a pas beaucoup de possibilités pour rajouter cette particule. La figure 5.7 montre une situation avec deux microétats différents auxquels on rajoute une particule. Dans cet exemple, on aboutit au même état qui se trouve être l'état fondamental à $N + 1$ particules. En ajoutant une particule, on a diminué le nombre de microétats accessibles :

Dans un gaz dégénéré de fermions, on ordonne le système en ajoutant des particules

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{V,U} < 0 \implies \mu > 0$$

La relation thermodynamique fondamentale (3.99), en gardant $dS = 0$ et $dV = 0$, nous fournit une autre expression du potentiel chimique :

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{V,S} . \quad (5.57)$$

Cette relation est peu utile, car il est difficile de concevoir qualitativement comment maintenir l'entropie constante quand on rajoute des particules. Par contre, elle est facilement utilisable à température nulle, où l'entropie est nulle et reste constante si on rajoute une particule. En effet, pour des bosons comme pour des fermions, on part de l'état fondamental à N particules à l'état fondamental à $N + 1$ particules.

Pour des bosons, l'énergie n'a pas changé. Pour des fermions, tous les niveaux étant remplis jusqu'au niveau de Fermi, on a rajouté une particule à l'énergie ϵ_F . Par conséquent,

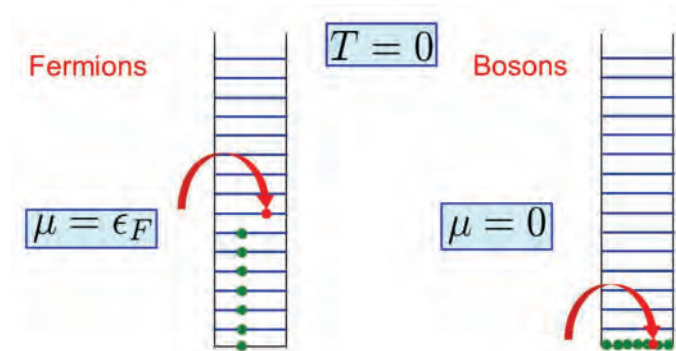


FIGURE 5.8 – À température et entropie nulles, rajouter un boson ne coûte pas d'énergie, mais rajouter un fermion coûte l'énergie ϵ_F .

À température nulle :	
Pour des bosons :	Pour des fermions :
$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{V,S} = 0$	$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{V,S} = \epsilon_F$

5.8 La densité d'états

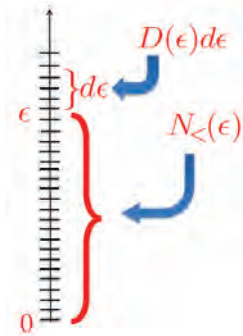


FIGURE 5.9 – Répartition de niveaux d'énergie et représentation schématique de la densité d'états $D(\epsilon)$ et de la densité d'états intégrée $N_{<}(\epsilon)$.

Les formules précédentes (5.49) restent très générales et impliquent des sommes discrètes sur des états quantiques $|k\rangle$ dont on n'a pas encore précisé la nature. On va s'intéresser maintenant au cas d'un gaz de particules monoatomiques. Les états quantiques d'une particule libre dans une boîte sont les états de translation $|\vec{k}\rangle$ caractérisés par un vecteur d'onde \vec{k} , une impulsion $\hbar\vec{k}$ et une énergie $\epsilon_{\vec{k}} = \hbar^2 k^2 / 2m$. Dans une boîte de volume macroscopique, les niveaux d'énergie à une particule, $\epsilon_{\vec{k}}$, deviennent très serrés lorsque le volume de la boîte augmente, et on peut raisonnablement remplacer les sommes discrètes sur les états par des intégrales sur l'énergie. On introduit pour cela la notion de **densité d'états** $D(\epsilon)$.

On cherche donc à remplacer toute somme de la forme $\sum_k \varphi(\epsilon_k)$ par une intégrale

$$\sum_k \varphi(\epsilon_k) = \int \varphi(\epsilon) D(\epsilon) d\epsilon . \quad (5.58)$$

Par définition la densité d'états s'écrit donc

$$D(\epsilon) = \sum_k \delta(\epsilon - \epsilon_k) . \quad (5.59)$$

Cette notion est très générale et n'est pas propre à la mécanique quantique. Elle se rencontre à chaque fois que l'on veut caractériser le spectre des valeurs propres d'une équation différentielle, comme une équation d'onde. Il peut s'agir par exemple du spectre en fréquence de modes électromagnétiques ou de modes acoustiques dans une boîte. Elle a été introduite la première fois par Lord Rayleigh en 1900, pour compter les modes propres du rayonnement électromagnétique. Ainsi dans le dernier chapitre (9) de ce cours, on utilisera cette quantité pour caractériser la densité de modes électromagnétiques dans une boîte, afin de décrire le rayonnement électromagnétique en équilibre à la température T (rayonnement dit "du corps noir").

Par définition, la quantité $D(\epsilon)d\epsilon$ représente donc le nombre d'états dans une tranche d'énergie $[\epsilon, \epsilon + d\epsilon]$. Il est aussi très utile d'introduire la **densité d'états intégrée** $N_{<}(\epsilon)$. Elle représente le nombre d'états d'énergie inférieure à l'énergie ϵ (Fig. 5.9). Ainsi, on a par définition

$$N_{<}(\epsilon) = \sum_k \theta(\epsilon - \epsilon_k) \quad , \quad D(\epsilon) = \frac{dN_{<}(\epsilon)}{d\epsilon} \quad (5.60)$$

où $\theta(\epsilon)$ est la fonction de Heaviside.¹⁴ Ces définitions sont générales. Pour des particules dans une boîte, les états propres k sont les états de translation $|\vec{k}\rangle$ où le vecteur \vec{k} a d composantes, d étant la dimension d'espace (Nous verrons que la dimension de l'espace dans lequel se propagent les particules est un paramètre essentiel). Si les particules ont un spin s , chaque état de translation est dégénéré $g_s = 2s + 1$ fois (en l'absence de champ magnétique). La densité d'états s'écrit donc

$$D(\epsilon) = \sum_{(\vec{k}, \sigma)} \delta(\epsilon - \epsilon_{\vec{k}, \sigma}) = g_s \sum_{\vec{k}} \delta(\epsilon - \epsilon_{\vec{k}}) . \quad (5.61)$$

Dans la limite de grand volume, le spectre est *quasi-continu*, de sorte que l'on peut remplacer la somme discrète sur les vecteurs d'onde par une somme de Riemann, car on connaît la distance entre chaque valeur de \vec{k} . Considérons un échantillon cubique de taille L^d . Les valeurs possibles du vecteur d'onde dépendent des conditions aux limites. Ainsi pour des conditions aux limites périodiques et dans la direction i , on rappelle (voir cours de mécanique quantique) que $k_i = 2\pi n_i/L$ avec $n_i \in \mathbb{Z}$. Pour des conditions aux limites de bords durs, on rappelle que $k_i = \pi n_i/L$ avec $n_i \in \mathbb{N}^*$. On obtient dans les deux cas, la même densité d'états :

$$\sum_{\vec{k}} \longrightarrow \left(\frac{L}{2\pi}\right)^d \int d^d \vec{k} \quad \text{ou} \quad \left(\frac{L}{\pi}\right)^d \int_{k_i > 0} d^d \vec{k} . \quad (5.62)$$

Pour les conditions aux limites de bord dur, la densité en \vec{k} est double (L/π dans chaque direction), mais on intègre sur les $k_i > 0$, ce qui donne le même résultat : la densité d'états ne dépend pas des conditions aux limites (figure 5.10). En effet on démontre (H. Weyl), mais ce n'est pas simple, que dans la limite d'un grand volume, la densité d'états par unité de volume possède une limite finie indépendante de la forme de la boîte, ou des conditions aux limites choisies.

À partir de (5.60), on obtient ainsi la densité d'états intégrée :

$$N_{<}(\epsilon) = g_s \frac{V}{(2\pi)^d} \int_{\epsilon(\vec{k}) < \epsilon} d^d \vec{k} \quad (5.63)$$

où $V = L^d$ est le volume du système. L'intégrale a une signification très simple, c'est le volume de l'espace des \vec{k} tel que $\epsilon(\vec{k}) < \epsilon$. De même la quantité $D(\epsilon)d\epsilon$ est reliée au volume de l'espace des \vec{k} tel que $\epsilon < \epsilon(\vec{k}) < \epsilon + d\epsilon$:

$$D(\epsilon)d\epsilon = g_s \frac{V}{(2\pi)^d} \int_{\epsilon < \epsilon(\vec{k}) < \epsilon + d\epsilon} d^d \vec{k} \quad (5.64)$$

Lorsque l'énergie ne dépend que du module $k = |\vec{k}|$ du vecteur d'onde, ce qui est le cas pour des particules libres,¹⁵ le volume de l'espace des \vec{k} tel que $\epsilon(|\vec{k}|) < \epsilon$ est alors celui d'une sphère de

14.

$$\theta(x) = \begin{cases} 1 & \text{si } x > 0 \\ 0 & \text{si } x < 0 \end{cases}$$

15. Ce n'est pas toujours le cas. Ainsi, pour des électrons dans un solide, la relation de dispersion $\epsilon(\vec{k})$ peut ne pas être isotrope

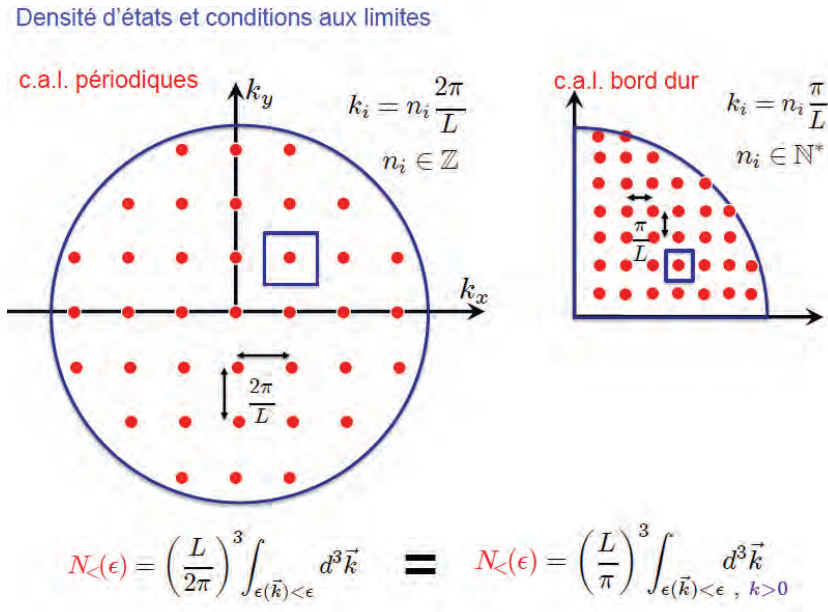


FIGURE 5.10 – La densité d'états (ici la densité d'états intégrée) ne dépend pas des conditions aux limites. Elle est identique pour des conditions aux limites périodiques et des conditions aux limites de bord dur.

rayon k . On a ainsi en $d = 3$:¹⁶

$$\epsilon(\vec{k}) = \epsilon(k) \quad \longrightarrow \quad N_{<}(\epsilon) = g_s \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{4\pi k(\epsilon)^3}{3} \quad (5.66)$$

Pour des particules libres, en inversant la relation $\epsilon(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$, on obtient

$$N_{<}(\epsilon) = g_s \frac{V}{6\pi^2} \left(\frac{2m\epsilon}{\hbar^2}\right)^{3/2} \quad (5.67)$$

et par dérivation la densité d'états

$$D(\epsilon) = g_s \frac{V}{4\pi^2} \frac{(2m)^{3/2}}{\hbar^3} \sqrt{\epsilon} \quad , \quad d = 3 \quad (5.68)$$

Il est important de noter que la loi de puissance obtenue dépend de la dimension d'espace d .

16. Une autre façon de compter ce nombre d'états est de considérer, via la relation de de Broglie $\vec{p} = \hbar\vec{k}$, qu'il est proportionnel au volume de l'espace des phases (volume de l'espace réel \times volume de l'espace des impulsions), et qu'il existe un état quantique par cellule de volume h^3 de l'espace des phases. Le nombre d'états est donc le volume de l'espace des phases accessible divisé par le volume de la cellule élémentaire h^3 :

$$N_{<}(\epsilon) = g_s \frac{V}{h^3} \frac{4\pi p(\epsilon)^3}{3} . \quad (5.65)$$

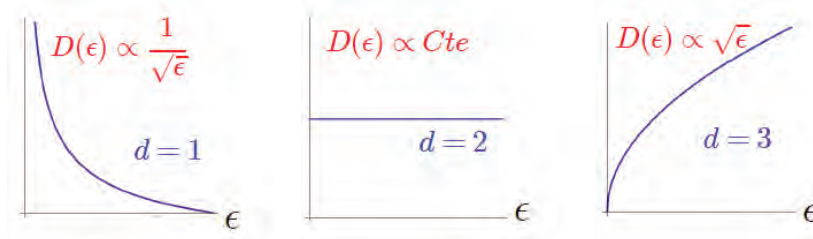


FIGURE 5.11 – La dépendance en énergie de la densité d'états $D(\epsilon)$ dépend de la dimension d'espace. Elle est représentée ici pour des particules libres.

Pour des particules libres massives, on a en dimension quelconque :¹⁷

$$N_{<}(\epsilon) = g_s \frac{V}{(2\pi)^d} A_d k^d \propto \epsilon^{d/2} \quad \rightarrow \quad \boxed{D(\epsilon) \propto \epsilon^{d/2-1}} \quad (5.70)$$

$A_d k^d$ étant le volume de l'hypersphère de rayon k en dimension d ($A_1 = 2$, $A_2 = \pi$, $A_3 = 4\pi/3$). On montre ainsi que

$$\boxed{D(\epsilon) = g_s S \frac{m}{2\pi\hbar^2}} \quad , \quad d = 2 \quad (5.71)$$

avec $S = L^2$. En deux dimensions, la densité d'états pour des particules massives est indépendante de l'énergie. À une dimension, elle diverge à basse énergie :

$$\boxed{D(\epsilon) = g_s L \frac{\sqrt{2m}}{h} \frac{1}{\sqrt{\epsilon}}} \quad , \quad d = 1 \quad (5.72)$$

Ces dépendances en énergie, très différentes selon la dimension d'espace (Fig. 5.11) conditionnent fortement les propriétés thermodynamiques. Insistons encore sur le fait que la densité d'états dépend de la relation de dispersion. Par exemple pour des particules *relativistes* à trois dimensions, la relation (5.66) est toujours valable, mais la relation énergie-vecteur d'onde est changée ($\epsilon(\vec{k}) = \sqrt{m^2 c^4 + \hbar^2 c^2 k^2}$). La densité d'états est donc modifiée.

Cette densité d'états $D(\epsilon)$ permet de remplacer toutes les sommations discrètes sur des états par des intégrales. À partir de (5.49), on obtient ainsi pour le nombre (moyen) de particules, l'énergie interne et la pression,

17. Pour un spectre linéaire, $\epsilon(\vec{k}) \propto k$, on aurait

$$N_{<}(\epsilon) = g_s \frac{V}{(2\pi)^d} A_d k^d \propto \epsilon^d \quad \rightarrow \quad \boxed{D(\epsilon) \propto \epsilon^{d-1}} \quad (5.69)$$

On rencontre cette situation pour les ondes électromagnétiques (voir le chapitre 9) ou acoustiques (les phonons) et les électrons dans le graphène.

$$\begin{aligned}
 N &= \int_0^\infty D(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon & (a) \\
 U &= \int_0^\infty \epsilon D(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon & (b) \\
 PV &= \mp k_B T \int_0^\infty D(\epsilon) \ln[1 \mp f(\epsilon)] d\epsilon & (c) \\
 PV &= \int_0^\infty N_{<}(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon & (d)
 \end{aligned}
 \tag{5.73}$$

où $f(\epsilon)$ est le facteur de Fermi ou de Bose. Pour la dernière expression de la pression, on a effectué une intégration par parties à partir de l'expression précédente (c) du produit PV .¹⁶ De ces expressions très générales, on peut déjà extraire un résultat important : pour des particules massives, pour lesquelles la densité d'états intégrée varie comme $N_{<}(\epsilon) \propto \epsilon^{d/2}$, donc $\epsilon D(\epsilon) \propto (d/2)\epsilon^{d/2}$, on obtient immédiatement la relation importante, à partir de (b) et (c) :

$$U = \frac{d}{2} PV \quad , \quad \forall T
 \tag{5.75}$$

Ce résultat bien connu pour le gaz parfait classique, reste valable à toute température, y compris dans le domaine quantique.¹⁷

5.9 Limite haute température : premières corrections quantiques

Avant d'aller plus loin dans l'étude des propriétés basse température des gaz quantiques, il est instructif de décrire la première correction quantique au comportement classique du gaz parfait. Tout d'abord, à partir de (5.73) et à l'aide d'une intégration par parties,¹⁶ il est utile de récrire le nombre de particules sous la forme (on note $f_\epsilon = f(\epsilon)$)

$$N = \beta \int N_{<}(\epsilon) f_\epsilon (1 - f_\epsilon) d\epsilon
 \tag{5.76}$$

Considérons maintenant le rapport $PV/Nk_B T$. À partir de (5.73) et (5.76), on obtient

16. Pour effectuer cette intégration par parties, on note que

$$f'_\epsilon = -\beta f_\epsilon (1 \mp f_\epsilon) \quad , \quad -1 : \text{fermions} \quad , \quad +1 : \text{bosons}
 \tag{5.74}$$

17. À partir de (5.69), on vérifie facilement que pour un gaz de particules dont la relation de dispersion est linéaire, on a $U = dPV$ en dimension d .

$$\frac{PV}{Nk_B T} = \frac{\int N_{<}(\epsilon) f_{\epsilon} d\epsilon}{\int N_{<}(\epsilon) f_{\epsilon} (1 \mp f_{\epsilon}) d\epsilon} \quad , \quad -1 : \text{fermions} \quad , \quad +1 : \text{bosons} \quad . \quad (5.77)$$

Ce résultat est exact à toute température. Il montre immédiatement que

$$\boxed{P_F > P_{class.} > P_B} \quad (5.78)$$

Conformément à l'argument intuitif de la page 84 et de la figure 5.1, on montre ainsi que la pression d'un gaz de Fermi est toujours supérieure à la pression du gaz classique et que pour un gaz de Bose, elle est toujours plus faible.

Considérons enfin la limite haute température pour laquelle $f_{\epsilon} = e^{\alpha - \beta\epsilon} \ll 1$. Dans cette limite, la pression devient

$$PV \simeq Nk_B T \left[1 \pm \frac{\int N_{<}(\epsilon) f_{\epsilon}^2 d\epsilon}{\int N_{<}(\epsilon) f_{\epsilon} d\epsilon} \right] = Nk_B T \left[1 \pm \frac{e^{\alpha}}{2^{d/2+1}} \right] \quad (5.79)$$

En remplaçant e^{α} par son expression classique (5.54), on obtient finalement, en dimension $d = 3$, en éliminant quelques facteurs numériques¹⁸

$$PV \simeq Nk_B T [1 \pm \rho \lambda_T^3] \simeq PV \simeq Nk_B T \left[1 \pm \left(\frac{T^*}{T} \right)^{3/2} \right] \quad (5.80)$$

où T^* est la température caractéristique définie en (5.4) en dessous de laquelle les effets quantiques deviennent importants. Les déviations obtenues confirment quantitativement l'image qualitative de la figure 5.1. À plus basse température, les comportements des gaz de fermions et de bosons deviennent radicalement différents. Leur étude est l'objet des chapitres suivants.

18. En dimension d , la correction varie comme $(T^*/T)^{d/2}$.

Chapitre 6

Gaz quantique de fermions libres

Nous étudions dans ce chapitre la thermodynamique d'un gaz parfait de fermions identiques, particulièrement dans le régime de basse température où les effets de statistique quantique liés au principe de Pauli et au postulat de symétrisation deviennent essentiels. Nous appliquons le formalisme développé au chapitre précédent au cas particulier de fermions sans interaction, qui sont des particules libres dans une boîte. Il s'agit essentiellement de décrire à toute température le comportement du gaz de fermions décrit par les relations (5.73) où $f(\epsilon)$ est le facteur de Fermi :

$$f^F(\epsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1} . \quad (6.1)$$

6.1 Température nulle

À température nulle, le gaz de fermions présente déjà des propriétés remarquables, à cause du principe de Pauli. Chaque état quantique ne pouvant être que simplement occupé, dans l'état fondamental les N particules remplissent les niveaux d'énergie par énergie croissante jusqu'à une énergie maximale. À $T = 0K$, les mouvements ne sont donc pas gelés et le gaz possède une énergie cinétique finie, ce qui a des conséquences remarquables comme une pression finie, d'origine purement quantique.

6.1.1 Énergie et température de Fermi

On a montré dans le chapitre précédent la conséquence du principe de Pauli pour des fermions : on ne peut mettre au plus qu'une particule par état quantique. À température finie, l'occupation moyenne d'un état quantique est donnée par le facteur de Fermi (5.46), où le potentiel chimique μ est déterminé par la condition (5.73-a). À température nulle, le facteur de Fermi est une "marche d'escalier" : tous les états sont remplis par énergie croissante jusqu'à une

énergie appelée **énergie de Fermi**, notée ϵ_F . On peut donc relier le nombre total de particules N à l'énergie de Fermi en écrivant

$$N = \int_0^{\epsilon_F} D(\epsilon) d\epsilon = N_{<}(\epsilon_F) . \quad (6.2)$$

Pour des particules de spin $1/2$ ($g_s = 2$) à trois dimensions, on obtient ainsi, à partir de la densité d'états intégrée (5.67), une relation entre énergie de Fermi et densité de particules $\rho = N/V$:

$$\boxed{\epsilon_F = (3\pi^2)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m} \rho^{2/3}} \quad (6.3)$$

Il est utile de définir une température caractéristique, appelée **température de Fermi**, reliée à l'énergie de Fermi par la relation

$$\epsilon_F = k_B T_F . \quad (6.4)$$

On note que cette température de Fermi correspond à la température caractéristique T^* définie au début du chapitre précédent (Eq. 5.4). Comme on l'a vu très qualitativement, c'est la comparaison de la température T du gaz avec cette température caractéristique qui nous permet de savoir si le comportement du gaz parfait est classique ou quantique. Nous reviendrons sur l'estimation de la température de Fermi dans différents systèmes physiques. Avant de continuer, mentionnons quelques définitions. On appelle **mer de Fermi** l'ensemble des états quantiques dont l'énergie est inférieure au niveau de Fermi. C'est donc l'ensemble des états quantiques occupés. On appelle **surface de Fermi** l'ensemble des états dont l'énergie est égale à l'énergie de Fermi. Ainsi pour une relation de dispersion isotrope et à trois dimensions, la mer de Fermi est une boule et la surface est une sphère. À deux dimensions, la mer de Fermi est un disque et la surface de Fermi est un cercle. À une dimension, la mer de Fermi est une ligne et la surface de Fermi est constituée de deux points. On définit aussi la **vitesse de Fermi** v_F , et l'**impulsion de Fermi** p_F , vitesse et impulsion d'une particule au niveau de Fermi $\epsilon_F = \frac{p_F^2}{2m} = \frac{1}{2} m v_F^2$.

6.1.2 Énergie de Fermi et potentiel chimique

Considérons la limite de température nulle du facteur d'occupation de Fermi (6.1). Supposons que le potentiel chimique $\mu(T)$ tende vers une limite $\mu(T = 0)$. Le facteur d'occupation $f^F(\epsilon)$ tend alors vers la fonction "créneau" $\theta(\mu - \epsilon)$ (Fig.6.1), et le nombre de particules (6.13) est donc donné par

$$N = \int_0^{\mu(T=0)} d\epsilon D(\epsilon) . \quad (6.5)$$

Cette expression est identique à celle (6.2) qui a défini l'énergie de Fermi ϵ_F . L'énergie de Fermi ϵ_F est donc égale à la limite $T \rightarrow 0$ à densité fixée du potentiel chimique :

$$\boxed{\lim_{T \rightarrow 0} \mu(T) = \epsilon_F} \quad (6.6)$$

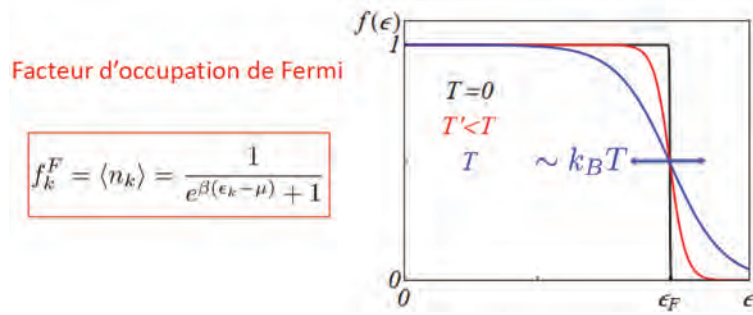


FIGURE 6.1 – Facteur d'occupation de Fermi $f^F(\epsilon)$ en fonction de l'énergie, à basse température $T \ll T_F$ et à température nulle. A température nulle tous les états d'énergie inférieure à ϵ_F sont occupés, les autres sont vides. A température basse mais non nulle, le potentiel chimique $\mu(T)$ (valeur de ϵ où f vaut $1/2$) est légèrement déplacé par rapport à sa limite $\mu(T = 0) = \epsilon_F$, et le facteur d'occupation n'est plus un simple créneau : on a une probabilité non nulle d'occuper des états d'énergie $\epsilon > \mu(T)$, qui décroît exponentiellement avec $(\epsilon - \mu(T))/k_B T$. De même, on a une probabilité qu'un état d'énergie $\epsilon < \mu(T)$ soit non occupé, qui décroît exponentiellement avec $(\mu(T) - \epsilon)/k_B T$.

6.1.3 Énergie interne et pression

Calculons maintenant les quantités thermodynamiques pour ce gaz de fermions, toujours dans la limite $T = 0$. L'énergie interne U s'identifie à l'énergie totale de l'état fondamental, qui est simplement la somme des énergies à un corps sur tous les états occupés. Elle s'écrit, en faisant intervenir la densité d'états :

$$U(T = 0) = \int_0^{\epsilon_F} \epsilon D(\epsilon) d\epsilon . \quad (6.7)$$

Le calcul de l'intégrale se fait simplement et en comparant avec l'expression (6.2) de N , nous trouvons, à trois dimensions :¹

$$U(T = 0) = \frac{3}{5} N \epsilon_F \quad (6.9)$$

Contrairement au gaz parfait classique, on voit que l'énergie interne a une limite non nulle pour $T = 0$: les mouvements ne s'arrêtent pas. C'est bien entendu une conséquence du principe de Pauli : nous ne pouvons mettre qu'un seul fermion (deux, en tenant compte du spin $1/2$) dans l'état d'impulsion nulle, puis dans chaque état d'impulsion donnée. Puis lorsque N croît, les énergies pour chaque particule ne cessent de croître jusqu'à atteindre l'énergie de Fermi ϵ_F . Le résultat (6.9) montre que, compte tenu de la forme de la densité d'états qui croît avec l'énergie, la moyenne de toutes ces énergies, étagées de 0 à ϵ_F , est égale à $3/5$ de l'énergie maximale.

1. Le préfacteur dépend de la dimension d'espace d via l'exposant de la densité d'états. Pour des particules massives, on a $D(\epsilon) \propto \epsilon^{d/2-1}$, de sorte que

$$U(T = 0) = \frac{d}{d+2} N \epsilon_F \quad , \quad P(T = 0)V = \frac{2}{d+2} N \epsilon_F \quad , \quad U = \frac{d}{2} PV . \quad (6.8)$$

De même, la pression à température nulle est donnée par (5.73-d)

$$P(T = 0)V = \int_0^{\epsilon_F} N_{<}(\epsilon) d\epsilon \quad (6.10)$$

de sorte que, à trois dimensions :

$$P(T = 0) = \frac{2}{5} \frac{N}{V} \epsilon_F = \frac{2}{5} (3\pi^2)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m} \rho^{5/3} \quad (6.11)$$

L'existence d'une pression à température nulle, ou pression de Pauli, a des conséquences importantes. Ainsi, nous verrons que les électrons d'étoiles denses peuvent être considérés avec une excellente approximation comme un gaz de fermions à très basse température. La stabilité de ces étoiles résulte de la pression de Pauli que nous venons de calculer. Celle-ci équilibre, lorsque la densité est assez grande, la tendance à l'effondrement due aux forces attractives gravitationnelles (voir page 116).

6.2 Propriétés physiques et thermodynamique

6.2.1 Équation d'état

Nous pouvons maintenant établir l'équation d'état du gaz, c'est-à-dire la relation donnant sa pression ou son énergie interne en fonction de sa densité et de la température. À toute température, la pression est donnée par

$$PV = \int_0^{\infty} N_{<}(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon \quad , \quad f(\epsilon) = \frac{1}{e^{\beta\epsilon - \alpha} + 1} \quad (6.12)$$

et elle est aussi reliée à l'énergie interne par la relation (5.75). Cette expression fait intervenir le potentiel chimique (à travers le facteur de Fermi), lui-même relié au nombre de particules par la relation ($\alpha = \beta\mu$) :

$$N = \int_0^{\infty} D(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon . \quad (6.13)$$

Enfin, rappelons l'expression de la densité d'états, écrite ici en trois dimensions pour des particules de spin 1/2 :²

$$D(\epsilon) = \frac{V}{2\pi^2} \frac{(2m)^{3/2}}{\hbar^3} \sqrt{\epsilon} . \quad (6.14)$$

Cherchons maintenant à récrire ces relations avec des quantités sans dimension. En exprimant que le nombre de particules est fixé et ne dépend pas de la température, écrivons son expression d'une part à température nulle et d'autre part à température finie T . En notant la loi de puissance de la densité d'états intégrée sous la forme $N_{<}(\epsilon) = A\epsilon^{3/2}$, on a ainsi, à partir de (6.12, 6.13)

2. Nous considérerons toujours dans ce chapitre des particules de spin 1/2 : c'est le cas des électrons, des neutrons ou des atomes d'hélium 3, qui constituent les applications que nous évoquerons en pratique.

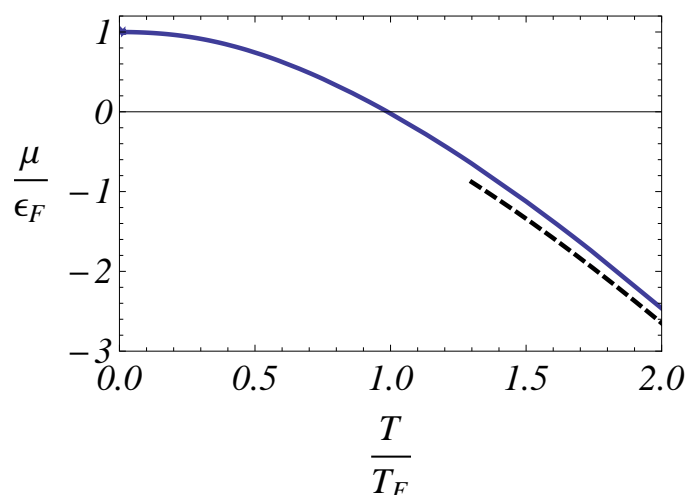


FIGURE 6.2 – Le potentiel chimique $\mu(T)$ d'un gaz de fermions libres à la température T , exprimé en unités de l'énergie de Fermi, est une fonction du seul rapport T/T_F . Elle est représentée ici pour le cas $d = 3$. A basse température, $\mu(T)/\epsilon_F$ tend vers 1, avec une correction quadratique en T/T_F (voir la formule (6.36)). Pour $T \gg T_F$ le potentiel chimique se comporte (tirets) comme $\mu(T)/\epsilon_F \sim \frac{T}{T_F} \ln \left[\frac{4}{3\sqrt{\pi}} \left(\frac{T_F}{T} \right)^{3/2} \right]$, ce qui est bien le comportement du gaz parfait classique (5.54).

$$N = N_{<}(\epsilon_F) = A \epsilon_F^{3/2} = \frac{3}{2} A \int_0^\infty \frac{\sqrt{\epsilon}}{e^{\beta\epsilon - \alpha} + 1} d\epsilon \quad (6.15)$$

qui peut se récrire, en posant $x = \beta\epsilon$,

$$\int_0^\infty \frac{\sqrt{x} dx}{e^{x-\alpha} + 1} = \frac{2}{3} \left(\frac{T_F}{T} \right)^{3/2}. \quad (6.16)$$

On a ainsi exprimé le potentiel chimique comme une fonction de la température sans dimension T/T_F . Cette expression nous donne, sous forme implicite, la dépendance en température de α (et donc de μ). Le point important est *qu'il s'agit d'une fonction du seul rapport T/T_F* . Ainsi la seule échelle de température caractéristique est-elle la température de Fermi T_F . Rappelons que celle-ci est définie à partir de l'énergie de Fermi par $\epsilon_F = k_B T_F$, et dépend donc *in fine* seulement de la densité du gaz de fermions. La figure (6.2) représente la dépendance, à trois dimensions, du rapport μ/ϵ_F en fonction du rapport T/T_F , déduite de l'équation (6.16).

Remarque : Un calcul explicite du potentiel chimique est possible dans le cas d'un gaz *bidimensionnel*, pour lequel la densité d'états est une constante indépendante de l'énergie (5.71). C'est un exercice classique que nous encourageons le lecteur à effectuer. Dans ce cas, la relation implicite (6.16) a une forme plus simple et l'intégrale se calcule facilement.³ On obtient alors le résultat explicite : $\frac{\mu_{d=2}}{\epsilon_F} = \frac{T}{T_F} \ln(\exp \frac{T_F}{T} - 1)$, qui a une forme qualitativement similaire à celle représentée sur la figure 6.2. Mais il présente une singularité essentielle en $T = 0$, au lieu de décroître en T^2 (voir aussi la remarque qui suit l'éq. 6.36)

3. Intégrale utile

$$\int_0^\infty \frac{dx}{e^{x-\alpha} + \tau} = \frac{1}{\tau} \ln(1 + \tau e^\alpha). \quad (6.17)$$

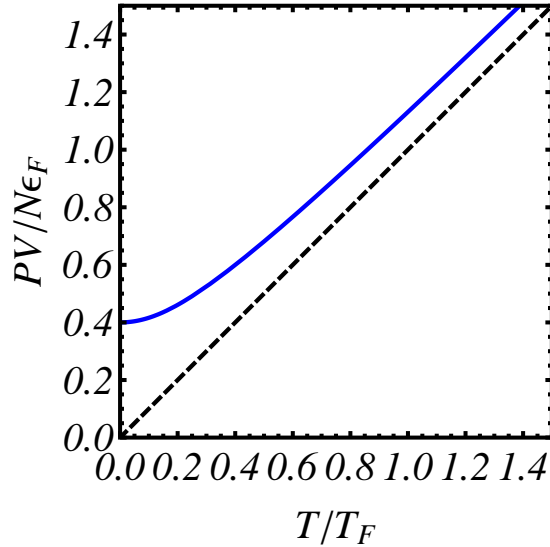


FIGURE 6.3 – La pression du gaz de fermions libres est une fonction du seul rapport T/T_F . À température nulle, la pression est donnée par $PV = \frac{2}{5}Nk_B T_F$. Pour $T \gg T_F$, la pression tend vers celle du gaz parfait classique $PV = Nk_B T$ (ligne pointillée).

De même, la pression est donnée par

$$PV = A \int_0^\infty \frac{\epsilon^{3/2} d\epsilon}{e^{\beta\epsilon - \alpha} + 1}, \quad (6.18)$$

expression qui peut se récrire sous la forme adimensionnée

$$\frac{PV}{Nk_B T_F} = \left(\frac{T}{T_F}\right)^{5/2} \int_0^\infty \frac{x^{3/2} dx}{e^{x - \alpha} + 1}. \quad (6.19)$$

C'est en éliminant le potentiel chimique entre les deux équations (6.15, 6.18) que l'on obtient une relation universelle pour la pression adimensionnée en fonction du rapport T/T_F . Le résultat est présenté sur la figure 6.3. Lorsque $T \rightarrow 0$, la pression reste finie. Cette "pression quantique" est donnée par la relation (6.11).

6.2.2 Deux régimes de température

Nous avons d'abord considéré la limite d'un gaz parfait de fermions dans la limite mathématique où la température tend vers zéro. Quelles conditions faut-il remplir en pratique pour pouvoir considérer qu'un système de fermions est dans cette limite ? À quelle échelle devons-nous comparer la température du système qui n'est jamais nulle, pour pouvoir au moins qualitativement lui appliquer la description qui précède ? La réponse à cette question est à la fois essentielle pour comprendre le comportement des électrons dans les solides (et d'autres systèmes physiques), et tout à fait surprenante.

Revenons sur les comportements limites clairement visibles sur la figure 6.3.

- **T grand devant T_F** : le membre de droite de (6.16) est petit ; en conséquence $e^{-\alpha} \gg 1$: le potentiel chimique tend vers moins l'infini. Le terme 1 devient négligeable dans le facteur de Fermi. On obtient ainsi $e^\alpha \simeq \frac{4}{3\sqrt{\pi}}(T_F/T)^{3/2}$, ou encore :⁴

$$\mu \simeq \frac{3}{2}k_B T \left(\ln \frac{T_F}{T} + Cte \right) \longrightarrow -\infty \quad (T \gg T_F) \quad (6.20)$$

Nous retrouvons la limite classique du gaz parfait. On remarquera que la condition $T \gg T_F$ s'identifie bien avec le critère d'applicabilité de la limite classique établi dans ce chapitre, puisque le rapport de la longueur d'onde de de Broglie thermique à la distance moyenne entre particules $a = \rho^{-1/3}$ a pour expression :

$$\frac{\lambda_T}{a} = \left(\frac{8}{3\sqrt{\pi}} \right)^{1/3} \left(\frac{T_F}{T} \right)^{1/2}, \quad (6.21)$$

de sorte que $T \gg T_F$ signifie aussi $\lambda_T \ll a$: la limite classique est aussi une limite de basse densité. Dans la même limite,⁴ il est facile de vérifier que la pression redevient celle du gaz parfait classique $PV = Nk_B T$.

- **T petit devant T_F** : dans ce cas α tend vers $+\infty$. Dans le membre de gauche de (6.16), α joue maintenant le rôle d'une borne supérieure d'intégration : l'intégrand vaut \sqrt{x} pour $x < \alpha$ et s'annule pour $x > \alpha$. On obtient ainsi $\int_0^\alpha dx \sqrt{x} = \frac{2}{3}\alpha^{3/2} = \frac{2}{3}(T_F/T)^{3/2}$, de sorte que nous retrouvons la situation de température nulle étudiée ci-dessus : $\mu \rightarrow k_B T_F = \epsilon_F$.

La température de Fermi est donc la température caractéristique qui sépare les régimes de haute et basse températures.

6.3 Quelques exemples de gaz de fermions

La première chose à faire pour décrire un gaz de fermions est d'estimer sa température de Fermi. Le comportement du gaz est très différent selon que sa température T vérifie $T \ll T_F$ ou $T \gg T_F$. Lorsque $T \gg T_F$, le comportement est celui d'un gaz parfait classique, le remplissage en énergie des états quantiques est proche d'une distribution de Boltzmann et les corrections quantiques dépendent du (petit) rapport T_F/T , ainsi qu'on l'a montré dans le chapitre précédent (Eq. 5.80). Lorsque $T \ll T_F$, les états quantiques sont tous remplis jusqu'au voisinage du niveau de Fermi autour duquel des excitations thermiques sont possibles. On dit que le gaz est quantique ou **dégénéré**. Penchons nous maintenant sur quelques exemples de gaz de fermions, où l'on verra que la notion de basse température est toute relative, puisque la température de Fermi peut, selon la densité et la masse des particules, varier dans des proportions énormes, de $1 \mu\text{K}$ à 10^{10}K !

4. Intégrales utiles

$$\int_0^\infty x^{1/2} e^{-x} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2}, \quad \int_0^\infty x^{3/2} e^{-x} dx = \frac{3\sqrt{\pi}}{4}.$$

• Les électrons dans les solides

Les électrons de conduction des métaux constituent un excellent et important exemple de gaz (presque) parfait de fermions. Considérons par exemple les électrons d'un métal alcalin comme le sodium, de masse atomique 23 avec $Z = 11$ électrons. Si chaque atome porte 11 électrons, seul un électron par atome est « libre ». On l'appelle électron de conduction. Nous reviendrons plus loin (Chap. 8) sur l'explication de ce comportement, qui nécessite une discussion de la structure des bandes d'énergie dans un solide périodique. Admettons donc que s'il y a N atomes de sodium, on puisse traiter les N électrons de conduction comme un gaz d'électrons libres. La masse volumique du sodium est de 0,97 gramme par centimètre cube ($0,97 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$). La masse d'un atome est $23 \times 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$. On en déduit le nombre d'atomes de sodium par unité de volume : $2,5 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$, et c'est aussi le nombre d'électrons de conduction par unité de volume. À l'aide de (6.3), nous trouvons une énergie de Fermi de l'ordre de $\epsilon_F \simeq 3,1 \text{ eV}$, c'est-à-dire⁵ une température de Fermi de l'ordre de 36 000K. Par conséquent, aux températures usuelles de 300K, les électrons de conduction du sodium *peuvent être considérés comme étant à température quasi-nulle* à un très bon degré d'approximation! Les conséquences pratiques de cet ordre de grandeur sont importantes, et seront discutées plus loin. Retenons cet ordre de grandeur :

Dans un métal, $T_F \simeq$ qqes 10000K

Dans le sodium, l'énergie cinétique moyenne d'un électron est d'environ 2 eV, ce qui correspond à une vitesse typique de 800 kilomètres par seconde. Il est donc faux de penser qu'à température nulle les mouvements sont gelés : pour des fermions, le principe de Pauli l'interdit totalement.

6.3.1 Les naines blanches et les étoiles à neutrons

L'astrophysique fournit des exemples encore plus spectaculaires de gaz de fermions à des températures atteignant des millions de degrés, mais dont la densité est si élevée que leur température de Fermi est supérieure à 10^9 K : malgré leur température extrêmement élevée, les électrons de ces étoiles (à ces températures, elles sont évidemment totalement ionisées) peuvent être traités comme étant à température nulle ! C'est le cas des *naines blanches*.

Dans les étoiles jeunes comme le soleil, la stabilité de l'étoile est assurée par l'équilibre entre les réactions thermonucléaires et la gravitation qui tend à la faire s'effondrer. Lorsque

5. Il est commode d'introduire l'unité d'énergie "électron-volt", énergie acquise par un électron sous une tension de 1 V. On a

$$1 \text{ eV} \simeq 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J} . \quad (6.22)$$

De même, à une énergie, il est commode d'associer une température, via la constante de Boltzmann k_B

$$1 \text{ K} \longleftrightarrow 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} . \quad (6.23)$$

La correspondance température - électron-volts est très souvent utilisée, $1 \text{ eV} \longleftrightarrow (e/k_B) \text{ K}$, c'est-à-dire :

$1 \text{ eV} \longleftrightarrow 11\,600 \text{ K}$
--

(6.24)

On pourra retenir plus simplement $1 \text{ eV} \leftrightarrow 10^4 \text{ K}$ ou que la température ambiante, 300 K, correspond à une énergie de $1/40 \text{ eV} \simeq 25 \text{ meV}$.

l'étoile a épuisé son "combustible", essentiellement de l'hydrogène puis de l'hélium, les réactions thermonucléaires sont éteintes. Après une phase d'explosion qui la transforme en *géante rouge* et où elle perd une partie de sa masse, elle s'effondre car les réactions nucléaires ne compensent plus les forces gravitationnelles, jusqu'à atteindre un nouvel état d'équilibre, appelé *naine blanche*. Typiquement une naine blanche est une étoile dont la masse est de l'ordre de grandeur de celle du soleil, mais dont le rayon est de l'ordre de 5 000 km (au lieu de 700 000 km pour le soleil) et dont la température est de l'ordre de 10^7 K. La densité moyenne du soleil étant de $1,5 \text{ kg.m}^{-3}$ (moins dense que la terre...), celle d'une naine blanche est donc environ un million de fois plus grande, typiquement $5 \cdot 10^6 \text{ kg.m}^{-3}$. Elle est constituée d'un gaz ionisé de noyaux, typiquement de carbone (masse atomique 12) et d'oxygène (masse atomique 14) et d'électrons. Un simple calcul, à partir de l'expression (6.3) de l'énergie de Fermi montre qu'on a un gaz de noyaux⁶ avec une énergie de Fermi $\epsilon_F \simeq 5 \cdot 10^4$ K et un gaz d'électrons avec une énergie de Fermi $\epsilon_F \simeq 5 \cdot 10^9$ K. Le gaz de noyaux est donc classique et sa pression est donnée par $P_n = \rho_n k_B T$ où ρ_n est la densité de noyaux. Par contre le gaz d'électrons est *dégénéré*, et bien que sa température soit de dix millions de kelvins, on peut le décrire comme un gaz à température nulle ! puisque sa température T est au moins deux ordres de grandeur plus basse que sa température de Fermi. Sa pression est donc la pression quantique $P_e = \frac{2}{5} \rho_e k_B T_F$ où ρ_e est la densité électronique ($\rho_e = Z \rho_n$). C'est donc le gaz d'électrons, que l'on peut décrire comme un gaz à température nulle, qui assure la stabilité de l'étoile en s'opposant à la pression gravitationnelle. Ce phénomène a été compris dès l'avènement de la mécanique quantique et plus précisément de l'établissement de la statistique de Fermi-Dirac.

Les naines blanches ne sont pas des objets exotiques dans l'univers. La plus connue est Sirius B, le compagnon de l'étoile la plus visible de notre ciel, Sirius A. Son existence a été prévue par F. Bessel en 1844 par l'observation des perturbation induites sur le mouvement de Sirius A, et elle a été observée en 1862. Depuis, on en a découvert environ dix mille et on estime qu'elles représentent 3% des étoiles et que c'est le destin de 96% des étoiles. Leur physique est très riche et elle est abordée en petite classe de ce cours. On constate que la température de Fermi, c'est-à-dire l'énergie cinétique des électrons les plus rapides, correspond à une énergie de 500 keV, qui est justement l'énergie de masse $m_e c^2$ des électrons au repos. Cela veut dire que les effets relativistes doivent être pris en compte et que l'énergie cinétique n'est pas $p^2/2m_e$, mais $\sqrt{m_e^2 c^4 + p^2 c^2} - m_e c^2$. L'énergie cinétique augmente moins vite avec l'impulsion (ou le vecteur d'onde) que ce que prévoit le comportement non relativiste. La pression croît donc moins vite avec la densité que dans la limite non relativiste et ne peut pas nécessairement compenser la pression gravitationnelle. Des étoiles trop massives ne deviendront pas des naines blanches mais continueront de s'effondrer jusqu'à atteindre un autre état encore bien plus dense, celui d'*étoile à neutrons*. Cette fois-ci, les atomes ont perdu leur individualité et les particules qui constituent l'étoile ne sont plus que des neutrons.⁷ Une étoile à neutrons a typiquement quelques masses solaires dans une sphère de rayon 10 km. Sa densité est donc environ 10^5 fois celle d'une naine blanche. Comme la température varie comme la puissance $2/3$ de la densité et la masse des neutrons est environ 2000 fois celle ces électrons, on peut estimer leur température de Fermi à

6. On ne sait pas a priori si les noyaux sont des fermions ou des bosons (cela peut dépendre de l'isotope). Il faudrait plutôt parler de température caractéristique T^* , sans préciser la nature des particules, bosons ou fermions. En tout état de cause, le gaz de noyaux étant classique, la statistique importe peu.

7. Au-delà d'une certaine limite, une étoile encore plus massive ne peut devenir une étoile à neutrons. Elle devient un *trou noir* (dont la masse est typiquement celle du soleil dans un rayon de 3 km).

environ $5 \cdot 10^{11} \text{K}$. On retiendra donc les ordres de grandeur :

Dans une naine blanche,	$T_F \simeq \text{qqes } 10^7 \text{K}$	(6.25)
Dans une étoile à neutrons,	$T_F \simeq \text{qqes } 10^9 \text{K}$	

6.3.2 L'hélium 3

L'hélium, contrairement à tous les autres éléments, reste liquide jusqu'à température nulle (sous pression ambiante). Ceci est dû à la faible masse des atomes et à leur faible énergie de cohésion. On ne peut pas considérer qu'un liquide puisse être décrit comme un gaz parfait. Cependant, une première approche qui consiste à négliger les interactions entre atomes permet de concevoir l'existence d'effets quantiques nouveaux. Une estimation de la température caractéristique T^* pour des atomes d'hélium conduit à

$$T^* \simeq 1 \text{ K} .$$

À cette température, l'hélium est liquide et on ne peut certainement pas le considérer comme un gaz parfait, mais l'estimation de cette échelle caractéristique pour l'apparition des effets quantiques reste pertinente. On s'attend à l'apparition d'effets quantiques en dessous de cette température. On dit que l'hélium à basse température est un *liquide quantique* (voir aussi la section 7.3.1).

L'hélium se trouve le plus fréquemment sous la forme de deux isotopes. L'atome ^4He a quatre nucléons, deux protons et deux neutrons, et deux électrons. C'est donc un boson. L'atome ^3He n'a qu'un seul neutron, c'est un fermion. Dans ce chapitre sur le gaz de fermions, c'est donc l'isotope ^3He qui nous intéresse. Au-dessus de 1 K, il se comporte comme un liquide classique et en dessous de 1K il se comporte comme un liquide quantique dégénéré. À cause du neutron unique, chaque atome porte un moment magnétique nucléaire et le comportement de ^3He liquide sous champ magnétique est différent dans ces deux régimes. Pour $T > T_F$, il se comporte comme un gaz classique de particules 1/2 et sa susceptibilité suit une loi de Curie. Pour $T < T_F$, c'est une gaz quantique et sa susceptibilité suit une loi de Pauli (voir la section 6.3.4 pour l'étude qualitative de ces propriétés magnétiques). On retiendra donc que l'hélium 3 est un liquide quantique à basse température :

Dans ^3He ,	$T_F \simeq 1 \text{K}$
----------------------	-------------------------

6.3.3 Les gaz d'atomes ultrafroids

Depuis une vingtaine d'années, on sait confiner (piéger) des gaz atomiques et ralentir les atomes par des faisceaux laser jusqu'à atteindre des températures extrêmement basses, de l'ordre 100nK . On forme ainsi un nuage d'un diamètre inférieur au mm contenant typiquement quelques millions d'atomes. La densité étant extrêmement faible, la température caractéristique T^* est très petite.

On retiendra :

Dans un gaz d'atomes ultrafroids, $T_F \simeq$ qqes 100nK

et on se reportera à la section 7.3.2 pour une brève description des gaz ultrafroids de bosons.

6.3.4 Quelques propriétés physiques à basse température

Description qualitative

Avant de procéder au calcul de certaines quantités thermodynamiques dans le régime de basse température, cherchons d'abord à comprendre qualitativement ce qui se passe lorsque la température est non nulle mais faible devant T_F . Le facteur d'occupation de Fermi $f(\epsilon)$ n'est plus égal à la fonction⁸ en "marche d'escalier", nulle pour $\epsilon > \mu$ et égale à 1 pour $\epsilon < \mu$. Le facteur d'occupation reste cependant quasiment nul pour $\epsilon \gg \mu$, et pratiquement égal à 1 pour $\epsilon \ll \mu$. La discontinuité au voisinage de $\epsilon = \mu$ est lissée et fait place à une variation rapide. Cette variation a lieu sur un intervalle d'énergie d'ordre $k_B T$ autour de $\epsilon = \mu$ (Fig. 6.1) : f est non nul tant que $\beta(\epsilon - \mu)$ n'est pas trop grand, c'est-à-dire pour un domaine au-dessus de μ d'ordre $k_B T$. Symétriquement on a diminué l'occupation des états d'énergie $\epsilon < \mu$ puisque le facteur f est sensiblement inférieur à 1 tant que $\beta(\mu - \epsilon)$ n'est pas trop grand. On a donc « pris » des électrons qui ont une énergie d'ordre $k_B T$ en dessous de la surface de Fermi (on dit souvent qu'on a créé des « trous ») pour les porter au-dessus de l'énergie de Fermi d'une quantité d'ordre $k_B T$. Ce nombre total d'électrons thermiquement activés de la région $\epsilon_F - O(k_B T)$ à la région $\epsilon_F + O(k_B T)$ est lui-même d'ordre $k_B T$.⁹

Ces remarques permettent de prévoir sans calcul le comportement des quantités physiques à basse température. Ces estimations doivent bien sûr être comprises comme des ordres de grandeur, et ne sont valables que dans le régime $T \ll T_F$. Ainsi, l'énergie moyenne U diffère de $U_0 = U(T = 0)$ d'une quantité (en supposant que la densité d'états varie peu autour du niveau de Fermi) :¹⁰

$$U(T) - U_0 \propto N k_B T \frac{T}{T_F}. \quad (6.26)$$

En effet, par rapport à l'énergie du fondamental, on a donné une énergie d'ordre $k_B T$ à une fraction d'ordre T/T_F des N électrons du système. Ce comportement quadratique en température est bien visible sur la figure (6.3). La capacité thermique (ou chaleur spécifique), qui est la dérivée par rapport à la température de cette énergie interne, est donc d'ordre :

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} \propto N k_B \frac{T}{T_F}. \quad (6.27)$$

8. Il faut aussi tenir compte du fait que μ n'est plus tout à fait égal à ϵ_F . Nous y reviendrons un peu plus loin (Eq. 6.36).

9. Il faut pour cela estimer l'intégrale $\int_{\epsilon_F}^{\infty} \frac{D(\epsilon)}{1 + \exp \beta(\epsilon - \epsilon_F)} d\epsilon$ dont on montrera sans trop de difficulté qu'à basse température elle est égale à $k_B T D(\epsilon_F) \ln 2 + O(T^2)$.

10. On note que pour des particules libres en dimension d : $D(\epsilon_F) = \frac{d}{2} \frac{N}{\epsilon_F}$.

Ainsi la capacité thermique n'est-elle pas constante comme dans un gaz classique (où $C_v = \frac{3}{2}Nk_B$), mais elle s'annule linéairement à basse température. C'est une conséquence du principe de Pauli, qui interdit d'exciter thermiquement l'ensemble des électrons du système, mais seulement une fraction T/T_F . Cette loi est bien vérifiée dans les métaux à très basse température (à plus haute température, la contribution des phonons (voir Chap. 9) devient importante et masque celle des électrons). C'est ce fait que seule une petite fraction d'électrons au voisinage de la surface de Fermi participe à la réponse du système qui justifie le terme de **gaz d'électrons dégénéré**.

De la même manière, la réponse du système à une sollicitation extérieure (conductivité électrique, susceptibilité magnétique, etc.) est due aux électrons d'énergie voisine de ϵ_F . En effet la perturbation induit des transitions entre niveaux quantiques, mais une telle transition n'est possible qu'en faisant passer un fermion d'un état occupé à un état vacant. Pour les états occupés qui sont loin en dessous de la surface de Fermi il faudrait des énergies de l'ordre de ϵ_F considérables à l'échelle microscopique pour leur permettre de trouver un niveau vacant disponible. Prenons l'exemple de la réponse à un champ magnétique. Essayons d'estimer qualitativement la susceptibilité magnétique, c'est-à-dire le moment magnétique induit par un faible champ magnétique. L'application du champ diminue, par une contribution d'ordre $\mu_B B$, l'énergie des états où le moment magnétique (principalement dû au spin) est parallèle au champ et augmente l'énergie des autres états. Pour des particules classiques, les populations des états parallèles sont augmentées par rapport à celles des états antiparallèles par une quantité $N \frac{\mu_B B}{k_B T}$, rapport de l'énergie magnétique à l'énergie thermique disponible (comme on le voit aisément en utilisant la statistique de Boltzmann, linéarisée à $\frac{\mu_B B}{k_B T} \ll 1$). Ceci conduit à une susceptibilité divergente à basse température selon la loi de Curie : $\chi \propto N \frac{\mu_B^2}{k_B T}$. Pour des fermions à basse température, seuls les états au voisinage du niveau de Fermi voient leur population modifiée par l'ajout d'un champ magnétique faible : les populations des états parallèles sont augmentées par rapport à celles des états antiparallèles par une quantité d'ordre $\mu_B B D(\epsilon_F) \sim N \frac{\mu_B B}{k_B T_F}$, qui est réduite d'un facteur T/T_F par rapport au cas classique, ce qui conduit à :¹⁰

$$\chi \propto N \frac{\mu_B^2}{k_B T_F} \quad (6.28)$$

Ainsi la susceptibilité reste constante à basse température : le principe de Pauli rend l'aimantation du gaz plus difficile. Ce phénomène porte le nom de *paramagnétisme de Pauli* et est communément observé dans les métaux, et aussi dans ^3He aux températures inférieures au kelvin, quand le liquide devient quantique.

Calcul explicite de la capacité thermique à basse température

Nous allons maintenant calculer explicitement la capacité thermique à basse température. Pour cela, il est indispensable de préciser la manière dont le facteur d'occupation de Fermi diffère de sa limite de température nulle. Ce développement de basse température utilise le langage des distributions. On établit en effet, à basse température, le développement dit "de Sommerfeld" :

$$f^F(\epsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1} \simeq \theta(\mu - \epsilon) - \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \delta'(\epsilon - \mu) + O(T^4) \quad (6.29)$$

où θ est la distribution de Heaviside.¹¹ Cela signifie que si $g(\epsilon)$ est une fonction “test”, on a (voir page 122) :

$$\int_0^{+\infty} \frac{g(\epsilon)}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1} d\epsilon = \int_0^\mu g(\epsilon) d\epsilon + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 g'(\mu) + O(T^4). \quad (6.30)$$

Voyons comment ce développement de basse température du facteur d’occupation de Fermi permet de calculer la capacité thermique. Revenons à l’énergie interne (5.73-b)

$$U(T) = \int_0^\infty \epsilon D(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon \quad (6.31)$$

et appliquons-lui le développement (6.30), la fonction $g(\epsilon)$ étant égale à $\epsilon D(\epsilon)$. On a donc

$$U(T) = \int_0^\mu \epsilon D(\epsilon) d\epsilon + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 [\mu D'(\mu) + D(\mu)] + O(T^4) \quad (6.32)$$

Nous devons maintenant déterminer comment le potentiel chimique $\mu(T)$ s’écarte de sa limite de température nulle ϵ_F . Pour cela nous revenons à l’expression reliant le nombre de particules au potentiel chimique, $N = \int_0^\infty D(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon$, et lui appliquons le même développement :

$$N = \int_0^\mu D(\epsilon) d\epsilon + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 D'(\mu) + O(T^4) \quad (6.33)$$

que nous rapprochons de la définition de ϵ_F :

$$N = \int_0^{\epsilon_F} d\epsilon D(\epsilon) \quad (6.34)$$

Soustrayant (6.34) de (6.33) nous obtenons

$$0 = \int_{\epsilon_F}^\mu d\epsilon D(\epsilon) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 D'(\mu) + O(T^4) \quad (6.35)$$

qui montre que μ ne diffère de ϵ_F que de termes d’ordre T^2 . Négligeant tous les termes d’ordre supérieur, on obtient le potentiel chimique à l’ordre T^2 :

$$\mu = \epsilon_F - \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{D'(\epsilon_F)}{D(\epsilon_F)} + O(T^4) \quad (6.36)$$

Pour des particules massives, $D(\epsilon) \propto \epsilon^{d/2-1}$. On constate donc que le potentiel chimique décroît quand la température augmente en $d = 3$, alors qu’il croît en $d = 1$ (et redécroit après avoir passé un maximum). À deux dimensions, le terme quadratique s’annule (en fait $\mu(T)$ présente une singularité essentielle en $T = 0$, voir remarque de la page 113). Nous pouvons maintenant revenir à l’expression de l’énergie à basse température (6.32) dont nous soustrayons l’énergie de température nulle :

$$U(T) = U_0 + \int_{\epsilon_F}^\mu d\epsilon(\epsilon) D(\epsilon) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 [\mu D'(\mu) + D(\mu)] + O(T^4) \quad (6.37)$$

11.

$$\theta(x) = \begin{cases} 1 & \text{si } x > 0 \\ 0 & \text{si } x < 0 \end{cases}$$

En négligeant systématiquement les termes d'ordre supérieur à deux, on obtient :

$$U = U_0 + (\mu - \epsilon_F)\epsilon_F D(\epsilon_F) + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2[\epsilon_F D'(\epsilon_F) + D(\epsilon_F)] + O(T^4) \quad (6.38)$$

Substituant enfin (6.36) pour éliminer μ , nous obtenons la relation cherchée :

$$U = U_0 + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 D(\epsilon_F) + O(T^4) \quad (6.39)$$

qui est conforme à ce que nous attendions d'après le raisonnement intuitif initial (Eq. 6.26).

On en tire immédiatement le comportement caractéristique de la capacité thermique des fermions qui est linéaire en T à basse température :

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 D(\epsilon_F) T \quad (6.40)$$

Ce résultat est bien conforme à celui (6.27) que nous avons établi sur des bases physiques (puisque $D(\epsilon_F) \propto N/\epsilon_F$). Le calcul a permis de préciser la constante de proportionnalité, et permettrait d'établir de manière systématique les ordres supérieurs du développement. On pourrait poursuivre ici avec d'autres exemples, développement de la pression, de la susceptibilité magnétique, etc., que nous laisserons en exercice ; la méthode est toujours semblable à celle que nous avons suivie ici.

Développement de Sommerfeld du facteur de Fermi à basse température

On cherche un développement basse température de l'intégrale

$$\int_0^\infty d\epsilon \frac{g(\epsilon)}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1} . \quad (6.41)$$

Considérons d'abord sa limite de température nulle :

$$\lim_{T \rightarrow 0} \int_0^\infty d\epsilon \frac{g(\epsilon)}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1} = \int_0^\mu d\epsilon g(\epsilon) ,$$

et soustrayons cette limite de l'intégrale

$$\Delta = \int_0^\infty d\epsilon \frac{g(\epsilon)}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1} - \int_0^\mu d\epsilon g(\epsilon) = \int_0^\mu d\epsilon g(\epsilon) \left[\frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1} - 1 \right] + \int_\mu^\infty d\epsilon \frac{g(\epsilon)}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1}$$

Notant que $\left[\frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1} - 1 \right] = -\frac{1}{e^{-\beta(\epsilon-\mu)} + 1}$, nous prenons pour variable $x = -\beta(\epsilon - \mu)$ dans la première et $x = +\beta(\epsilon - \mu)$ dans la seconde, et nous obtenons (dans la limite basse température $\beta\mu \rightarrow \infty$)

$$\Delta = \frac{1}{\beta} \int_0^\infty dx \frac{g(\mu + x/\beta) - g(\mu - x/\beta)}{e^x + 1} .$$

En effectuant un développement de Taylor du numérateur de l'intégrande

$$\Delta g = g\left(\mu + \frac{x}{\beta}\right) - g\left(\mu - \frac{x}{\beta}\right) = 2g'(\mu) \frac{x}{\beta} + g''(\mu) \frac{x^2}{\beta^2} + \dots , \quad (6.42)$$

on obtient ainsi le développement de basse température cherché :¹²

$$\boxed{\int_0^\infty g(\epsilon)f(\epsilon)d\epsilon = \int_0^\mu g(\epsilon) d\epsilon + \frac{\pi^2}{6\beta^2} g'(\mu) + O(\beta^{-4})}$$

Remarque : Nous avons supposé ici que la dérivée $g'(\mu)$ est une fonction continue. Ce n'est pas toujours le cas. Dans le graphène par exemple, la densité d'états s'annule au niveau de Fermi en variant linéairement de part et d'autre du niveau de Fermi. $g'(\mu)$ présente une discontinuité. Dans ce cas, le développement précédent doit se généraliser :

$$\Delta g = [g'(\mu_+) + g'(\mu_-)] \frac{x}{\beta} + \frac{1}{2}[g''(\mu_+) - g''(\mu_-)] \frac{x^2}{\beta^2} + \dots \quad (6.43)$$

de sorte que le développement de Sommerfeld devient

$$\int_0^\infty g(\epsilon)f(\epsilon)d\epsilon = \int_0^\mu g(\epsilon) d\epsilon + \frac{\pi^2}{12\beta^2} [g'(\mu_+) + g'(\mu_-)] + \frac{3\zeta(3)}{4\beta^3} [g''(\mu_+) - g''(\mu_-)] + \dots$$

Dans le cas du graphène, le terme en T^2 dans l'énergie s'annule et il faut pousser à l'ordre suivant le développement pour obtenir une capacité thermique qui, au lieu de varier linéairement en température, varie comme T^2 .

12. Intégrales utiles

$$\int_0^\infty \frac{x}{e^x + 1} dx = \frac{\pi^2}{12} \quad , \quad \int_0^\infty \frac{x^2}{e^x + 1} dx = \frac{3\zeta(3)}{4}$$

où ζ est la fonction zeta de Riemann ($\zeta(3) \simeq 1,202$), voir section "Annexes" en fin de poly.

Chapitre 7

Gaz parfait de bosons et condensation de Bose-Einstein

Dans ce chapitre, nous étudions la thermodynamique d'un gaz parfait de bosons. Nous mettons en évidence un phénomène remarquable qui survient à basse température : la *condensation de Bose-Einstein*. Ce phénomène est étroitement lié à la superfluidité de certains liquides quantiques comme l'hélium 4, et à la supraconductivité des métaux. De plus, il a été l'objet, ces dernières années, de remarquables développements expérimentaux dans les gaz d'atomes froids, que nous mentionnerons brièvement. Il s'agit donc ici de décrire le comportement d'un gaz parfait de bosons massifs décrit par les relations (5.73) où $f(\epsilon)$ est le facteur de Bose :

$$f^B(\epsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} - 1} . \quad (7.1)$$

7.1 Bosons à basse température

7.1.1 Température critique

Considérons un gaz de bosons libres identiques, massifs et non-relativistes (on notera que les photons sont exclus par ces dernières hypothèses) dans une boîte de volume V . Nous nous plaçons dans le cadre du formalisme grand-canonique, établi au chapitre 5 pour les gaz quantiques. L'hamiltonien est comme auparavant la somme d'hamiltoniens à une particule contenant un terme d'énergie cinétique et un potentiel de boîte confinant chaque particule. La densité d'états est donc toujours de la forme (5.68)

$$D(\epsilon) = \frac{V}{4\pi^2} \frac{(2m)^{3/2}}{\hbar^3} \sqrt{\epsilon} . \quad (7.2)$$

Nous choisissons ici le spin $s = 0$, donc une dégénérescence $g_s = 1$ (c'est par exemple le cas pour des atomes d'hélium 4, sur lequel nous reviendrons dans la suite). Rappelons que le facteur d'occupation (7.1) doit être positif pour toutes les énergies ϵ accessibles (i.e. ici pour tout $\epsilon \geq 0$).

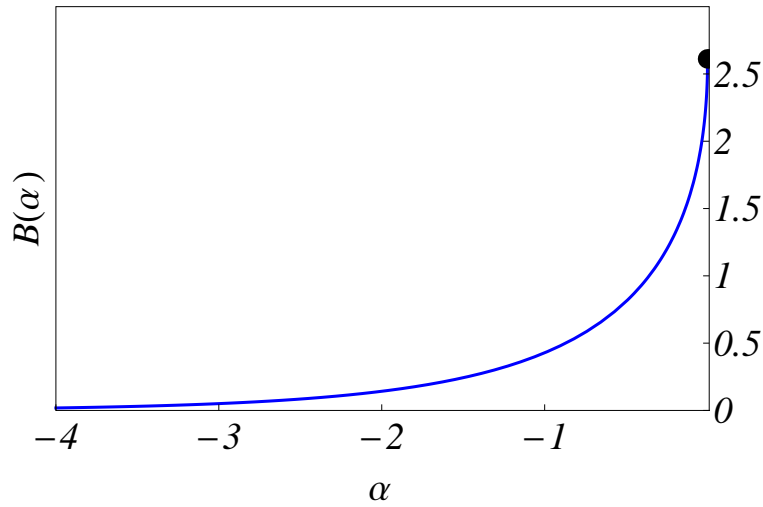


FIGURE 7.1 – La fonction $B(\alpha)$ en fonction du potentiel chimique sans dimension $\alpha = \mu/k_B T$. Pour un gaz de bosons de densité ρ à la température T , le potentiel chimique est fixé par la relation (7.4) où $\lambda_T = h/\sqrt{2\pi m k_B T}$ est la longueur d'onde thermique de de Broglie. Lorsque ρ augmente ou T diminue, le potentiel chimique négatif se rapproche de 0 et s'annule pour une température critique T_c . On a alors une transition de phase avec condensation d'une fraction finie des bosons dans l'état fondamental.

Par conséquent, le potentiel chimique μ doit rester négatif. Celui-ci est déterminé, en fonction du nombre moyen de particules et de la température, par la relation :

$$N = \int_0^\infty D(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon = \frac{2V}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\sqrt{\epsilon}}{e^{\beta\epsilon - \alpha} - 1} d\epsilon. \quad (7.3)$$

L'étude détaillée de cette relation est importante. Il est commode d'effectuer le changement de variable $x = \beta\epsilon$ dans l'intégrale pour récrire l'équation (7.3) sous une forme adimensionnée, faisant apparaître la densité ρ et la longueur d'onde thermique de de Broglie $\lambda_T = h/\sqrt{2\pi m k_B T}$

$$B(\alpha = \mu/k_B T) \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{\sqrt{x}}{e^{x-\alpha} - 1} dx = \rho \lambda_T^3. \quad (7.4)$$

Cette équation implicite, qui relie le potentiel chimique à la température et à la densité $\rho = N/V$, est à comparer à une équation similaire (6.16) que nous avons établie pour les fermions. Le produit $\rho^{1/3} \lambda_T$, sans dimension, mesure le rapport entre la longueur d'onde thermique et la distance typique entre particules $a \simeq (N/V)^{-1/3} = \rho^{-1/3}$.

La Fig. 7.1 montre la fonction $B(\alpha)$ qui présente une valeur maximale $\zeta(3/2) \simeq 2,612$ pour $\alpha = 0$, c'est-à-dire $\mu = 0$.¹ Lorsqu'on abaisse la température à densité fixée (ou qu'on augmente la densité à température fixée), la longueur thermique augmente, le potentiel chimique μ se rapproche de la valeur $\mu = 0$, qu'il atteint pour une température critique T_c donnée par la relation

$$\boxed{\rho \lambda_{T_c}^3 = \zeta(3/2) \simeq 2,612} \quad (7.5)$$

1. On rappelle la définition de la fonction zeta de Riemann ζ dans l'annexe 10.5.

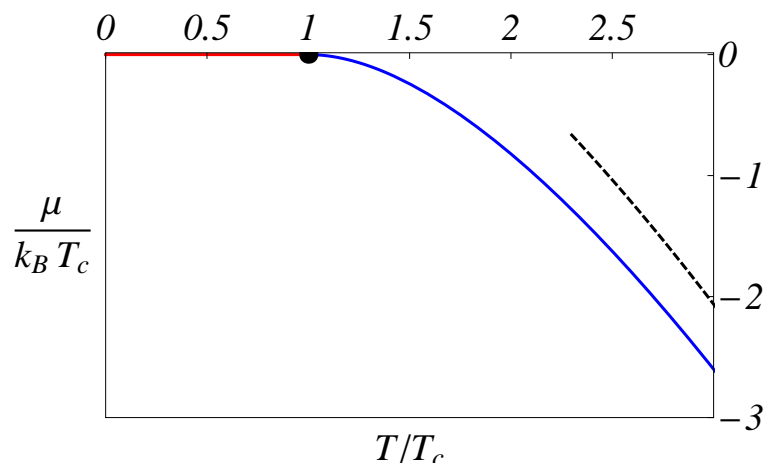


FIGURE 7.2 – Le potentiel chimique $\mu(T)$ d'un gaz de bosons libres, exprimé en unités de la température de Bose T_c , est une fonction du seul rapport T/T_c . Elle est représentée ici pour le cas $d = 3$. Le potentiel chimique s'annule en dessous de T_c . Dans le cas $d = 2$, le potentiel chimique tend continûment vers 0 quand la température tend vers 0 et il n'y a pas de transition. À haute température, le potentiel chimique se comporte comme $\mu(T) \sim k_B T \ln \zeta(3/2) \left(\frac{T_c}{T}\right)^{3/2}$, ce qui est bien le comportement classique (5.54), indiqué en tirets.

La température critique s'écrit explicitement :

$$k_B T_c = \frac{2\pi}{\zeta(3/2)^{2/3}} \frac{\hbar^2}{m} \rho^{2/3} \quad (7.6)$$

Cette température T_c n'est donc fonction que de la densité de particules et de leur masse. Nous avons qualitativement identifié une température caractéristique au début de ce cours sur les gaz parfaits quantiques (Eq. 5.4). Nous voyons ici qu'il s'agit d'une **température critique** en dessous de laquelle de nouveaux effets vont se manifester. Pour $T > T_c$ nous trouvons bien une solution négative pour μ . Cette solution est solution de l'équation implicite (7.4), que nous pouvons récrire sous la forme suivante

$$B(\alpha) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{\sqrt{x}}{e^{x-\alpha} - 1} dx = \zeta(3/2) \left(\frac{T_c}{T}\right)^{3/2}. \quad (7.7)$$

qui est l'analogie de la relation implicite (6.16) que nous avons obtenue pour les fermions. Le potentiel chimique, en unités de T_c est donc une fonction universelle de T/T_c représentée sur la figure 7.2. Nous calculerons l'équation d'état $U(T)$ dans la section 7.2.

Remarques : Comme on l'a fait pour les fermions, un calcul explicite du potentiel chimique est possible dans le cas d'un gaz *bidimensionnel*, pour lequel la densité d'états est une constante indépendante de l'énergie (5.71). Dans ce cas, la relation implicite (7.4) a une forme plus simple : l'intégrale se calcule facilement et ne présente pas de maximum. Elle tend continûment vers $+\infty$ lorsque $\mu \rightarrow 0^-$. On obtient le résultat explicite pour le potentiel chimique : $\mu = k_B T \ln(1 - e^{-\rho \lambda_T^2})$. Il n'y a pas de température critique dans ce cas et le potentiel chimique tend continûment vers 0 lorsque la température tend vers 0. On voit donc que la thermodynamique est ici radicalement

différente à deux et trois dimensions pour le gaz de particules libres. Il n'y a pas de température critique à deux dimensions.

Par ailleurs, il est instructif de constater qu'il y a une température critique si l'intégrale $\int_0^\infty \frac{D(\epsilon)}{e^{\beta\epsilon}-1} d\epsilon$ converge, c'est-à-dire pour une densité d'états en loi de puissance $D(\epsilon) \propto \epsilon^\alpha$, où $\alpha > 0$. Pour des particules libres, $\alpha = d/2 - 1$. Il n'y a donc pas de transition en $d = 2$. On peut montrer que s'il n'y a pas de condensation de Bose pour un gaz de particules libres à deux dimensions, il y a une transition si ce gaz est confiné dans un potentiel parabolique, ce qui change la densité d'états et rend l'intégrale convergente.

7.1.2 Que se passe-t-il au dessous de T_c ?

Si la température est inférieure à la température critique T_c , alors $\rho\lambda_T^3 > B(0)$ et nous sommes devant un vrai problème : l'équation (7.3) n'a pas de solution. Que se passe-t-il ? Pour le comprendre, représentons-nous l'état du système à température nulle : rien n'interdit aux bosons de se mettre tous dans l'état de plus basse énergie, celui d'impulsion minimale $k = 0$ qui a une énergie nulle. Nous allons voir que cet état est occupé par un nombre *macroscopique* de particules. Or, pour arriver à des formules telles que (7.3), nous sommes partis d'une somme discrète pour le nombre de particules :

$$N = \sum_k \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_k - \mu)} - 1} \quad (7.8)$$

que nous avons remplacée par une intégrale. Ce remplacement n'est justifié que si chaque état à une particule n'est occupé que par une fraction des particules petite devant N . Or, ce n'est pas le cas à basse température, pour l'état d'énergie minimale $\epsilon_0 = 0$, qu'il nous faut donc isoler de la somme. Le nombre de particules dans ce seul état est, à la température T :

$$N_0(T) = \frac{1}{e^{-\beta\mu} - 1} . \quad (7.9)$$

Lorsque $\mu \rightarrow 0$, cette occupation est *macroscopique*. Nous devons donc écrire, en supposant que le remplissage du fondamental $k = 0$ est différent de celui des autres états

$$N = N_0(T) + \sum_{k>0} \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_k - \mu)} - 1} . \quad (7.10)$$

On montre alors sans difficulté que la somme pour $k > 0$ (inégalité stricte) peut bien être remplacée par une intégrale² et que l'on peut y poser $\mu = 0$. En séparant l'occupation du fondamental de l'occupation de l'ensemble des autres états que l'on peut toujours décrire comme un continuum, nous arrivons à la relation :

2. Rappelons que l'énergie d'excitation ϵ_1 la plus faible pour une particule dans une boîte est proportionnelle à $1/L^2 \propto 1/N^{2/3}$. On a donc, pour le premier état excité, $\beta\epsilon_1 \geq \epsilon_1/k_B T_c \propto 1/N^{2/3}$. Par conséquent, l'occupation du premier état excité est $N_1(T) \simeq \frac{1}{e^{\beta\epsilon_1}-1} \simeq \frac{1}{\beta\epsilon_1} \simeq N^{2/3}$, alors que celle du fondamental est d'ordre $N_0(T) \simeq N \gg N^{2/3}$. Les facteurs d'occupation des états excités restent donc négligeables devant celui du fondamental.

$$\begin{aligned}
N &= N_0(T) + \int_0^\infty \frac{D(\epsilon)}{e^{\beta\epsilon} - 1} d\epsilon \\
&= N_0(T) + \zeta(3/2) V \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} = N_0(T) + \zeta(3/2) \frac{V}{\lambda_T^3} .
\end{aligned} \tag{7.11}$$

En utilisant l'expression (7.6) de la température de transition T_c , on peut récrire cette relation sous la forme : $N = N_0(T) + N(T/T_c)^{3/2}$, ce qui détermine finalement le nombre total de particules dans l'état fondamental :³

$$\boxed{\frac{N_0(T)}{N} = 1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2}} \quad (T < T_c) \tag{7.13}$$

On voit donc (Fig.7.3) que, dans toute la phase basse température $T < T_c$, une fraction macroscopique des particules occupe l'état d'énergie nulle, et qu'à température nulle $N_0(T=0) = N$, tous les bosons sont condensés dans l'état fondamental.

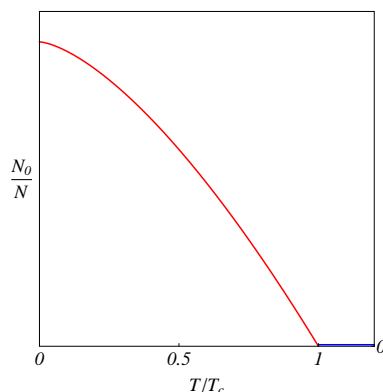


FIGURE 7.3 – Fraction du nombre total de particules se trouvant dans l'état fondamental, en fonction de T/T_c , pour un gaz tridimensionnel de bosons libres.

Cette occupation macroscopique de l'état d'énergie nulle porte le nom de *condensation de Bose-Einstein*.⁴ Il ne faut cependant pas confondre cette condensation avec celle de notre expé-

3. Cette loi de puissance est propre au gaz de particules libres à trois dimensions. On pourrait refaire le calcul pour un gaz d'atomes $3d$ piégés dans un puits de potentiel harmonique, comme c'est le cas expérimentalement. Dans ce cas on peut montrer que la densité d'états dans (7.3) varie comme ϵ^2 , ce qui finalement conduit à une dépendance en température différente du nombre d'atomes condensés :

$$\boxed{\frac{N_0(T)}{N} = 1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^3} \quad (T < T_c) \tag{7.12}$$

4. Ce phénomène de condensation a été prédit par Einstein à la suite d'une correspondance avec S. Bose sur l'interprétation de la formule de Planck pour le rayonnement du corps noir. Nous reviendrons sur ce point dans le chapitre 9.

rience courante : dans une condensation ordinaire les particules de vapeur forment des gouttelettes et on a donc une localisation spatiale. Dans le cas présent les particules se condensent dans l'espace des impulsions : un nombre macroscopique de particules occupent l'état d'impulsion minimale ; la fonction d'onde correspondante est presque uniformément répartie sur tout le volume disponible (pour une boîte cubique cette fonction d'onde correspond à une seule arche de sinussoïde dans chaque direction). Cette condensation dans l'état d'impulsion minimale correspond à une *délocalisation spatiale maximale*.

7.2 Thermodynamique de la condensation de Bose

Nous étudions maintenant un peu plus en détail les propriétés thermodynamiques du gaz parfait de bosons, dans les deux régimes $T > T_c$ et $T < T_c$. Nous allons calculer l'énergie interne en fonction de la température. Rappelons que pression et énergie interne sont simplement reliées à toute température par (5.75)

$$U = \frac{3}{2} PV \quad (7.14)$$

pour un gaz parfait de particules massives à trois dimensions.

- **Au-dessus de la température critique : $T > T_c$**

En partant de l'équation (7.2) de la densité d'états, l'énergie interne s'écrit

$$U(T) = \frac{V}{4\pi^2} \frac{(2m)^{3/2}}{\hbar^3} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{3/2}}{e^{\beta\epsilon-\alpha} - 1} d\epsilon . \quad (7.15)$$

En posant $x = \beta\epsilon$ et en utilisant l'expression (7.6) de la température critique, on obtient une équation adimensionnée

$$\frac{U}{Nk_B T_c} = \frac{2}{\sqrt{\pi}\zeta(3/2)} \left(\frac{T}{T_c}\right)^{5/2} \int_0^\infty \frac{x^{3/2}}{e^{x-\alpha} - 1} dx . \quad (7.16)$$

Nous obtenons donc une expression pour l'énergie interne qui est paramétrée par le potentiel chimique (α). En éliminant le potentiel chimique entre les relations (7.7) et (7.15), on obtient (numériquement) l'énergie interne en unités de la température caractéristique T_c , comme une fonction universelle du rapport T/T_c . Cette dépendance est représentée sur la figure 7.4 (courbe bleue).

- **Au-dessous de la température critique : $T < T_c$**

Au-dessous de T_c , le potentiel chimique est nul⁵ et un nombre macroscopique de particules condensé dans l'état fondamental ne contribue pas à l'énergie. La contribution des autres états reste donnée par la relation (7.15, 7.16), en faisant $\alpha = 0$. On obtient ainsi (7.4)

$$\frac{U}{Nk_B T_c} = \frac{3}{2} \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} \left(\frac{T}{T_c}\right)^{5/2} \simeq 0,770 \left(\frac{T}{T_c}\right)^{5/2} . \quad (7.17)$$

5. En toute rigueur, en dessous de T_c , $\mu = -k_B T/N_0(T) \rightarrow 0$.

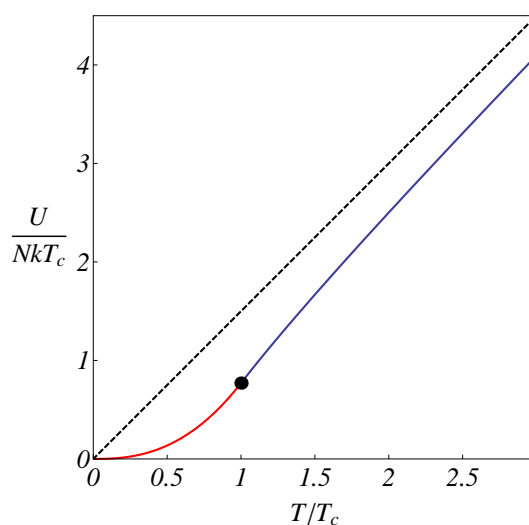


FIGURE 7.4 – L'énergie interne $U(T)$ d'un gaz de bosons libres à la température T , exprimé en unités de la température de Bose T_c est une fonction du seul rapport T/T_c . Elle est représentée ici pour le cas $d = 3$. En dessous de la température critique, elle ne dépend pas de la densité et varie comme $T^{5/2}$. Le comportement classique $U = \frac{3}{2}Nk_B T$ est indiqué en tirets.

Ce comportement est tout à fait particulier. Il est instructif de le récrire sous la forme

$$U(T) = \frac{3}{2} \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} [N - N_0(T)] k_B T \quad (7.18)$$

qui montre une forme voisine de celle du gaz parfait, mais où seule la fraction de particules non condensées contribue à l'énergie et donc à la pression.

Isochores, isothermes

Les comportements de part et d'autre de la température critique sont regroupés sur la figure 7.4 qui montre l'énergie interne comme une fonction *universelle* du rapport T/T_c . Cette présentation masque toutefois un comportement tout à fait différent entre les deux régimes : dans la phase condensée, l'énergie interne et la pression ne dépendent pas de la densité. On le voit très bien en écrivant la pression (ou l'énergie) en fonction de la température (et non pas du rapport T/T_c) :⁶

$$P = \zeta(5/2) \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} (k_B T)^{5/2} \quad , \quad T < T_c \quad (7.19)$$

Cette différence radicale de comportement apparaît clairement sur la figure 7.5 où on a représenté la pression en fonction de la température, pour plusieurs valeurs de la densité (donc de la température critique). La pression dépend de la densité dans la phase "normale", mais elle n'en

6. On le voit aussi en constatant que dans la forme universelle (7.16), en remplaçant T_c par $N^{2/3}$, le nombre particules N disparaît.

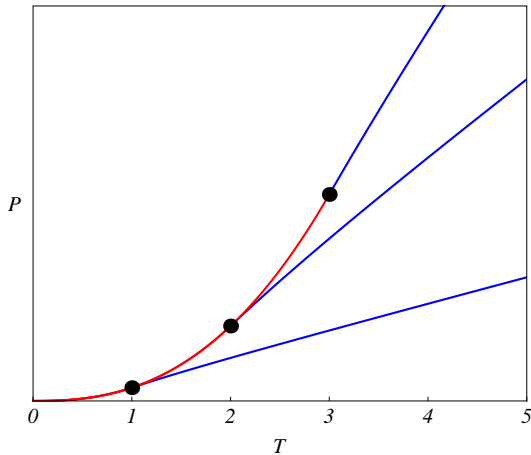


FIGURE 7.5 – Relation entre pression et température à volume -ou densité- constante pour un gaz parfait de bosons (isochores du gaz), au-dessus de T_c (bleu), en dessous de T_c (rouge) et à la transition (noir). Les trois courbes correspondent à trois valeurs de la densité, pour lesquelles $T_c = 1, 2, 3$, dans des unités de pression et température telles que $k_B = 1$ et $\hbar^2/(2\pi m) = 1$. En dessous de la température critique, la pression ne dépend plus de la densité.

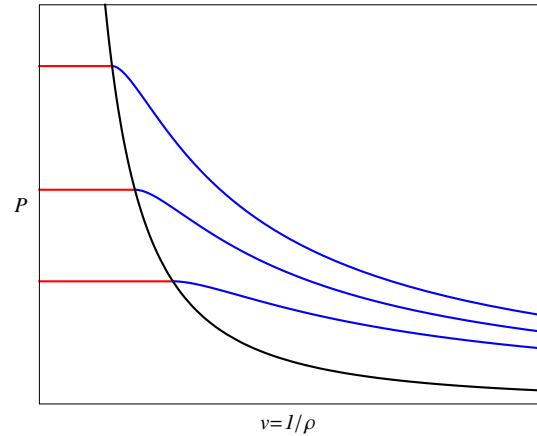


FIGURE 7.6 – Relation entre pression et volume spécifique -inverse de la densité- à température constante pour un gaz parfait de bosons (isothermes du gaz), au-dessus de T_c (bleu) et en dessous de T_c (rouge). La courbe noire signale la transition dans la phase condensée. Les trois courbes correspondent à trois valeurs de la température, $T = 0,8, 1, 1,2$, dans des unités de pression et température telles que $k_B = 1$ et $\hbar^2/(2\pi m) = 1$. En dessous de la température critique, la pression ne dépend plus de la densité.

dépend plus dans la phase condensée. Si on augmente la densité, de plus en plus de particules se condensent dans l'état fondamental mais la pression ne change pas, car le condensat ne contribue pas à la pression du gaz, un peu comme dans un équilibre liquide-vapeur, où lorsqu'on augmente la densité à température constante, la proportion de fluide augmente mais la pression de vapeur ne change pas. Ce comportement est aussi représenté sur la figure 7.6 qui montre l'évolution de la pression en fonction du volume spécifique (inverse de la densité) pour plusieurs températures (isothermes du gaz).

Dans ce diagramme, la ligne de transition (obtenue en éliminant T_c dans les équations ci-dessus) est donnée par :

$$P_c(\rho) = \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)^{5/3}} \frac{2\pi\hbar^2}{m} \rho^{5/3} \simeq 0,27 \frac{2\pi\hbar^2}{m} \rho^{5/3} \quad (7.20)$$

Si on diminue le volume d'une enceinte contenant le gaz à température fixée, la pression augmente jusqu'à une valeur critique du volume, puis reste constante lorsque le volume continue à diminuer (la fraction de particules dans le condensat augmente).

Capacité thermique

Une quantité physique importante est la capacité thermique (ou chaleur spécifique), dérivée de l'énergie interne par rapport à la température. L'énergie interne est une fonction continue de la température, mais présente une discontinuité de pente (peu visible). Cette discontinuité de

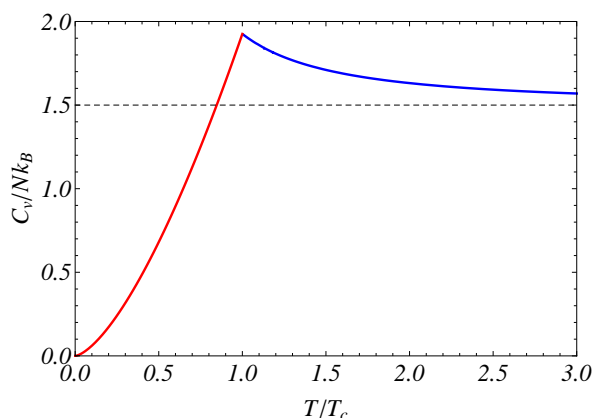


FIGURE 7.7 – Capacité thermique C_v/Nk_B du gaz parfait tridimensionnel de bosons libres, en fonction du rapport T/T_c . Les tirets représentent la chaleur spécifique du gaz parfait classique, $C_v = \frac{3}{2}Nk_B$, dont on retrouve le comportement à haute température.

pente se traduit par une singularité dans sa dérivée, la capacité thermique, représentée sur la figure 7.7. À haute température, on retrouve comme attendu le comportement du gaz parfait classique $C_v = \frac{3}{2}Nk_B$. À basse température, elle s'obtient facilement par dérivation de la formule explicite de l'énergie interne (7.17). On a

$$C_v(T) = \frac{15}{4} \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} Nk_B \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \quad (7.21)$$

Comme pour le gaz de fermions, ce comportement peut se comprendre qualitativement de la façon suivante : La capacité thermique du gaz parfait classique est une constante $C_v = \frac{3}{2}Nk_B$. En dessous de la température critique, c'est seulement la proportion de bosons non condensés qui contribue à la capacité thermique, les autres bosons étant condensés dans l'état fondamental. Cette proportion varie comme $(T/T_c)^{3/2}$.

Cette condensation de Bose est un exemple important de *transition de phase*. Une transition de phase induite par la température résulte de la compétition entre un terme d'interaction qui tend à ordonner le système d'une part (par exemple l'interaction ferromagnétique qui tend à aligner des moments magnétiques) et le désordre thermique d'autre part. Ici en revanche, nous avons une transition de phase en l'absence de toute interaction entre constituants du système ! Le phénomène coopératif observé trouve son origine dans le seul principe d'indiscernabilité et les effets quantiques qui en résultent. Il y a bien cependant, ici aussi, compétition entre deux tendances : à basse température, la minimisation de l'énergie conduit à accumuler toutes les particules dans l'état d'énergie nulle. A haute température, les effets entropiques gagnent. La condensation de Bose est une transition de phase *continue* : l'énergie libre et l'énergie interne sont finies et continues à $T = T_c$, alors que la capacité thermique (dérivée de U) présente une singularité. On peut interpréter la fraction de particules dans le condensat comme un paramètre d'ordre de la transition : cette fraction est nulle dans la phase haute température et s'annule continûment à $T = T_c$ selon la loi (7.13).

Remarquons que la condensation de Bose possède des propriétés qui la distinguent nettement d'une transition gaz-liquide usuelle. En effet, celles-ci s'accompagnent d'une discontinuité de la masse volumique et d'une chaleur latente de transition : ce sont des transitions discontinues (ou du premier ordre). Dans une telle transition, un palier à pression constante comme celui que nous avons trouvé dans les isothermes de la figure 7.6 s'interpréterait comme une zone de coexistence entre une phase gazeuse et une phase liquide de densité différentes, occupant des régions spatiales distinctes. Il n'en est pas de même ici : le condensat et le gaz normal n'occupent pas des régions distinctes spatialement (mais plutôt des régions distinctes dans l'espace des impulsions).

Annexe

Les intégrales impliquées dans la thermodynamique du gaz de bosons (et aussi de fermions) peuvent toutes se récrire à l'aide de fonctions spéciales qu'il ne nous a pas paru utile d'introduire dans ce cours introductif. Mais, une fois ces fonctions introduites, les résultats obtenus ici prennent une forme particulièrement compacte. Le lecteur intéressé qui voudrait se plonger dans une littérature plus détaillée pourra y retrouver ces notations.

• Bosons

On définit la fonction $g_\nu(z)$, appelée fonction polylogarithme ou fonction de Bose-Einstein, parfois aussi notée $Li_\nu(z)$:

$$g_\nu(z) = \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^\infty \frac{t^{\nu-1}}{z^{-1}e^t - 1} dt = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{z^n}{n^\nu} \quad (7.22)$$

et la fonction $\Gamma(\nu)$

$$\Gamma(\nu) = \int_0^\infty x^{\nu-1} e^{-x} dx . \quad (7.23)$$

Pour $\nu = p$ entier, $\Gamma(p) = (p-1)!$ et notons deux valeurs remarquables utiles ici

$$\Gamma(3/2) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \quad , \quad \Gamma(5/2) = \frac{3\sqrt{\pi}}{4} . \quad (7.24)$$

La fonction $g_\nu(z)$ est une généralisation de la fonction zeta de Riemann $\zeta(\nu) = g_\nu(1) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^\nu}$. Notons aussi deux valeurs utiles

$$\zeta(3/2) \simeq 2,612 \quad , \quad \zeta(5/2) \simeq 1,341 . \quad (7.25)$$

Si on note $z = e^{\beta\mu} = e^{\beta\mu}$ (cette quantité est parfois appelée fugacité), l'équation (7.4) qui relie le potentiel chimique et la température, et l'équation (7.16) qui relie l'énergie interne à la température et au potentiel chimique deviennent

$$g_{3/2}(z) = \rho \lambda_T^3 = \zeta(3/2) \left(\frac{T_c}{T} \right)^{3/2} \quad (7.26)$$

et

$$U = \frac{3}{2} N k_B T \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} \text{ pour } T > T_c \quad , \quad U = \frac{3}{2} N k_B T \frac{\zeta(5/2)}{\rho \lambda_T^3} \text{ pour } T < T_c . \quad (7.27)$$

Pour la pression, les expressions sont identiques, sans le facteur 3/2. L'équation d'état est obtenue en éliminant la fugacité z entre ces expressions.

À haute température (ou basse densité), le potentiel chimique est très négatif et $z \ll 1$. Dans ce cas, $g_\nu(z) \simeq z$ et on retrouve l'équation d'état du gaz parfait.

En dérivant l'énergie interne par rapport à la température, on obtient la capacité thermique, ce qui est très simple pour $T < T_c$ (Eq. 7.21). C'est un peu délicat pour obtenir le comportement au-dessus de T_c . Il faut pour cela utiliser la relation $g'_\nu(z) = \frac{1}{z}g_{\nu-1}(z)$, différentier la relation (7.26) pour obtenir la dérivée de la fugacité par rapport à la température :

$$T \frac{dz}{dT} = -\frac{3}{2} z \frac{g_{3/2}(z)}{g_{1/2}(z)} \quad (7.28)$$

On obtient ainsi pour $T > T_c$

$$C_v(T) = \frac{3}{2} N k_B \left[\frac{5}{2} \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} - \frac{3}{2} \frac{g_{3/2}(z)}{g_{1/2}(z)} \right]. \quad (7.29)$$

• Fermions

On définit la fonction $f_\nu(z)$, appelée parfois fonction de Fermi-Dirac :

$$f_\nu(z) = \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^\infty \frac{t^{\nu-1}}{z^{-1}e^t + 1} dt = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{z^n}{n^\nu} = -g_\nu(-z) \quad (7.30)$$

L'équation (6.16) qui relie le potentiel chimique et la température, et l'équation (6.19) qui relie la pression à la température et au potentiel chimique deviennent

$$f^{3/2}(z) = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \left(\frac{T_F}{T} \right)^{3/2} \quad (7.31)$$

et (ici l'énergie interne)

$$U(T) = \frac{3}{2} N k_B T \frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)}. \quad (7.32)$$

L'équation d'état est obtenue en éliminant la fugacité z entre ces expressions. À haute température (ou basse densité), le potentiel chimique est très négatif et $z \ll 1$. Dans ce $f_\nu(z) \simeq z$ et on retrouve immédiatement l'équation d'état du gaz parfait.

À partir de la relation (7.31) et de la relation (7.32) et par différenciation, on montre que la capacité thermique du gaz de fermions est donnée par :

$$C_v(T) = \frac{3}{2} N k_B \left[\frac{5}{2} \frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)} - \frac{3}{2} \frac{f_{3/2}(z)}{f_{1/2}(z)} \right]. \quad (7.33)$$

Elle varie linéairement en T à basse température et atteint la valeur classique $\frac{3}{2} N k_B$ à haute température.

7.3 Manifestations expérimentales de la condensation de Bose

7.3.1 L'hélium 4 superfluide

L'hélium constitue un merveilleux "laboratoire" pour l'étude des propriétés des gaz et liquides dans le régime quantique, car il possède une propriété unique parmi tous les éléments : lorsque la pression n'est pas trop élevée, il ne se solidifie pas jusqu'aux plus basses températures ! Deux

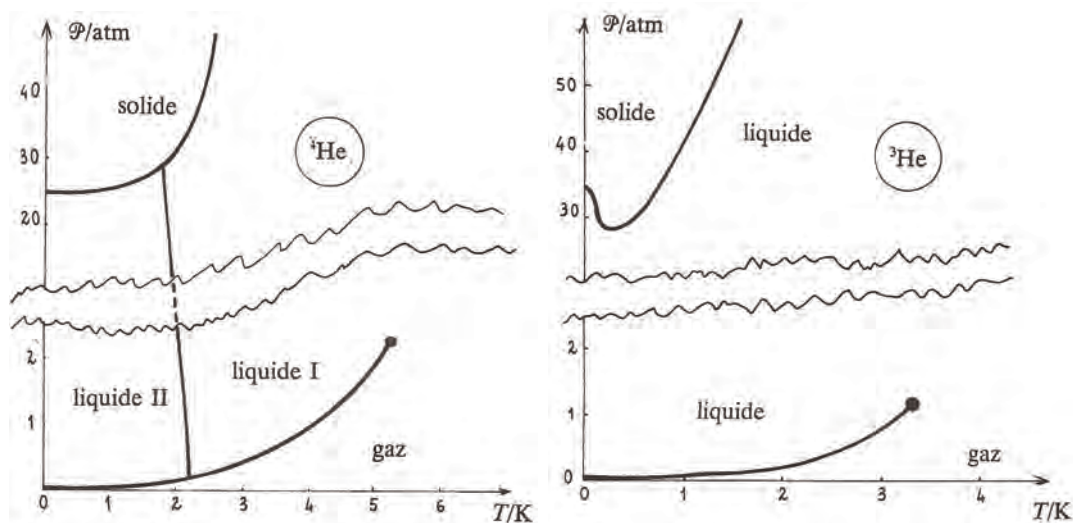


FIGURE 7.8 – Diagrammes de phases des deux isotopes de l'hélium. À gauche ${}^4\text{He}$, qui possède deux phases liquides, la phase II étant superfluide. À droite ${}^3\text{He}$: celui-ci possède également une deuxième phase liquide, mais celle-ci n'apparaît qu'à des températures de l'ordre du mK, et n'est pas visible à l'échelle de cette figure.

raisons qualitatives expliquent cette propriété remarquable : a) la faiblesse des interactions entre atomes d'hélium et b) le fait que l'hélium est, après l'hydrogène, le plus léger des éléments.

Le potentiel d'interaction entre deux atomes d'hélium présente un minimum attractif à une distance interatomique d'environ 3 \AA , et d'une profondeur⁷ d'environ 9 K . Si les atomes d'hélium étaient localisés à $T = 0$ sur des échelles Δx de l'ordre de 1 \AA , le principe d'incertitude conduirait à des fluctuations quantiques de leur énergie cinétique de l'ordre de :

$$\Delta E \simeq \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{\Delta x} \right)^2 \simeq 10 \text{ K} \quad (7.34)$$

Ainsi cette fluctuation est-elle de l'ordre de la profondeur du puits de potentiel : la localisation des atomes pour former un solide est impossible car les fluctuations quantiques (dites "de point zéro") suffisent à les délocaliser. C'est pourquoi l'hélium reste toujours liquide même à température nulle.⁸

L'hélium naturel est constitué d'isotope ${}^4\text{He}$ presque pur. Son diagramme des phases (Fig.7.8) montre qu'il ne solidifie à $T = 0$ qu'à des pressions supérieures à 25 atmosphères. L'autre isotope stable, ${}^3\text{He}$, présent à l'état de traces ($1,4 \cdot 10^{-6}$) mais qu'on peut étudier après l'avoir isolé et purifié, est plus léger et ne solidifie qu'au-dessus de 34 atmosphères environ. Cependant, une des différences les plus manifestes à l'examen de ces deux diagrammes des phases est l'existence de *deux phases liquides* pour l'hélium 4 (phases I et II), séparées par une ligne de transition aux environs de 2 K . Cette transition au sein de la phase liquide est absente pour l'isotope ${}^3\text{He}$.

7. Nous exprimons ici les énergies en unités de la constante de Boltzmann, c'est-à-dire que nous leur associons une température par $E = k_B T$.

8. L'hydrogène moléculaire H_2 , bien que plus léger que l'hélium, devient solide à basse température en raison des fortes interactions inter-moléculaires.

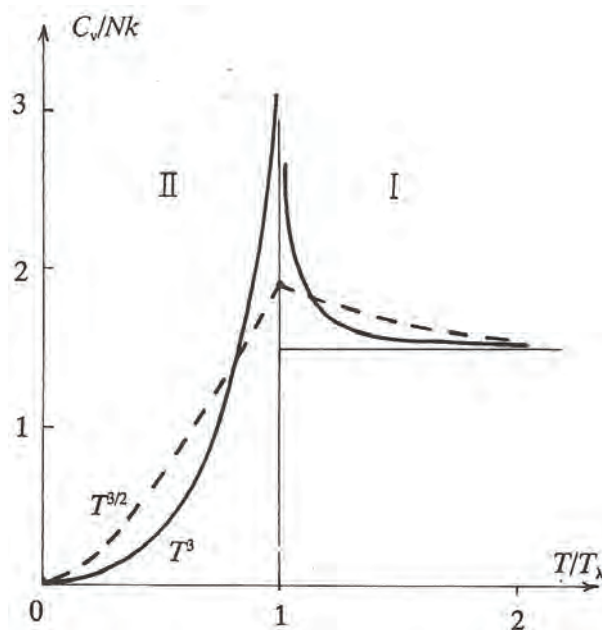


FIGURE 7.9 – Capacité thermique de ${}^4\text{He}$, en fonction de la température. On voit clairement l'existence d'une transition de phase à la température T_λ . Les données expérimentales (trait plein) sont comparées ici à la prédiction du gaz parfait de bosons (tirets). Si la forme générale est la même, il existe des différences importantes dues aux interactions entre atomes d' ${}^4\text{He}$: la capacité thermique de l'hélium diverge au point λ , et le comportement à basse température est également différent de celui du gaz parfait.

Il est facile de se convaincre qu'à basse température, les effets quantiques jouent un rôle essentiel dans la physique des phases liquides de l'hélium (pour les deux isotopes). En effet, à la densité du liquide ($0,1 \text{ g.cm}^{-3}$ environ), le produit $\rho\lambda_T^3$ devient d'ordre 1 pour une température caractéristique T^* de l'ordre de quelques kelvins, et on a vu que pour $\rho\lambda_T^3 > 1$, les effets quantiques ne sont plus négligeables. La principale différence entre les deux isotopes de l'hélium est que l'atome ${}^3\text{He}$, qui contient un nombre impair de fermions, est un fermion alors que ${}^4\text{He}$, qui est constitué d'un nombre pair de fermions, est un boson.

La capacité thermique de l'hélium 4, à la transition entre les deux phases liquides (Fig.7.9), présente une singularité caractéristique (évoquant la forme de la lettre λ , d'où la notation T_λ souvent utilisée pour la température de transition). La phase liquide II possède des propriétés spectaculaires, en particulier du point de vue hydrodynamique. Tout se passe comme si ce liquide s'écoulait avec une viscosité nulle : un récipient rempli d'hélium liquide à 2K se vide de lui-même par ascension du liquide le long des parois ! Cette propriété est appelée "superfluidité". La conductibilité thermique de la phase superfluide est près de 1000 fois celle du cuivre à température ordinaire. Pour cette raison, l'hélium superfluide ne bout pas : une bulle de vapeur ne peut se former au sein d'un liquide dont la température s'égalise aussi facilement. On observe ainsi à l'œil nu la transition superfluide : le liquide cesse de bouillir lorsqu'il passe de la phase I à la phase II.

Ces propriétés, ainsi que le caractère bosonique des atomes d'hélium 4, suggèrent de relier le phénomène de superfluidité à une condensation de Bose des atomes. Qualitativement, on com-

prend bien que les particules dans l'état d'énergie nulle ont tendance à se répartir uniformément sur tout le volume disponible, et puissent être à l'origine de telles propriétés. L'hélium n'est cependant pas un gaz de bosons idéal : les interactions entre atomes jouent un rôle important et modifient de manière significative la description simpliste donnée plus haut, tout en conservant certaines de ses caractéristiques fondamentales. L'ordre de grandeur obtenu pour la température de transition à partir de (7.6) est même satisfaisant, puisqu'il conduit à $T_c \simeq 3.1$ K, à comparer avec la température observée : $T_\lambda = 2.18$ K à pression ambiante. La théorie de la superfluidité prenant en compte les interactions a été développée en particulier par L. D. Landau (1941), N.N Bogoliubov (1947) et R.P. Feynman (1954). Signalons quelques-unes des différences importantes avec le modèle du gaz idéal :

- La fraction de particules dans le condensat est bien inférieure à celle prédite par le modèle du gaz parfait, et sature à une valeur de l'ordre de 10% à $T = 0$ au lieu d'atteindre l'unité.
- Comme on le voit sur la Fig.7.9, la capacité thermique est assez différente de celle du gaz parfait. Elle diverge à T_λ au lieu de présenter une simple discontinuité de pente. De plus, elle se comporte à basse température en T^3 et non en $T^{3/2}$ comme pour le gaz parfait. Cette différence est importante : elle signale le fait que les excitations de basse énergie ont une loi de dispersion bien différente de celle de particules libres $\epsilon(\vec{k}) \propto \vec{k}^2$. Ce sont en fait des modes de vibration analogues aux modes de vibration d'un solide (les phonons, cf. chapitre 9), dont la loi de dispersion est $\epsilon(\vec{k}) \propto k$.

7.3.2 Condensation de Bose d'atomes froids confinés

Même si la condensation de Bose est le mécanisme sous-jacent de la superfluidité de l'hélium 4, la physique de celle-ci y est fortement compliquée par les interactions entre atomes. Seule une faible fraction des atomes participe au condensat, qu'il est impossible d'isoler pour l'observer directement, voire de le manipuler comme un objet individuel. Pour cette raison, un intense effort expérimental a pris naissance vers la fin des années 1970 pour tenter d'obtenir une réalisation expérimentale de la condensation de Bose de gaz atomiques dilués. Cet effort a été couronné de succès en 1995, année où Eric Cornell et Carl Wieman (laboratoire JILA, Boulder, Colorado) sont parvenus à obtenir un condensat de Bose en refroidissant une vapeur de quelques milliers d'atomes de rubidium ($^{87}_{37}\text{Rb}$, qui sont bien des bosons) à une température inférieure à *un dixième de microkelvin* (10^{-7}K) ! Depuis, cette expérience a été répétée (la figure 7.10 visualise la condensation pour un gaz d'atomes de sodium $^{23}_{11}\text{Na}$) et améliorée dans plusieurs instituts de recherche (par exemple à l'ENS dans le groupe de Jean Dalibard), dans les gaz alcalins et même en 1998 dans l'hydrogène (groupe de Daniel Kleppner au M.I.T). Travailler avec un gaz de faible densité est essentiel pour éviter la solidification du gaz avant sa condensation, et ces basses densités rendent la température critique très basse, conformément à (7.6). Les densités utilisées sont inférieures à celle de l'air ambiant par environ sept ordres de grandeur !

Comment atteindre de si basses températures ? Comprenons d'abord ce que cela veut dire : nous savons que la température est une mesure de la vitesse (quadratique) moyenne des atomes du gaz, et basse température veut donc dire des atomes très lents. Pour ralentir les atomes du gaz, une combinaison de deux méthodes est utilisée en pratique (qu'il n'est pas question de décrire ici en détail :

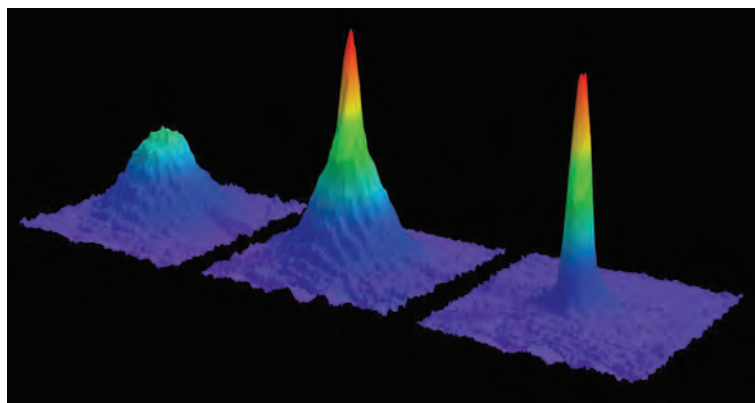


FIGURE 7.10 – Visualisation de la condensation de Bose-Einstein pour un gaz ultrafroids d’atomes de ^{23}Na . La figure représente la distribution des vitesses v (ou des impulsions p). Dans la phase haute-température (à gauche), la distribution des vitesses est une distribution gaussienne de Maxwell-Boltzmann. En dessous de la transition $T < T_c$, un pic apparaît au centre, correspondant à la fraction d’atomes confinés dans l’état fondamental d’impulsion nulle. À très basse température (à droite), les atomes sont quasiment tous condensés dans l’état fondamental.

- La vapeur atomique est confinée par laser (piège optique) de manière à éviter tout contact thermique avec les parois. Cette même lumière laser est utilisée pour provoquer un *refroidissement radiatif*, qui permet d’atteindre une température de l’ordre du μK (prix Nobel 1997 de Chu, Cohen-Tannoudji, Phillips). Le principe de ce refroidissement est de forcer les atomes à absorber majoritairement des photons de direction opposée à leur vitesse.
- Dans une seconde phase de refroidissement, on force l’évaporation des atomes ayant les vitesses les plus élevées en agissant sur le gaz avec un champ magnétique (qui sert également à le confiner). C’est en quelque sorte le principe de refroidissement de la soupe chaude sur laquelle on souffle ! Cette méthode très efficace permet d’atteindre la condensation.

L’aspect le plus fascinant de ces expériences, outre le défi technique qu’elles représentent, est la possibilité d’obtenir des condensats de Bose ayant des dimensions presque macroscopiques (proche du millimètre), qu’il est possible de manipuler individuellement. Or, un condensat de bosons est *un objet quantique macroscopique*. En effet, tous les atomes sont condensés dans un état quantique unique, et le condensat peut donc être décrit par une unique fonction d’onde *dont la phase est conservée sur de longues échelles de temps* : on dit qu’il s’agit d’un objet “cohérent”. On a ainsi pu réaliser des expériences dans lesquelles deux tels condensats interfèrent, selon les lois de la mécanique quantique : celle-ci devient donc apparente à l’échelle d’objets macroscopiques ! Une autre expérience aux applications prometteuses, permise par la cohérence du condensat, est la réalisation de *laser* dans lesquels les atomes jouent le rôle des photons dans un laser usuel.

Le lecteur curieux de ce domaine en plein développement pourra consulter les articles suivants :

- “*La condensation de Bose-Einstein*” par E. Cornell et C. Wieman, Pour La Science N° 247, mai 1998.
- “*The coolest gas in the universe*” Scientific American, December 2000.
- “*Measurement of the spatial coherence of a trapped Bose gas at the phase transition*” par I.

Bloch et al. Nature, Vol.403, January, 13, 2000. [Article rapportant l'observation de franges d'interférences entre deux condensats].

Chapitre 8

Introduction élémentaire aux propriétés électroniques des solides

8.1 Électrons indépendants ou électrons corrélés ?

Dans ce chapitre, nous abordons une question essentielle pour comprendre les propriétés physiques des matériaux, et de nombreux phénomènes en physique des solides. Il s'agit de la mécanique quantique des électrons dans le réseau cristallin formé par les atomes du solide. Il va sans dire que ce problème est formidablement complexe : les électrons *ne sont plus indépendants* comme dans les chapitres précédents. Ils sont soumis au potentiel créé par les noyaux atomiques, et ils interagissent également entre eux ! On a donc *a priori* affaire à un problème de mécanique quantique comportant $N \sim 10^{23}$ particules en interaction (on parle souvent de “problème à N corps”). La compréhension, et les méthodes de calcul, des propriétés des électrons dans un solide constituent un domaine très vaste : ce chapitre doit donc être conçu comme une introduction très succincte. Le cours de troisième année PHY552A - *Quantum physics of electrons in solids* permet d'aller plus loin, et le lecteur intéressé pourra également consulter un ouvrage comme “*Physique des Solides*” d'Ashcroft et Mermin.¹

L'un des aspects les plus surprenants, *a priori*, de la physique des électrons dans les solides est que, malgré l'existence de l'interaction coulombienne, des descriptions assez simples faisant appel à un langage proche de celui développé pour les électrons libres rendent compte de nombreuses propriétés physiques. Ce n'est cependant pas toujours le cas, loin s'en faut : le magnétisme est l'un des nombreux phénomènes directement associé aux interactions par exemple.

Considérons un solide idéal, c'est-à-dire possédant une structure cristalline ordonnée sans défaut. Les noyaux atomiques y sont rangés en un réseau régulier périodique tri-dimensionnel. La distance interatomique n'est que de quelques angströms, de sorte que nous sommes en présence d'un nombre gigantesque de noyaux régulièrement ordonnés : un cristal de 1mm^3 , de maille égale à 5Å , contient ainsi $8 \cdot 10^{18}$ noyaux ordonnés. Ces noyaux sont si massifs, en regard des électrons,

1. EDPSciences, 2002.

qu'on peut les supposer immobiles en première approximation ou, si besoin est, oscillant avec des vibrations harmoniques de faible amplitude au voisinage de leurs positions d'équilibre.

Les électrons d'un solide sont soumis :

- au potentiel coulombien créé par les noyaux
- aux forces coulombiennes de répulsion entre eux.

Négligeons les oscillations des noyaux, qui sont donc figés en des positions \vec{R}_n où n indexe le n -ième noyau. L'hamiltonien total des N électrons s'écrit

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} - \sum_{1 \leq i \leq N} \sum_{1 \leq n \leq N_{at}} \frac{Ze^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_n|} + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (8.1)$$

où N_{at} est le nombre d'atomes et Z est la charge des noyaux (On a donc $N = ZN_{at}$). Nous avons noté $e^2 = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0}$ où q est la charge de l'électron. (Nous ne tenons pas compte de l'énergie cinétique des noyaux parce qu'ils sont lourds et que nous négligeons leurs oscillations autour de leurs positions d'équilibre, ni de leur répulsion coulombienne car c'est une simple constante lorsque les positions des noyaux sont gelées).

En l'absence du troisième terme de l'expression (8.1), celui lié à la répulsion entre électrons, l'hamiltonien \hat{H} serait la somme de N hamiltoniens d'électrons indépendants :

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{h}(\vec{r}_i, \vec{p}_i)$$

avec

$$\hat{h} = \frac{\vec{p}^2}{2m} - Ze^2 \sum_n \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}_n|} \quad (8.2)$$

où \hat{h} est l'hamiltonien d'un seul électron soumis au potentiel périodique attractif des noyaux.

Est-il raisonnable de négliger la répulsion coulombienne entre électrons ? La réponse est plus subtile et complexe que pour un gaz de molécules classiques. Un argument très grossier va tout de suite faire apparaître cette différence : considérons deux électrons à la distance relative a et comparons leur répulsion coulombienne à leur énergie cinétique. Pour des électrons libres nous avons vu au chapitre 6 que cette énergie cinétique moyenne par électron est d'ordre de l'énergie de Fermi ϵ_F . Si nous étions dans une situation où $\frac{e^2}{a} \ll \epsilon_F$ on pourrait négliger la répulsion coulombienne ; or la distance a est d'ordre $(V/N)^{1/3} = \rho^{-1/3}$, c'est-à-dire que la répulsion coulombienne est proportionnelle à $\rho^{1/3}$ alors que ϵ_F est proportionnel à $\rho^{2/3}$ (6.3). Par conséquent à haute densité le terme cinétique l'emporte sur le terme potentiel ! C'est exactement le contraire du gaz classique où les interactions sont négligeables à basse densité parce que les particules sont en moyenne plus éloignées les unes des autres que la portée des forces. C'est encore une fois un effet du principe de Pauli : quand le nombre de particules augmente les interactions coulombiennes augmentent, mais les énergies cinétiques croissent encore plus vite à cause de l'antisymétrisation.

Cet argument est évidemment trop simplifié pour être toujours applicable. En réalité, il faut tenir compte de la neutralité électrique du système, qui conduit au phénomène d'*écranage*.

C'est moins la forme du potentiel individuel entre chaque paire d'électrons qui importe, que le potentiel total vu par un électron donné. Celui-ci est dû à tous les autres électrons du solide, et il a une portée finie. L'approximation brutale (8.2) qui consiste à négliger entièrement les interactions entre électrons *n'est jamais quantitativement satisfaisante* pour décrire la structure électronique d'un solide, et est même parfois qualitativement erronée.

Comment aller plus loin ? Une idée simple consiste à représenter l'effet des interactions sous la forme d'un *potentiel effectif* agissant sur chaque électron du système. C'est une méthode d'approximation assez générale en physique, appelée approximation de champ moyen, qui consiste à remplacer l'interaction entre un objet et ses voisins par une interaction moyenne de la part de tous les autres objets. Ainsi chaque électron voit-il un potentiel qui est la somme du terme dû au noyau et d'un terme prenant en compte l'effet des interactions en moyenne. Dans cette image, on a remplacé un problème à N corps, très complexe, par un problème effectif à un corps qui n'est plus simplement (8.2) mais devient :

$$\hat{h}_{\text{eff}} = \frac{\vec{p}^2}{2m} - \sum_n \frac{Ze^2}{|\vec{r} - \vec{R}_n|} + V_{\text{eff}}(\vec{r}). \quad (8.3)$$

Encore faut-il savoir comment choisir le potentiel effectif $V_{\text{eff}}(\vec{r})$. Manifestement, ce potentiel doit être déterminé de manière "auto-cohérente", puisqu'il est créé par les autres électrons. Décrivons un premier choix simpl(ist)e : l'approximation de Hartree. Choisissons pour $V_{\text{eff}}(\vec{r})$ le potentiel moyen créé par tous les autres électrons sur un électron donné. Cette moyenne du terme d'interaction dans (8.1) s'exprime simplement en terme de la *densité électronique locale* $\rho(\vec{r}) \equiv \sum_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i)$ sous la forme :

$$V_{\text{eff}}^{\text{Hartree}}(\vec{r}) = \int d^3r' \rho(\vec{r}') \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|}. \quad (8.4)$$

On doit résoudre l'équation de Schrödinger à une particule associée à (8.3), avec un potentiel spécifié par (8.4). Cependant, la forme de la densité électronique locale $\rho(\vec{r})$ n'est pas connue a priori, mais doit être calculée à partir des fonctions d'onde, $\varphi_a(\vec{r})$, de \hat{h}_{eff} :²

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{a=1}^N |\varphi_a(\vec{r})|^2 \quad (8.5)$$

où on a rempli les N orbitales de plus basse énergie avec les électrons du système. En pratique, on doit donc procéder par itération : on part d'une densité locale $n_0(\vec{r})$ "raisonnable" (en particulier possédant la périodicité spatiale du réseau des noyaux), puis on calcule V_{eff} avec cette densité. On résout l'équation de Schrödinger associée pour obtenir les fonctions propres $\varphi_a(\vec{r})$. De là on tire une nouvelle valeur de la densité $n_1(\vec{r})$ par (8.5), et donc un nouveau potentiel V_{eff} . On itère cette procédure jusqu'à convergence (un test de convergence est par exemple la stabilité de la densité locale en chaque point). Bien évidemment, cette procédure est conduite numériquement. On doit disposer pour cela de bons algorithmes pour résoudre l'équation de Schrödinger à un électron dans un potentiel périodique tridimensionnel réaliste. De nombreux algorithmes performants ont été développés, et sont constamment améliorés : c'est là un domaine de recherche très actif.

2. Nous utilisons ici une convention dans laquelle l'indice a qui numérote ces fonctions d'ondes inclut également le spin.

L'approximation de Hartree pour le potentiel effectif V_{eff} , que nous venons de décrire, est la plus simple possible, mais elle est très insuffisante en pratique.³ De plus, on est en droit de questionner la procédure même qui consiste à remplacer notre problème à N électrons par un problème à un électron dans un potentiel effectif. Il se trouve cependant que des bases théoriques solides peuvent être données pour ce remplacement : c'est la *théorie de la fonctionnelle de densité*, qui est à la base de pratiquement tous les calculs modernes de structure électronique des solides.⁴ Cette théorie établit rigoureusement que l'état fondamental *exact* d'un système de N électrons dans un solide peut être obtenu en résolvant une équation de Schrödinger à un électron dans un potentiel effectif convenablement choisi. Ce potentiel effectif, dont la forme explicite n'est (malheureusement !) pas connue en général, est une fonctionnelle de la seule densité électronique locale $\rho(\vec{r})$. Le problème est donc de donner une bonne approximation de cette fonctionnelle. La méthode la plus employée actuellement (dite "approximation de la densité locale" -ou LDA-) conduit à d'excellents résultats pour de nombreux matériaux. Cependant certains solides, dits "à électrons fortement corrélés", nécessitent un traitement plus sophistiqué.⁵ Le cours PHY552A - *Quantum physics of electrons in solids* présente une introduction à ces méthodes.

De cette présentation succincte, retenons l'idée essentielle : celle qui consiste à associer un problème à un électron dans un potentiel effectif à celui, bien plus difficile, de N électrons en interaction soumis également au potentiel des noyaux. Ce potentiel effectif a naturellement aussi la périodicité spatiale du réseau cristallin. Il est créé à la fois par les noyaux et par une moyenne des répulsions dues aux autres électrons. Nous devons donc comprendre quelle est la mécanique quantique d'un électron dans un potentiel périodique, question qui va nous occuper dans le reste de ce chapitre.

8.2 Un électron dans un potentiel périodique

Nous considérons donc dans cette section la mécanique quantique d'un électron dans un potentiel ayant la périodicité du réseau cristallin (comprenant N_{at} atomes), c'est-à-dire que nous considérons l'hamiltonien à un corps :

$$\hat{h} = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) \quad , \quad V(\vec{r}) = \sum_{n=1}^{N_{at}} v(\vec{r} - \vec{R}_n) \quad (8.6)$$

et cherchons à déterminer ses niveaux d'énergie (ou au moins, à comprendre les caractéristiques générales du spectre d'un tel hamiltonien). Représentons-nous l'allure du potentiel $v(\vec{r})$: pour des distances $|\vec{r}| \ll a$ proches du noyau considéré, il est dominé par le potentiel attractif dû au noyau, et on a donc un puits de potentiel de type coulombien centré en $\vec{r} = \vec{0}$. À plus grande distance, le potentiel $v(\vec{r})$ décroît d'une manière qui dépend de l'écrantage du potentiel entre

3. Il est facile de voir par exemple qu'elle ne prend pas correctement en compte le principe de Pauli, car elle néglige les termes "d'échange". L'extension la plus simple qui prenne cet effet en compte est l'approximation de "Hartree-Fock".

4. Le physicien Walter Kohn a obtenu le prix Nobel de chimie 1998 pour avoir fondé cette approche, en partie en collaboration avec Pierre Hohenberg et Lu Sham. Il faut aussi mentionner les travaux pionniers de J.C. Slater.

5. Parmi ces cas difficiles, citons : les métaux de transition, leurs oxydes, les terres rares, actinides et alliages de ceux-ci, c'est-à-dire les solides comportant des orbitales d et f partiellement occupées.

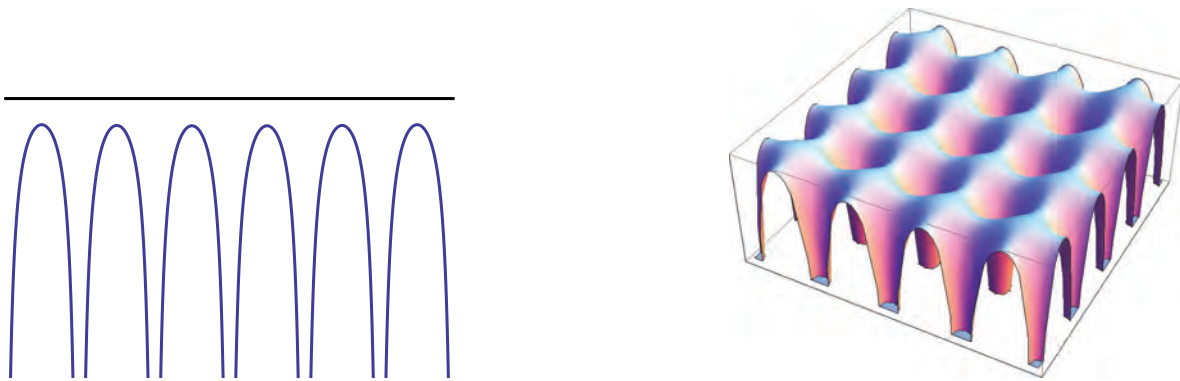


FIGURE 8.1 – Allure schématique du potentiel périodique à une et deux dimensions. Les puits de potentiel sont centrés sur les atomes du réseau cristallin.

électrons dans le système considéré. Au total, la somme $V(\vec{r}) = \sum_n v(\vec{r} - \vec{R}_n)$ est constituée d'un réseau périodique de puits de potentiel centrés sur les noyaux (Fig.8.1). Il est naturel de considérer les deux limites suivantes, approches complémentaires qui sont des guides précieux dans la compréhension générale du problème :

- Lorsque les noyaux sont très éloignés les uns des autres, il faut partir d'un seul puits de potentiel, c'est-à-dire d'atomes isolés, puis comprendre ce qui se passe lorsqu'on rapproche les atomes les uns des autres. Nous allons développer sous sa forme la plus simple cette méthode, appelée méthode des *liaisons fortes*, car c'est le potentiel des noyaux qui domine dans cette limite.
- Dans la limite opposée, on peut partir d'un électron libre, et considérer le potentiel périodique comme une petite perturbation. Nous ne développerons pas cette limite dite d'*électrons presque libres*.

8.2.1 Deux atomes

Cherchons à comprendre ce qui se passerait si les noyaux étaient très éloignés les uns des autres. Il faut d'abord résoudre le problème d'un seul puits dans cette limite (correspondant à des atomes isolés), décrit par l'hamiltonien :

$$\hat{h}_0 = \frac{\vec{p}^2}{2m} + v(\vec{r}) . \quad (8.7)$$

L'équation de Schrödinger conduit à une succession d'états liés dans ce puits : souvenons-nous par exemple du spectre de l'atome d'hydrogène étudié dans le cours de mécanique quantique. Imaginons d'abord, pour simplifier à l'extrême, que \hat{h}_1 ne possède qu'un seul état lié d'énergie ϵ_0 , avec la fonction propre correspondante $\phi(\vec{r})$. Regardons maintenant une situation avec deux puits identiques à (8.7) centrés en $\vec{R}_1 = -\frac{1}{2}\vec{R}$ et $\vec{R}_2 = +\frac{1}{2}\vec{R}$:

$$\hat{h} = \frac{\vec{p}^2}{2m} + v(\vec{r} + \frac{1}{2}\vec{R}) + v(\vec{r} - \frac{1}{2}\vec{R}) \quad (8.8)$$

Pour $R = |\vec{R}_1 - \vec{R}_2|$ grand il y a maintenant deux états propres à la même énergie ϵ , centrés respectivement en \vec{R}_1 et \vec{R}_2 . Les deux fonctions d'onde sont $\phi_G(\vec{r}) = \phi(\vec{r} - \vec{R}_1)$ et $\phi_D(\vec{r}) = \phi(\vec{r} - \vec{R}_2)$. Mais on se souvient (voir "puits double" et "système à deux niveaux d'énergie" dans le cours de mécanique quantique) que, lorsque les deux puits se rapprochent, les deux énergies ne sont plus dégénérées et que la plus basse des deux correspond à une fonction d'onde symétrique, approximativement égale à $\frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_G(\vec{r}) + \phi_D(\vec{r})]$ et la plus élevée à $\frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_G(\vec{r}) - \phi_D(\vec{r})]$. *A cause de l'effet tunnel, l'électron n'est plus localisé au voisinage de l'un des puits et cette délocalisation entraîne une différence d'énergie $2t$ entre les niveaux antisymétrique et symétrique.* Cette différence est donc liée à l'amplitude de l'effet tunnel et on se souvient qu'elle décroît exponentiellement avec la distance R des deux puits. Si nous limitons l'espace de Hilbert à ces deux niveaux l'hamiltonien \hat{h} y est représenté par la matrice :⁶

$$\begin{pmatrix} \epsilon & -t \\ -t & \epsilon \end{pmatrix} \quad (8.9)$$

Diagonaliser cette matrice est élémentaire : étant donné un vecteur propre $|\Psi\rangle = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}$, où c_1 et c_2 sont les amplitudes de probabilité de l'électron dans les puits gauche et droit, l'équation pour les états propres de \hat{h}_2 prend la forme :

$$\begin{cases} E c_1 &= \epsilon c_1 - t c_2 \\ E c_2 &= -t c_1 + \epsilon c_2 \end{cases} \quad (8.10)$$

qui a bien entendu pour solutions les énergies $E = \epsilon \pm t$, associées aux vecteurs propres symétrique $|\psi_s\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$ et antisymétrique $|\psi_a\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$.

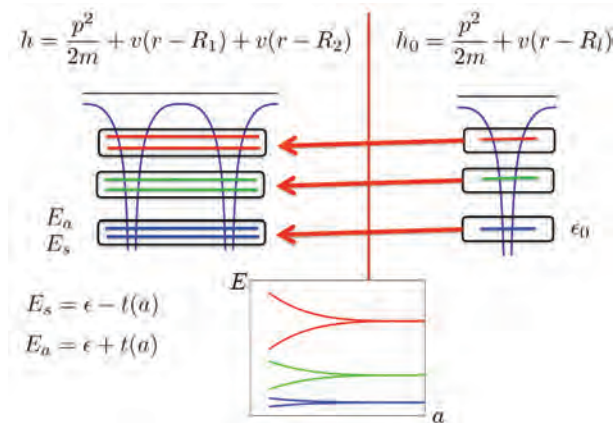


FIGURE 8.2 – Évolution schématique des niveaux d'énergie entre le cas d'un atome isolé et de deux atomes couplés. La levée de dégénérescence entre état symétrique et état antisymétrique augmente lorsque les puits se rapprochent et elle est plus grande pour les niveaux de plus haute énergie.

6. En toute rigueur, l'énergie ϵ dans cette matrice est légèrement différente de l'énergie ϵ_0 de l'état lié de l'atome isolé.

Si le puits de potentiel a plusieurs états liés d'énergie $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots$ le double puits donne une dégénérescence double pour chacun de ces niveaux si les puits sont très séparés ; lorsque les puits se rapprochent les dégénérescences sont levées et nous avons une séquence de paires de niveaux $\epsilon_1 \pm t_1, \epsilon_2 \pm t_2, \dots$ avec des espacements $2t_1, 2t_2, \dots$, qui augmentent rapidement avec le niveau d'énergie puisque la probabilité d'effet tunnel augmente lorsque l'état est moins profondément lié (Fig. 8.2).

8.2.2 Approche des “liaisons fortes”

Revenons maintenant au problème d'un électron dans le potentiel de N_{at} , donc N_{at} puits de potentiel :

$$\hat{h} = \frac{\vec{p}^2}{2m} + \sum_{n=1}^{N_{at}} v(\vec{r} - \vec{R}_n) \quad (8.11)$$

Supposons d'abord que nous soyons à une dimension et que chaque puits ne possède qu'un seul état lié d'énergie ϵ . Les centres de ces puits sont situés aux points $R_n = na$, ($n = 0, 1, \dots, N_{at} - 1$). Si a est très grand, l'effet tunnel entre puits est négligeable et la valeur propre ϵ est N_{at} fois dégénérée. Lorsque a décroît, l'effet tunnel n'est efficace qu'entre puits voisins (il décroît exponentiellement avec la distance) et nous pouvons donc généraliser (8.10) en ne tenant compte des sauts d'un électron d'un puits à un puits voisin. La matrice (8.9) se généralise en

$$\begin{pmatrix} \epsilon & -t & 0 & \cdot & \cdot & -t \\ -t & \epsilon & -t & \cdot & \cdot & 0 \\ 0 & -t & \epsilon & \cdot & \cdot & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \epsilon & -t \\ -t & 0 & \cdot & \cdot & -t & \epsilon \end{pmatrix} \quad (8.12)$$

Si c_n est l'amplitude (i.e. la fonction d'onde) en $x_n = na$, l'équation qui donne les énergies propres s'écrit :

$$Ec_n = \epsilon c_n - t(c_{n+1} + c_{n-1}) . \quad (8.13)$$

Il faut préciser les conditions aux limites ; a priori (8.13) n'est valable que pour $n > 1$ et $n < N_{at} - 1$; en réalité pour N_{at} grand, les conditions aux limites importent peu et il est commode mathématiquement d'imposer des conditions aux limites périodiques comme si la chaîne des N_{at} puits était circulaire, ce qui se traduit par les deux termes en haut à droite et en bas à gauche de la matrice (8.12). Chacun des puits est donc entouré de deux puits et nous pouvons identifier :

$$c_n = c_{n+N_{at}} \quad (8.14)$$

et ainsi (8.13) devient valable pour tout n . L'invariance de (8.13) par translations entières de n conduit à chercher la solution sous la forme

$$c_n = c \exp(ikx_n) \quad \text{où } x_n = na \quad (8.15)$$

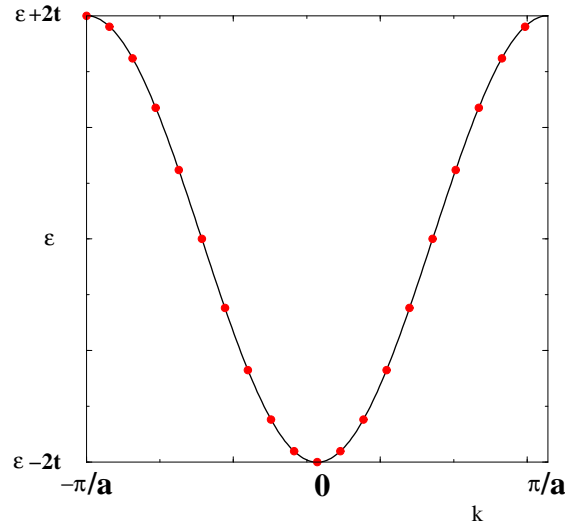


FIGURE 8.3 – Énergies propres en liaisons fortes : $E_k = \epsilon - 2t \cos k$. Les points indiquent les énergies compatibles avec la quantification du vecteur d'onde pour une chaîne finie d'atomes. La figure est tracée pour : $\epsilon = 0$, $t = 1$.

qui satisfait les conditions de périodicité (8.14) si k est pris de la forme :

$$k = 2\pi \frac{s}{N_{at} a} \quad \text{où } s \text{ est un entier.} \quad (8.16)$$

Reportant dans (8.13) on trouve immédiatement que (8.15) est bien solution si l'énergie propre $E(k)$ est donnée par⁷

$$\boxed{E(k) = \epsilon - 2t \cos(ka)} \quad (8.19)$$

On obtient N_{at} solutions distinctes de (8.13) en prenant N_{at} valeurs successives de $s = (-N_{at}/2, -N_{at}/2 + 1, \dots, N_{at}/2)$. Pour N_{at} grand les valeurs propres (8.19) forment un *quasi-continuum*, qu'on appelle une **bande d'énergie**, sur l'intervalle $[\epsilon - 2t, \epsilon + 2t]$. Le saut de l'électron de puits à puits a produit une bande d'énergie de largeur $4t$ autour de l'énergie ϵ de l'électron dans un puits isolé, comme on l'a représenté sur la Fig. 8.3.

La fonction d'onde et l'énergie correspondante sont des fonctions périodiques du vecteur d'onde k , avec une période $2\pi/a$, de sorte que l'on peut fixer ce vecteur d'onde dans l'intervalle

7. Il est commode d'introduire une *quasi-impulsion* définie par :

$$p = \hbar k \quad (8.17)$$

qui prend les valeurs discrètes correspondant à (8.16), à l'aide de laquelle la fonction propre et l'énergie s'écrivent respectivement

$$\begin{aligned} c_n &= \Psi_p(x_n) = c \exp\left(\frac{ipx_n}{\hbar}\right) \\ E(p) &= \epsilon - 2t \cos\left(\frac{pa}{\hbar}\right). \end{aligned} \quad (8.18)$$

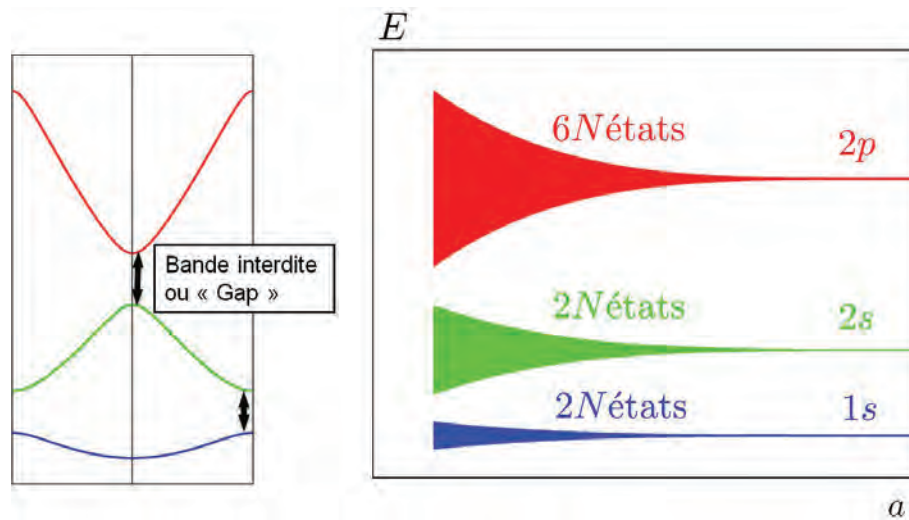


FIGURE 8.4 – Allure typique des bandes d'énergies en liaisons fortes, pour un potentiel périodique unidimensionnel, et évolution schématique de la largeur des bandes en fonction de la distance interatomique a .

$[-\pi/a, +\pi/a]$ par exemple, qui porte le nom de *première zone de Brillouin* du cristal. On voit que, malgré l'existence du potentiel périodique, *la forme de la fonction d'onde est très similaire à celle d'un électron libre (onde plane)*. C'est un résultat remarquable, et aux conséquences physiques importantes : cela signifie qu'un électron a maintenant en principe la possibilité de se délocaliser sur l'ensemble des atomes du cristal plutôt que d'être lié à un noyau donné comme dans l'atome. On sent bien que cela peut expliquer qualitativement pourquoi un solide peut avoir un comportement métallique, dû aux électrons délocalisés. Ce résultat, établi ici dans l'approximation des liaisons fortes, est en fait tout à fait général et porte le nom de *théorème de Bloch* (d'après Félix Bloch, l'un des pères fondateurs de la théorie quantique des solides). La fonction d'onde n'est pas exactement une onde plane en général, mais le produit d'une onde plane par une fonction ayant la périodicité du réseau cristallin (voir le cours PHY552A - *Quantum physics of electrons in solids*).

Si le puits isolé possède plusieurs états liés d'énergies $\{\epsilon_1, \epsilon_2, \dots\}$, le potentiel périodique correspondant possède alors une succession de bandes d'énergie centrées en ces mêmes valeurs de largeurs successives $\{4t_1, 4t_2, \dots\}$. Il faut donc ajouter un indice de bandes b en plus de la quasi-impulsion p , pour caractériser le spectre énergétique $E_b(p)$ (Fig. 8.4). Si les largeurs $\{4t_1, 4t_2, \dots\}$ sont plus petites que la distance entre niveaux successifs $\epsilon_2 - \epsilon_1, \epsilon_3 - \epsilon_2, \dots$, nous avons une succession de bandes d'énergie « permises » puis « interdites » : ainsi si $\epsilon_2 - \epsilon_1$ est supérieur à $2(t_1 + t_2)$ il n'existe aucun état propre dans l'intervalle $\{\epsilon_1 + 2t_1, \epsilon_2 - 2t_2\}$. On parle de **bande interdite** dans le spectre, mais le mot anglais **gap** d'énergie s'est imposé.

Nous avons fait un calcul sur un modèle très simplifié à une dimension, mais le résultat est général : *pour un potentiel périodique les états d'énergie présentent une suite de bandes permises et interdites*. L'approche des liaisons fortes se généralise au cas tridimensionnel, mais il faut alors

tenir compte du moment cinétique orbital l de chacune des orbitales atomiques considérées, qui peuvent être des orbitales s , p , d , etc....(voir ci-dessous). Dans le cas le plus simple d'orbitales s avec effet tunnel entre atomes plus proches voisins d'un réseau simple, les expressions précédentes se généralisent aisément en :

$$\begin{aligned}\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}_n) &= C e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_n} \\ E(\vec{k}) &= \epsilon - 2 \sum_{\alpha=1}^3 t_{\alpha} \cos(k_{\alpha} a_{\alpha})\end{aligned}\quad (8.20)$$

où chaque composante du vecteur d'onde \vec{k} est quantifiée comme à une dimension.

Bien sûr on peut avoir également, comme à une dimension, une succession de bandes au lieu d'une seule comme en (8.19), mais à deux ou trois dimensions la situation est a priori plus compliquée. Pour certaines directions de la quasi-impulsion \vec{p} , deux ou plusieurs bandes permises peuvent se recouvrir ; l'énergie la plus élevée de la bande b peut être supérieure à l'énergie la plus basse de la bande $b + 1$. Cependant, des gaps d'énergie subsistent et la situation générique est celle d'un système possédant des bandes d'énergie permises séparées par un nombre fini de gaps. Au-delà du dernier gap, on retrouve un spectre continu non borné, qui tend vers celui d'une particule libre, car à haute énergie le potentiel se fait de moins en moins sentir.

8.3 Isolants et Conducteurs

On peut décrire qualitativement dans cette limite de liaisons fortes un cristal de N sites, composé de noyaux de numéro atomique Z , donc un système de NZ électrons. Pour un atome isolé les électrons sont dans des orbitales $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, \dots$; on se souvient que la dégénérescence d'une orbitale donnée de moment cinétique orbital l est égale, en tenant compte du spin, à $g_l = 2(2l + 1)$.

Pour des noyaux très séparés, les énergies électroniques appartiennent donc à une succession de bandes indexées par les mêmes nombres quantiques $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, \dots$, et chacune de ces bandes résulte de l'élargissement d'un niveau d'énergie Ng_l fois dégénéré pour des noyaux très espacés. Lorsque la maille cristalline diminue, les largeurs de ces bandes augmentent. Les bandes correspondant aux énergies les plus élevées s'élargissent plus vite –l'effet tunnel y est plus important– et éventuellement se recouvrent. On ne verra donc de gap que pour les énergies les plus basses. Aux plus hautes énergies le spectre énergétique redevient continu et ressemble de plus en plus à celui d'électrons libres car l'énergie cinétique l'emporte alors sur l'énergie potentielle.

Pour prendre un exemple spécifique, considérons un cristal de sodium, avec $Z = 11$; la maille cristalline y est de $3,7\text{\AA}$. Plaçons-nous à température nulle où les $11N$ électrons occupent les états d'énergie les plus bas compatibles avec le principe de Pauli. La bande associée à l'état $1s$ contient $2N$ électrons ; elle est excessivement étroite : sa largeur est inobservable. La bande suivante $2s$ a son centre très éloigné : souvenons-nous en effet que pour l'atome d'hydrogène la distance entre états $1s$ et $2s$ est $13,6(1 - \frac{1}{4})\text{eV}$ et que ce nombre serait à multiplier par $Z^2 = 121$ pour le sodium (s'il n'y avait un effet d'écran qui remplace la charge du noyau par un Z_{eff} notablement inférieur) ; même si ce calcul n'est qu'approximatif il donne bien l'ordre de

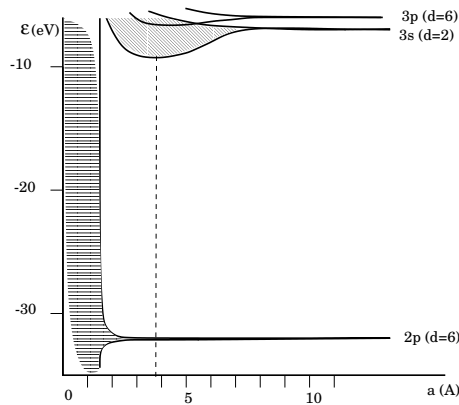


FIGURE 8.5 – Évolution de la structure de bandes en fonction de la maille cristalline a ; le pointillé correspond à la valeur $a = 3,7 \text{ \AA}$, dans le sodium.

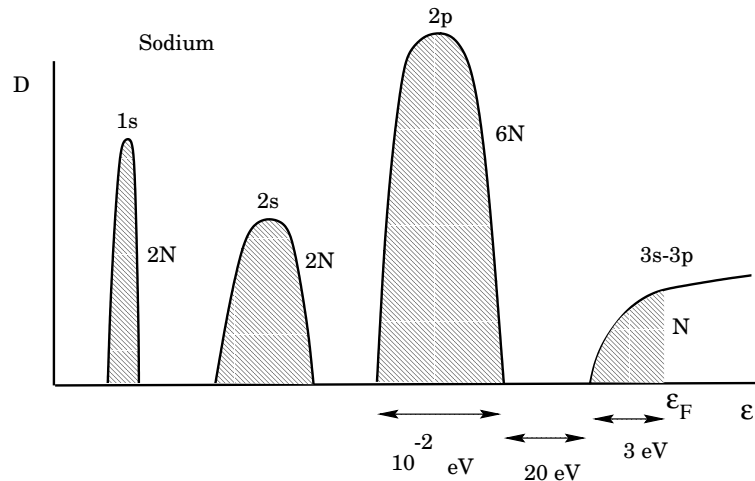


FIGURE 8.6 – Allure qualitative de la densité d'états, et niveau de Fermi, pour le sodium. Attention, l'échelle d'énergie varie tout au long de manière importante pour pouvoir représenter sur un graphe unique l'ensemble de la structure de bandes.

grandeur. La bande $2s$ (la dégénérescence $2s-2p$ de l'atome d'hydrogène est levée pour le sodium) contient encore $2N$ électrons, la bande $2p$ en contient $6N$ et ces deux bandes sont elles-aussi très étroites ; leurs largeurs sont de l'ordre de 10^{-2} eV (voir fig. 8.5). Les bandes $3s, 3p, 3d$, séparées lorsque la maille est infinie, se recouvrent et le bas de cette bande des états $n = 3$, qui a une largeur de plusieurs centaines d'eV, est à une vingtaine d'eV de la bande $2p$. Par conséquent les bandes $1s, 2s, 2p$ sont pleines ; elles « accommodent » au total $2N + 2N + 6N = 10N$ électrons. La bande $n = 3$ qui peut contenir $(2 + 6 + 10)N = 18N$ électrons n'est que partiellement remplie, puisqu'il ne reste plus que N électrons, et le niveau de Fermi qui marque la fin du remplissage, est situé bien à l'intérieur de cette bande, à environ 3 eV du bord de la bande (Fig. 8.6).

A basse température l'excitation d'un électron $2s$ ou $2p$ au-dessus du niveau de Fermi, situé à $\Delta \simeq 23 \text{ eV}$ au-dessus, a une probabilité proportionnelle à $\exp - \left(\frac{\Delta}{k_B T} \right)$. À la température ordinaire ($300K = \frac{1}{40} \text{ eV}$) ce nombre est si petit, 10^{-573} , qu'on peut négliger totalement ces

événements. Les électrons des couches profondes, ou couches de valence, sont donc « gelés », inexcitables thermiquement et on peut donc les oublier, pour ne considérer que les N électrons de la couche non remplie, ou couche de conduction ; (certes ceci n'est qu'un langage descriptif : les $11N$ électrons sont identiques et on ne peut pas dire lesquels sont dans la couche de conduction ou dans les couches de valence, mais tout se passe comme si nous n'avions qu'un gaz de N électrons dans la couche de conduction). L'énergie de Fermi étant peu éloignée du bas ϵ_c de la bande de conduction on peut développer l'énergie de la bande de conduction pour les faibles impulsions et écrire :⁸

$$E(\vec{p}) = \epsilon_c + \frac{\vec{p}^2}{2m_{\text{eff}}} + \dots \quad (8.23)$$

qui nous ramène, en prenant désormais l'origine des électrons au bas de la zone de conduction, au modèle de fermions libres étudié précédemment, à condition de remplacer la masse m de l'électron libre par la masse m_{eff} . On appelle m_{eff} la **masse effective** des électrons pour cette bande : c'est une quantité qui dépend du solide considéré et qui peut être très différente de la masse physique de l'électron. Dans le cas présent, des mesures expérimentales de la capacité thermique par exemple, qui est bien linéaire en T à basse température comme pour des fermions libres (voir 6.40), conduit (en mesurant C/T pour T petit) à : $m_{\text{eff}} \propto 0,44m$. On voit donc que lorsque le niveau de Fermi se trouve dans une bande non remplie, on a un système dans lequel les excitations ne présentent aucun gap : les électrons de la bande de conduction sont délocalisés. Un champ électrique met en mouvement ces électrons : il s'agit bien d'un métal.

Imaginons en revanche ce qui se passe lorsque les électrons remplissent exactement et complètement un certain nombre de bandes ; cela se produit par exemple si nous avons $10N$ électrons dans l'exemple précédent (du néon solide, ce n'est pas un solide bien courant, mais il nous sert de support pour analyser la situation). La dernière bande remplie porte le nom de **bande de valence** et la première bande vide celui de **bande de conduction**. Nous désignons par l'anglicisme *gap* la bande interdite qui sépare le haut (ϵ_v) de la bande de valence du bas (ϵ_c) de la bande de conduction (voir fig.8.7).

L'existence de ce gap dans le spectre d'excitation implique que toute énergie d'excitation inférieure à $E_g = \epsilon_c - \epsilon_v$ sera incapable d'exciter les électrons et sera donc sans effet sur le cristal, qui est un isolant.

8. Le développement de la relation de dispersion (8.20) autour son son minimum est quadratique. Par exemple si $t_\alpha = t$ et $a_\alpha = a$, on obtient à trois dimensions :

$$E(\vec{k}) = \epsilon - 6t + ta^2k^2, \quad (8.21)$$

ce qui permet de récrire la relation de dispersion sous la forme (8.23) avec une masse effective

$$m_{\text{eff}} = \frac{\hbar^2}{2ta^2}. \quad (8.22)$$

On voit donc que la masse effective n'a rien à voir avec la masse de l'électron libre, qu'elle est d'autant plus grande que le couplage entre atomes t est faible : l'électron se déplace plus difficilement si les atomes sont peu couplés. Si le système est anisotrope (les t_α et les a_α ne sont pas identiques), on définit alors un tenseur de masses effectives.

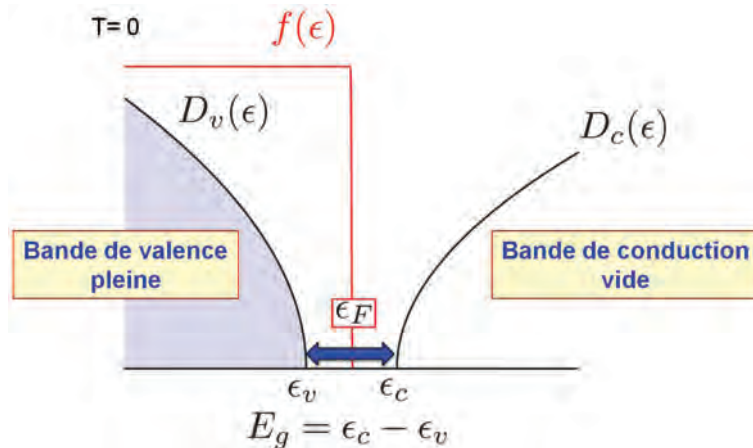


FIGURE 8.7 – Occupation des bandes pour un isolant ou semi-conducteur à température nulle.

8.4 Semi-conducteurs

8.4.1 Introduction aux semi-conducteurs

Nous venons de voir la distinction existant, au niveau microscopique, entre un métal et un isolant. Dans un métal, le niveau de Fermi est situé dans une bande d'énergie permise, qui est donc remplie seulement partiellement à température nulle. Dans un isolant à $T = 0$ toutes les bandes sont soit complètement remplies soit complètement vides. La dernière bande remplie porte le nom de “bande de valence” et la première bande vide celui de “bande de conduction”. Nous désignons par E_g la largeur de la bande interdite séparant la bande de valence de la bande de conduction (on la désigne habituellement par l'anglicisme “gap d'énergie”).

Lorsqu'un isolant est porté à température finie, une fraction des électrons de la bande de valence va être excitée thermiquement dans la bande de conduction. Ce processus libère des porteurs permettant le transport de charge dans le matériau. Ces porteurs sont :

- les électrons excités dans la bande de conduction (de charge $-e$),
- les “trous” correspondant aux états laissés vacants dans la bande de valence (de charge $+e$).

Qu'il faille compter aussi bien les électrons physiques que les trous au nombre des porteurs peut ne pas apparaître évident au lecteur : nous en donnons une justification plus rigoureuse à la fin de ce chapitre, page 161 où nous évaluons la contribution au courant total de ces deux types de porteurs.

Lorsque $k_B T$ est faible devant E_g , la fraction de porteurs excités est, comme nous le démontrerons ci-dessous, d'ordre $e^{-E_g/2k_B T}$. A température ambiante $T \simeq 300K$, ce facteur est extrêmement faible lorsque E_g est de l'ordre de quelques eV ($\simeq e^{-80}$ pour $E_g \simeq 4eV$). Cependant, si E_g est de l'ordre de quelques dixièmes d'eV, ce facteur peut atteindre quelques %, et conduire à une conductivité mesurable.

On appelle *semi-conducteurs* les matériaux isolants ayant une valeur du gap E_g suffisamment petite pour que la conductivité soit non négligeable à température ambiante. Il n'y a donc pas de différence de principe entre un semi-conducteur et un isolant. En pratique, on utilisera ce terme lorsque E_g est inférieur à 2eV environ. Les résistivités typiques des corps semi-conducteurs s'étagent entre $\rho \simeq 10^{-5}\Omega.m$ et $\rho \simeq 10^7\Omega.m$, alors qu'une résistivité métallique typique est $\rho \simeq 10^{-8}\Omega.m$ et que certains isolants peuvent atteindre $\rho \simeq 10^{20}\Omega.m$.

Puisque la fraction de porteurs excités croît rapidement lorsque la température augmente, il résulte de la formule $\sigma = ne^2\tau/m$, où n est la densité de porteurs, que la conductivité σ croît également (le temps de collision peut être considéré comme constant en comparaison de la variation rapide de n). *La résistivité d'un semi-conducteur décroît donc lorsque la température augmente* : cette propriété distingue ces corps des métaux, dont la résistivité augmente avec la température (en raison, cette fois, de la variation de τ , le nombre de porteurs variant peu avec T dans un métal).⁹

PERIODIC TABLE OF THE ELEMENTS
http://www.kjf-split.hr/periodni/en/

Legend:

- Metal
- Alkali metal
- Alkaline earth metal
- Transition metals
- Lanthanide
- Actinide
- Semimetal
- Chalcogens element
- Halogens element
- Noble gas
- Nonmetal

Standard State (25 °C; 101 kPa):

- Ne - gas
- Fe - solid
- Ga - liquid
- ☞ - synthetic

LANTHANIDE

57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
LANTHANUM	CERIUM	PRASEODYMIUM	NEODYMIUM	PROMETHIUM	SAMARIUM	EUROPIUM	GADOLINIUM	TERBIUM	DYSPROSIUM	HOLMIUM	ERBIUM	THULIUM	YTTERIUM	LUTETIUM

ACTINIDE

89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
ACTINIUM	THORIUM	PROTACTINIUM	URANIUM	NEPTUNIUM	PLUTONIUM	AMERICIUM	CURIUM	BERKELIUM	CALIFORNIUM	EINSTEINIUM	FERMIUM	MENDELEVIUM	NOBELIUM	LAWRENCIUM

Editor: Aditya Vardhan (adiv@notline.com)

For more information and downloads please visit ---> <http://www.periodni.com/en/download.html>

FIGURE 8.8 – Table périodique. Les semi-conducteurs sont issus essentiellement des colonnes III, IV, V de la table.

Les éléments simples semi-conducteurs appartiennent principalement à la colonne IV de la classification périodique (Fig. 8.8). Il faut bien entendu citer le silicium (Si) et le germanium (Ge) pour leur importance technologique. Les gaps de ces matériaux à l'état pur sont : $E_g(\text{Si}) \simeq 1.1\text{eV}$, $E_g(\text{Ge}) \simeq 0.7\text{eV}$. Hormis ces éléments simples, certains *alliages* sont des semi-conducteurs d'une

9. Cette règle souffre cependant des exceptions dans certains régimes, par exemple en présence d'impuretés magnétiques.

grande importance pratique. Citons par exemple : les alliages binaires d'un élément de la colonne III et de la colonne V de la classification périodique, dont le plus connu est l'arséniure de gallium GaAs ($E_g \simeq 1.4\text{eV}$); les alliages IV-VI comme PbS, PbSe et II-VI comme CdS, CdSe. Les semi-conducteurs à grand gap ont des applications optiques importantes : le tout récent prix Nobel 2014 a récompensé le développement des LED (Light Emitting Diodes) bleues à base de GaN ($E_g \simeq 3,4\text{eV}$), ce qui ouvre la voie à la fabrication de nouvelles lampes blanches, dont le rendement est 10 fois meilleur que celui des lampes à incandescence.

La mise en évidence expérimentale d'une bande interdite et la mesure de sa largeur E_g peuvent être effectuées de plusieurs manières. L'une des plus importantes est *l'absorption optique* : lorsque l'énergie $h\nu$ d'un photon incident atteint la valeur E_g , il peut être absorbé par le matériau en provoquant l'excitation d'un électron de la bande de valence dans la bande de conduction. La mesure de ce seuil d'absorption détermine E_g .

Les propriétés de transport d'un semi-conducteur sont excessivement sensibles à la pureté du matériau. En effet, même une concentration très faible d'impuretés peut induire de *nouveaux états accessibles* dont l'énergie peut se situer dans la bande interdite du matériau pur. Ce fait impose de contrôler la pureté du matériau avec une très grande précision : les semi-conducteurs sont actuellement les solides dont on sait contrôler les propriétés (pureté, homogénéité) le plus finement. Cette sensibilité à la présence d'impuretés peut être mise à profit pour adapter les propriétés du matériau en introduisant artificiellement une concentration précise d'impuretés. Cette opération, appelée **dopage**, est à la base de la technologie des semi-conducteurs. C'est la possibilité de contrôler précisément les propriétés de transport des semi-conducteurs en jouant sur la température et la concentration des impuretés qui confère à ces composés leur importance technologique. Ici nous nous contenterons de l'étude de semi-conducteurs non dopés, dont la conductivité est contrôlée par la température.

8.4.2 Conductivité d'un semi-conducteur intrinsèque

Nous considérons ici un échantillon parfaitement pur (ou "intrinsèque") d'un semi-conducteur, en équilibre thermique à la température T . Nous désignons par :

- $n(T)$ le nombre d'électrons excités dans la bande de conduction. Ces électrons constituent les porteurs de charge chargés négativement.
- $p(T)$ le nombre de trous correspondant aux états laissés vacants dans la bande de valence : ce sont des porteurs ayant une charge positive $+e$.

Note : Dans tout ce chapitre, les "nombres" de porteurs sont exprimés *par unité de volume* V . Les densités d'états $D_c(\epsilon)$ et $D_v(\epsilon)$ des bandes de valence et de conduction sont également divisées par V par rapport à la définition des chapitres précédents.

On suppose connue la densité d'états $D_c(\epsilon)$ correspondant à la bande de conduction (on rappelle que $D_c(\epsilon)d\epsilon$ est le nombre total d'états à une particule (\vec{k}, σ) accessibles dans l'intervalle d'énergie $[\epsilon, \epsilon + d\epsilon]$, avec ϵ dans la bande de conduction). De même, $D_v(\epsilon)$ est la densité d'états

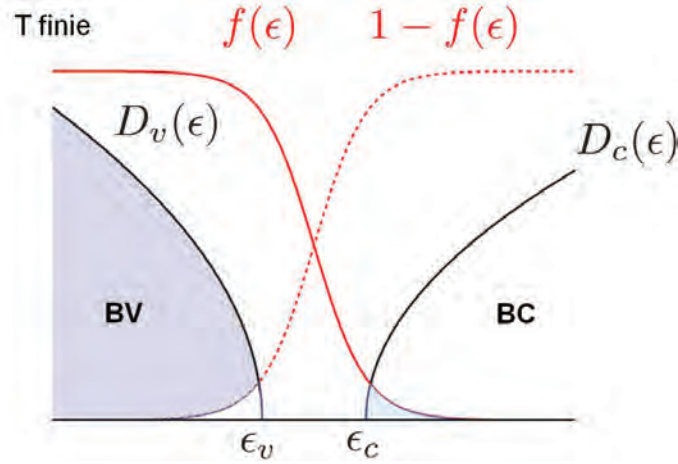


FIGURE 8.9 – Allure typique de la densité d'états dans un semi-conducteur (en traits pleins, échelle arbitraire). On montre également la fonction de Fermi $f(\epsilon)$ (trait fin) et $1 - f(\epsilon)$ (tirets). Le nombre $n(T)$ d'électrons excités dans la bande de conduction est l'intégrale de $D_c(\epsilon)f(\epsilon)$, alors que le nombre $p(T)$ de trous dans la bande de valence est l'intégrale de $D_v(\epsilon)(1 - f(\epsilon))$.

dans la bande de valence. $n(T)$ et $p(T)$ sont déterminés par :

$$n(T) = \int_{\epsilon_c}^{+\infty} d\epsilon f(\epsilon) D_c(\epsilon) , \quad p(T) = \int_{-\infty}^{\epsilon_v} d\epsilon [1 - f(\epsilon)] D_v(\epsilon) \quad (8.24)$$

où $f(\epsilon) = 1 / (1 + e^{\beta(\epsilon - \mu)})$ est le facteur de Fermi et μ le potentiel chimique du système.

Nous définissons les bords de la bande de valence et de la bande de conduction par ϵ_v et ϵ_c respectivement (Fig. 8.9), et nous supposons le gap $E_g = \epsilon_c - \epsilon_v \gg k_B T$. Nous allons montrer que, dans les conditions usuelles, le niveau de Fermi est situé au milieu du gap et que l'on a : $\epsilon_c - \mu \gg k_B T$ et $\mu - \epsilon_v \gg k_B T$. On peut alors faire les approximations suivantes :

$$\epsilon > \epsilon_c : f(\epsilon) \simeq e^{-\beta(\epsilon - \mu)} , \quad \epsilon < \epsilon_v : 1 - f(\epsilon) \simeq e^{-\beta(\mu - \epsilon)} \quad (8.25)$$

On retrouve une distribution de Boltzmann pour les quelques électrons de la bande de conduction et les quelques trous de la bande de valence. On dit dans ce cas que le gaz de porteurs est *non dégénéré*. On obtient ainsi (après un changement de variable simple) :

$$n(T) = N_c(T) e^{-\beta(\epsilon_c - \mu)} , \quad p(T) = N_v(T) e^{-\beta(\mu - \epsilon_v)} \quad (8.26)$$

avec les notations :

$$N_c(T) \equiv \int_{\epsilon_c}^{+\infty} d\epsilon D_c(\epsilon) e^{-\beta(\epsilon - \epsilon_c)} , \quad N_v(T) \equiv \int_{-\infty}^{\epsilon_v} d\epsilon D_v(\epsilon) e^{\beta(\epsilon - \epsilon_v)} \quad (8.27)$$

Cette écriture permet d'isoler la dépendance en température la plus importante, contenue dans les termes exponentiels de $n(T)$ et $p(T)$. Les facteurs $N_c(T)$ et $N_v(T)$ dépendent plus faiblement de T . Leur forme dépend de la densité d'états. Si on approxime $D_c(\epsilon)$ et $D_v(\epsilon)$ par une forme parabolique :¹⁰

$$D_c(\epsilon) = \frac{\sqrt{2} m_c^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{\epsilon - \epsilon_c} \theta(\epsilon - \epsilon_c) , \quad D_v(\epsilon) = \frac{\sqrt{2} m_v^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{\epsilon_v - \epsilon} \theta(\epsilon_v - \epsilon) \quad (8.28)$$

10. $\theta(x)$ est la fonction de Heaviside : $\theta = 1$ pour $x > 0$, $\theta = 0$ pour $x < 0$.

on obtient :¹¹

$$N_c(T) = \frac{1}{4} \left(\frac{2m_c k_B T}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2}, \quad N_v(T) = \frac{1}{4} \left(\frac{2m_v k_B T}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \quad (8.29)$$

La forme (8.28) correspond à une relation de dispersion $\epsilon_c(\vec{k}, \sigma) = \epsilon_c + \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m_c}$ dans la bande de conduction et $\epsilon_v(\vec{k}, \sigma) = \epsilon_v - \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m_v}$ dans la bande de valence. Les paramètres m_c , m_v caractérisant la courbure de ces bandes, homogènes à une masse, peuvent être interprétés comme la “masse effective” des porteurs de charge : m_c pour les électrons dans la bande de conduction, m_v pour les trous dans la bande de valence.

On remarque que l’on a toujours la *loi d’action de masse* :

$$\boxed{n(T)p(T) = N_c(T)N_v(T)e^{-E_g/k_B T}} \quad (8.30)$$

dans laquelle la valeur du potentiel chimique n’apparaît plus, et où on a noté : $\epsilon_c - \epsilon_v = E_g$. Puisque nous traitons le cas d’un semi-conducteur pur, tous les porteurs négatifs dans la bande de conduction doivent provenir d’un trou dans la bande de valence (neutralité électrique), de sorte que :

$$n(T) = p(T) = \sqrt{N_c(T)N_v(T)}e^{-E_g/2k_B T} \quad (8.31)$$

On a ainsi déterminé le nombre de porteurs de charges dans le cas intrinsèque :

$$\boxed{n(T) = p(T) = \frac{1}{4} \left(\frac{2k_B T}{\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} (m_c m_v)^{\frac{3}{4}} e^{-\frac{E_g}{2k_B T}} \equiv n_i(T)} \quad (8.32)$$

En ramenant m_c et m_v à la masse m de l’électron, cette expression devient en pratique :

$$n_i(T) = 2.5 \left(\frac{m_c}{m} \right)^{\frac{3}{4}} \left(\frac{m_v}{m} \right)^{\frac{3}{4}} \left(\frac{T}{300K} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-E_g/2k_B T} \times 10^{25} \text{ m}^{-3} \quad (8.33)$$

Cette formule conduit à plusieurs conclusions importantes :

- Le nombre de porteurs excités à température ambiante dans le cas intrinsèque est très faible. Pour le silicium pur, en prenant $m_c \simeq m_v \simeq m/10$ et $E_g \simeq 1.1\text{eV}$, on voit que $n_i(T = 300K)$ est de l’ordre de 10^{16} porteurs par m^3 . Comme la concentration du silicium cristallin est de l’ordre de 10^{29} atomes par m^3 , on voit que le taux d’ionisation intrinsèque est d’ordre 10^{-13} .
- Il résulte de cette observation que l’effet des impuretés devient observable dès qu’on a plus d’une impureté par 10^{13} atomes. L’observation du régime intrinsèque nécessite donc des échantillons extrêmement purs.
- La conductivité est proportionnelle au nombre de porteurs, et varie donc comme $T^{3/2}e^{-E_g/2k_B T}$ dans le régime intrinsèque.

11. On remarque une forme très simple de ces expressions :

$$N(T) = \frac{2}{\lambda_T^{3/2}},$$

où λ_T est la longueur thermique de de Broglie des électrons ou des trous.

Nous pouvons finalement déterminer le potentiel chimique μ en utilisant les expressions ci-dessus, et l'égalité $n(T) = p(T)$. Nous obtenons :

$$\mu = \frac{\epsilon_c + \epsilon_v}{2} + \frac{k_B T}{2} \ln \frac{N_v(T)}{N_c(T)} \quad (8.34)$$

soit, dans l'approximation parabolique :

$$\mu = \frac{\epsilon_c + \epsilon_v}{2} + \frac{3}{4} k_B T \ln \frac{m_v}{m_c} \quad (8.35)$$

A température nulle, le potentiel chimique est situé à mi-chemin de la bande de valence et de la bande de conduction (au milieu de la bande interdite). Les hypothèses faites ci-dessus sont bien satisfaites (gaz dégénéré) puisque $k_B T \ll E_g$.

8.5 Semi-conducteurs dopés

“Doper” un semi-conducteur consiste à y introduire des impuretés de manière contrôlée afin d’agir sur les propriétés de transport. Considérons l'exemple d'un cristal de silicium pur, dont on substitue une partie des atomes par des atomes de phosphore (P). Le silicium (de la colonne IV) est tétravalent (couche externe $3s^2 3p^2$) et forme des liaisons covalentes avec 4 atomes voisins. Le phosphore (de la colonne V) est pentavalent ($3s^2 3p^3$), et a un rayon atomique voisin de celui de Si. Il s'insère donc dans la matrice cristalline en s'ionisant en P^+ . L'électron excédentaire reste lié à l'ion P^+ mais son orbite est *très étendue* : son rayon est environ 50 fois l'orbite du premier rayon de Bohr de l'atome d'hydrogène ($a_0 \simeq 0.5 \cdot 10^{-10} \text{ m}$), et son énergie de liaison est très faible (environ 1/50 de l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène, soit environ -0.04 eV). Il est donc très facile de libérer l'électron excédentaire pour le délocaliser sur l'ensemble du cristal en fournissant un porteur de charge négative.

La structure de bande du système est modifiée par la présence d'impuretés donneuses : les électrons excédentaires occupent un niveau d'énergie ϵ_d généralement très étroit. L'énergie $\epsilon_c - \epsilon_d$ est l'énergie de liaison (qu'il faut fournir pour exciter un électron du niveau donneur dans la bande de conduction : nous avons vu qu'elle est très inférieure à $E_g = \epsilon_c - \epsilon_v$ (elle vaut 0.04 eV pour Si :P). Le niveau ϵ_d est donc situé très près du bas de la bande de conduction (Fig. 8.10). A $T = 0$, il est occupé par N_d électrons, où N_d est le nombre d'impuretés donneuses par unité de volume (en supposant que chaque impureté ait une valence supérieure d'une unité aux atomes de la matrice).

À température finie, dès que $k_B T \simeq \epsilon_c - \epsilon_d$, tous les électrons excédentaires sont excités depuis le niveau donneur vers la bande de conduction. La densité $n(T)$ d'électrons dans la bande de conduction est alors $n(T) \simeq N_d$, indépendant de la température (à condition que le dopage soit suffisant pour que la densité d'impuretés soit beaucoup plus grande que le nombre de porteurs intrinsèques $N_d \gg n_i(T)$). La loi d'action de masse $n(T)p(T) = n_i^2(T)$ qui reste toujours vérifiée (8.30) implique que la densité $p(T)$ de trous dans la bande de valence est négligeable. Ce type de dopage est pour cette raison appelé de **type n** et les impuretés correspondantes (P par exemple) sont dites *donneuses* (d'électrons).

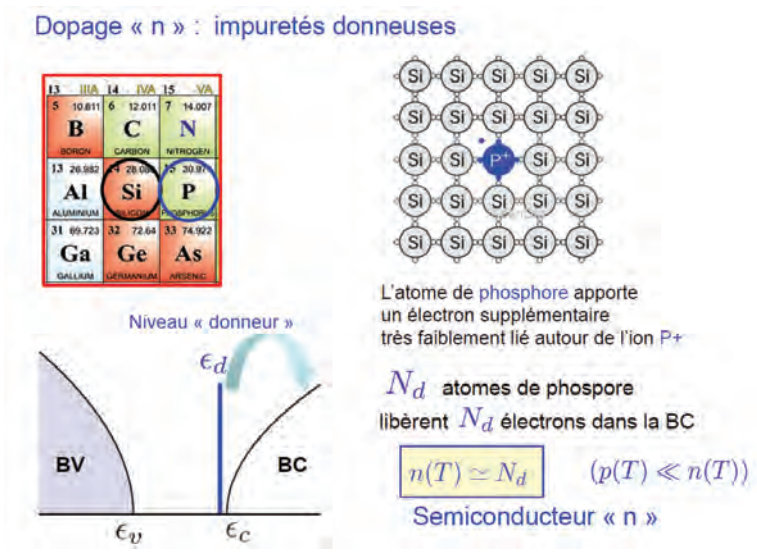


FIGURE 8.10 – Semi-conducteur dopé n (impuretés donneuses) : un niveau étroit occupé par N_d électrons par unité de volume à $T = 0$ apparaît. Le niveau donneur ϵ_d est très proche du bas de la bande de conduction ϵ_c . À température finie, ce niveau se vide et N_d électrons sont excités vers la bande de valence.

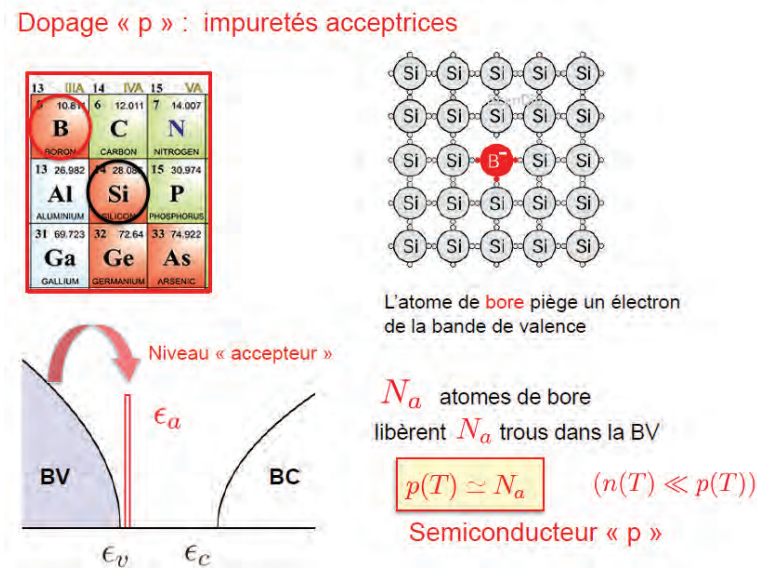


FIGURE 8.11 – Semi-conducteur dopé p (impuretés acceptrices) : en présence d'une densité N_a d'impuretés donneuses, il apparaît un niveau étroit vide N_a fois dégénéré dont l'énergie ϵ_a est très proche du bas de la bande de valence ϵ_v . À température finie, N_a électrons sont excités depuis la bande de valence vers cet état lié, libérant ainsi une densité $p(T) = N_a$ de trous dans la bande de valence.

On peut de même substituer des impuretés ayant une valence inférieure d'une unité à celle des atomes de la matrice. Ainsi du Bore, trivalent ($B : 2s^2 2p^2$), dans une matrice de silicium. L'atome substitué s'ionise en B^- en arrachant un électron dans la bande de valence du Si et crée un déficit local de charge, qui pourra accepter un électron en provenance de la bande de valence. Ce déficit de charge peut être vu comme un "trou", de charge positive. A nouveau, ce trou est très faiblement lié à l'ion B^- : l'excitation d'un électron de la bande de valence pour venir occuper cet état lié peut être vue comme la création d'un trou dans la bande de valence, qui devient donc mobile. Ce type de dopage permet donc de créer des porteurs de charge positive et est pour cette raison appelé **type p**. Les impuretés correspondantes (B) sont dites "acceptrices" (d'électrons).

De même que pour le type n, on peut considérer qu'un dopage de type p modifie la structure de bande en créant un niveau très localisé à l'énergie ϵ_a . Cette fois cependant, ϵ_a est très proche du sommet de la bande de conduction (l'énergie $\epsilon_a - \epsilon_v$ doit être fournie pour libérer le trou faiblement lié en l'envoyant dans la bande de valence : pour Si :B $\epsilon_a - \epsilon_v \simeq 0.046\text{eV}$). A $T = 0$, ce niveau n'est occupé par aucun électron. À température finie, dès que $k_B T \simeq \epsilon_a - \epsilon_v$, les électrons de la bande de valence sont excités thermiquement et occupent ce niveau accepteur qui peut en recevoir une densité N_a .

La densité $p(T)$ de trous dans la bande de valence est alors $p(T) \simeq N_a$, indépendant de la température (à condition que le dopage soit suffisant pour que la densité d'impuretés acceptrices soit beaucoup plus grande que le nombre de porteurs intrinsèques $N_a \gg n_i(T)$). La loi d'action de masse $n(T)p(T) = n_i^2(T)$ qui reste toujours vérifiée (8.30) implique que la densité $n(T)$ d'électrons dans la bande de conduction est négligeable. Ce type de dopage est pour cette raison appelé de **type p** et les impuretés correspondantes (B par exemple) sont dites *acceptrices* (d'électrons).

Ces deux types de semi-conducteurs, dopé en trous ou en électrons, sont les briques de base pour la réalisation de diodes et de transistors, et donc de toute l'électronique moderne. Leur étude plus détaillée est proposée dans le cours PHY567 - *Physique des composants semi-conducteurs*.

Annexe : trous et électrons

Considérons la bande de valence d'un semi-conducteur. A température nulle, celle-ci est complètement pleine. La densité de courant due aux électrons qui l'occupent est donnée par :

$$\vec{j}_v(T=0) = -e \int \frac{d^3k}{4\pi^3} \vec{v}_v(\vec{k}) \quad (8.36)$$

où la vitesse de groupe d'un électron dans cette bande est :

$$\vec{v}_v(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_k \epsilon_v \quad (8.37)$$

avec $\epsilon_v(\vec{k})$ la relation de dispersion des états à une particule dans la bande de valence. Il découle du théorème de Bloch que $\vec{v}_v(\vec{k})$ est une fonction périodique et de moyenne nulle sur la zone de Brillouin du cristal, de sorte que :

$$\vec{j}_v(T=0) = \vec{0} \quad (8.38)$$

Ce résultat est attendu : une bande complètement pleine ne peut transporter aucun courant, puisqu'aucun état excité n'est accessible pour recevoir des électrons.

A température finie, la bande de valence n'est plus que partiellement pleine, la probabilité d'occupation de chaque état étant donnée par le facteur de Fermi. Le courant devient alors :

$$\vec{j}_v(T) = -e \int \frac{d^3k}{4\pi^3} \vec{v}_v(\vec{k}) f(\epsilon_v) \quad (8.39)$$

On peut réécrire cette expression en soustrayant celle de $\vec{j}_v(T=0)$ ($= \vec{0}$) donnée plus haut :

$$\vec{j}_v(T) = +e \int \frac{d^3k}{4\pi^3} \vec{v}_v(\vec{k}) [1 - f(\epsilon_v)] \quad (8.40)$$

On peut interpréter cette formule en remarquant que $1 - f(\epsilon_v)$ est la probabilité qu'un état de la bande de valence soit *inoccupé* et en considérant que ces "trous" *constituent des porteurs de charge ayant une charge positive +e*. Les électrons excités dans la bande de conduction contribuent également au courant par une quantité :

$$\vec{j}_c(T) = -e \int \frac{d^3k}{4\pi^3} \vec{v}_c(\vec{k}) f(\epsilon_v) \quad (8.41)$$

avec cette fois $\vec{v}_c = \nabla_k \epsilon_c / \hbar$. Le courant total est la somme $\vec{j}_v + \vec{j}_c$ de la contribution des trous créés dans la bande de valence et des électrons excités dans la bande de conduction.

Chapitre 9

Thermodynamique du rayonnement

Après avoir utilisé les méthodes de la physique statistique pour décrire les propriétés thermodynamiques de gaz de particules massives (qu'elles soient classiques ou obéissent aux statistiques de Fermi-Dirac ou de Bose-Einstein), il est naturel d'aborder les mêmes questions pour un autre gaz de particules que sont les photons. On va se poser la question sous la forme suivante : quel est l'équilibre thermodynamique du rayonnement électromagnétique enfermé dans une boîte ? C'est le fameux problème du *corps noir* dont la résolution par M. Planck a marqué le début de la mécanique quantique (1900). C'est l'étude de ce problème qui a amené A. Einstein à proposer la notion de "quantum de lumière" qui sera baptisé plus tard le "*photon*".

9.1 Le problème du corps noir

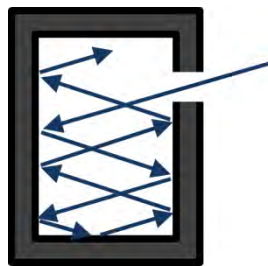


FIGURE 9.1 – *Corps noir idéal*

Il est connu depuis bien longtemps que la couleur d'un corps chauffé dépend de sa température. Le premier physicien à avoir formalisé cette observation est Gustav Kirchhoff (1859). Il se pose la question de la nature du rayonnement (que plus tard avec Maxwell, on appellera le rayonnement électromagnétique) en équilibre à une certaine température. Afin de bien formuler le problème, il propose d'enfermer le rayonnement dans une enceinte à la température T qui absorbe parfaitement le rayonnement et le réémet. Un corps noir idéal est donc une enceinte percée d'un trou qui doit être suffisamment petit pour ne pas modifier l'état d'équilibre du rayonnement intérieur. Le rayonnement pénétrant dans l'enceinte n'en ressort qu'après de nombreuses

absorptions et réémissions par la paroi, à la suite de quoi il est “thermalisé” : ses propriétés sont universelles, caractéristiques uniquement de la fréquence du rayonnement et de la température de l’enceinte (figure 9.1). C’est donc un excellent absorbant et c’est pourquoi on parle de **corps noir**. Ce qualificatif “noir” a été introduit par G. Kirchhoff en 1862 pour décrire une absorption parfaite. Il n’a donc rien à voir avec la couleur (mais il est vrai qu’un corps à température ambiante qui émet donc essentiellement dans l’infrarouge est “noir” dans le visible). Le soleil ou les étoiles qui émettent essentiellement dans le visible sont d’excellents corps noirs et nous terminerons ce cours en décrivant le rayonnement fossile de l’univers qui est le meilleur exemple d’un corps noir parfait.

Kirchhoff proposa donc que la densité d’énergie du rayonnement par unité de volume soit une *fonction universelle* de la fréquence ν et de la température T : $u(\nu, T)$. Il restait alors à déterminer cette fonction, ce qui fût fait par tâtonnements théoriques progressifs et des mesures de plus en plus sophistiquées. En 1879, J. Stefan montre expérimentalement que la puissance totale (c’est-à-dire intégrée sur toutes les fréquences) rayonnée varie comme la puissance T^4 de la température, ce que L. Boltzmann comprend quelques années plus tard par des arguments de thermodynamique classique et la toute nouvelle théorie du rayonnement électromagnétique de Maxwell. En 1893 Wien propose que la fonction $u(\nu, T)$ est une fonction universelle du rapport ν/T :

$$u(\nu, T) = \nu^3 f(\nu/T) \quad (9.1)$$

et il propose peu après la loi semi-empirique, que nous écrivons ici sous la forme

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi b}{c^3} \nu^3 e^{-a\nu/T} , \quad (9.2)$$

où a et b sont des constantes déterminées expérimentalement. Cette loi décrivait bien le comportement observé à *haute fréquence*, mais elle présentait un désaccord à *basse fréquence* avec les résultats des collègues expérimentateurs de M. Planck à Berlin, Lummer et Pringsheim, Rubens et Kurlbaum. Par ailleurs l’argument classique (9.21) de Rayleigh prédisait à basse fréquence un comportement en $\nu^2 T$, incompatible avec le développement basse fréquence de la loi de Wien. En octobre 1900, Planck propose la loi (9.19) qui décrit parfaitement bien les données expérimentales à toute fréquence :

$$\boxed{u(\nu, T) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{\beta h\nu} - 1}} \quad \beta = \frac{1}{k_B T} \quad (9.3)$$

L’accord avec l’expérience est si stupéfiant que Planck comprend très vite que ce n’est pas un accident. Dans les mois qui suivent, il réussit à démontrer cette relation en *admettant* que, pour une raison encore inconnue, les échanges d’énergie avec le rayonnement ne peuvent se faire que par multiples d’un “quantum” d’énergie. Cette hypothèse *ad hoc*, un “acte de désespoir” dira-t-il plus tard, est en contradiction avec tous les concepts de la physique classique admis jusque-là, en particulier avec la théorie de l’électromagnétisme de Maxwell pour laquelle le champ électromagnétique est une variable continue. Ce résultat, présenté le 14 décembre 1900 devant la Société Allemande de Physique, marque la naissance de la physique quantique. Dans sa formule, M. Planck introduit deux constantes fondamentales nouvelles, une constante k_B qui relie échelles d’énergie et de température et qu’il baptise *constante de Boltzmann*, et une constante h qui relie échelles d’énergie et de fréquence qui s’appellera plus tard la *constante de Planck*.

9.2 Le rayonnement électromagnétique à l'équilibre thermodynamique

Nous allons maintenant démontrer la loi de Planck en utilisant les outils développés dans ce cours.¹ La première étape est de rappeler que le rayonnement électromagnétique peut être décomposé en *modes propres* dont le vecteur d'onde est quantifié par les conditions aux limites imposées par l'enceinte, puis de déterminer quelle est, à l'équilibre thermodynamique à la température T , l'énergie moyenne $\langle E(\nu, T) \rangle$ de chacun de ces modes propres. Ensuite, il reste à déterminer la densité $D(\nu)$ de modes propres à la fréquence ν . Ainsi la densité d'énergie par unité de volume et de fréquence $u(\nu, T)$ est le produit :

$$u(\nu, T) = \frac{1}{V} D(\nu) \langle E(\nu, T) \rangle . \quad (9.4)$$

9.2.1 Quantification des modes du champ électromagnétique

Il n'est pas question ici d'aborder en détail la théorie de la quantification du champ électromagnétique. Nous nous contenterons donc d'une approche intuitive, fondée sur un raisonnement simple mais qui peut être justifié en détail dans un cadre plus élaboré. Nous partons de la description ondulatoire du champ électromagnétique. Considérons une onde plane, monochromatique, de vecteur d'onde \vec{k} , c'est-à-dire de longueur d'onde $\lambda = 2\pi/k$. Sa pulsation $\omega_{\vec{k}}$ et sa fréquence $\nu_{\vec{k}}$ sont données par :

$$\omega_{\vec{k}} = 2\pi\nu_{\vec{k}} = c|\vec{k}| , \quad (9.5)$$

où c est la vitesse de la lumière dans le vide. Cette relation de dispersion est imposée par les équations de Maxwell dans le vide. Cette onde monochromatique est appelée un *mode propre*. On sait depuis Fourier que toute onde, qu'elle soit mécanique, sonore ou comme ici électromagnétique, peut être décomposée en une somme de modes propres. On va donc commencer par s'intéresser à un seul mode propre.

Nous admettons que l'on peut associer à chaque mode propre \vec{k} du champ électromagnétique, un oscillateur harmonique de fréquence donnée par (9.5).²

L'énergie moyenne d'un mode à la température T est donc celle d'un oscillateur harmonique. D'après le théorème classique d'équipartition de l'énergie, l'énergie moyenne de ce mode est

1. La démarche moderne présentée ici est plus naturelle que la démarche historique et intuitive proposée par Planck. Le lecteur intéressé par cette dernière pourra se référer au problème d'examen proposé en 2017.

2. Sans aller plus loin dans le formalisme, il suffit de rappeler que l'équation différentielle pour le champ associé à un mode propre est de la forme (par exemple pour le potentiel vecteur. On a des équations analogues pour les champs électrique \mathcal{E} et magnétique \mathcal{B})

$$\ddot{\mathcal{A}}_{\vec{k}}(t) + k^2 c^2 \mathcal{A}_{\vec{k}}(t) = 0 \quad (9.6)$$

qui est bien l'équation du mouvement d'un oscillateur harmonique, en faisant une analogie entre amplitude du champ et position de l'oscillateur mécanique. Par ailleurs l'énergie totale associée à ce mode

$$E = \frac{\epsilon_0}{2} \mathcal{E}^2 + \frac{\mathcal{B}^2}{2\mu_0} = \frac{\epsilon_0}{2} \left(\dot{\mathcal{A}}_{\vec{k}}^2 + k^2 c^2 \mathcal{A}_{\vec{k}}^2 \right) \quad (9.7)$$

ressemble à l'énergie d'un oscillateur mécanique $E = \frac{m}{2} (\dot{x}^2 + \omega^2 x^2)$, avec $\omega = ck$.

$\langle E(\nu, T) \rangle_{class.} = k_B T$ et elle est indépendante de la fréquence. Comme l'a compris A. Einstein, cette description classique de l'oscillateur mène à une difficulté : elle conduirait à une divergence de l'énergie totale intégrée sur toutes les fréquences ... C'est là que la mécanique quantique intervient : il faut quantifier l'oscillateur harmonique.

Ce travail a été fait dans la section 4.1.4 (modèle d'Einstein dans le formalisme canonique). On le rappelle ici brièvement. Considérons un seul oscillateur de fréquence ν . Ses niveaux d'énergie sont quantifiés $E_n = (n + \frac{1}{2})h\nu$. On ne considère pas l'énergie de point zéro $h\nu/2$ que l'on incorporera dans le choix de l'origine des énergies. La fonction de partition canonique de cet oscillateur est donnée par

$$z_c(\nu, T) = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\beta h\nu} = \frac{1}{1 - e^{-\beta h\nu}} . \quad (9.8)$$

L'énergie moyenne de ce mode de fréquence ν est donc

$$\langle E(\nu, T) \rangle = -\frac{\partial \ln z}{\partial \beta} = \frac{h\nu}{e^{\beta h\nu} - 1} . \quad (9.9)$$

L'intérêt du formalisme canonique est que la fonction de partition de l'ensemble des modes \vec{k} , donc de l'ensemble des oscillateurs de fréquence $\nu_{\vec{k}}$ est le produit des fonctions de partition de chaque oscillateur, ceux-ci étant par définition *découplés* puisque ce sont des *modes propres* du champ électromagnétique. La fonction de partition canonique du rayonnement électromagnétique s'écrit donc :

$$Z_c(\beta) = \prod_{\vec{k}} \frac{1}{(1 - e^{-\beta h\nu_{\vec{k}}})^2} \quad (9.10)$$

où le produit porte sur tous les modes propres du champ. On notera l'exposant 2 dans cette expression par rapport à l'équation (9.8). La théorie électromagnétique nous rappelle que pour chaque onde plane de vecteur d'onde \vec{k} il existe deux états de polarisation orthogonaux. Il faut donc tenir compte d'une dégénérescence 2 pour chaque valeur de \vec{k} . Il y a deux oscillateurs par mode \vec{k} , d'où le carré dans la fonction de partition.

De cette fonction de partition, on déduit les grandeurs thermodynamiques :

- l'énergie libre

$$F(T) = -\frac{1}{\beta} \ln Z = \frac{2}{\beta} \sum_{\vec{k}} \ln(1 - e^{-\beta h\nu_{\vec{k}}}) , \quad (9.11)$$

- l'énergie moyenne

$$U(T) = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = 2 \sum_{\vec{k}} \frac{h\nu_{\vec{k}}}{e^{\beta h\nu_{\vec{k}}} - 1} , \quad (9.12)$$

que l'on peut récrire sous la forme

$$U(T) = 2 \sum_{\vec{k}} \langle n_{\vec{k}} \rangle h\nu_{\vec{k}} \quad \text{avec} \quad \langle n_{\vec{k}} \rangle = \frac{1}{e^{\beta h\nu_{\vec{k}}} - 1} . \quad (9.13)$$

Ainsi $\langle n_{\vec{k}} \rangle$ représente le degré d'excitation moyen du mode \vec{k} à la température T .

Il nous reste maintenant à expliciter les différents modes \vec{k} , constater que ces modes forment un quasi-continuum, puis remplacer la somme sur les modes \vec{k} par une intégrale sur les fréquences, de la forme

$$U(T) = \int_0^\infty D(\nu) \langle E(\nu, T) \rangle d\nu , \quad (9.14)$$

où l'énergie moyenne d'un oscillateur de fréquence ν est donnée par (9.9). Il reste à calculer la densité de modes $D(\nu)$, ce qui est fait dans la prochaine section 9.2.3.

9.2.2 Gaz de photons

Avant de continuer, intéressons nous à la structure des équations obtenues pour la fonction de partition canonique Z_c , pour l'énergie libre F et l'énergie interne U . On constate que l'expression (9.10) de la fonction de partition canonique de l'ensemble des modes du champ électromagnétique est *exactement celle de la fonction de partition grand-canonique (5.31) pour un gaz parfait de bosons de potentiel chimique nul* ($\alpha = \mu = 0$) et dont les énergies possibles sont $\epsilon_{\vec{k}} = h\nu_{\vec{k}}$. De même les expressions de l'énergie libre (9.11) et de l'énergie interne (9.12) sont exactement celles du grand potentiel (5.34) et de l'énergie moyenne (5.44) pour un gaz de bosons de potentiel chimique nul. Enfin le degré d'excitation moyen $\langle n_{\vec{k}} \rangle$ ressemble à un facteur de Bose avec potentiel chimique nul.

Quel est le sens physique de ces bosons ?

Jusqu'ici nous avons traité chaque mode propre \vec{k} comme un oscillateur harmonique dont les niveaux d'énergie sont $E_{\vec{k}} = n_{\vec{k}} h\nu_{\vec{k}}$. La quantité $n_{\vec{k}}$ représente l'état d'excitation de l'oscillateur harmonique \vec{k} . Une représentation équivalente consiste à proposer que l'état de chaque oscillateur dans son degré d'excitation $n_{\vec{k}}$ peut être décrit comme une superposition d'excitations élémentaires d'énergie $h\nu_{\vec{k}}$. De façon générale, ces excitations élémentaires sont appelées des quasi-particules. Ici ces quasi-particules sont précisément les photons introduits par Einstein en 1905.³ On représente alors l'état $n_{\vec{k}}$ de chaque oscillateur harmonique par un état quantique d'énergie $h\nu_{\vec{k}}$ qui est occupé par $n_{\vec{k}}$ quasi-particules, avec $n_{\vec{k}} = 0, \dots, \infty$ (figure 9.2). Ces quasi-particules, les photons, sont des bosons puisqu'on peut en placer autant que l'on veut dans un même état quantique.

3. Einstein parlait de "quanta de lumière". Ce n'est qu'une vingtaine d'années plus tard qu'ils ont été baptisés "photons".

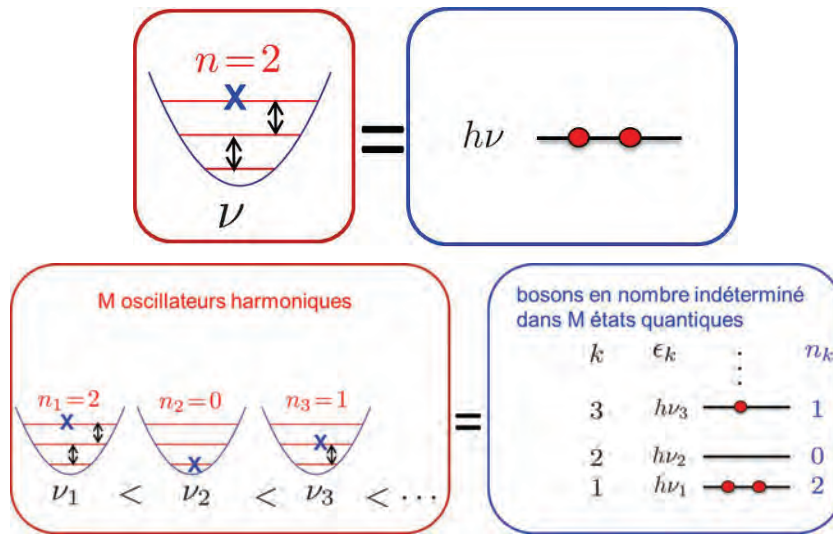


FIGURE 9.2 – Haut : Deux représentations équivalentes : un oscillateur de fréquence ν dans un état d'excitation $n = 2$ est équivalent à un niveau d'énergie $h\nu$ occupé par deux bosons. Bas : Trois oscillateurs dans les états d'excitation $n_1 = 2, n_2 = 0, n_3 = 1$ sont représentés par trois niveaux d'énergie avec des nombres d'occupation $n_1 = 2, n_2 = 0, n_3 = 0$. Sur la figure $M = 3$. Pour le champ électromagnétique, les fréquences ne sont pas bornées : le nombre M de modes est infini.

Par ailleurs, le nombre d'oscillateurs harmoniques, modes propres du champ électromagnétique, n'est pas borné puisque toutes les fréquences sont permises jusqu'à l'infini. Le nombre total de ces quasi-particules $\sum_{\vec{k}} n_{\vec{k}}$ n'est donc pas fixé. Rappelons que nous avons introduit l'ensemble grand-canonique et le potentiel chimique pour tenir compte de la contrainte sur le nombre total de particules et lever cette contrainte en la remplaçant par une contrainte plus faible sur le nombre de particules fixé en moyenne. Ici, il n'y a pas de contrainte sur le nombre total de photons, donc pas de potentiel chimique. Les deux formalismes canonique et grand-canonique sont donc équivalents. Le grand potentiel \mathcal{A} est égal à l'énergie libre F .

On parle parfois pour la statistique de ces quasi-particules de statistique de Bose-Einstein pour des particules en nombre indéterminé. Cette notion de quasi-particule n'est pas propre à la quantification du champ électromagnétique. De façon analogue, les vibrations du réseau d'un solide sont décrites par un ensemble d'oscillateurs dont les degrés d'excitations sont représentés par une assemblée de quasi-particules en nombre indéterminé obéissant à la statistique de Bose-Einstein. On les appelle des "phonons", voir page 74. De même les oscillations des moments magnétiques autour de leur orientation commune dans un cristal ferromagnétique sont représentées par une assemblée de quasi-particules que l'on appelle des "magnons". Voir le cours PHY552A - *Quantum physics of electrons in solids*.

En conclusion, on peut indifféremment décrire l'état quantique du champ électromagnétique dans une enceinte comme un ensemble d'oscillateurs \vec{k} se trouvant chacun dans un degré d'excitation donné $n_{\vec{k}}$, ou comme un ensemble d'états quantiques d'énergie $h\nu_k$ avec un nombre d'occupation $n_{\vec{k}}$.

9.2.3 Densité de modes

Pour calculer explicitement les sommes (9.11, 9.12) et les remplacer par des intégrales sur les énergies, il nous reste à compter les modes du champ électromagnétique. Pour cela, nous reprenons maintenant la plupart des étapes qui ont conduit au calcul de la densité d'états en énergie pour des particules massives, (section 5.8 et page 102). Comme nous l'avons fait, il s'agit d'abord de comprendre comment les états sont répartis en vecteur d'onde. Dans un échantillon cubique de taille L^d et pour des conditions aux limites périodiques et dans la direction i , on rappelle que $k_i = 2\pi n_i/L$ avec $n_i \in \mathbb{Z}$. On remplacera donc les sommes discrètes par des intégrales de Riemann :

$$\sum_{\vec{k}} \rightarrow \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \int d^3\vec{k}. \quad (9.15)$$

Le nombre de modes $N_{<}(\nu)$ de fréquence inférieure à une fréquence ν donnée est donc le volume de l'espace des \vec{k} accessible divisé par le volume élémentaire $(L/2\pi)^3$ associé à un état \vec{k} . On obtient ainsi (revoir aussi la formule 5.63) :⁴

$$N_{<}(\nu) = 2 \sum_{\vec{k}, \nu(\vec{k}) < \nu} = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{\nu(\vec{k}) < \nu} d^3\vec{k} = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{4\pi k_{max}^3}{3}, \quad (9.16)$$

le facteur 2 tenant compte des deux polarisations. En utilisant la relation (9.5) entre module du vecteur d'onde et fréquence $k_{max} = 2\pi\nu/c$, on obtient finalement :⁵

$$N_{<}(\nu) = \frac{8\pi}{3c^3} V \nu^3 \quad (9.17)$$

En dérivant nous obtenons ainsi la densité de modes de fréquence ν , $D(\nu) = dN_{<}(\nu)/d\nu$:

$$\boxed{D(\nu) = \frac{8\pi}{c^3} V \nu^2} \quad (9.18)$$

Cette relation classique (rien à voir avec la mécanique quantique) a été démontrée par Rayleigh, qui avait compris que les modes du champ électromagnétique étaient ceux d'une assemblée d'oscillateurs harmoniques.⁶

4. On rappelle que ce résultat ne dépend pas des conditions aux limites choisies, voir page 103.

5. Il est intéressant de revenir à la remarque du bas de la page 102. Pour une relation de dispersion isotrope, la densité d'états (ou de modes) intégrée est toujours proportionnelle au volume k^d . La dépendance en énergie ou en fréquence dépend de la relation de dispersion. Pour des particules massives $\epsilon \propto k^2$, par conséquent $N_{<}(\epsilon) \propto \epsilon^{d/2}$ et $D(\epsilon) \propto \epsilon^{d/2-1}$. Pour des ondes électromagnétiques, $\nu \propto k$, par conséquent $N_{<}(\nu) \propto \nu^d$ et $D(\nu) \propto \nu^{d-1}$.

6. Rayleigh ayant fait une erreur dans le comptage des valeurs de \vec{k} , la formule correcte a été obtenue par J. Jeans, et porte souvent le nom de "formule de Rayleigh-Jeans".

9.2.4 Propriétés thermodynamiques du rayonnement

Nous avons obtenu l'énergie moyenne $\langle E(\nu, T) \rangle$ d'un mode de fréquence ν et la densité $D(\nu)$ de modes de fréquence ν . De la relation (9.4), nous déduisons la célèbre **loi de Planck** pour la densité d'énergie $u(\nu, T)$:

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{\beta h\nu} - 1} \quad (9.19)$$

Avant d'aller plus loin, il est utile de comprendre ses deux limites, de basse et haute fréquence.

- **Basse fréquence.** Dans la limite $h\nu \ll k_B T$, la loi de Planck devient

$$u(\nu, T) \longrightarrow k_B T \frac{8\pi}{c^3} \nu^2. \quad (9.20)$$

Elle a été obtenue pour la première fois par Rayleigh qui utilisait le théorème d'équipartition de l'énergie en attribuant une énergie moyenne $k_B T$ à chaque mode propre du champ électromagnétique. Ainsi à partir de la densité d'états (9.18), on a simplement

$$u(\nu, T) = k_B T \frac{D(\nu)}{V} = k_B T \frac{8\pi}{c^3} \nu^2. \quad (9.21)$$

Cette expression résume une crise essentielle de la physique classique dont devait émerger la physique quantique ! En effet, l'énergie interne totale, obtenue en intégrant sur toutes les fréquences est infinie !

- **Haute fréquence.** Dans la limite opposée $h\nu \gg k_B T$, on obtient

$$u(\nu, T) \longrightarrow \frac{8\pi h}{c^3} \nu^3 e^{-h\nu/k_B T} \quad (9.22)$$

qui n'est autre que la loi semi-empirique (9.2) proposée par Wien, avec $b = h$ et $a = h/k_B$.

Remarque historique :

On voit donc que la quantification du rayonnement intervient pour décrire la partie *haute fréquence* du spectre (La loi de Wien 9.22 contient la constante de Planck). La partie *basse fréquence* (9.20), elle, est tout à fait classique. Ainsi c'est la loi de Wien qui représente réellement la nouveauté par rapport à la physique classique. Or, elle a été proposée de façon empirique par Wien en 1896 sans vraiment provoquer une révolution, car Wien l'avait basée sur l'observation expérimentale et des arguments qualitatifs utilisant l'analogie avec la distribution de Maxwell des vitesses de particules massives. Elle décrivait parfaitement les expériences, jusqu'aux résultats obtenus par les collègues de M. Planck qui montraient que cette loi ne "collait" pas à *basse fréquence*, et qui ne connaissaient pas le résultat tout récent de Rayleigh. C'est pour essayer de décrire ces nouveaux résultats obtenus à basse fréquence que Planck a intuité sa célèbre formule (cf. pb. 2017), qui marque le début de la révolution quantique.

Ainsi la démarche de Planck, initiée pour résoudre le problème expérimental qui se posait à *basse fréquence* a provoqué en fait une révolution liée à la partie *haute fréquence* ! C'est en fait Einstein (1905) qui a vraiment compris que la partie basse fréquence était classique, que si on extrapolait ce comportement classique à toute fréquence on obtenait une divergence de l'énergie totale émise (appelée plus tard par Ehrenfest "catastrophe ultraviolette"). Il a compris que le comportement

non classique était du côté de la loi de Wien, à haute fréquence. C'est l'interprétation de la loi de Wien qui l'a conduit à introduire la notion de "particule de lumière" qu'on appellera plus tard les photons.

Ainsi, Planck, en voulant décrire la partie classique du spectre a, certainement sans s'en rendre compte initialement, résolu le problème de la divergence ultraviolette!

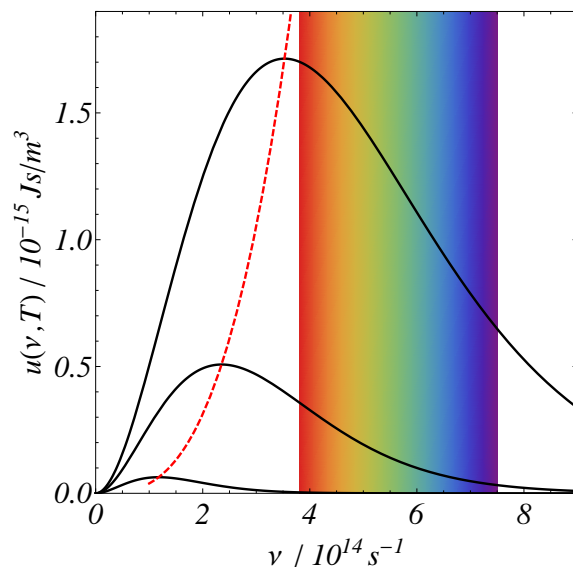


FIGURE 9.3 – *Distribution spectrale du rayonnement d'un corps noir : loi de Planck. On donne ici la densité d'énergie par intervalle de fréquence, en fonction de la fréquence, pour des corps noirs à trois températures différentes, $T = 2000K$, $T = 4000K$ et $T = 6000K$ (de bas en haut). Le comportement en ν^2 à basse fréquence est la loi de Rayleigh. On a indiqué le spectre visible. La courbe en tiret représente la loi du déplacement de Wien.*

La répartition spectrale $u(\nu, T)$ de la densité d'énergie est tracée sur la figure 9.3. Elle vérifie bien la loi d'échelle proposée par Wien $u(\nu, T) = \nu^3 f(\nu/T)$. Ceci montre que l'énergie totale U est proportionnelle à T^4 .⁷ De plus, pour une température donnée, $u(\nu)$ est maximale pour une fréquence ν_m proportionnelle à T . Lorsque la température double, la fréquence où le rayonnement est maximal est donc multipliée par deux et l'énergie totale rayonnée est multipliée par 16. Le calcul explicite en dérivant (9.19) conduit à la résolution numérique de l'équation $3(1 - e^{-x}) = x$, dont la solution est environ 2,82 ; on trouve donc qu'à la température T la densité d'énergie est maximale à la fréquence

$$\boxed{\nu_m = 2,82 \frac{k_B T}{h}} \quad (9.23)$$

Cette relation s'appelle *loi du déplacement de Wien*. C'est cette loi qui formalise notre observation quotidienne que plus on chauffe un corps plus sa couleur évolue vers les petites longueurs d'ondes (rouge, puis jaune, puis bleu...). Elle nous donne immédiatement une estimation de la température du corps noir qu'est la surface du soleil. À la couleur jaune ($\lambda \sim 0,5\mu\text{m}$) correspond

7. En fait Wien a effectué le raisonnement inverse : La variation en T^4 pour l'énergie totale était connue (loi de Stefan-Boltzmann). Wien a proposé que la répartition en fréquence soit une fonction universelle du rapport ν/T . Pour que l'intégrale varie comme T^4 , cette fonction a nécessairement la forme $u(\nu, T) = \nu^3 f(\nu/T)$.

une température de l'ordre de 8500 K. En fait comme le montre la figure 9.3, le maximum d'émission se trouve plutôt dans l'infrarouge, ce qui correspond à une température de l'ordre de 6000 K. Nous voyons aussi qu'un corps noir à la température ambiante ($T = 300$ K) émet essentiellement dans l'infrarouge ($\lambda \sim 10\mu\text{m}$). Ces deux ordres de grandeurs nous permettent de comprendre le mécanisme à l'origine de l'effet de serre : Le soleil émet un rayonnement essentiellement dans le visible qui traverse les couches atmosphériques. La terre absorbe ce rayonnement et le réémet à sa propre température de l'ordre de 300 K donc dans l'infrarouge. L'infrarouge est absorbé par les molécules d'eau, de CO_2 , de méthane et autres gaz à effet de serre, ce qui contribue à réchauffer l'atmosphère et la terre. Plus de détails sont donnés dans le cours en amphi.

Intéressons nous maintenant aux quantités thermodynamiques.

Énergie libre et pression de radiation

En remplaçant la somme par une intégrale, l'expression (9.11) de l'énergie libre devient :

$$F(T) = \frac{1}{\beta} \int_0^\infty d\nu D(\nu) \log(1 - e^{-\beta h\nu}) \quad (9.24)$$

avec l'expression (9.18) de $D(\nu)$. En prenant pour variable $x = \beta h\nu$ nous trouvons

$$F(T) = \frac{V(k_B T)^4}{(\hbar c)^3} I, \text{ où } I = \frac{1}{\pi^2} \int_0^\infty dx x^2 \log(1 - e^{-x}) = -\frac{\pi^2}{45}. \quad (9.25)$$

L'expression de l'énergie libre nous donne directement la pression de radiation exercée par le gaz de photons dans l'enceinte $P = -\partial F/\partial V$:

$$P = \frac{\pi^2}{45} \frac{k_B^4}{(\hbar c)^3} T^4 \quad (9.26)$$

Estimons un ordre de grandeur de cette pression correspondant au rayonnement visible (disons pour $T \sim 6000$ K, la température du soleil). Nous obtenons une pression faible $P \sim 1$ Pa au niveau du soleil, $P \sim 10^{-5}$ Pa au niveau de l'orbite terrestre, mais mesurable. C'est par exemple cette pression de radiation qui est à l'origine de la queue blanche des comètes, ou qui a permis de propulser la voile spatiale IKAROS (Interplanetary Kite-craft Accelerated by Radiation Of the Sun).

Entropie et énergie interne

De l'expression de l'énergie libre, on déduit celle de l'entropie :

$$S(T) = -\frac{\partial F}{\partial T} = k_B \frac{4\pi^2 V (k_B T)^3}{45 (c\hbar)^3}, \quad (9.27)$$

et celle de l'énergie interne :⁸

$$U(T) = \frac{\partial \beta F}{\partial \beta} = \frac{\pi^2 V (k_B T)^4}{15 (c\hbar)^3}. \quad (9.28)$$

8. On notera l'analogie entre la thermodynamique du gaz de *photons* et celle du gaz de *phonons* étudiée en PC, voir page 74.

Notons que l'énergie interne est bien sûr aussi donnée par l'intégrale de la densité d'énergie $u(\nu, T)$ sur toutes les fréquences $U(T)/V = \int_0^\infty u(\nu, T) d\nu$.

Puissance émise, loi de Stefan-Boltzmann

Le calcul de la puissance rayonnée par un corps noir se conduit à l'aide d'une théorie cinétique élémentaire. Considérons un orifice de surface dS , percé dans l'enceinte, et calculons la quantité d'énergie, par unité de temps, c'est-à-dire la puissance, rayonnée à la fréquence ν (à $d\nu$ près), dans un cône dont l'axe fait un angle θ avec la normale à la surface de l'orifice, d'angle solide $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$. Pour cela nous connaissons d'abord la densité d'énergie par unité de volume $u(\nu, T)$ des photons de l'enceinte. Les photons qui sortent dans la bonne direction pendant le temps dt sont contenus dans un cylindre oblique de base dS et de génératrice $c dt$, de volume donc égal à $\delta V = c dt dS \cos\theta$. Ce rayonnement est isotrope dans l'espace : seule une fraction $\frac{d\Omega}{4\pi}$ des photons précédents est contenue dans l'angle solide considéré. Au total donc la puissance rayonnée par cet orifice est

$$\frac{dW}{dt} = u(\nu, T) c \cos\theta dS \frac{d\Omega}{4\pi} d\nu \quad (9.29)$$

et on voit que la mesure de la puissance rayonnée donne accès à la distribution de Planck $u(\nu, T)$.

Remarquons au passage que la puissance rayonnée par le trou dans la direction θ ne dépend que du produit $dS \cos\theta$, qui est la surface projetée sur la direction d'observation, c'est-à-dire la surface apparente : le rayonnement est uniforme par unité de *surface apparente*. Cette propriété simple, qui s'appelle la loi de Lambert, est plus intéressante qu'il n'y paraît. Ainsi c'est elle qui nous explique que le soleil nous apparaît comme un disque plat d'intensité uniforme.

La puissance totale rayonnée par unité de surface de l'orifice, vers le demi-espace qui constitue l'extérieur de l'orifice, est donc

$$\mathcal{P} = \int_{\theta < \pi/2} \frac{d^2W}{dS dt} = \int_0^{\pi/2} \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\infty u(\nu, T) c \frac{\cos\theta}{4\pi} d\nu = \frac{c}{2} \int_0^{\pi/2} \sin\theta \cos\theta d\theta \int_0^\infty u(\nu, T) d\nu \quad (9.30)$$

et, en utilisant l'intégrale (9.28) de $u(\nu, T)$, nous obtenons la loi de Stefan-Boltzmann⁹

$$\boxed{\mathcal{P}(T) = \frac{c}{4} \frac{U(T)}{V} = \sigma T^4} \quad (9.31)$$

avec la constante dite de Stefan-Boltzmann :

$$\sigma = \frac{\pi^2 k_B^4}{60 \hbar^3 c^2} = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ Watt.m}^{-2}\text{K}^{-4} . \quad (9.32)$$

9. La loi de puissance en T^4 pour l'énergie interne ou la puissance émise a été obtenue théoriquement par Boltzmann à l'aide d'arguments classiques. Elle ne nécessite pas l'intervention de la mécanique quantique. C'est la *répartition spectrale*, la loi de Planck qui ne peut être obtenue classiquement. Bien sûr le préfacteur de la loi en T^4 qui résulte de l'intégration de la loi de Planck ne pouvait pas être obtenu par Boltzmann. La constante de Stefan-Boltzmann a d'abord été évaluée expérimentalement par Stefan. Il a fallu attendre la loi de Planck pour obtenir son expression en fonction de la constante de Planck.

On voit donc que le rayonnement d'équilibre émis par un corps "noir" a une fréquence moyenne proportionnelle à T et une puissance émise proportionnelle à T^4 .

Cette loi de nous permet d'estimer la *constante solaire* C , qui est la puissance émise par le soleil reçue sur terre par unité de surface exposée perpendiculairement aux rayons du soleil, en l'absence d'atmosphère. La puissance totale émise par le soleil est $\sigma T_{\odot}^4 4\pi R_{\odot}^2$ où $4\pi R_{\odot}^2$ est la surface du soleil. La puissance reçue sur terre par unité de surface est donc réduite dans un rapport $\frac{R_{\odot}^2}{d^2}$, où R_{\odot} est le rayon du soleil et d est la distance soleil-terre. Ainsi la constante solaire est donnée par

$$C = \sigma T_{\odot}^4 \frac{R_{\odot}^2}{d^2} \quad (9.33)$$

Le calcul numérique donne $C \sim 1,36 \text{ kW/m}^2$. L'albedo (proportion de la puissance réfléchiée sur la puissance reçue) moyen de la terre étant de l'ordre de 30%, on retiendra que la puissance reçue sur terre par unité de surface perpendiculaire aux rayons du soleil est de l'ordre de 1 kW/m^2 .

9.3 Le rayonnement fossile de l'univers

Ces propriétés du rayonnement d'équilibre ont des applications innombrables dans la vie courante ou en astrophysique. Ainsi le rayonnement que nous recevons du soleil est en bon accord avec un spectre de Planck pour une température d'environ 6000 K, ce qui donne un maximum d'intensité à environ $0,6 \mu$. Mais une autre découverte importante pour l'histoire de l'univers est liée à la loi de Planck. Dans les années 60, deux physiciens, A. Penzias et R. Wilson, cherchaient à refroidir une antenne radar à des températures de quelques kelvins pour supprimer le bruit dû à l'agitation thermique. Un bruit résiduel incompréhensible leur fit réaliser qu'il existait dans le domaine de l'infrarouge lointain un rayonnement dans lequel baigne la terre et, on devait le vérifier plus tard, tout l'univers. Des expériences, devenues depuis fort raffinées, ont montré que l'univers baigne uniformément dans un rayonnement "fossile" dont la distribution spectrale suit remarquablement et uniformément dans tout l'univers la loi de Planck à la température de 2,726 K! En réalité l'existence de ce rayonnement avait été prévue théoriquement par Gamov, sur la base du modèle du "big bang" et la découverte expérimentale est l'un des points forts en faveur de cette théorie. Dans ce modèle cosmologique l'univers est en expansion et se refroidit à partir d'une phase initiale très courte et extraordinairement chaude, où la matière apparaissait après quelques micro-secondes de pur rayonnement pour des températures de l'ordre de 10^{13} K (voir l'ouvrage classique de S.Weinberg "Les trois premières minutes de l'Univers"). Dans cette phase initiale, que l'on pense distante de nous d'environ une dizaine de milliards d'années, les étoiles et galaxies n'étaient pas encore formées, et le rayonnement se refroidissait rapidement jusqu'à atteindre environ 3000 K. Les énergies caractéristiques des photons à cette température sont de l'ordre de $2,8 k_B T$, soit environ 0,7 eV, et à ces énergies-là les photons sont aisément absorbés ou réémis par les atomes. Mais lorsque la température a diminué encore plus, les énergies des photons ont continué à décroître et ne leur permettaient plus d'être absorbés par les atomes. On parle de découplage matière - rayonnement : L'univers devient "transparent". Cela s'est passé au

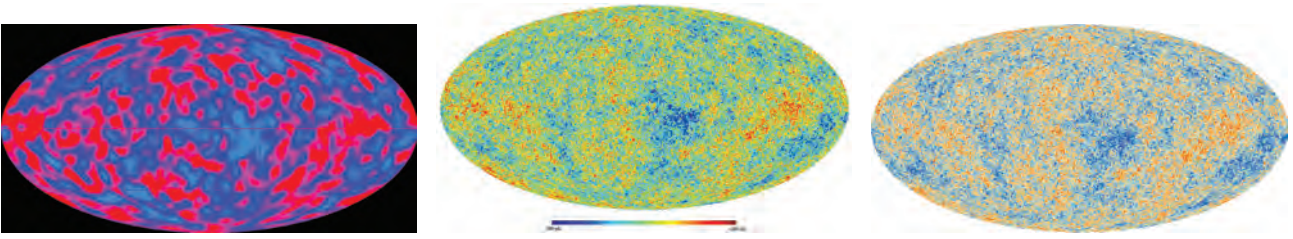


FIGURE 9.4 – Mesure de des fluctuations spatiales du rayonnement fossile de l'univers, par les satellites COBE (1992), WMAP (2003) et Planck (2013).

temps $t_0 \simeq 380\,000$ ans après le Big Bang. Depuis ce temps t_0 , ce rayonnement n'interagit plus avec la matière, d'où le qualificatif de **rayonnement fossile**.

Au temps t_0 , matière et rayonnement étant en équilibre, la distribution spectrale est celle d'un corps noir à la température $T_0 \simeq 3\,000$ K :

$$\text{Au temps } t_0 \quad , \quad \boxed{u(\nu, T_0) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{h\nu/k_B T_0} - 1}} \quad (9.34)$$

Depuis le temps t_0 , cette distribution n'évolue plus. Si l'univers est en expansion d'un facteur f , toutes les longueurs ont été dilatées d'un facteur f . Ainsi la taille de l'univers est devenue $R = fR_0$, les longueurs d'onde sont devenues $\lambda' = f\lambda$ et donc les fréquences $\nu' = \nu/f$. La conservation de l'énergie implique que la densité d'énergie ait été réduite d'un facteur f^3 et que l'on mesure donc actuellement la distribution fossile de l'instant t_0 dilatée d'un facteur f^3 :

$$\text{Au temps } t \text{ actuel} \quad , \quad u(\nu', T) = \frac{u_0(\nu, T_0)}{f^3} = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{(\nu/f)^3}{e^{h\nu/k_B T_0} - 1} \quad (9.35)$$

que l'on interprète comme un spectre de corps noir à la température $T = T_0/f$:

$$\text{Au temps } t \text{ actuel} \quad , \quad \boxed{u(\nu', T) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu'^3}{e^{h\nu'/k_B T} - 1}} \quad , \text{ avec } T = \frac{T_0}{f} \quad (9.36)$$

La température mesurée actuellement étant de l'ordre de 3 K, on en déduit que l'univers a été en expansion d'un facteur 1000 entre l'instant t_0 et maintenant.

Les missions spatiales COBE (1992), WMAP (2003), puis Planck (2013) ont permis de montrer que le spectre du rayonnement est très bien décrit par la loi de Planck (en fait, c'est le meilleur corps noir connu !) avec une température extrêmement précise $T \simeq 2,735$ K et des fluctuations spatiales autour de cette valeur moyenne de l'ordre de 10^{-5} K. Ce sont ces fluctuations qui ont été observées de façon extrêmement fine par le satellite Planck en 2013 (Fig. 9.4) et qui sont une donnée très importante pour affiner les modèles actuels d'univers en expansion.

Chapitre 10

Annexes

10.1 La révision du système international d'unités

La 26^{ème} Conférence Générale des Poids et Mesures (CPGM) s'est tenue du 16 au 18 novembre 2018. Cette conférence qui définit les étalons de mesure se réunit tous les quatre ans depuis 1889, lorsqu'ont été définis les prototypes internationaux du mètre (longueur d'une barre en platine-iridium) et du kilogramme (masse d'un cylindre de platine-iridium conservé à Sèvres).

Cette 26^{ème} édition est exceptionnelle, historique et unique pour la raison suivante : jusque là, on définissait des unités matérielles et on mesurait des constantes fondamentales dans ces unités. Il s'agit maintenant de faire l'inverse.

Par exemple, on mesurait la vitesse de la lumière à partir d'une mesure de longueur (en unités de mètre) et de temps (en unités de seconde). Depuis 1983, on a décidé de fixer une constante fondamentale, la vitesse de la lumière, de sorte qu'une mesure de longueur est reliée à une mesure de temps, et il n'y a plus besoin d'un échantillon matériel pour le mètre qui est défini à partir de la vitesse de la lumière et de la seconde. On a donc fixé une constante fondamentale (c) à partir de laquelle on définit le mètre.

Le but de cette 26^{ème} conférence était de procéder de même pour d'autres unités, aboutissement d'une feuille de route définie huit ans plus tôt. Ainsi maintenant, on *fixe* la constante de Planck (h) à partir de laquelle on définit le kilogramme qui n'est plus lié à un objet matériel et ceci via une expérience très sophistiquée qui s'appelle la "balance du watt". De même, on fixe la constante de Boltzmann (k_B) et on en déduit une définition du kelvin (qui n'a plus à voir avec le point triple de l'eau), on fixe la charge électrique (e) et on en déduit l'ampère. Ainsi les constantes universelles sont fixées définitivement et ne sont plus reliées à un échantillon matériel (sauf la seconde qui est liée à une raie d'émission de l'atome de césium 137).

Ces nouvelles définitions sont la conséquence de deux découvertes fondamentales des 50 dernières années, l'effet Josephson prédit et découvert en 1962 (qui permet de mesurer h/e) et l'effet

Hall quantique découvert par Klaus von Klitzing en 1980 (qui donne accès à h/e^2).¹

Cette conférence est donc "historique", puisque cette fois-ci, on a fixé définitivement les constantes fondamentales et toutes les unités se déduisent de celle-ci. Il est possible de la retrouver sur <https://www.youtube.com/watch?v=qA67T7FPBME>. On y trouve quatre exposés généraux très pédagogiques suivis du vote unanime des 60 pays participants.

Le nombre d'Avogadro et la mole

Depuis 1971, la mole était *définie* comme le nombre d'entités élémentaires égal au nombre d'atomes contenu dans 12g de ^{12}C . Ce nombre d'atomes, le nombre d'Avogadro, était *mesuré* et estimé à $6,022\,140\,857(74) \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$. Le nombre d'Avogadro est maintenant *définitivement fixé* à

$$N_A = 6,022\,140\,76 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

et la mole est la quantité de matière contenant N_A entités.

La charge de l'électron et la constante de Planck

L'effet Hall quantique permet de mesurer très précisément le rapport h/e^2 homogène à une résistance. Par ailleurs, l'effet Josephson permet de mesurer le rapport $h/2e$. La combinaison de ces mesures a permis, avec d'autres expériences hors du cadre de la matière condensée, des déterminations de plus en plus précises de e et h . La CGPM a *fixé définitivement* les valeurs de ces deux constantes fondamentales

$$\begin{aligned} e &= 1,602\,176\,634 \cdot 10^{-19} \text{ C ou A}\cdot\text{s} \\ h &= 6,626\,070\,15 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s ou kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1} \end{aligned} \tag{10.1}$$

L'ampère

La nouvelle définition de l'ampère, autrefois déterminé comme "*l'intensité d'un courant constant qui, s'il est maintenu dans deux conducteurs linéaires et parallèles, de longueurs infinies, de sections négligeables et distants d'un mètre dans le vide, produit entre ces deux conducteurs une force linéaire égale à $2 \cdot 10^{-7}$ newton par mètre (1948)*", se déduit maintenant de celle de la charge élémentaire e . Le principe en est le suivant : en utilisant la loi d'Ohm, $I = V/R$, on obtient le courant par l'intermédiaire d'une mesure de tension et de résistance. La source de tension

1. En quelques mots... Effet Josephson : si une tension continue V est appliquée de part et d'autre d'une jonction tunnel entre deux supraconducteurs, il en résulte aux bornes de cette jonction un courant alternatif qui oscille à la fréquence $f_J = \frac{2e}{h}V$. Effet Hall : lorsqu'un conducteur est parcouru par un courant I dans une direction et soumis à un champ magnétique B dans une direction perpendiculaire, il apparaît une différence de potentiel V aux bornes de l'échantillon dans la troisième direction. Le rapport $R_H = V/I$ varie linéairement avec le champ B : $R_H = B/ne$ où n est la densité électronique. Effet Hall quantique : sous très fort champ, cette variation $R_H(B)$, au lieu d'être linéaire, présente des plateaux à des valeurs quantifiées, sous-multiples du rapport h/e^2 (voir par exemple les cours PHY552A *Physique des électrons dans les solides* pour l'effet Josephson, et PHY560B *Physique mésoscopique et conduction quantique* pour l'effet Hall quantique).

est une jonction supraconductrice qui, à partir d'un rayonnement micro-onde de fréquence bien déterminée f_J , produit une tension $V_J = f_J h / 2e$. La résistance est la résistance de Hall d'un gaz d'électrons bidimensionnel dans le régime d'effet Hall quantique $R_H = h/e^2$. Le courant est donc $I = f_J / 2e$. On choisit donc de fixer définitivement la charge électrique, ce qui relie une mesure de courant (l'ampère) à une mesure de fréquence, de même que le mètre et la seconde ont été reliés en fixant définitivement la vitesse de la lumière c .

Le kilogramme

C'est la nouveauté la plus subtile, devenue nécessaire car les masses des différentes copies du "prototype international, surnommé le "grand K", constitué d'un alliage de 90% de platine et 10% d'iridium, conservé au pavillon de Breteuil à Sèvres (1889)" divergeaient lentement au cours du temps (50 μ g en un siècle...). Le principe est de relier le kilogramme à la constante de Planck qui est définitivement fixée. Le dispositif s'appelle la balance du watt ou de Kibble. En comparant puissance mécanique et puissance électrique, elle permet de relier le kilogramme à la constante de Planck.

Il s'agit d'une balance qui compare un poids mg et une force de Laplace BIl résultant d'un champ magnétique B appliqué sur une spire de courant I et de longueur l . Le produit Bl est mesuré par une autre méthode qui consiste à mesurer la f.e.m. U induite par le déplacement de la spire à une vitesse v le long de son axe. $U = Blv$. En éliminant le produit Bl , il reste la comparaison de deux puissances (d'où le nom de balance du watt) : $mgv = UI$. Vitesse et accélération de la pesanteur g sont mesurées très précisément (mesure interférométrique pour v et fontaine atomique pour g). Puisque e et h sont fixées, les mesures de U et I sont reliées à des mesures de fréquence. On relie ainsi la masse m à la constante de Planck².

La constante de Boltzmann et le kelvin

Le kelvin jusque là défini comme "la fraction 1/273,16 de la température du point triple de l'eau", est maintenant défini à partir de la constante de Boltzmann k_B qui est *fixée définitivement*. La constante de Boltzmann était obtenue à partir de mesures thermodynamiques (constante des gaz parfaits, vitesse du son, ...) et de la détermination du nombre d'Avogadro (première mesure par J. Perrin), ou directement (rayonnement du corps noir, première détermination par M. Planck). Il fallait pour cela connaître la température. On définissait donc la constante de Boltzmann à partir du kelvin. La CPMG a choisi de fixer définitivement la constante de Boltzmann³ :

$$k_B = 1,380\,649 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$$

C'est maintenant la température du point triple de l'eau qui se mesure.

2. La relation entre masse et constante de Planck peut se retrouver simplement par l'analyse dimensionnelle : $[h\nu] = [mc^2]$. La vitesse de la lumière et la constante de Planck étant fixées, la mesure de la masse est implicitement reliée à une mesure de fréquence (c'est bien le cas dans la balance du watt puisque, e étant aussi fixée, les mesures de tension et de courant sont reliées à une mesure de fréquence).

3. La notation officielle est k . Nous la notons ici k_B pour éviter les éventuelles confusions avec le vecteur d'onde.



FIGURE 10.1 – Les sept constantes fondamentales.

La révision adoptée par la CGPM le 18 novembre 2018 sera effective le 20 mai 2019, date anniversaire de la Convention du Mètre, le 20 mai 1875.

10.2 Autres constantes physiques

On reprend tout d'abord les cinq constantes citées plus haut et *définitivement fixées*, en se limitant à leur valeur usuelle.

Vitesse de la lumière	$c \approx 3\,10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
Charge élémentaire	$ e \approx 1,60\,10^{-19} \text{ C}$
Constante de Planck	$\hbar \approx 6,02\,10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
Constante de Boltzmann	$k_B \approx 1,38\,10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
Nombre d'Avogadro	$N_A \approx 6,02\,10^{23}$
Constante des gaz parfaits	$R = N_A k_B \approx 8,314 \text{ J} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Masse de l'électron	$m_e \approx 9,11\,10^{-31} \text{ kg}$
Masse du neutron	$m_n \approx 1838,7\,m_e \approx 1,67\,10^{-27} \text{ kg}$
Masse du proton	$m_p \approx 1836,2\,m_e \approx 1,67\,10^{-27} \text{ kg}$
Magnéton de Bohr	$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} \approx 9,27\,10^{-24} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$
Electron-Volt	$1 \text{ eV} \approx 1,6\,10^{-19} \text{ J} \approx k_B \times 11\,600 \text{ K}$ (300 K correspondent donc à environ 1/40eV)
Constante de gravitation	$G \approx 6,67\,10^{-11} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$

10.3 Résumé des principaux ensembles statistiques

Dans les expressions qui suivent, on désigne par :

- N : le nombre de particules
- V : le volume
- S : l'entropie
- U : l'énergie interne
- \mathcal{A} : le grand potentiel
- T : la température
- $\beta = \frac{1}{kT}$
- μ : le potentiel chimique
- $\alpha = \beta\mu$
- λ : un paramètre extérieur qui n'est ni la température ni le nombre de particules. \mathcal{F} est la valeur moyenne de la force conjuguée à ce paramètre : $\mathcal{F} = \langle \hat{F}_\lambda \rangle = -\langle \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \rangle$. (\mathcal{F} est la force interne au système, la force exercée par l'extérieur est $-\mathcal{F}$). Le travail fourni par l'extérieur au système est $\delta\mathcal{W} = -\mathcal{F}d\lambda$. On a en particulier :
 - $\lambda = \text{volume } V$: $\mathcal{F} = \text{pression } P$
 - $\lambda = \text{champ magnétique } B$: $\mathcal{F} = \text{aimantation } M$
 - $\lambda = \text{champ électrique } E$: $\mathcal{F} = \text{polarisation } \mathcal{P}$

10.3.1 Ensemble microcanonique

Cet ensemble décrit un système isolé, contenant N particules.

La loi de probabilité sur l'espace des micro-états est

$$p_m = \begin{cases} \frac{1}{W} & \text{lorsque } E_m \in [E, E + \delta E] \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (10.2)$$

La description statistique est donc fondée sur le calcul de $W(E, N, \lambda)$, le nombre de micro-états dont l'énergie est dans l'intervalle $[E, E + \delta E]$. L'énergie interne U est égale à E , et le potentiel thermodynamique de cet ensemble est l'entropie, donnée par :

$$S(U, N, \lambda) = k \ln W(U, N, \lambda) \quad (10.3)$$

Sa différentielle est :

$$\boxed{dS = \frac{1}{T}(dU - \mu dN + \mathcal{F}d\lambda)} \quad (10.4)$$

10.3.2 Ensemble canonique

Cet ensemble décrit un système échangeant de l'énergie avec un thermostat à la température T , contenant N particules.

La loi de probabilité sur l'espace des micro-états est

$$p_m = \frac{1}{Z_c} e^{-\beta E_m}, \quad (10.5)$$

où E_m est l'énergie de l'état m .

La description statistique est donc fondée sur le calcul de la fonction de partition $Z_c(T, N, \lambda)$, donnée par

$$Z_c(T, N, \lambda) = \sum_m e^{-\beta E_m} \quad (10.6)$$

Le potentiel thermodynamique de cet ensemble est l'énergie libre :

$$F(T, N, \lambda) = -kT \log Z_c(T, N, \lambda) \quad (10.7)$$

Sa différentielle est :

$$\boxed{dF = -SdT + \mu dN - \mathcal{F}d\lambda} \quad (10.8)$$

10.3.3 Ensemble grand-canonique

Cet ensemble décrit un système échangeant de l'énergie et des particules avec un réservoir dont la température vaut T et le potentiel chimique vaut μ .

La loi de probabilité sur l'espace des micro-états est

$$p_m = \frac{1}{Z_g} e^{-\beta E_m + \alpha N_m}, \quad (10.9)$$

où E_m et N_m sont respectivement l'énergie et le nombre de particules de l'état m .

La description statistique est fondée sur le calcul de la fonction de partition $Z_g(T, \mu, \lambda)$, donnée par

$$Z_g(T, \mu, \lambda) = \sum_m e^{-\beta E_m + \alpha N_m} = \sum_N e^{\alpha N} Z_c(T, N, \lambda) \quad (10.10)$$

Le potentiel thermodynamique de cet ensemble est le grand potentiel :

$$\mathcal{A}(T, \mu, \lambda) = -kT \log Z_g(T, \mu, \lambda) \quad (10.11)$$

Sa différentielle est :

$$\boxed{d\mathcal{A} = -SdT - Nd\mu - \mathcal{F}d\lambda} \quad (10.12)$$

10.4 Densité d'états

- Nombre d'états d'énergie inférieure à une énergie ϵ donnée (en d dimensions) :

$$N_{<}(\epsilon) = V \frac{\text{Volume de l'espace des } \vec{k} \text{ tel que } \epsilon_{\vec{k}} < \epsilon}{(2\pi)^d}$$

- Densité d'états $D(\epsilon) = \frac{dN_{<}(\epsilon)}{d\epsilon}$: $D(\epsilon)d\epsilon$ est le nombre d'états dans une tranche d'énergie $[\epsilon, \epsilon + d\epsilon]$.

- Pour une particule massive de spin s , non relativiste, et libre dans une boîte de volume V en dimension d :

$$d = 3 : \quad D(\epsilon) = (2s + 1) V \frac{(2m)^{3/2}}{4\pi^2 \hbar^3} \sqrt{\epsilon} \quad (10.13)$$

$$d = 2 : \quad D(\epsilon) = (2s + 1) V \frac{2\pi m}{h^2} \quad (10.14)$$

$$d = 1 : \quad D(\epsilon) = (2s + 1) V \frac{\sqrt{2m}}{h} \frac{1}{\sqrt{\epsilon}} \quad (10.15)$$

10.5 Quelques formules

- *Intégrales gaussiennes* :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \quad , \quad (10.16)$$

dont on déduit en dérivant n fois par rapport à α

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^{2n} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \alpha^{-n} \frac{2n!}{2^{2n} n!}$$

- *Formule de Stirling* (Pour $N \rightarrow \infty$) :

$$\ln N! = N(\ln N - 1) + \ln \sqrt{2\pi N} + O\left(\frac{1}{N}\right) \quad (10.17)$$

- *Fonction gamma Γ :*

$$\Gamma(x) = \int_0^{\infty} t^{x-1} e^{-t} dt \quad ; \quad \Gamma(x+1) = x\Gamma(x) \quad ; \quad \Gamma(n+1) = n! \quad ; \quad \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi} \quad (10.18)$$

- *Volume et surface de la sphère de rayon R à d dimensions*

$$A_d = \frac{\pi^{d/2}}{\Gamma(\frac{d}{2} + 1)} R^d \quad , \quad S_d = \frac{2\pi^{d/2}}{\Gamma(\frac{d}{2})} R^{d-1} \quad (10.19)$$

Pour démontrer ces formules, on peut par exemple calculer de deux manières l'intégrale gaussienne : $I_d = \int_{-\infty}^{+\infty} \prod_{i=1}^d dx_i e^{-\sum_i x_i^2} = (\int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-x^2})^d = \pi^{d/2}$, qui s'exprime en coordonnées sphériques comme $I_d = dA_d \int_0^{+\infty} dr r^{d-1} e^{-r^2} = \frac{dA_d}{2} \Gamma(\frac{d}{2})$.

- *Fonction zeta ζ de Riemann :*

$$\zeta(x) = \sum_{n=1}^{\infty} n^{-x} \quad ; \quad \zeta\left(\frac{1}{2}\right) \approx 2,612 \quad ; \quad \zeta(2) = \frac{\pi^2}{6} ; \zeta(3) \approx 1,202 \quad ; \quad \zeta(4) = \frac{\pi^4}{90} \quad (10.20)$$

$$\int_0^{\infty} \frac{t^{x-1}}{e^t - 1} dt = \Gamma(x)\zeta(x) \quad ; \quad \int_0^{\infty} \frac{t^{x-1}}{e^t + 1} dt = (1 - 2^{1-x})\Gamma(x)\zeta(x) \quad . \quad (10.21)$$

- *Intégrales utiles :*

$$\int_0^{\infty} \frac{x^n}{e^x - 1} dx = \Gamma(n+1)\zeta(n+1) \quad , \quad \int_0^{\infty} \frac{x^n}{e^x + 1} dx = (1 - 1/2^n)\Gamma(n+1)\zeta(n+1) \quad (10.22)$$

$$\int_0^{\infty} \frac{x^{1/2}}{e^x - 1} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2}\zeta(3/2) \quad , \quad \int_0^{\infty} \frac{x^{1/2}}{e^x + 1} dx = (1 - 1/\sqrt{2})\frac{\sqrt{\pi}}{2}\zeta(3/2) \quad (10.23)$$

$$\int_0^{\infty} \frac{x^{3/2}}{e^x - 1} dx = \frac{3\sqrt{\pi}}{4}\zeta(5/2) \quad , \quad \int_0^{\infty} \frac{x^{3/2}}{e^x + 1} dx = (1 - 1/(2\sqrt{2}))\frac{3\sqrt{\pi}}{4}\zeta(5/2) \quad (10.24)$$

- *Distribution δ de Dirac :*

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x)\delta(x - x_0)dx = f(x_0)$$

$$\delta(ax) = \frac{1}{|a|}\delta(x)$$

Si $f(x) = 0$ aux points $x = x_i$, on a :

$$\delta[f(x)] = \sum_i \frac{1}{|f'(x_i)|} \delta(x - x_i)$$

- *Évaluation d'une intégrale par la méthode du col :*

Pour $N \rightarrow \infty$, si $f(x)$ a un unique maximum en $x = x^*$:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{Nf(x)} dx = e^{Nf(x^*)} \left[\sqrt{\frac{2\pi}{|f''(x^*)|}} \frac{1}{\sqrt{N}} + O\left(\frac{1}{N}\right) \right]$$

Index

- Balance du watt ou de Kibble, 179
- Bande interdite, 152
- Bandes d'énergie, 149
- Bloch F., 149
- Boltzmann L., 24, 39
- Bose S., 95, 126
- Bosons, 86, 167

- Canonique, 37, 39
- Capacité thermique, 28, 43
 - bosons, 132
 - fermions, 120
 - gaz parfait classique, 71
- Catastrophe ultraviolette, 170
- Cellule de Planck, 20, 72
- Chaleur, 47
- Chaleur spécifique : voir Capacité thermique, 28
- Clausius R., 25
- Condensation de Bose-Einstein, 126
 - atomes ultrafroids, 138
 - hélium 4, 135
- Condition aux limites
 - bord dur, 103
 - périodique, 103
- Conducteur, 150
- Constante de Boltzmann, 24, 164
- Constante de Planck, 164
- Constante solaire, 174
- Contact thermique, 26
- Corps noir, 163

- Développement de Sommerfeld, 122
- Debye P., 74
- Densité d'états, 96, 102
- Densité d'états intégrée, 102
- Densité de modes électromagnétiques, 102, 169
- Dirac P., 85, 94
- Distribution
 - canonique, 37
 - grand-canonique, 54
 - microcanonique, 21
- Distribution de Maxwell, 66
- Dulong et Petit, loi de, 72

- Effet de serre, 172
- Einstein A., 95, 126
- Électrons dans les solides, 116, 141
- Électrons presque libres, 145
- Énergie de Fermi, 109
- Énergie interne, 42, 47, 60
- Énergie libre, 44, 49, 61
- Ensemble
 - canonique, 37, 39
 - grand-canonique, 54
 - microcanonique, 22, 51
- Enthalpie libre, 56, 61
- Entropie, 23, 24, 31, 44, 58
- Entropie statistique, 30
- Équipartition de l'énergie, 65
- Équivalences entre ensembles, 56
- Ergodique, hypothèse, 18
- Espace des phases, 16
- État d'équilibre, 17
- Étoiles à neutrons, 116

- Facteur d'occupation, 93
- Facteur d'occupation de Bose-Einstein, 95
- Facteur d'occupation de Fermi-Dirac, 94
- Factorisation de la fonction de partition, 40
- Fermi E., 94, 109
- Fermions, 86, 109
- Fluctuations, 28, 43
- Fonction de partition canonique, 39
 - factorisation, 40
- Fonction de partition grand-canonique, 54, 89
- Fonctions d'état, 60
- Force généralisée, 46

- Gap, 152
- Gaz d'électrons dégénéré, 120
- Gaz d'atomes ultrafroids, 118, 138
- Gaz dégénéré, 115
- Gaz parfait classique
 - capacité thermique, 71
 - ensemble canonique, 65
 - ensemble grand-canonique, 80
 - ensemble microcanonique, 78
- Gaz parfait de bosons, 125
 - capacité thermique, 133
 - potentiel chimique, 126
 - pression, 131
- Gaz parfait de fermions, 112
 - capacité thermique, 120
 - potentiel chimique, 110
 - pression, 111
- Gaz réel, interactions, 76
- Gel des degrés de liberté, 73
- Gibbs W., 74
- Gibbs-Duhem, relation, 61
- Grand canonique, 54
- Grand potentiel, 55, 62

- Hélium 3, 118
- Hélium 4 superfluide, 135
- Hartree, approximation, 143
- Hartree-Fock
 - approximation, 144
- Hypothèse ergodique, 18

- Information manquante, 24, 30
- Isolant, 150

- Jeans J., 169

- Kirchhoff G., 164

- Lagrange J.-L., 32, 59
- Liaisons fortes, 145
- Limite thermodynamique, 44
- Longueur thermique de de Broglie, 68, 84, 115, 126

- Métal, 150
- Méthode du col, 58
- Macroétat, 21
- Magnons, 168

- Maximisation sous contraintes, 31
- Maxwell J., 63, 66
- Microétat, 15, 21
- Microcanonique, 51
- Modèle d'Einstein, 72
- Modèle de Debye, 74
- Mode propre du champ électromagnétique, 165
- Moyenne
 - d'ensemble, 18
 - temporelle, 17
- Multiplicateur de Lagrange, 32, 59

- Naines blanches, 116
- Nombre W de microétats, 23
- Nombre de particules, 55

- Paradoxe de Gibbs, 74
- Particules identiques
 - discernables, 86
 - indiscernables, 75, 85, 86, 98
- Pauli W., 85
- Penzias A. et Wilson R., 174
- Phonon, 74
- Phonons, 168
- Photon, 74, 167
- Planck
 - cellule de, 20, 72, 73
 - loi du rayonnement, 170
- Planck M., 24, 170
- Poids de Boltzmann, 39
- Postulat de symétrisation, 85
- Postulat fondamental, 21
- Potentiel chimique, 53, 55
 - bosons, 126
 - fermions, 110
- Potentiel de Gibbs, 61
- Potentiel de Helmholtz, 61
- Potentiel périodique, 144
- Potentiels thermodynamiques, 60, 63
- Premier principe, 47
- Pression de Pauli, 111
- Principe d'exclusion de Pauli, 85
- Principe de symétrisation, 83

- Quasi-particule, 167

- Rayleigh J., 102, 164, 169, 170

- Rayleigh-Jeans, formule de, 169
- Rayonnement fossile de l'univers, 174
- Relation thermodynamique fondamentale, 60
- Relations de Maxwell, 63

- Sackur-Tetrode, formule de, 69
- Second principe, 49
- Semi-conducteur, 153
 - dopé ou extrinsèque, 158
 - intrinsèque, 153, 155
- Shannon C., 30
- Sommerfeld A., 122
- Statistique de Bose-Einstein, 95
- Statistique de Bose-Einstein pour des particules en nombre indéterminé, 168
- Statistique de Fermi-Dirac, 94
- Stefan-Boltzmann, loi de, 173
- Stirling, formule de, 69, 78, 183
- Susceptibilité magnétique, 44
- Système international d'unités, 24

- Température, 26, 27
- Température de Fermi, 109
- Température négative, 29
- Théorème d'équipartition, 70
- Théorème de Bloch, 149
- Thermostat, 37, 39
- Travail, 47
- Troisième principe, 50
- Trou, 153, 161

- Wien W., 164
 - loi, 164
 - loi du déplacement, 171

