

Table des matières

Chapitre 1 - Introduction à la physique statistique	1
Chapitre 2 - L'ensemble microcanonique	15
Chapitre 3 - L'ensemble canonique	33
Chapitre 4 - Gaz parfait classique de molécules diatomiques	45
Chapitre 5 - Gaz réels classiques	55
Chapitre 6 - Les transitions de phase	73
Chapitre 7 - L'ensemble grand-canonique	87
Chapitre 8 - Les gaz parfaits quantiques	93
Chapitre 9 - Vibrations d'un solide	115
Chapitre 10 - Le rayonnement thermique	127
Annexe A - Mémoire de thermodynamique à l'usage de la physique statistique	141
Annexe B - Mémoire de mécanique analytique à l'usage de la physique statistique	145
Annexe C - Quelques méthodes mathématiques à l'usage de la physique statistique	151
Annexe D - Quelques méthodes de statistique à l'usage de la physique	155
Annexe E - Bibliographie de physique statistique	161

Introduction à la physique statistique

On parle souvent indifféremment de *mécanique statistique* ou de *physique statistique*. La première appellation fait plutôt référence à la dynamique des particules (classique ou quantique), pour établir par exemple les équations d'états des gaz. La deuxième appellation étend son domaine aux autres branches de la physique, par exemple l'électromagnétisme quand il s'agit d'établir les propriétés du changement de phase paramagnétique-ferromagnétique. Avec cette distinction, il sera ici question de *physique statistique* au sens général.

La physique statistique implique beaucoup de domaines de la physique, dont elle demande donc une bonne connaissance : la thermodynamique, la mécanique classique, analytique, quantique, l'électromagnétisme, la physique des solides, *etc.* Ensuite, elle ne repose pas sur un formalisme et des postulats aussi bien cadrés que ceux de la mécanique quantique. Pour ces deux raisons, l'étude de la physique statistique paraît souvent plus difficile que celle de la physique quantique.

Pour que l'analyse statistique soit pertinente dans un système, il faut que celui-ci soit constitué d'un très grand nombre de composants individuels. De ce fait, il doit exister deux ordres de grandeurs très bien séparés en taille, en temps et même en énergie, qui définissent séparément les domaines microscopique et macroscopique. La matière est naturellement le terrain de prédilection de la physique statistique, en physique des solides, des liquides, des gaz, dans les problèmes de poudres ou de granulaires. Mais ses méthodes sont aussi transposables dans des domaines qui sortent du cadre de la physique, en économie, dans l'étude des réseaux, des comportements collectifs humains ou animaliers.

Le père de la physique statistique est Ludwig Boltzmann (1844–1906) : sa formule $S = k \ln W$ est gravée en épitaphe sur sa tombe dans le cimetière central de Vienne.

Ce cours ne traite que de la physique statistique des systèmes à l'équilibre.

I. OBJECTIF DE LA PHYSIQUE STATISTIQUE

A. L'hypothèse atomique

À la base de la physique statistique se trouve l'hypothèse atomique. C'est une hypothèse très ancienne, énoncée pour la première fois semble-t-il dans l'antiquité par Démocrite d'Abdère (460–370 av. J.-C.), sur des bases philosophiques. Au XVIII^{ème} siècle, elle a été reformulée sur des bases scientifiques par John Dalton (1766–1844), à partir de la loi des proportions définies, qui dit en chimie que les corps se combinent selon des proportions simples (ce qui aboutit à la stœchiométrie). Elle a alors été utilisée avec succès en théorie cinétique des gaz par Daniel Bernoulli (1700–1782) et surtout James-Clerk Maxwell (1831–1879). Sa confirmation expérimentale est attribuée à Jean Perrin (1870–1942), avec son étude du mouvement brownien et la mesure du nombre d'Avogadro. Niels Bohr (1885–1962), en décrivant la structure de l'atome en accord avec les données spectroscopiques, a parachevé cette confirmation. Finalement, la physique moderne a consacré l'hypothèse atomique en réalité. Dans son cours de physique, Richard Feynman (1918–1988) a dit :

Si, dans un cataclysme, toute notre connaissance scientifique devait être détruite, et qu'une seule phrase passe aux générations futures, quelle affirmation contiendrait le maximum d'information dans le minimum de mots ? Je pense que c'est l'*hypothèse atomique* (ou le *fait* atomique, ou tout autre nom que vous voudrez lui donner) que *toutes les choses sont faites d'atomes – petites particules qui se déplacent en mouvement perpétuel, s'attirant mutuellement à petite distance les unes des autres et se repoussant lorsqu'on veut les faire se pénétrer*. Dans cette seule phrase, vous verrez qu'il y a une énorme quantité d'informations sur le monde, si on lui applique simplement un petit peu d'imagination et de réflexion.

Les ordres de grandeur à retenir dans la domaine atomique sont

- les longueurs caractéristiques : la taille des atomes ou des molécules, le nanomètre (10^{-9} m) ;
- les durées caractéristiques : les temps de libre parcours moyen, de la nano à la picoseconde (10^{-9} à 10^{-12} s) ;
- les énergies caractéristiques : les énergies d'excitation atomiques, l'électron Volt ($1,6 \times 10^{-19}$ J) ;
- le nombre d'atomes ou de molécules : le nombre d'Avogadro $\mathcal{N}_A = 6,023 \times 10^{23}$.

Au vu de ces ordres de grandeur, il est impossible de vouloir décrire de manière exhaustive un système macroscopique en détaillant la dynamique de tous ses particules, atomes ou molécules. Ce serait d'ailleurs inutile, car la quantité d'information serait énorme, qui plus est variant avec le temps, donc parfaitement inexploitable. Au lieu de cela, la physique statistique utilise, comme son nom l'indique, l'outil statistique pour définir et exprimer à l'aide de valeurs moyennes des grandeurs macroscopiques et établir entre elles des relations. L'objectif de la physique statistique est donc d'utiliser l'hypothèse atomique pour en déduire, à l'aide d'un traitement statistique justifié par les grands nombres mis en jeu, les propriétés macroscopiques observables des systèmes.

B. Le point clé de la physique statistique : l'approche probabiliste

La démarche de la physique statistique est, de prime abord, tout à fait paradoxale. On ne peut pas, et on ne veut pas, calculer la pléthore des divers états microscopiques d'un système, mais on veut quand même en extraire des moyennes. Comment faire des moyennes à partir de données qui ne sont pas explicitées ? Une seule solution : utiliser des probabilités. Puisque ces probabilités ne peuvent pas être calculées, un postulat est nécessaire pour en fixer la valeur, c'est le postulat d'équiprobabilité de l'ensemble microcanonique. La force de la physique statistique est qu'un seul postulat, au contenu minimaliste, suffit.

L'introduction des probabilités, qui sont un ingrédient extérieur injecté dans les fondations de la théorie, est le point clé de la physique statistique. Cette démarche n'a rien de naturel, en ce sens qu'elle n'est fondée sur aucune loi fondamentale de la physique. On peut ainsi dire que la physique statistique est une pure invention de l'homme.

La démarche probabiliste et statistique n'empêche pas que les prédictions de la théorie soient quasi certaines : typiquement, les fluctuations relatives sont d'un ordre de grandeur en $1/\sqrt{N_A} \sim 10^{-11}$, soit quasiment inobservables. Pour illustrer cette constatation, James-Clerk Maxwell a dit :

La vraie logique de ce monde se trouve dans le calcul des probabilités.

C. Thermodynamique et physique statistique

On compare (voire on oppose) souvent la thermodynamique et la physique statistique.

- La thermodynamique (ainsi que ses branches dérivées : hydrodynamique, mécanique et électrodynamique des milieux continus, ...) est une théorie macroscopique et phénoménologique. La matière est traitée comme un continuum, les systèmes sont décrits par un nombre réduit de variables, les lois constitutives sont déduites de l'expérience ou de principes généraux (lois de bilan, second principe).
- La physique statistique est une théorie microscopique et déductive. La matière est composée de particules (atomes ou molécules), les systèmes sont décrits par un très grand nombre de variables relatives à ces particules dont le comportement est déduit des lois fondamentales de la physique (mécanique classique ou quantique).

Pour illustrer ces points, voyons l'exemple standard du gaz parfait : dans les notations habituelles, son équation d'états est $PV = Nk_B T$, quelle que soit l'atomicité du gaz. En physique statistique, on introduit la longueur d'onde thermique de de Broglie $\lambda(T)$ des particules et on prend en compte leurs degrés de liberté internes en introduisant une « fonction de partition canonique » $\xi(\beta)$, où $\beta = 1/k_B T$.

	thermodynamique	physique statistique
équation d'états	admise	établie
capacité calorifique	loi de Joule établie : $C_V = C_V(T)$, mais la loi $C_V(T)$ est inconnue	$C_V(T) = \frac{3}{2}Nk_B + \frac{N}{k_B T^2} \frac{d^2 \ln \xi}{d\beta^2}$
potentiel chimique	$\mu = \mu_0(T) + k_B T \ln P$, mais la loi $\mu_0(T)$ est inconnue	$\mu = k_B T \ln \left(\frac{N}{V} \lambda^3 \right) - k_B T \ln \xi$

En tant que théorie déductive, la physique statistique éclaire quelques domaines qui restent mystérieux en thermodynamique.

- L'origine de certaines grandeurs : en exprimant les grandeurs macroscopiques en fonction des grandeurs microscopiques, la physique statistique permet par exemple de comprendre la signification de la température ou l'origine de la pression dans un fluide.
- Les états de la matière : pourquoi y a-t-il divers états de la matière et des transitions de phase ? La physique statistique permet de comprendre pourquoi des mêmes particules, interagissant avec les mêmes interactions, s'organisent collectivement et donnent lieu, selon les conditions thermodynamiques, à des structures très différentes tant à l'échelle microscopique qu'à l'échelle macroscopique.
- L'irréversibilité : les processus que nous observons à notre échelle macroscopique sont clairement irréversibles. Mais le macroscopique découle du microscopique et les lois de la physique sont toutes réversibles à l'échelle microscopique : c'est le paradoxe de Loschmidt. La physique statistique permet de comprendre où réside l'irréversibilité propre à l'échelle macroscopique.

Avant de détailler dans ce cours les principes de la physique statistique, il faut néanmoins rendre justice à la thermodynamique. Ce n'est pas parce que la physique statistique semble établir quelques lois admises en thermodynamique qu'une discipline prime sur l'autre.

- D'abord, la physique statistique a besoin elle aussi d'un postulat.
- Certains concepts ou résultats de la thermodynamique sont utilisés en physique statistique, comme par exemple la notion de thermostat ou la définition et l'utilisation des potentiels.

- Les lois de la thermodynamique sont admises ou déduites de l'expérience, mais leur portée est universelle : les premier et second principes s'appliquent à tous les systèmes macroscopiques, quelle que soit leur nature. À l'inverse, les lois établies en physique statistique dépendent du modèle microscopique choisi et leur validité dépend donc du domaine d'action de ce modèle : par exemple, on verra qu'une modélisation classique (non quantique) du comportement des particules limite la validité des lois établies à un régime de haute température.
- La physique statistique établit des lois entre des variables macroscopiques, mais c'est la thermodynamique qui définit ces variables et souvent inspire ces lois. À ce titre, la thermodynamique peut servir de « garde-fou » : par exemple, le second principe permet de démontrer que la capacité calorifique d'un système est toujours positive, aussi un calcul de physique statistique qui aboutirait à une valeur négative serait forcément faux.

II. MACROÉTATS ET MICROÉTATS

Un *macroétat* est l'état d'un système observé à l'échelle macroscopique. Un *microétat* est la description microscopique exhaustive de ce même système. À un macroétat donné correspondent un très grand nombre de microétats : pour un système isolé, ce nombre, qui sera noté Ω , va jouer un rôle important dans la théorie.

A. Macroétats

Pour un système à l'équilibre, un macroétat est caractérisé par un nombre réduit de variables. Ces variables interviennent toutes dans l'*identité thermodynamique*, clé de voûte de tout raisonnement en thermodynamique. Par exemple, dans un système fermé, un fluide homogène peut être décrit par deux variables : on peut choisir son volume V et sa température T . Alors, sa pression P sera fonction de V et T au travers de l'*équation d'états*. L'identité thermodynamique sur l'énergie libre F sera écrite $dF = -S dT - P dV$, où S est l'entropie.

Pour être plus précis, le nombre de variables dépend du choix des phénomènes que l'on veut décrire ou du degré de précision que l'on veut atteindre. Dans le fluide considéré précédemment, si le système est ouvert, le nombre N de particules (ou le nombre de moles, si on préfère garder une grandeur non microscopique) entre dans la liste des variables et on écrit $dF = -S dT - P dV + \mu dN$, où μ est le potentiel chimique. Si on veut plutôt tenir compte des phénomènes superficiels, on complète la liste des variables avec la surface A et on obtient $dF = -S dT - P dV + \sigma dA$, où σ est la tension superficielle. Dans un solide, le volume est remplacé par le tenseur des déformations. Dans un système magnétique, il faut introduire une autre variable qui est souvent la densité d'aimantation. On peut multiplier les exemples, la richesse des phénomènes peut amener à introduire encore quelques variables, mais la liste sera limitée. Les quelques variables macroscopiques choisies par l'opérateur pour décrire le système sont toujours censées être suffisantes pour caractériser entièrement le macroétat.

B. Microétats en représentation classique

La mécanique analytique est l'outil adapté à la représentation des systèmes classiques complexes. Une configuration est décrite par un ensemble de coordonnées généralisées $q_j(t)$. Le lagrangien L est une fonction de ces coordonnées généralisées q_j , des vitesses correspondantes \dot{q}_j et éventuellement explicitement du temps, ce qu'on note $L = L(\{q_j, \dot{q}_j\}, t)$. Les équations du mouvement sont les équations de Lagrange qui s'écrivent

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_j} \right) = \frac{\partial L}{\partial q_j}. \quad (1)$$

Puis on définit les impulsions généralisées

$$p_j = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_j}. \quad (2)$$

On passe des variables vitesses aux variables impulsions par la transformation de Legendre qui définit le hamiltonien

$$H = H(\{q_j, p_j\}, t) = \sum_j p_j \dot{q}_j - L. \quad (3)$$

Les équations du mouvement sont alors les équations de Hamilton qui s'écrivent

$$\dot{q}_j = \frac{\partial H}{\partial p_j}, \quad \dot{p}_j = -\frac{\partial H}{\partial q_j}. \quad (4)$$

Le jeu de variables $\{q_j, p_j\}$, appelées *variables canoniques*, a des propriétés particulières, notamment le théorème de Liouville, qui font qu'elles sont bien adaptées à l'étude des systèmes en physique statistique. L'ensemble des valeurs accessibles des variables canoniques est appelé l'*espace des phases*. Un microétat est défini par l'ensemble des valeurs à un instant donné de toutes les variables canoniques $\{q_j, p_j\}$, il est donc représenté par un point de l'espace des phases.

a. Une particule libre à 1D

Considérons pour commencer le cas le plus simple : une seule particule classique (non relativiste) de masse m , à une dimension. Ses variables canoniques sont x et p_x . Si la particule est libre, son hamiltonien est simplement

$$H = \frac{p_x^2}{2m} \quad (5)$$

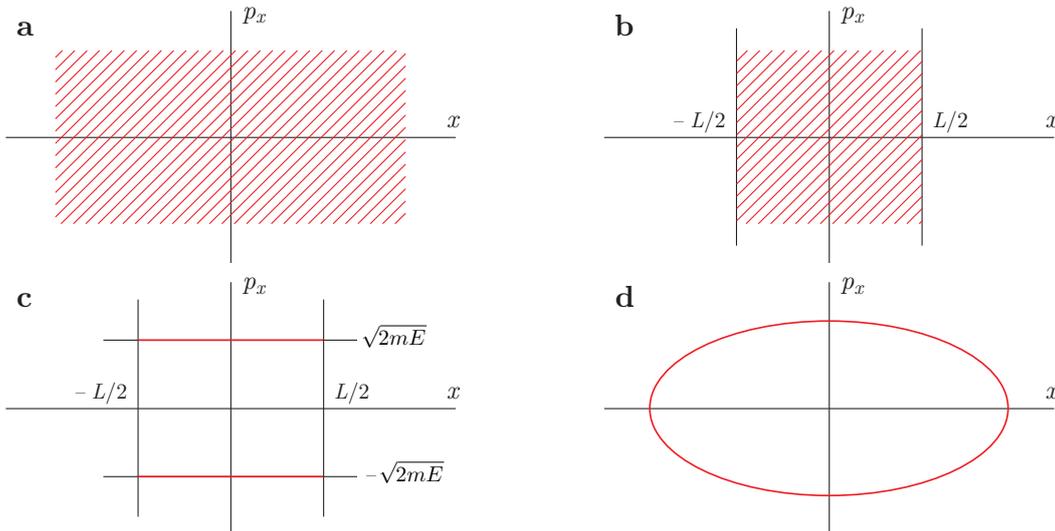
et toutes les valeurs de x et p_x sont accessibles (figure a). Si la particule est contenue sur un segment de longueur L (figure b), on introduit un puits de potentiel $V(x)$:

$$H = \frac{p_x^2}{2m} + V(x) \quad \text{avec} \quad V(x) = \begin{cases} 0 & \text{si } |x| \leq L/2, \\ \infty & \text{si } |x| > L/2. \end{cases} \quad (6)$$

Ce potentiel, qu'on appellera «potentiel de boîte», est tacite : on omet souvent son écriture dans les problèmes similaires. Pour une particule contenue sur un segment de longueur L et d'énergie fixée E , le hamiltonien est le même mais la contrainte $H = E$ réduit les valeurs de l'impulsion à $p_x = \pm\sqrt{2mE}$ (figure c). Autre cas : pour une particule plongée dans un potentiel harmonique, le hamiltonien peut s'écrire

$$H = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2, \quad (7)$$

où ω est la pulsation de l'oscillateur. Si son énergie est fixée, la contrainte $H = E$ définit l'équation d'une ellipse qui est le domaine accessible de l'espace de phases (figure 1d).

b. N particules libres à 3D

Considérons N particules ponctuelles, identiques (qui, en mécanique classique, restent discernables), de même masse m . Les N positions $\vec{r}_i(t)$ et les N impulsions $\vec{p}_i(t)$ définissent $2 \times 3N$ variables scalaires. Un microétat est défini par les valeurs à un instant donné de ces $6N$ variables scalaires. Si les particules sont libres, sans interaction et contenues dans un volume V , le hamiltonien s'écrit

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + V(\{\vec{r}_i\}), \quad (8)$$

où $V(\{\vec{r}_i\})$ est le potentiel de la boîte relié au volume V . Si l'énergie totale est fixée, la contrainte $H = E$ définit la surface d'une hypersphère de rayon $\sqrt{2mE}$ dans l'espace des impulsions qui est de dimension $3N$.

Tous ces exemples permettent de faire les remarques suivantes.

- D'abord, quelles que soient les conditions, les microétats sont définis de manière continue : il y en a donc mathématiquement une infinité non dénombrable. Qui plus est, le volume de l'espace des phases accessible est soit infini (cas des figures a et b), soit nul (cas des figures c et d). Il est donc non seulement impossible de dénombrer les états, mais même d'en évaluer l'occupation dans l'espace des phases. Cette difficulté, propre à la représentation classique, sera levée en représentation quantique.
- On verra aussi que cette description du système pose en fait un problème, connu sous le nom de *paradoxe de Gibbs* : pour N particules identiques, on calcule pour le gaz parfait une entropie qui n'est pas extensive, ce qui est inacceptable au regard des règles de la thermodynamique. La physique quantique apportera la réponse.

C. Microétats en représentation quantique

En mécanique quantique, un microétat est décrit par un ket $|\psi(t)\rangle$ appartenant à l'espace des états. Cet espace a une structure vectorielle : il s'agit d'un espace de Hilbert sur le corps des complexes. Ceci implique que toute combinaison linéaire de microétats est un autre microétat, mais aussi et surtout qu'il suffit de trouver une base pour pouvoir décrire tous les microétats. Connaissant le hamiltonien, la dynamique du système est pilotée par l'équation de Schrödinger, aussi choisit-on d'ordinaire une base constituée d'états propres du hamiltonien.

a. Une particule libre à 1D

Considérons à nouveau le cas très simple d'une seule particule de masse m , à une dimension, libre et contenue sur un segment de longueur L . Le hamiltonien s'écrit en fonction des opérateurs position \hat{X} et impulsion \hat{P} :

$$H = \frac{\hat{P}^2}{2m} + V(\hat{X}), \quad (9)$$

où $V(\hat{X})$ est toujours le potentiel de la boîte. Pour chercher les états de base, on résout l'équation aux valeurs propres $H|\psi\rangle = E|\psi\rangle$ qui, en représentation $|x\rangle$ et dans le segment L , s'écrit

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi \implies \psi'' + k^2\psi = 0 \quad \text{avec} \quad E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (10)$$

La continuité de la fonction d'onde amène à écrire une condition aux limites aux frontières du segment. On peut montrer que cette condition impose un spectre d'énergie positif et quantifié. Le potentiel de la boîte revient à écrire la condition aux limites en puits de potentiel (ou de Dirichlet), mais on préfère néanmoins souvent la condition aux limites périodique (ou de Born - von Karman).¹ En ce cas, les solutions sont des ondes progressives de la forme $\psi(x) = A e^{ikx}$, où $k = \pm \sqrt{2mE}/\hbar \geq 0$, avec la condition $\psi(0) = \psi(L)$ qui impose $e^{ikL} = 1$, d'où

$$k = \frac{2n\pi}{L} \quad \text{avec} \quad n \in \mathbb{Z} \implies E_k = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2n\pi}{L} \right)^2 = \frac{\hbar^2}{2mL^2} n^2. \quad (11)$$

Les niveaux d'énergie sont ici deux fois dégénérés (sauf le fondamental). Entre deux niveaux d'énergie consécutifs, c'est-à-dire pour $\Delta n = 1 \implies \Delta k = 2\pi/L$, l'écart relatif est

$$\frac{\Delta E}{E_k} = \frac{2\Delta k}{|k|} = \frac{4\pi/L}{|k|} = \frac{2\lambda}{L}, \quad (12)$$

où $\lambda = 2\pi/|k| = L/|n|$ est la longueur d'onde associée à la particule. Dans la limite classique, $|n| \gg 1$, donc il vient $\lambda \ll L \implies \Delta E \ll E_k$: l'écart entre les niveaux d'énergie est si faible que le spectre d'énergie peut être confondu avec le continuum obtenu en représentation classique.

Dans le cas où la particule est plongée dans un potentiel harmonique, le hamiltonien prend la forme

$$H = \frac{\hat{P}^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 \hat{X}^2 = \left(\hat{n} + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega, \quad (13)$$

où ω est la pulsation de l'oscillateur et \hat{n} l'opérateur nombre d'occupation. Une base d'états propres du hamiltonien est aussi une base d'états propres de l'opérateur \hat{n} : ce sont des états $|n\rangle$, avec $n \in \mathbb{N}$, d'énergie $E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega$ non dégénérée. Entre deux états consécutifs, $\Delta E = \hbar\omega$ et, dans la limite classique où $n \gg 1$, on retrouve $\Delta E \ll E_n$ avec un spectre assimilé à un continuum.

La mécanique quantique présente encore une particularité qui n'a pas d'équivalent en classique : l'existence du spin. Chaque particule a un spin, propre à sa nature (électron, proton, ...), représenté par un opérateur qui a le comportement d'un moment cinétique. En l'absence de couplage spin-orbite, le spin se traduit par un degré de liberté interne qui provoque une dégénérescence supplémentaire des niveaux d'énergie. Mais le spin joue un rôle bien plus complexe dès qu'il y a plus d'une particule.

b. N particules libres à 3D

Voyons d'abord le cas d'une seule particule contenue dans un volume $V = L^3$. En factorisant la fonction d'onde $\psi(\vec{r})$ et en appliquant la condition aux limites périodique sur les trois directions, on obtient $\psi(\vec{r}) = A e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$, où le vecteur d'onde \vec{k} est quantifié selon

$$\vec{k} = \left(\frac{2n\pi}{L}, \frac{2m\pi}{L}, \frac{2p\pi}{L} \right) \quad \text{avec} \quad n, m, p \in \mathbb{Z} \implies E_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2mL^2} (n^2 + m^2 + p^2). \quad (14)$$

1. Une comparaison de ces deux conditions aux limites est présentée en annexe A.

Pour N particules identiques, libres et sans interaction, l'énergie totale est

$$E = \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2 \vec{k}_i^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2mL^2} \sum_{i=1}^N (n_i^2 + m_i^2 + p_i^2), \quad (15)$$

où le vecteur d'onde \vec{k}_i , donné par les nombres quantiques (n_i, m_i, p_i) , est celui de la particule i . Pour $N \gg 1$, le pas de quantification δE de ces niveaux d'énergie est extrêmement faible devant l'énergie elle-même,² de sorte que le spectre est presque toujours assimilable à un continuum, ceci indépendamment de la limite classique.

Mais les microétats quantiques des systèmes à N particules sont en réalité beaucoup plus complexes, en raison de l'indiscernabilité des particules identiques, qui est une spécificité de la mécanique quantique. D'après les postulats, on doit restreindre l'espace des états en ne retenant que les états symétriques pour des bosons et antisymétriques pour des fermions. Comme il faut tenir compte du spin des particules, ce sont les états complets (orbital et spin) qui être doivent symétrisés ou antisymétrisés. Ceci conduit à une intrication des états orbitaux et de spin qui complique énormément la description des microétats. On verra dans le chapitre consacré aux gaz parfaits quantiques comment l'utilisation de l'ensemble grand-canonique permet de contourner cette difficulté.

Il est à noter cependant que des particules, par nature indiscernables, peuvent parfois être traitées comme discernables. C'est le cas par exemple des atomes ou des ions d'un solide. On peut toujours appliquer le postulat en faisant agir l'opérateur de symétrie ou d'antisymétrie sur leurs états mais, en l'absence de recouvrement des fonctions d'onde des atomes,³ les conséquences de cette opération sont négligeables. Il est donc satisfaisant de considérer les atomes ou les ions d'un solide comme discernables, parce qu'ils restent à des sites bien définis et espacés.

Reprenons les idées qui seront importantes pour la suite.

- De même qu'en représentation classique, les microétats accessibles sont dans une infinité non dénombrable. Mais en mécanique quantique, il suffit de connaître une base de l'espace des états : il n'est donc pas nécessaire d'inventorier tous les microétats, mais uniquement ceux qui constituent une base.⁴ Ainsi, la quantité importante n'est pas le cardinal de l'espace des états, mais sa dimension : c'est ce nombre que nous désignerons par Ω .
- Contrairement au cas classique, les énergies sont quantifiées. Pour un grand nombre de particules, le pas de quantification est extrêmement faible et le spectre est presque toujours assimilable à un continuum. Mais l'existence intrinsèque de la quantification aura son importance dans l'ensemble microcanonique.

III. ENSEMBLE ET ENTROPIE STATISTIQUES

A. Ensembles statistiques de Gibbs

Pour construire la physique statistique, on doit préciser comment on calcule les grandeurs macroscopiques à partir de la description des microétats. Soit un système dans un environnement donné (isolé, en contact avec un thermostat, ou autre chose). Pour une grandeur A (qui serait par exemple l'énergie, la pression, ou autre chose), on veut exprimer sa moyenne sur les microétats accessibles du système. On peut envisager deux procédures.

- (i) Suivre l'évolution temporelle d'un microétat initial et faire une moyenne sur un intervalle de temps. Cet intervalle de temps doit être suffisamment grand pour que la moyenne \bar{A} à l'équilibre n'en dépende plus. En représentation classique, on détermine l'évolution hamiltonienne des variables canoniques $\{q(t), p(t)\}$ et on calcule

$$\bar{A} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T A(\{q(t), p(t)\}) dt. \quad (16a)$$

En représentation quantique, la grandeur A est associée à un opérateur \hat{A} . On résout l'équation de Schrödinger et

$$\bar{A} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T \langle \psi(t) | \hat{A} | \psi(t) \rangle dt. \quad (16b)$$

La moyenne temporelle est la plus proche de la valeur à laquelle on accède lors d'une mesure. Mais son calcul nécessite de connaître la dynamique du système, c'est-à-dire de résoudre, ou au moins de poser, les équations du mouvement pour toutes les particules du système, ce qu'on veut précisément éviter.

- (ii) Pour contourner cette difficulté, Willard Gibbs (1839–1903) a développé le concept d'*ensemble statistique*. Un ensemble statistique est une collection d'un très grand nombre \aleph de répliques du système dans un même environnement mais avec des microétats différents. Le nombre de répliques est arbitrairement grand, suffisamment pour que

2. Le calcul exact dépend de la distribution des valeurs des nombres quantiques. Pour simplifier, choisissons un état où les nombres quantiques varient en valeur absolue de 0 à $n \gg 1$. On trouve alors $E \sim \varepsilon n^3$ avec $\varepsilon = \hbar^2/2mL^2$, tandis que le pas de quantification, qui correspond à la variation d'une unité d'un des nombres quantiques, vaut $\delta E \sim \varepsilon n$. D'où $\delta E/E \sim 1/n^2 \sim (\varepsilon/E)^{2/3} \ll 1$, pratiquement quels que soient les ordres de grandeurs qu'on peut imaginer dans un système macroscopique.

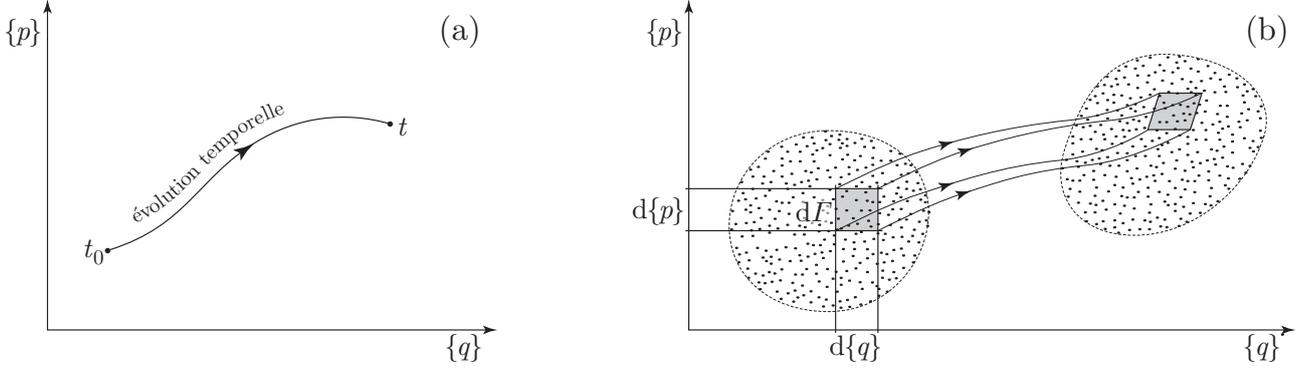
3. La longueur d'onde de De Broglie des atomes ou des ions d'un solide est bien plus petite que la distance entre eux.

4. Le formalisme qui établit proprement cette affirmation est celui de l'opérateur densité, présenté en annexe B.

la moyenne $\langle A \rangle$ n'en dépende plus (en particulier, $\aleph \gg \Omega \gg N$, où Ω est le nombre de microétats d'une base et N le nombre de particules). Formellement, si on désigne par A_μ la valeur de A dans le microétat μ de l'ensemble, on écrit

$$\langle A \rangle = \frac{1}{\aleph} \sum_{\mu} A_{\mu}. \quad (17)$$

En représentation classique, on peuple ainsi l'espace des phases d'un très grand nombre de points, assimilable à un nuage, et le nombre de répliques est suffisamment grand pour couvrir tout l'espace des phases accessible.



Représentation schématique de l'espace des phases. En (a), le microétat du système est représenté par un point qui se déplace au cours du temps. En (b), les microétats d'un ensemble statistique peuplent l'espace des phases d'un nuage de points.

Pour un système macroscopique à l'équilibre, on suppose que les deux moyennes \overline{A} et $\langle A \rangle$ calculées selon ces deux procédures sont identiques. Ce résultat est le plus souvent admis sous le nom d'*hypothèse ergodique* (parfois justifiée sous forme d'un théorème dans des cas très particuliers). L'idée est que, sur un temps correspondant à la durée d'une mesure, l'évolution rapide du système à l'échelle microscopique permet à un microétat de couvrir une région significative de l'espace des phases. En physique statistique, on calcule presque toujours les moyennes selon la procédure des ensembles statistiques de Gibbs parce que, par construction, elle se prête mieux à l'introduction des probabilités.

Introduisons donc à présent les probabilités d'observer dans l'ensemble statistique tel ou tel microétat accessible du système. Nous allons montrer qu'on peut remplacer la somme (17) par une somme calculable où n'interviendra plus le nombre arbitraire \aleph . En représentation quantique, on travaille sur une base $\{|\alpha\rangle\}$ de l'espace des états du système et on définit la probabilité p_α d'observer le microétat $|\alpha\rangle$ selon⁵

$$p_\alpha = \frac{\text{nombre de répliques où le microétat } |\alpha\rangle \text{ est observé}}{\text{nombre total de répliques}}. \quad (18)$$

On a par définition $\sum_{\alpha} p_\alpha = 1$. Si $A_\alpha = \langle \alpha | \hat{A} | \alpha \rangle$ est la valeur de l'opérateur associé à la grandeur A lorsque le microétat $|\alpha\rangle$ est réalisé, la valeur moyenne de A est

$$\langle A \rangle = \sum_{|\alpha\rangle} p_\alpha A_\alpha = \sum_{|\alpha\rangle} p_\alpha \langle \alpha | \hat{A} | \alpha \rangle. \quad (19)$$

En représentation classique, on définit une loi de densité de probabilité dans l'espace des phases, fonction des variables canoniques $\{q, p\}$. Dans un volume élémentaire noté $d\Gamma$ de l'espace des phases,⁶ il y a un grand nombre de points appartenant à l'ensemble statistique retenu et on pose

$$\omega(\{q, p\}) d\Gamma = \frac{\text{nombre de points dans } d\Gamma}{\text{nombre total de points}} = \text{probabilité de trouver le système dans } d\Gamma. \quad (20)$$

On a par définition $\int \omega(\{q, p\}) d\Gamma = 1$. La grandeur A doit elle-même s'exprimer à l'aide des variables canoniques $\{q, p\}$, et sa valeur moyenne s'écrit à l'aide d'une intégrale sur l'espace des phases :

$$\langle A \rangle = \int A(\{q, p\}) \omega(\{q, p\}) d\Gamma. \quad (21)$$

Que ce soit en représentation quantique ou classique, on peut exprimer l'écart-type ΔA des fluctuations de A selon

$$\Delta A^2 = \langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2. \quad (22)$$

5. Cette loi de probabilité suppose qu'on peut construire un processus de mesure qui permet de n'observer que les microétats de la base retenue. Construisons en effet la base $\{|\alpha\rangle\}$ à partir des vecteurs propres d'un *ensemble complet d'observables qui commutent* (ECOC). Pour observer les microétats, on choisit de mesurer simultanément toutes les observables de l'ECOC. D'après le postulat de la mesure en mécanique quantique, cette opération ne peut fournir qu'un choix parmi les valeurs propres associées à chaque observable, ce qui revient donc bien à n'observer qu'un état déterminé de la base.

6. Par exemple, pour N particules ponctuelles à 3D, $d\Gamma = d^{3N}r d^{3N}p$.

B. Différents ensembles et équivalence

Le choix de l'environnement du système fixe l'ensemble statistique. En pratique, les ensembles les plus courants reflètent les situations standard de la thermodynamique :

- ensemble microcanonique : système isolé, donc nombres de particules, volume et énergie totale fixés ;
- ensemble canonique : nombres de particules et volume fixés, système en contact avec un thermostat ;
- ensemble (T, P) : nombres de particules fixés, système en contact avec un thermostat et un pressostat ;
- ensemble grand-canonique : volume fixé, système en contact avec un thermostat et un réservoir.

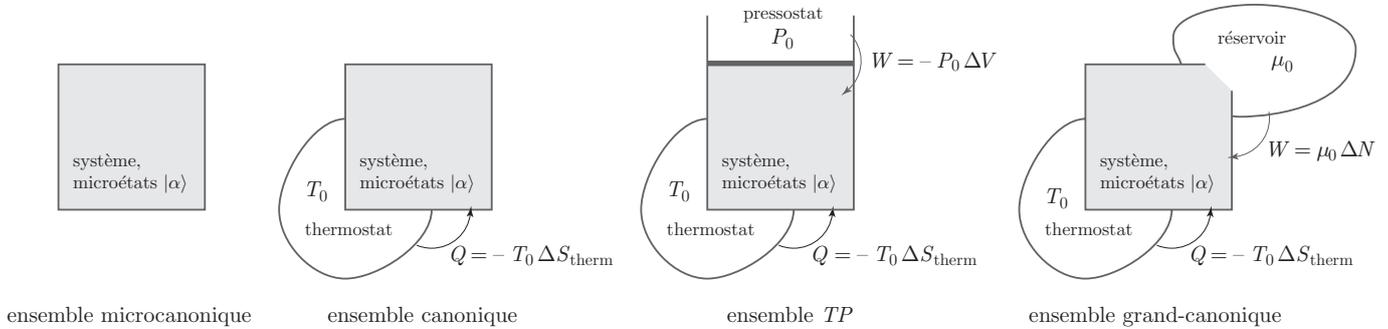


Schéma des situations définissant les principaux ensembles statistiques, avec rappel des chaleurs et travaux échangés (notations habituelles de la thermodynamique).

La tâche essentielle est maintenant de déterminer, pour chaque ensemble statistique considéré, la loi de probabilité associée p_α ou $\omega(\{q, p\})$: ce sera l'objet des chapitres suivants du cours. On considère que, par construction, cette loi ne peut dépendre que des variables macroscopiques capables de différencier les microétats de l'ensemble (par exemple l'énergie totale dans l'ensemble canonique, le nombre total de particules dans l'ensemble grand-canonique).

Une propriété importante est cependant l'équivalence des différents ensembles statistiques. En thermodynamique, les variables macroscopiques sont reliées entre elles à l'équilibre par une équation d'états qui ne dépend pas de l'environnement du système : que celui-ci soit isolé, en contact avec un thermostat, en contact avec un thermostat et un pressostat, ou autre chose, l'équation d'états est la même. En conséquence, en physique statistique, les relations entre les grandeurs macroscopiques que l'on calcule à l'équilibre n'ont pas à dépendre du choix de l'ensemble statistique. Ce principe d'équivalence doit être vérifiée dans la *limite thermodynamique*, c'est-à-dire mathématiquement pour un nombre arbitrairement grand de particules ($N \rightarrow \infty$).

L'équivalence entre les ensembles statistiques est salutaire, car elle laisse le choix pour mener le plus simplement possible les calculs. L'ensemble microcanonique est le plus fondamental et il permet d'explorer au mieux les concepts de la physique statistique, mais sa mise en œuvre peut se révéler laborieuse. L'ensemble canonique, bien plus commode, est utilisé dans la majorité des cas. L'ensemble TP est utilisé dans les simulations numériques. Enfin, pour les gaz quantiques, l'ensemble grand-canonique est recommandé.

On notera que ce principe d'équivalence est limité aux grandeurs définies par la thermodynamique. Ainsi, ce n'est pas le cas des *fluctuations* qui dépendent évidemment du choix de l'ensemble statistique. Par exemple, les fluctuations d'énergie interne sont nulles en microcanonique (puisque le système est isolé) mais non nulles en canonique (puisque le système échange de l'énergie avec le thermostat).

C. Entropie statistique

Il est instructif de tracer l'historique de l'écriture et de l'interprétation de l'entropie.

- Rudolf Clausius (1822–1888) introduit le premier l'entropie thermodynamique pour rendre compte, avec le second principe, de l'irréversibilité des transformations :

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T},$$

où $\delta Q_{\text{rév}}$ est la chaleur échangée dans une transformation réversible.

- Ludwig Boltzmann (1844–1906) découvre l'interprétation statistique de l'entropie, donne l'expression de l'entropie statistique en microcanonique et fait le lien avec la thermodynamique :

$$S = k_B \ln \Omega.$$

- Willard Gibbs (1839–1903) généralise les travaux de Boltzmann en formulant l'entropie pour tout ensemble statistique en représentation classique :

$$S = -k_B \int \omega \ln \omega \, d\Gamma.$$

- John von Neumann (1903–1957) introduit l'opérateur densité et écrit la forme la plus générale de l'entropie statistique en représentation quantique :

$$S = -k_B \sum_{|\alpha\rangle} p_\alpha \ln p_\alpha$$

- Claude Shannon (1916–2001) fait le lien avec la théorie de l'information.

L'entropie permet de jeter un pont entre la thermodynamique et la physique statistique, concrètement de calculer directement les grandeurs macroscopiques à partir de la description statistique des microétats. C'est donc une grandeur fondamentale dans l'analyse d'un système macroscopique.

Nous allons introduire ici l'entropie sous l'éclairage moderne de la théorie de l'information, ce qui ne doit pas faire oublier son contenu physique. Soient $\{|\alpha\rangle\}$ une base de l'espace des états du système en représentation quantique et p_α la loi de probabilité dans l'ensemble statistique retenu. Le *désordre* microscopique nous conduit à renoncer à prévoir de manière exacte le comportement du système pour préférer une approche probabiliste : on abandonne une certaine « quantité d'information ». La mesure de ce manque d'information est l'*entropie statistique* $S = S(\{p_\alpha\})$. On demande à cette fonction d'avoir les propriétés suivantes.

- S est une grandeur positive : $S \geq 0$.
- S est une fonction continue et dérivable de ses Ω arguments.
- S est une fonction entièrement symétrique : $S(p_1, p_2, \dots, p_\alpha, \dots, p_\Omega) = S(p_{\sigma(1)}, p_{\sigma(2)}, \dots, p_{\sigma(\alpha)}, \dots, p_{\sigma(\Omega)})$, où σ est une loi de permutation sur Ω variables.
- L'entropie d'un système mécanique est nulle, c'est-à-dire $S = 0$ si un microétat est certain : $p_{\alpha_0} = 1$ (et $p_\alpha = 0$ pour $\alpha \neq \alpha_0$) $\implies S = 0$.
- L'entropie est maximale lorsque le manque d'information est le plus important, c'est-à-dire si tous les microétats sont équiprobables : $p_\alpha = 1/\Omega \implies S$ maximale.
- S est additive pour deux systèmes non corrélés, c'est-à-dire statistiquement indépendants : si le sous-système A a des microétats de base $\{|\alpha\rangle\}$ de probabilités p_α , le sous-système B des microétats de base $\{|\beta\rangle\}$ de probabilités p_β et le système A + B des microétats de base $\{|\alpha\rangle \otimes |\beta\rangle\}$ de probabilité $p_\alpha \times p_\beta$, alors $S(A + B) = S(A) + S(B)$.

On peut montrer que la fonction qui vérifie ces propriétés est unique à un facteur près. En physique statistique, on l'écrit

$$S = -k_B \sum_{|\alpha\rangle} p_\alpha \ln p_\alpha, \quad (23)$$

où $k_B \simeq 1,38 \times 10^{-23}$ J/K est la constante de Boltzmann. Cette constante relève d'un choix arbitraire, celui de faire coïncider cette entropie avec celle de la thermodynamique (voir le chapitre sur l'ensemble microcanonique). Nous allons seulement ici vérifier que cette entropie (23) vérifie les propriétés requises. Les premières propriétés sont évidentes, les autres demandent quelques lignes de calcul.

- S est bien une fonction continue et dérivable, entièrement symétrique et positive puisque $0 \leq p_\alpha \leq 1$. En notant que $p_\alpha \ln p_\alpha = 0$ si $p_\alpha = 0$ ou 1, S s'annule si un microétat est certain.
- On cherche le maximum de S par rapport à la loi de probabilité, moyennant la contrainte $\sum_\alpha p_\alpha = 1$. L'introduction d'un multiplicateur de Lagrange λ associé à cette contrainte permet d'écrire, pour toute variation δp_α ,

$$\begin{aligned} 0 = \delta \left(S - \lambda \sum_{|\alpha\rangle} p_\alpha \right) &= - \sum_{|\alpha\rangle} \delta (k_B p_\alpha \ln p_\alpha + \lambda p_\alpha) = - \sum_{|\alpha\rangle} \underbrace{(k_B(1 + \ln p_\alpha) + \lambda)}_{=0} \delta p_\alpha \\ &\implies \ln p_\alpha = -1 - \frac{\lambda}{k_B} \implies p_\alpha = \text{cste} = \frac{1}{\Omega}. \end{aligned}$$

- Pour l'additivité, avec les notations introduites,

$$\begin{aligned} S(A + B) &= -k_B \sum_{|\alpha\rangle, |\beta\rangle} p_\alpha p_\beta \ln(p_\alpha p_\beta) = -k_B \sum_{|\alpha\rangle, |\beta\rangle} p_\alpha p_\beta (\ln p_\alpha + \ln p_\beta) \\ &= -k_B \sum_{|\alpha\rangle} p_\alpha \left(\underbrace{\sum_{|\beta\rangle} p_\beta}_{=1} \right) \ln p_\alpha - k_B \sum_{|\beta\rangle} p_\beta \left(\underbrace{\sum_{|\alpha\rangle} p_\alpha}_{=1} \right) \ln p_\beta \\ &= -k_B \sum_{|\alpha\rangle} p_\alpha \ln p_\alpha - k_B \sum_{|\beta\rangle} p_\beta \ln p_\beta \\ &= S(A) + S(B). \end{aligned}$$

En représentation classique, la loi de probabilité p_α doit être remplacée par $\omega(\{q, p\})d\Gamma$ et la somme discrète par une intégrale. Mais une transcription telle que

$$\int \ln (\omega(\{q, p\})d\Gamma) \omega(\{q, p\}) d\Gamma$$

n'aurait aucun sens, en raison de la présence de l'élément différentiel $d\Gamma$ dans le logarithme. Cependant, si on attribue à $d\Gamma$ une valeur fixe, on note que le terme

$$\int \ln d\Gamma \omega(\{q, p\}) d\Gamma = \ln d\Gamma \underbrace{\int \omega(\{q, p\}) d\Gamma}_{=1} = \ln d\Gamma$$

est une simple constante. On ne définit donc l'entropie en représentation classique qu'à une constante près en posant

$$S = -k_B \int \ln (\omega(\{q, p\})) \omega(\{q, p\}) d\Gamma \quad (24)$$

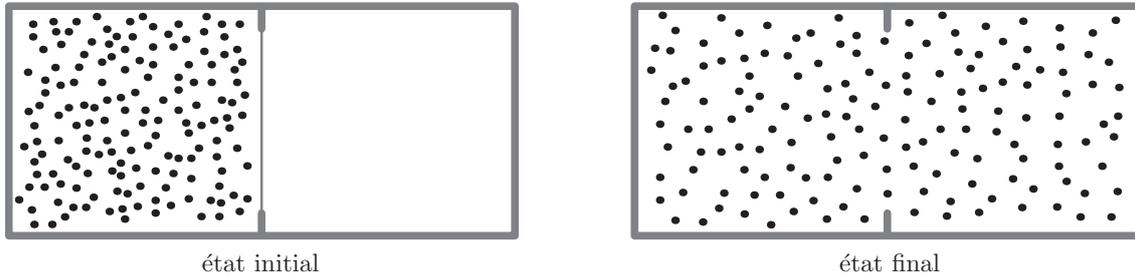
(le problème d'unité posé par l'écriture $\ln \omega$ n'étant aussi qu'un problème de constante).

IV. L'IRRÉVERSIBILITÉ

Pour expliquer la « brisure de symétrie » dans l'écoulement de temps lors du passage du microscopique au macroscopique et donc résoudre le paradoxe de Loschmidt, on peut avancer deux conceptions.

A. Irréversibilité d'une transformation par le choix de l'état initial

Une transformation peut être perçue comme irréversible simplement en raison du choix de l'état initial. C'est le cas lorsqu'on prépare un état macroscopique particulier, dit de *basse entropie*, puisqu'on laisse le système évoluer en lui offrant à l'instant initial un très grand nombre d'autres états accessibles (par exemple en libérant une contrainte). L'état initial devient alors souvent infiniment peu probable devant le macroétat final d'équilibre. La transformation est ici irréversible parce que le scénario inverse est tellement improbable qu'il est inobservable.



La compréhension, voire la modélisation, de cette irréversibilité est assez simple, elle repose sur un dénombrement. L'exemple le plus connu est celui de la détente dans le vide. On considère une boîte isolée, séparée en deux compartiments identiques avec, à l'état initial, un seul des compartiments rempli d'un gaz de N particules tandis que l'autre est vide. Quand on casse la paroi de séparation, on libère une contrainte et le gaz se détend dans le volume total. Soit N_1 le nombre de particules dans le premier compartiment : l'état initial où $N_1 = N$ devient infiniment peu probable devant l'état final d'équilibre où $N_1 \simeq N/2$, donnant à la transformation son caractère irréversible.

Pour vérifier cette assertion, il suffit de modéliser le gaz par un ensemble de N boules identiques (mais discernables). La probabilité d'observer N_1 boules dans le premier compartiment est $p(N_1) = \Omega(N_1)/\Omega$ où $\Omega(N_1) = \mathbf{C}_N^{N_1}$ est le nombre de façon de choisir N_1 boules sur N et $\Omega = \sum_{N_1=0}^N \mathbf{C}_N^{N_1} = 2^N$. D'où

$$p(N_1) = \frac{\mathbf{C}_N^{N_1}}{2^N} = \frac{1}{2^N} \frac{N!}{N_1!(N-N_1)!}.$$

On obtient $p(N) = \frac{1}{2^N}$ et, pour $N \gg 1$, $p(N/2) = \frac{1}{2^N} \frac{N!}{(N/2)!^2} \simeq \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{\sqrt{N}}$ avec la formule de Stirling. Ainsi,

$$\frac{p(N)}{p(N/2)} \simeq \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{\sqrt{N}}{2^N} \sim \sqrt{N} 10^{-0,3N} \lll 1,$$

ce qui confirme que l'état initial est infiniment peu probable devant l'état final dès que N est macroscopique. Ce modèle très sommaire peut être améliorée, notamment en utilisant l'ensemble microcanonique. Aussi surprenant que cela puisse paraître, la même analyse peut être faite à propos d'un glaçon qui fond dans un verre d'eau chaude.

B. Irréversibilité par le chaos moléculaire

Une autre conception de l'irréversibilité est liée au fait que tout système, quand bien même serait-il considéré comme isolé, subit en fait des perturbations qui sont incontrôlables. Ce sont d'abord des perturbations internes, par exemple celles que les molécules d'un gaz subissent en raison de l'irrégularité et de la variation temporelle de l'état de surface des parois du récipient qui le contient. Ce sont aussi des perturbations externes, en raison des champs extérieurs (champs électromagnétiques et même gravitationnels). Ces perturbations, internes ou externes, sont très faibles, mais leur effet est très rapidement amplifié par la rapidité des collisions et le nombre de molécules du système : dans un gaz usuel, après un intervalle de temps de quelques secondes, le système a en quelque sorte perdu sa mémoire, rendant son évolution irréversible. Ce scénario, appelé *chaos moléculaire*, est responsable de la relaxation vers l'équilibre de tous les systèmes, même ceux que l'on considère abusivement comme isolés.

En simulation numérique, on peut voir le chaos moléculaire de manière fortuite, comme une conséquence incontrôlée des arrondis que commet forcément toute machine au cours des calculs. En dehors de cette circonstance un peu artificielle, la solution la plus simple pour modéliser le chaos moléculaire est d'adopter la description probabiliste des microétats, propre à la physique statistique. En effet, même si l'on part d'un état initial déterminé, les états ultérieurs n'étant décrits que de manière probabiliste, il est conceptuellement impossible de remonter le temps, simulant la perte de mémoire du système propre au chaos moléculaire. C'est ce qui est si déconcertant en physique statistique : on identifie assez bien les causes profondes de l'irréversibilité, mais on la modélise d'une tout autre façon.

Historiquement, c'est Boltzmann qui a vérifié que l'introduction des probabilités brise la symétrie temporelle des équations fondamentales de la physique et donne un sens particulier à l'écoulement du temps. Soit $\omega_1(\vec{r}, \vec{p}, t)$ la fonction de distribution à une particule d'un gaz, c'est-à-dire la fonction telle que $\omega_1(\vec{r}, \vec{p}, t) d^3r d^3p$ soit la probabilité de trouver à l'instant t une particule dans l'élément de volume d^3r centré en \vec{r} et d^3p centré en \vec{p} . Cette fonction peut-être définie même en dehors de l'équilibre. Dans un gaz dilué, Boltzmann a montré que la quantité

$$H(t) = \int \omega_1 \ln \omega_1 d^3r d^3p \quad (25)$$

vérifie l'inégalité

$$\frac{dH}{dt} \leq 0. \quad (26)$$

Ce résultat est connu sous le nom de théorème H de Boltzmann. En comparant (24) et (26), on voit que $-k_B H$ se rapproche beaucoup de l'expression classique de l'entropie : la grandeur H permet de généraliser la notion d'entropie dans un gaz dilué en dehors de l'équilibre en posant $S = -k_B H + \text{cste}$. Ce théorème a donné pour la première fois une idée de l'écriture statistique de l'entropie.

Annexe A : comparaison des conditions aux limites

On considère une particule de masse m , libre, à une dimension, se déplaçant sur un segment de longueur L . Pour trouver les états de base, on résout l'équation aux valeurs propres $H|\psi\rangle = E|\psi\rangle$ qui, en représentation $|x\rangle$, s'écrit

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi \quad \Longrightarrow \quad \psi'' + k^2\psi = 0 \quad \text{avec} \quad E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (10)$$

La solution est sinusoïdale ou exponentielle, selon le signe de l'énergie E . Pour déterminer quels sont les états de base à retenir, il faut préciser les conditions aux limites. On en retient habituellement de deux types.

- (i) Dans la condition aux limites en puits de potentiel (ou de Dirichlet), la particule est astreinte à rester dans le segment $[0, L]$: par continuité de la fonction d'onde, on a $\psi(0) = \psi(L) = 0$. Dans ce cas, on a forcément $E \geq 0$ et on pose $k = \sqrt{2mE}/\hbar$. Les solutions sont de la forme $\psi(x) = A \sin kx + B \cos kx$, ce sont des ondes stationnaires. La condition aux limites retenue impose $B = 0$ et $\sin kL = 0$, d'où

$$k = \frac{n\pi}{L} \quad \text{avec} \quad n \in \mathbb{N}^* \quad \Longrightarrow \quad E = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{L} \right)^2. \quad (27)$$

Le spectre des valeurs de k est représenté en figure ci-dessous. Les niveaux d'énergie ne sont pas dégénérés. Cette condition aux limites est assez « naturelle », mais elle présente l'inconvénient de limiter la variable k au domaine positif. À 3D, le vecteur d'onde est de même limité à un huitième de l'espace réciproque, ce qui n'est pas commode pour calculer les sommes ou les intégrales.

- (ii) On préfère donc souvent appliquer la condition aux limites périodique (ou de Born - von Karman). Cette condition de remplacement n'est retenue que dans le cas $E \geq 0$. Elle mène à un spectre un peu différent, comme on va le voir, mais elle est plus simple à exprimer et à utiliser. On impose ici une seule condition $\psi(0) = \psi(L)$, aussi les solutions ne peuvent s'exprimer qu'avec une seule constante : elles sont de la forme $\psi(x) = A e^{ikx}$ avec cette fois ci $k = \pm \sqrt{2mE}/\hbar \geq 0$, ce sont des ondes progressives. La condition aux limites retenue impose $e^{ikL} = 1$, d'où

$$k = \frac{2n\pi}{L} \quad \text{avec} \quad n \in \mathbb{Z} \quad \Longrightarrow \quad E = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2n\pi}{L} \right)^2. \quad (28)$$

Le spectre des valeurs de k est représenté en figure ci-dessous. Les niveaux d'énergie sont deux fois dégénérés (sauf l'état fondamental). Cette condition aux limites porte le nom de « condition aux limites périodiques » parce que la situation est équivalente à celle d'une particule, pouvant se déplacer sur tout l'axe (O, x) , représentée par une fonction d'onde astreinte à vérifier la condition de périodicité $\psi(x+L) = \psi(x)$.



Les deux conditions aux limites aboutissent donc à des spectres d'énergie différents. Mais, pour les grands nombres quantiques, ces spectres sont assimilables à un même continuum. On peut vérifier par exemple que, dans un intervalle d'énergie δE , on trouve le même nombre $d\Omega$ de microétats. On écrit d'abord

$$\delta E = \frac{\hbar^2 |k| \delta k}{m} \quad \Longrightarrow \quad \delta k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \frac{\delta E}{2\sqrt{E}}.$$

Dans la condition aux limites en puits de potentiel, $\delta k = \pi \delta n / L$, d'où on compte $d\Omega = \delta n = L \delta k / \pi$ microétats. Dans la condition aux limites périodique, $\delta k = 2\pi \delta n / L$, mais chaque niveau d'énergie est deux fois dégénéré de sorte qu'on compte $d\Omega = 2\delta n = L \delta k / \pi$ microétats aussi. Le nombre de microétats d'énergie comprise entre E et $E + \delta E$ est donc dans les deux cas

$$d\Omega = \frac{L}{2\pi} \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \frac{\delta E}{\sqrt{E}}. \quad (29)$$

Annexe B : introduction sommaire à l'opérateur densité

Considérons un système isolé, piloté par un hamiltonien H indépendant du temps. Soit $\{|\alpha\rangle\}$ une base constitués d'états propres normés de H , d'énergies $\{E_\alpha\}$. Si le système est à l'instant initial $t = 0$ dans un état $|\alpha\rangle$, il se trouve à un instant t ultérieur dans l'état $|\alpha(t)\rangle = |\alpha\rangle e^{-iE_\alpha t/\hbar}$. Tout état quantique $|\psi(t)\rangle$ peut se décomposer sur la base $\{|\alpha\rangle\}$ ou, ce qui est équivalent, sur la base $\{|\alpha(t)\rangle\}$

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{|\alpha\rangle} c_\alpha(t)|\alpha\rangle = \sum_{|\alpha\rangle} c_\alpha(0)|\alpha(t)\rangle. \quad (30)$$

Supposant $|\psi(t)\rangle$ normé, la valeur moyenne *quantique* d'une observable \hat{A} dans l'état $|\psi(t)\rangle$ est

$$\langle A \rangle_\psi(t) = \langle \psi(t) | \hat{A} | \psi(t) \rangle = \sum_{|\alpha\rangle, |\beta\rangle} c_\beta^*(0) c_\alpha(0) \langle \beta(t) | \hat{A} | \alpha(t) \rangle. \quad (31)$$

On introduit l'opérateur

$$\hat{D}_\psi(t) = |\psi(t)\rangle \langle \psi(t)| = \sum_{|\alpha\rangle, |\beta\rangle} c_\beta^*(0) c_\alpha(0) |\alpha(t)\rangle \langle \beta(t)| \quad (32)$$

pour écrire

$$\langle A \rangle_\psi(t) = \text{tr}(\hat{D}_\psi(t) \hat{A}), \quad (33)$$

où tr désigne la trace (somme des éléments diagonaux). Cet opérateur $\hat{D}_\psi(t)$ est hermitique, de trace unité ($\text{tr} \hat{D}_\psi = 1$) et vérifie la relation $\hat{D}_\psi^2 = \hat{D}_\psi$ qui en fait un projecteur. Cette description est adaptée à la situation où le système se trouve dans un état quantique certain, ce qu'on appelle un « état pur ».

On cherche un outil pour décrire un macroétat, conçu comme une collection aléatoire de microétats. Cet outil doit être un opérateur $\hat{D}(t)$ qui remplace $\hat{D}_\psi(t)$, c'est-à-dire tel que la valeur moyenne *statistique* de toute observable \hat{A} s'écrive de la même manière que (33) :

$$\langle A \rangle(t) = \text{tr}(\hat{D}(t) \hat{A}). \quad (34)$$

Comme $\langle A \rangle(t)$ doit être réel quelle que soit l'observable, c'est-à-dire quel que soit l'opérateur hermitique \hat{A} , il faut que $\hat{D}(t)$ soit hermitique aussi. Prenant $\hat{A} = \mathbf{1}$, on trouve aussi

$$\text{tr} \hat{D}(t) = 1. \quad (35)$$

Pour définir $\hat{D}(t)$ en remplacement de (32), on introduit l'opérateur densité

$$\hat{D}(t) = \sum_{|\alpha\rangle, |\beta\rangle} p_{\alpha\beta} |\alpha(t)\rangle \langle \beta(t)| = \sum_{|\alpha\rangle, |\beta\rangle} p_{\alpha\beta} |\alpha\rangle \langle \beta| e^{-i(E_\alpha - E_\beta)t/\hbar}. \quad (36)$$

Les coefficients $p_{\alpha\beta}$ sont des constantes qui vérifient donc $p_{\beta\alpha} = p_{\alpha\beta}^*$ et $\sum_{|\alpha\rangle} p_{\alpha\alpha} = 1$, mais qui ne se mettent pas sous la forme d'un produit $c_\beta^*(0) c_\alpha(0)$ propre à un état pur. En conséquence, $\hat{D}(t)$ n'est pas un projecteur ($\hat{D}^2 \neq \hat{D}$). Utilisant l'équation de Schrödinger, on établit facilement

$$i\hbar \frac{d\hat{D}}{dt} = [H, \hat{D}]. \quad (37)$$

À l'équilibre thermodynamique, $\langle A \rangle$ doit être constant pour toute observable \hat{A} , ce qui impose $\frac{d\hat{D}}{dt} = 0$. En conséquence, l'opérateur densité commute avec le hamiltonien ($[H, \hat{D}] = 0$), ce qui annule $p_{\alpha\beta} = 0$ pour $\beta \neq \alpha$. L'opérateur densité à l'équilibre est donc en fait diagonal dans la base des états propres de H : il reste

$$\hat{D} = \sum_{|\alpha\rangle} p_{\alpha\alpha} |\alpha\rangle \langle \alpha|, \quad (38)$$

et la valeur moyenne statistique est bien celle qu'on a écrit en (19)

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_{|\alpha\rangle} p_{\alpha\alpha} \langle \alpha | \hat{A} | \alpha \rangle. \quad (39)$$

Les termes diagonaux $p_{\alpha\alpha}$ de l'opérateur densité sont donc les probabilités des microétats. Le formalisme de l'opérateur densité permet de montrer que la seule connaissance des probabilités d'une base de l'espace des états suffit à décrire le macroétat d'un système à l'équilibre.

L'opérateur densité permet aussi de récrire l'entropie statistique (23) sous la forme opérative

$$S = -k_B \text{tr}(\hat{D} \ln \hat{D}). \quad (40)$$

L'ensemble microcanonique

I. LA DISTRIBUTION MICROCANONIQUE

A. Le postulat et l'entropie microcanonique

L'ensemble microcanonique est l'ensemble statistique de Gibbs pour un système *isolé*. Dans cet ensemble comme dans les autres, la loi de probabilité doit être exprimée en fonction des variables macroscopiques décrivant ses microétats. Or ici, le système étant isolé, tous les microétats ont le même nombre de particules, le même volume, la même énergie, *etc.* : à l'équilibre thermodynamique, aucune variable macroscopique ne peut permettre de les différencier. Le principe le plus simple consiste alors à dire que tous les microétats sont équiprobables. Cette affirmation est le *postulat microcanonique*, qu'on écrit en représentation quantique

$$\text{Ensemble microcanonique : } \left\{ \begin{array}{l} \text{microétat } |\alpha\rangle, \alpha = 1 \text{ à } \Omega, \\ \text{probabilité } p_\alpha = \frac{1}{\Omega}. \end{array} \right. \quad (1)$$

Ce postulat, très simple et minimaliste, est à la base de presque tous les développements de la physique statistique.

Par construction, quand tous les microétats sont équiprobables, l'entropie statistique est maximale, car c'est la situation qui correspond à un manque maximal d'information (notion parfois déformée en « désordre maximum »). Pour $p_\alpha = 1/\Omega$, la formule de Shannon donne directement la célèbre formule de Boltzmann

$$S = k_B \ln \Omega, \quad (2)$$

où Ω est donc précisément le nombre de microétats d'une base de l'espace des états accessibles. C'est ce nombre qu'il faut calculer pour accéder à l'entropie microcanonique.

B. L'identité thermodynamique retrouvée

Considérons plus en détail les paramètres macroscopiques avec lesquels on caractérise l'état du système : énergie interne U , volume V , nombre de particules N , autre variable X , ... Le nombre Ω de microétats et, par suite, l'entropie microcanonique, sont fonction de ces variables :

$$S = k_B \ln \Omega(U, V, N, X, \dots) = S(U, V, N, X, \dots).$$

Même si les variables sont fixées pour le système isolé, on peut différentier la fonction $S(U, V, N, X, \dots)$, ce qui revient à considérer des systèmes qui auraient une énergie interne $U + dU$, un volume $V + dV$, *etc.* Si maintenant on identifie l'entropie microcanonique (2) à l'entropie thermodynamique, laquelle obéit à l'identité thermodynamique

$$dU = T dS - P dV + \mu dN + Y dX + \dots \quad (3a)$$

ou encore

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN - \frac{Y}{T} dX + \dots, \quad (3b)$$

on en déduit les relations qui permettent de calculer la température, la pression, le potentiel chimique, et plus généralement les variables conjuguées de toutes celles qui interviennent dans le calcul de Ω :

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, N, X, \dots} \rightsquigarrow \text{température microcanonique } T, \quad (4a)$$

$$\frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U, N, X, \dots} \rightsquigarrow \text{pression } P, \quad (4b)$$

$$\frac{\mu}{T} = - \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U, V, X, \dots} \rightsquigarrow \text{potentiel chimique } \mu, \quad (4c)$$

$$\frac{Y}{T} = - \left(\frac{\partial S}{\partial X} \right)_{U, V, N, \dots} \rightsquigarrow \text{variable conjuguée } Y. \quad (4d)$$

L'identification de l'entropie microcanonique $S = k_B \ln \Omega$ avec l'entropie thermodynamique du second principe est donc ce qui permet de jeter un pont entre la physique statistique et la thermodynamique. Cette identification peut être admise comme un principe, justifié par ses conséquences (on retrouve par exemple la loi des gaz parfaits). Il est néanmoins possible de l'étayer, ce de deux façons. La première repose sur l'examen des conditions d'équilibre des variables internes d'un système et la deuxième, plus théorique, sur le théorème d'invariance adiabatique. Ces deux développements sont présentés dans l'annexe A.

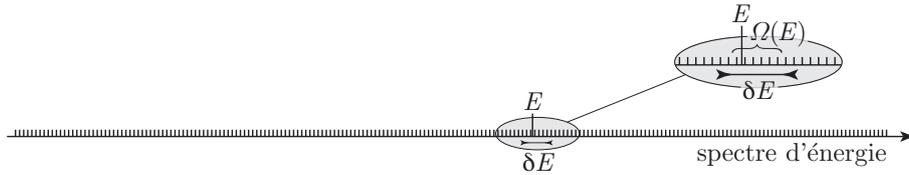
II. LE CALCUL DU NOMBRE Ω

La résolution d'un problème de microcanonique repose sur le calcul du nombre Ω . Ce nombre est fantastiquement grand. Pour le calculer, on peut faire des approximations, ce d'autant plus que seul son logarithme est pertinent dans la formule de Boltzmann. La plupart des approximations sont liées à la *limite thermodynamique*, qui consiste à prendre en compte la taille macroscopique du système pour ne garder que les expressions asymptotiques pour $N \gg 1$, où N est le nombre de particules. En particulier, la formule de Stirling $\ln N! \simeq N \ln N - N$ est souvent utilisée. Autre exemple : avec N et $M \gg 1$, on écrit parfois par abus de notation $M^{N+1} \simeq M^N$ en dépit de l'erreur énorme commise, parce qu'avec le logarithme on a bien $\ln M^{N+1} = (N + 1) \ln M \simeq N \ln M = \ln M^N$.

A. Calcul en représentation quantique

Le nombre Ω , qui est précisément la dimension de l'espace de Hilbert des microétats accessibles, n'a de sens qu'en représentation quantique. Nous allons donner les principes de l'évaluation de Ω sur des exemples très simples, sachant que ce problème peut être malheureusement très difficile à résoudre dans un cas général, parce qu'on est vite confronté à un problème de dénombrement rendu inextricable par l'indiscernabilité des particules.

Avant d'aborder tout calcul, il faut saisir un point important : il est impossible d'exprimer exactement Ω comme une fonction continue de l'énergie E , parce que le spectre d'énergie est toujours quantifié. Pour une valeur donnée E , il n'y a soit aucun microétat correspondant, soit un nombre relié à une dégénérescence : la fonction exacte $\Omega(E)$ est ainsi une somme de fonctions de Dirac. Mais à terme, on veut pouvoir traiter l'énergie comme une variable continue et différencier cette fonction (plus exactement son logarithme) comme en thermodynamique. C'est en effet possible si le spectre d'énergie est assimilable à un continuum : pour lisser les singularités liées à la quantification, on définit l'énergie à une valeur δE près, où l'intervalle δE est choisi de manière arbitraire pourvu qu'il soit à la fois beaucoup plus petit que E et un peu plus grand que le pas de quantification (voir figure). On ne calcule donc jamais le nombre de microétats d'énergie E donnée, mais le nombre de microétats d'énergie E donnée à δE près. Cette valeur δE intervient bien sûr dans l'expression de $\Omega(E)$ mais, dans la limite thermodynamique, elle doit disparaître de toutes les expressions des grandeurs macroscopiques qui résultent du calcul statistique.



a. Une particule à 1D

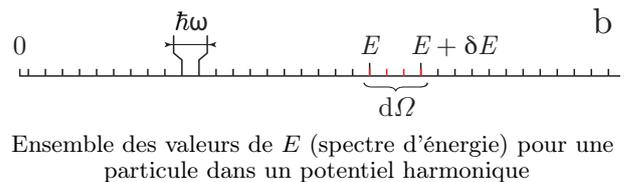
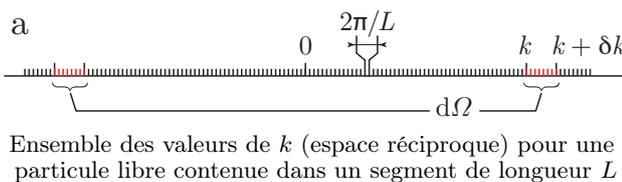
Considérons le cas d'une seule particule sans spin, de masse m , à une dimension. Cet exemple très simple prépare le terrain aux développements ultérieurs. Évidemment, avec ici $N = 1$, la limite thermodynamique n'est pas envisageable.

Si la particule est libre et contenue dans un segment de longueur L , l'application de la condition aux limites périodique fournit le spectre d'énergie des états propres sous la forme $E_k = \hbar^2 k^2 / 2m$ avec $k = 2n\pi / L$ ($n \in \mathbb{Z}$). Pour calculer le nombre $d\Omega$ de microétats d'énergie comprise entre E et $E + \delta E$, on écrit d'abord

$$\delta E = \frac{\hbar^2 |k| \delta k}{m} \implies \delta k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \frac{\delta E}{2\sqrt{E}}.$$

Le nombre $d\Omega$ est obtenu en comptant les microétats correspondant à $\delta k = 2\pi \delta n / L$ pour $k \geq 0$ (voir figure a), donc

$$d\Omega = 2\delta n = \frac{L}{\pi} \delta k = \frac{L}{h} \sqrt{\frac{2m}{E}} \delta E. \tag{5}$$



Si la particule est plongée dans un potentiel harmonique définissant une pulsation ω , le spectre d'énergie des états propres est donné par $E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$ ($n \in \mathbb{N}$). Le nombre $d\Omega$ de microétats d'énergie comprise entre E et $E + \delta E$ est donc simplement (voir figure b)

$$d\Omega = \delta n = \frac{\delta E}{\hbar\omega}. \tag{6}$$

b. Systèmes modélisés discrets

Dans certains problèmes, on modélise le système en le simplifiant de telle sorte qu'on arrive à une description d'états bien identifiés et facilement dénombrables. Dans ces cas, le calcul de Ω se fait souvent par la combinatoire (en utilisant les C_n^p), ce qui peut se révéler simple ou assez délicat. On peut citer les exemples suivants.

- Un ensemble de spins $\frac{1}{2}$, localisés de telle sorte qu'on puisse oublier leur indiscernabilité et en ignorant les autres degrés de liberté grâce à un argument de factorisation (voir III-B).
- Un polymère à une dimension, chacun de ses nombreux monomères ayant une orientation \pm . Ce problème est formellement analogue à celui des spins $\frac{1}{2}$.
- Les problèmes dits de « gaz sur réseau », comme des atomes dans un cristal (modèle de défauts de Frenkel ou de Schottky) ou des molécules pouvant s'adsorber sur les sites d'un substrat.

B. Calcul en représentation classique

En représentation classique, un microétat est représenté par un point de l'espace des phases. En raison de la continuité des variables canoniques, les microétats n'y sont pas dénombrables. Donc toute tentative pour comprendre Ω dans un contexte purement classique est vaine. Il n'y a pas d'autre choix que d'invoquer la « réalité quantique » : le nombre Ω ne peut pas exister sans la constante de Planck h . Cependant, pour les systèmes classiques (c'est-à-dire dans la limite des grands nombres quantiques), il est possible d'exprimer Ω à l'aide des variables canoniques.

L'idée de départ est de paver l'espace des phases en cellules de petit volume imposé par la réalité quantique, et de compter le nombre de cellules. La grandeur classique utile sera donc le *volume accessible* de l'espace des phases, qu'on note Γ : c'est le volume de l'ensemble des points représentant tous les microétats de l'ensemble microcanonique, c'est-à-dire qui ont le même nombre de particule N , la même énergie E , le même volume V , ... On note que, si H désigne le hamiltonien du système, la contrainte $H = E$ définit une hypersurface qui a mathématiquement un volume nul. Mais on ne doit pas oublier qu'il faut en fait compter le nombre de microétats d'énergie E donnée à δE près : ceci donne à Γ la forme d'une couche comprise entre les hypersurfaces d'équations $H = E$ et $H = E + \delta E$, donc de mesure non nulle, fonction de δE . Cet intervalle δE , issu du lissage du spectre quantique d'énergie, a donc aussi son importance en représentation classique.

Il reste à trouver l'expression quantique du volume des cellules. L'existence de ces cellules peut être vues comme une conséquence du principe d'incertitude de Heisenberg : il est impossible de déterminer simultanément les coordonnées q et impulsions p d'une particule, les incertitudes respectives Δq et Δp devant satisfaire l'inégalité $\Delta q \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$. Si le système est décrit par M couples de variables (q, p) , on peut donc envisager de compter pour un seul tous les microétats situés dans un volume $\delta^M q \delta^M p \sim h^M$. Entre le nombre Ω et le volume accessible Γ de l'espace des phases, il doit donc y avoir une relation

$$\Omega \propto \frac{\Gamma}{h^M}.$$

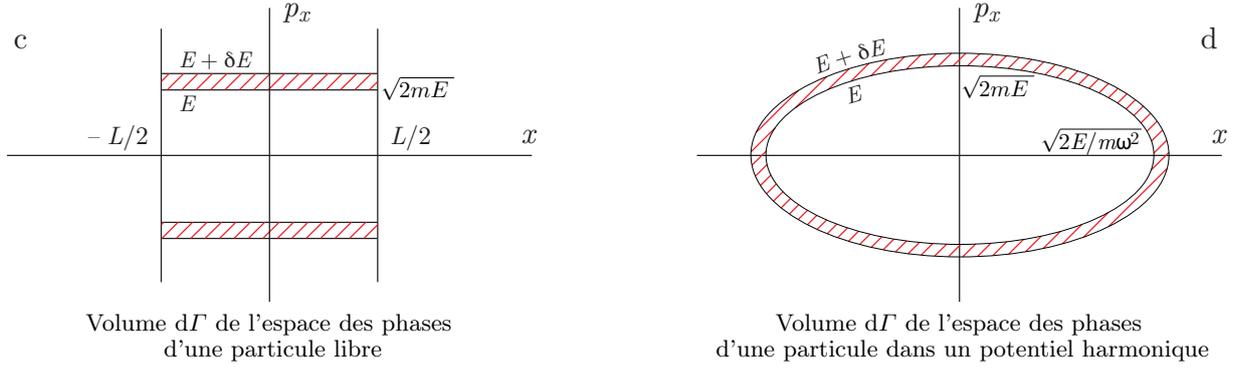
L'argument doit être amélioré pour arriver à une formule fiable et opérationnelle. Nous allons voir comment se construit cette formule à partir d'exemples simples avant de généraliser.

a. Une particule à 1D

Considérons une seule particule de masse m , à une dimension. Nous allons calculer le volume $d\Gamma$ de l'espace des phases contenant les microétats d'énergie comprise entre E et $E + \delta E$ pour comparer aux expressions du nombre $d\Omega$ obtenus en IIAa.

Si la particule est libre et contenue sur un segment de longueur L , le volume de l'espace qui contient les microétats d'énergie inférieure à $E = \frac{p_x^2}{2m}$ est un rectangle de côtés L par $2\sqrt{2mE}$ et de surface $2L\sqrt{2mE}$. Les microétats d'énergie comprise entre E et $E + \delta E$ sont donc dans deux bandes parallèles (voir figure c) dont le volume est $d\Gamma = \delta(2L\sqrt{2mE}) = L\sqrt{\frac{2m}{E}}\delta E$. En consultant (5), on note que

$$d\Omega = \frac{L}{h}\sqrt{\frac{2m}{E}}\delta E = \frac{d\Gamma}{h}. \quad (7)$$



Volume \$d\Gamma\$ de l'espace des phases d'une particule libre

Volume \$d\Gamma\$ de l'espace des phases d'une particule dans un potentiel harmonique

Si la particule est plongée dans un potentiel harmonique définissant une pulsation \$\omega\$, le volume de l'espace qui contient les microétats d'énergie inférieure à \$E = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2\$ est une ellipse de demi-grands axes \$\sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}}\$ par \$\sqrt{2mE}\$ et de surface \$\pi\sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}}\sqrt{2mE} = \frac{2\pi E}{\omega}\$. Les microétats d'énergie comprise entre \$E\$ et \$E + \delta E\$ sont donc entre deux ellipses concentriques (voir figure d) dont le volume est \$d\Gamma = \delta\left(\frac{2\pi E}{\omega}\right) = \frac{2\pi}{\omega}\delta E\$. En consultant (6), on note que

$$d\Omega = \frac{\delta E}{\hbar\omega} = \frac{d\Gamma}{h}. \tag{8}$$

b. Une idée de démonstration

Le résultat précédent peut être généralisé. Revenons à la définition quantique du nombre de microétats : soient \$\{|\alpha\rangle\}\$, avec \$\alpha = 1\$ à \$\Omega\$, une base orthonormée de l'espace des états accessibles d'une particule sans spin à 1D. On a alors \$\langle\alpha|\alpha'\rangle = \delta_{\alpha\alpha'}\$ et la relation de fermeture

$$\sum_{n=1}^{\Omega} |\alpha\rangle\langle\alpha| = \mathbf{1}. \tag{9}$$

Mais ce même espace des états admet aussi une base \$|q\rangle\$ et une base \$|p\rangle\$, états propres des opérateurs \$\hat{Q}\$ et \$\hat{P}\$ issus des variables canoniques \$q\$ et \$p\$, avec \$\langle q|q'\rangle = \delta(q - q')\$, \$\langle p|p'\rangle = \delta(p - p')\$ et les relations de fermeture

$$\int |q\rangle\langle q| dq = \int |p\rangle\langle p| dp = \mathbf{1}. \tag{10}$$

Entre les deux éléments de base \$|q\rangle\$ et \$|p\rangle\$, l'élément de matrice vaut

$$\langle q|p\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{iqp/\hbar} = \frac{1}{\sqrt{h}} e^{iqp/\hbar}. \tag{11}$$

Le calcul repose alors sur l'algèbre des kets et des bras, en se servant des trois relations de fermeture :

$$\begin{aligned} \Omega &= \sum_{\alpha=1}^{\Omega} 1 = \sum_{\alpha=1}^{\Omega} \langle\alpha|\alpha\rangle = \sum_{\alpha=1}^{\Omega} \langle\alpha| \left(\int |q\rangle\langle q| dq \right) \left(\int |p\rangle\langle p| dp \right) |\alpha\rangle \\ &= \int dq dp \langle q|p\rangle\langle p| \left(\sum_{\alpha=1}^{\Omega} |\alpha\rangle\langle\alpha| \right) |q\rangle = \int dq dp |\langle q|p\rangle|^2 \\ &= \frac{1}{h} \int dq dp. \end{aligned}$$

La signification des intégrales figurant dans les relations de fermeture (10) est transposée aux variables canoniques classiques avec une intégrale sur l'espace des phases, et on obtient simplement

$$\Omega = \frac{\Gamma}{h} \quad (\text{une particule ponctuelle à 1D}). \tag{12}$$

c. \$N\$ particules à 3D

Le raisonnement précédent se généralise sans difficulté à une particule à trois dimensions, en utilisant les représentations \$|\vec{r}\rangle\$, \$|\vec{p}\rangle\$ et l'élément de matrice

$$\langle\vec{r}|\vec{p}\rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{i\vec{r}\cdot\vec{p}/\hbar} = \frac{1}{h^{3/2}} e^{i\vec{r}\cdot\vec{p}/\hbar}. \tag{13}$$

Il se généralise aussi à N particules discernables, pour lesquelles les états peuvent être construits comme des produits tensoriels des états individuels. On obtient ainsi

$$\Omega = \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N}q d^{3N}p = \frac{\Gamma}{h^{3N}} \quad (N \text{ particules ponctuelles discernables à 3D}). \quad (14)$$

On peut montrer que cette formule est valable quel que soit le choix des variables canoniques q et $p = \partial L / \partial \dot{q}$: pour chaque produit $dq dp$ on introduit au dénominateur une puissance de la constante de Planck h .

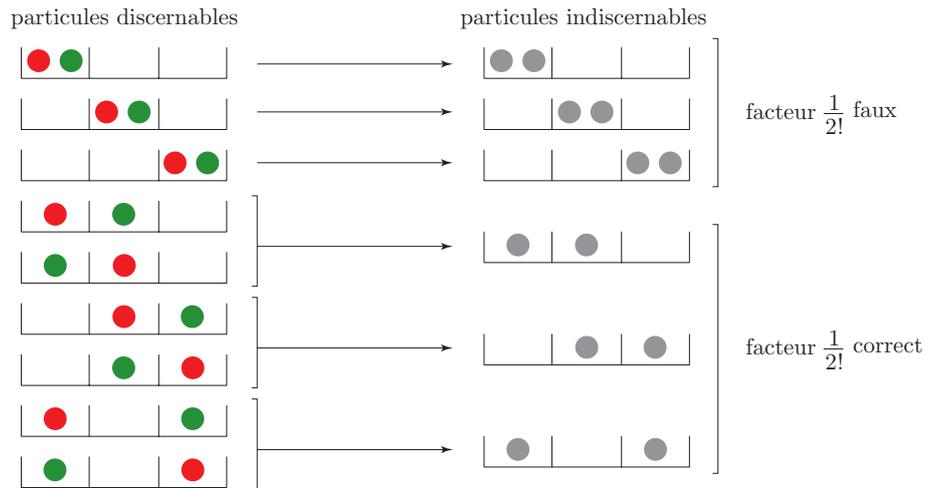
Pour prendre en compte l'indiscernabilité quantique des particules, on n'a pas d'autre choix dans le calcul classique que de faire un raisonnement assez grossier. Pour un système composé de N particules indiscernables, on divise le nombre de microétats accessibles de ces mêmes particules considérées comme discernables par le nombre de permutations sur les particules, soit $N!$. Ainsi, il vient

$$\Omega = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N}q d^{3N}p = \frac{1}{N!} \frac{\Gamma}{h^{3N}} \quad (N \text{ particules ponctuelles indiscernables à 3D}). \quad (15)$$

En fait, le terme en $N!$ n'est correct que si la probabilité qu'un état individuel soit peuplé par plus d'une particule est très faible, c'est-à-dire s'il y a beaucoup plus d'états individuels que de particules (voir figure). Cette condition est appelée « condition de non-dégénérescence ». Par exemple, si on arrive à mettre le nombre de microétats calculé d'après (14) sous la forme $\Omega \sim \omega^N$, c'est que le nombre de microétats offert à chaque particule est de l'ordre de ω , et le critère de non-dégénérescence s'écrit

$$\omega \gg N. \quad (16)$$

Il reste le décompte des états de spin qui n'a aucun équivalent classique. Si le système présente une intrication des états orbitaux et de spin, la limite classique n'est pas correcte : c'est le cas pour les gaz quantiques à basse température. Quand la limite classique est acceptable, le spin introduit un simple facteur de dégénérescence.



Dénombrement des microétats pour un système composé de $N = 2$ particules (les deux boules) et ayant trois microétats individuels (les trois cases). Lorsque les particules sont discernables (rouge et verte), le système a neuf microétats. Lorsque les particules sont indiscernables (grises), le système a six microétats. Le terme en $1/2!$ est faux lorsque les deux particules occupent le même état individuel.

III. EXEMPLES D'APPLICATION DE L'ENSEMBLE MICROCANONIQUE

A. N oscillateurs harmoniques identiques discernables

On considère N particules à 1D, de masse m , de variables canoniques (q_i, p_i) , plongées dans le même potentiel harmonique définissant la pulsation ω . Le hamiltonien s'écrit

$$H = \sum_{i=1}^N \left(\frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 q_i^2 \right). \quad (17)$$

Nous considérons ici le cas où $N \gg 1$ avec des particules discernables. Physiquement, ce peut être par exemple des atomes dans un solide, vibrant indépendamment dans chaque direction, et considérés discernables parce que placés sur des sites distincts.

Ce premier exemple a deux intérêts. D'abord il va nous permettre de présenter les méthodes de calcul et d'approximation qu'on utilisera fréquemment par la suite. Ensuite, comme un calcul en représentation quantique est faisable, on pourra examiner les critères de validité d'une approximation classique.

a. Calcul en représentation classique

Comme expliqué au paragraphe précédent, on doit calculer le nombre de microétats d'énergie comprise entre E et $E + \delta E$. Commençons par calculer le nombre $\Pi(E, N)$ de microétats d'énergie inférieure à E . Par application de (14), ce nombre est

$$\Pi(E, N) = \frac{1}{h^N} \int_{\sum_{i=1}^N \left(\frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 q_i^2 \right) \leq E} d^N q d^N p = \frac{1}{h^N} \int_{\sum_{i=1}^N (p_i^2 + (m\omega q_i)^2) \leq 2mE} d^N q d^N p.$$

L'intégrale apparaît comme le volume d'une hypersphère¹ dans l'espace des variables p_i et $m\omega q_i$, de dimension $2N$ et de rayon $\sqrt{2mE}$. On obtient donc

$$\Pi(E, N) = \frac{1}{h^N} \frac{1}{(m\omega)^N} \frac{\pi^{2N/2}}{\left(\frac{2N}{2}\right)!} \left(\sqrt{2mE}\right)^{2N} = \frac{1}{N!} \left(\frac{E}{\hbar\omega}\right)^N. \quad (18)$$

Attention, ici le terme $N!$ ne doit rien à l'indiscernabilité. Le nombre de microétats d'énergie comprise entre E et $E + \delta E$ est ensuite

$$\Omega(E, N) = \Pi(E + \delta E, N) - \Pi(E, N), \quad (19)$$

qu'on devrait plutôt écrire $\Omega(E, \delta E, N)$. Mais on va voir immédiatement qu'en fait la valeur de δE n'intervient pas, dès lors que $\delta E \ll E$ et qu'on ne s'intéresse qu'au logarithme de ces nombres. Le résultat suivant est important, notamment parce qu'il sera transposé à d'autres systèmes, en particulier aux gaz parfait classiques.

La propriété que nous allons utiliser est que $\Pi(E, N)$ est une puissance de l'énergie, l'exposant étant de l'ordre du nombre de particules : ici, précisément, $\Pi(E, N) \propto E^N$. Quand on calcule le logarithme de (18), en utilisant la formule de Stirling,

$$\ln \Pi(E, N) = -\ln N! + N \ln \frac{E}{\hbar\omega} \simeq N \left(1 + \ln \frac{E}{N\hbar\omega} \right) = \mathcal{O}(N). \quad (20)$$

En d'autres termes, $\ln \Pi(E, N)$ est une fonction extensive. Exprimons le rapport

$$\frac{\Omega(E, N)}{\Pi(E, N)} = \frac{\Pi(E + \delta E, N)}{\Pi(E, N)} - 1 = \left(\frac{E + \delta E}{E}\right)^N - 1 = e^{N \ln \left(1 + \frac{\delta E}{E}\right)} - 1 \simeq e^{N\delta E/E} - 1,$$

puisque $\delta E \ll E$. En prenant le logarithme,

$$\ln \Omega(E, N) \simeq \ln \Pi(E, N) + \ln \left(e^{N\delta E/E} - 1 \right). \quad (21)$$

La question est de savoir si, dans la limite thermodynamique, le deuxième terme du second membre est appréciable devant le terme extensif $\ln \Pi(E, N)$. Envisageons donc l'éventualité où $\ln \left(e^{N\delta E/E} - 1 \right) = \mathcal{O}(N)$ pour montrer que c'est impossible. Selon la valeur de $N\delta E/E$, ce logarithme peut être positif ou négatif, donc serait de l'ordre de $\pm N$. Si le logarithme est positif, c'est que $N\delta E/E \gg 1$ et alors il viendrait

$$\ln e^{N\delta E/E} = N \frac{\delta E}{E} \sim N \implies \delta E \sim E,$$

ce qui est exclu. Inversement, si le logarithme est négatif, c'est que $N\delta E/E \ll 1$ et alors il viendrait

$$\ln \frac{N\delta E}{E} \sim -N \implies \delta E \sim \frac{E}{N} e^{-N}.$$

Une telle valeur de δE , infiniment petite même devant l'énergie par particule E/N , est physiquement inaccessible quand $N \gg 1$. À titre d'ordre de grandeur, avec $E = Nk_B T$ (cf. (23b)), pour accéder à une telle précision dans la définition de l'énergie (rappelons que δE est de l'ordre du pas de quantification du spectre), on trouverait d'après l'inégalité d'Heisenberg un temps de mesure

$$\Delta t \sim \frac{h}{\delta E} \sim \frac{h}{k_B T} e^N$$

dépassant largement l'âge de l'univers. Ainsi donc, le terme non extensif dans l'expression (21) de $\ln \Omega(E, N)$ peut être oublié pour ne garder que

$$\ln \Omega(E, N) = \ln \Pi(E, N) = N \left(1 + \ln \frac{E}{N\hbar\omega} \right), \quad (22)$$

1. En dimension n , le volume d'une hypersphère de rayon r est $\mathcal{V} = \frac{\pi^{n/2}}{(n/2)!} r^n$.

indépendant de δE . En d'autres termes, dans la limite thermodynamique et en prenant le logarithme, tout se passe comme si le nombre de microétats d'énergie comprise entre E et $E + \delta E$ était identique au nombre de microétats d'énergie inférieure à E .²

On peut donc exprimer l'entropie et les grandeurs dérivées :

$$S(E, N) = k_B \ln \Omega = N k_B \left(1 + \ln \frac{E}{N \hbar \omega} \right) = N k_B (1 + \ln \varepsilon) \quad \text{avec } \varepsilon = \frac{E}{N \hbar \omega}, \quad (23a)$$

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_N = \frac{N k_B}{E} \implies E = N k_B T, \quad (23b)$$

$$C = \frac{\partial E}{\partial T} = N k_B, \quad (23c)$$

$$\mu = -T \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_E = -k_B T \ln \varepsilon = k_B T \ln \beta \hbar \omega \quad \text{avec } \beta = \frac{1}{k_B T}. \quad (23d)$$

Cette expression (23b) de l'énergie sera retrouvée beaucoup plus simplement dans l'ensemble canonique en utilisant le théorème d'équipartition.

b. Calcul en représentation quantique

Les oscillateurs harmoniques sont maintenant quantifiés et le hamiltonien devient

$$H = \sum_{i=1}^N \left(\hat{n}_i + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega, \quad (24)$$

où \hat{n}_i est l'opérateur associé au nombre de quanta de l'oscillateur i . La collection des microétats de base sont les produits tensoriels des états de base $|n_i\rangle$ de chaque oscillateur i , avec $n_i \in \mathbb{N}$, ce qu'on écrit $\bigotimes_{i=1}^N |n_i\rangle$. Les énergies propres associées sont

$$E = \sum_{i=1}^N \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega = \left(M + \frac{N}{2} \right) \hbar \omega \quad \text{avec } M = \sum_{i=1}^N n_i. \quad (25)$$

Selon la parité de N , cette énergie ne peut être qu'un nombre entier ou demi-entier de fois le quantum d'énergie $\hbar \omega$. On doit calculer le nombre de microétats d'énergie comprise entre E et $E + \delta E$, où l'intervalle δE qui va lisser le spectre est ici tel que $\hbar \omega \lesssim \delta E \ll E$. Cela revient à considérer que l'énergie E est toujours de la forme $(M + \frac{N}{2}) \hbar \omega$ à $\delta E \gtrsim \hbar \omega$ près et alors la valeur de δE n'apparaîtra même pas dans l'expression de $\Omega(E, N)$.

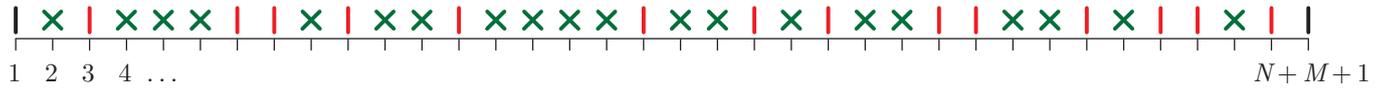
Puisque $E = (M + \frac{N}{2}) \hbar \omega$ avec $M = \sum_{i=1}^N n_i$, on peut dire que $\Omega(E, N)$ est le nombre de façons de choisir N entiers positifs dont la somme est fixée égale à M . On peut déterminer ce nombre par récurrence sur N , mais une astuce consiste à adopter une représentation graphique (voir figure) : sur un axe, on dispose $N + M + 1$ positions parmi lesquelles la première et la dernière sont occupées par des barres et, sur les $N + M - 1$ restantes, on distribue $N - 1$ barres et M croix. Les oscillateurs $i = 1$ à N sont représentés par les espaces définis entre les barres successives entre lesquelles le nombre de croix va représenter le nombre n_i . Toutes les valeurs classées des entiers n_i sont donc couvertes avec la contrainte sur leur somme, de sorte que toutes les distributions de barres et de croix représentent les microétats accessibles. Le nombre $\Omega(E, N)$ est donc le nombre de façon de choisir $N - 1$ positions sur $N + M - 1$ possibles (ou, ce qui revient au même, M positions sur $N + M - 1$ possibles) :

$$\Omega(E, N) = \mathbf{C}_{N+M-1}^{N-1} = \mathbf{C}_{N+M-1}^M = \frac{(N+M-1)!}{(N-1)! M!}. \quad (26)$$

Si on suppose $N \gg 1$ et $M \gg 1$, le logarithme de $\Omega(E, N)$ se calcule avec la formule de Stirling :

$$\begin{aligned} \ln \Omega(E, N) &\simeq [(N+M-1) \ln(N+M-1) - (N+M-1)] - [(N-1) \ln(N-1) - (N-1)] - [M \ln M - M] \\ &\simeq (N+M-1) \ln(N+M-1) - (N-1) \ln(N-1) - M \ln M \\ &\simeq (N+M) \ln(N+M) - N \ln N - M \ln M \\ &\simeq (N+M) \ln(N+M) - (N+M) \ln N + M \ln N - M \ln M \\ &\simeq (N+M) \ln \frac{N+M}{N} - M \ln \frac{M}{N} \\ &\simeq N \left[\left(1 + \frac{M}{N} \right) \ln \left(1 + \frac{M}{N} \right) - \frac{M}{N} \ln \frac{M}{N} \right]. \end{aligned}$$

2. Ce résultat surprenant est la conséquence d'une propriété géométrique : en dimension élevée, l'essentiel du volume d'une hypersphère est concentré dans sa couche périphérique.



Représentation graphique des microétats d'un ensemble de N oscillateurs harmoniques, d'énergie $E = (M + \frac{N}{2})\hbar\omega$.
 En dehors des première et dernière positions occupées par des barres (en noir), on a disposé ici
 $N - 1 = 14$ barres (en rouge) pour 15 oscillateurs et $M = 20$ croix (en vert) pour 20 quantas.
 Le microétat a les nombres d'occupation $n_1 = 1, n_2 = 3, n_3 = 0, n_4 = 1, etc.$

Pour rétablir la dépendance en énergie, on écrit

$$\frac{M}{N} = \frac{E}{N\hbar\omega} - \frac{1}{2} = \varepsilon - \frac{1}{2} \quad \text{avec } \varepsilon = \frac{E}{N\hbar\omega} \geq \frac{1}{2}.$$

On trouve ainsi l'entropie

$$S(E, N) = k_B \ln \Omega(E, N) = Nk_B \left[\left(\varepsilon + \frac{1}{2} \right) \ln \left(\varepsilon + \frac{1}{2} \right) - \left(\varepsilon - \frac{1}{2} \right) \ln \left(\varepsilon - \frac{1}{2} \right) \right]. \quad (27)$$

On en déduit la température microcanonique

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_N = \frac{1}{N\hbar\omega} \frac{\partial S}{\partial \varepsilon} = \frac{k_B}{\hbar\omega} \left[\ln \left(\varepsilon + \frac{1}{2} \right) + 1 - \ln \left(\varepsilon - \frac{1}{2} \right) - 1 \right] = \frac{k_B}{\hbar\omega} \ln \frac{\varepsilon + \frac{1}{2}}{\varepsilon - \frac{1}{2}} \quad (28)$$

En inversant cette relation, l'énergie prend alors la forme

$$\varepsilon = \frac{1}{2} \frac{e^{\beta\hbar\omega} + 1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \implies E = \frac{1}{2} \frac{e^{\beta\hbar\omega} + 1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} N\hbar\omega \quad \text{avec } \beta = \frac{1}{k_B T}. \quad (29)$$

On peut donner deux autres expressions intéressantes de l'énergie. Premièrement, en factorisant numérateur et dénominateur par $e^{\beta\hbar\omega/2}$, on fait apparaître une cotangente hyperbolique :

$$E = \frac{1}{2} N\hbar\omega \coth \frac{\beta\hbar\omega}{2}. \quad (30)$$

Cette expression permet par exemple d'exprimer la capacité calorifique en fonction d'un sinus hyperbolique :

$$C = \frac{\partial E}{\partial T} = - \frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial E}{\partial \beta} = Nk_B \left(\frac{\beta\hbar\omega/2}{\text{sh}(\beta\hbar\omega/2)} \right)^2. \quad (31)$$

Deuxièmement, on peut utiliser l'identité

$$\frac{e^x + 1}{e^x - 1} = 1 + \frac{2}{e^x - 1}$$

pour obtenir

$$E = N \left(\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega. \quad (32)$$

Étant donnée l'expression (25) des niveaux d'énergie, cette expression reçoit l'interprétation suivante : le nombre moyen d'occupation d'un oscillateur harmonique peut être défini comme

$$\langle n \rangle = \frac{M}{N} = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}. \quad (33)$$

Nous verrons en statistique quantique que cette fonction est celle de la distribution de Bose-Einstein, ce qui permettra d'introduire, pour des oscillateurs harmoniques, la notion de quasi-particule.

On peut aussi exprimer le potentiel chimique des particules : après quelques calculs et compte tenu de (29), on trouve

$$\mu = -T \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_E = -\frac{1}{2} k_B T \left[\ln \left(\varepsilon + \frac{1}{2} \right) + \ln \left(\varepsilon - \frac{1}{2} \right) \right] = k_B T \ln \left(2 \text{sh} \frac{\beta\hbar\omega}{2} \right). \quad (34)$$

Il est instructif d'étudier les cas limites haute et basse température.

(i) À haute température, $k_B T \gg \hbar\omega$, soit $\beta\hbar\omega \ll 1$, il reste

$$E \simeq Nk_B T, \quad C \simeq Nk_B, \quad \mu \simeq k_B T \ln \beta\hbar\omega. \quad (35)$$

C'est l'approximation classique des résultats quantiques. On peut aussi remarquer que

$$\langle n \rangle = \frac{M}{N} \simeq \frac{1}{\beta\hbar\omega} \gg 1, \quad (36)$$

c'est-à-dire que tous les oscillateurs sont fortement peuplés.

(ii) À basse température, $k_B T \ll \hbar\omega$, soit $\beta\hbar\omega \gg 1$, il vient

$$\langle n \rangle = \frac{M}{N} \simeq e^{-\beta\hbar\omega} \ll 1, \quad (37)$$

c'est-à-dire que tous les oscillateurs sont faiblement peuplés. On obtient

$$E \simeq N \left(\frac{1}{2} + e^{-\beta\hbar\omega} \right) \hbar\omega, \quad C \simeq N k_B (\beta\hbar\omega)^2 e^{-\beta\hbar\omega}, \quad \mu \simeq \frac{\hbar\omega}{2}. \quad (38)$$

Le comportement exponentiel de la capacité calorifique à basse température est caractéristique d'un système présentant un *gap* entre le niveau fondamental et le premier niveau excité. Ici ce *gap* d'énergie vaut $\hbar\omega$: tant que $k_B T \ll \hbar\omega$, l'énergie thermique est insuffisante pour peupler le premier niveau excité, donc l'énergie n'augmente pas avec la température et la capacité calorifique reste presque nulle.

Ce modèle peut être appliqué à la vibration des atomes d'un solide cristallin à un atome par maille, c'est le modèle d'Einstein. Avec \mathcal{N} atomes, et en admettant que chaque atome peut vibrer dans les trois directions avec la même pulsation ω , on a $N = 3\mathcal{N}$ oscillateurs indépendants. La capacité calorifique s'écrit alors

$$C = 3\mathcal{N} k_B \left(\frac{T_E/2T}{\text{sh}(T_E/2T)} \right)^2, \quad (39)$$

avec T_E la température d'Einstein, définie par $k_B T_E = \hbar\omega$. À haute température, $T \gg T_E$, on retrouve $C \simeq 3\mathcal{N} k_B$, ce qui est la loi de Dulong et Petit ($C = 3R$ par mole, où R est la constante des gaz parfaits). Plus de précisions sur ces résultats seront donnés dans le chapitre consacré aux phonons.

B. Ensemble de N spins $\frac{1}{2}$

Le système est un ensemble de N particules de charge q , de masse m et de spin $\frac{1}{2}$. Le seul degré de liberté que l'on examine est celui des spins et les particules sont considérées discernables. Malgré l'aspect intrinsèquement quantique du spin, l'hypothèse de discernabilité est correcte pour les systèmes suivants.

- cristal où les N atomes sont placés sur un réseau : la discernabilité vient du placement sur des sites distincts.
- gaz de N atomes : l'indiscernabilité est prise en compte dans le décompte des degrés de liberté de translation. Comme on le verra par la suite, ceci est possible si les degrés de liberté de translation sont indépendants du spin et peuvent être traités de manière classique (gaz non dégénéré).

Chaque particule a un moment magnétique

$$\vec{\mu} = g \frac{q}{2m} \vec{s} = g\gamma \vec{s} \quad \text{avec} \quad \gamma = \frac{q}{2m} \quad (40)$$

le facteur gyromagnétique, g le facteur de Landé et \vec{s} l'opérateur de spin de la particule. Dans la direction de quantification \vec{e}_z , les valeurs propres de l'opérateur s_z de chaque particule sont $\pm \frac{\hbar}{2}$ et les valeurs propres de l'opérateur μ_z sont donc $\pm \frac{1}{2} g\hbar\gamma$. Par exemple, pour un magnétisme d'origine électronique, on a $q = -e$, $m = m_e$, $g = 2,0023 \simeq 2$ d'après l'électrodynamique quantique. La théorie de Dirac prévoit plus simplement $g = 2$, valeur que l'on retient souvent. Alors, les valeurs propres de l'opérateur μ_z sont $\pm \mu_B$, où μ_B est le magnéton de Bohr (moment magnétique de l'électron) :

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} \simeq 9,27 \times 10^{-24} \text{ A.m}^2. \quad (41)$$

Les N particules sont plongées dans un champ magnétique $\vec{B} = B\vec{e}_z$, uniforme et statique,³ de sorte que le hamiltonien vaut

$$H = - \sum_{i=1}^N \vec{\mu}_i \cdot \vec{B} = - \vec{\mathcal{M}} \cdot \vec{B} \quad \text{où} \quad \vec{\mathcal{M}} = \sum_{i=1}^N \vec{\mu}_i \quad (42)$$

est le moment magnétique total du système.

Les microétats de base sont les états où les spins des particules (et donc les moments magnétiques) sont alignés sur l'axe du champ magnétique. Dans l'un de ces microétats, soit N_+ le nombre de particules où $\vec{\mu}$ est dans le sens de \vec{B} et $N_- = N - N_+$ le nombre de particules où $\vec{\mu}$ est dans le sens opposé à celui de \vec{B} . L'énergie de ce microétat s'écrit

$$E = - N_+ \mu B + (N - N_+) \mu B = (N - 2N_+) \mu B = - \mathcal{M}_z B \quad \text{avec} \quad \mathcal{M}_z = - (N - 2N_+) \mu. \quad (43)$$

Le nombre de microétats d'énergie E fixée à $\delta E = \mu B$ près est ainsi le nombre de façon de choisir N_+ particules (discernables) sur N , soit

$$\Omega(E, N) = C_N^{N_+} = \frac{N!}{N_+! (N - N_+)!}. \quad (44)$$

3. Le système peut néanmoins être considéré isolé, car le champ magnétique peut être celui d'un aimant permanent.

En supposant $N \gg N_+ \gg 1$ et utilisant la formule de Stirling, on obtient

$$\begin{aligned} \ln \Omega(E, N) &\simeq (N \ln N - N) - (N_+ \ln N_+ - N_+) - [(N - N_+) \ln(N - N_+) - (N - N_+)] \\ &\simeq N \ln N - N_+ \ln N_+ - (N - N_+) \ln(N - N_+) \\ &\simeq -N \left[\frac{N_+}{N} \ln \frac{N_+}{N} + \left(1 - \frac{N_+}{N}\right) \ln \left(1 - \frac{N_+}{N}\right) \right]. \end{aligned}$$

Pour rétablir la dépendance en énergie, on écrit

$$\frac{N_+}{N} = \frac{1}{2} - \frac{E}{2N\mu B} = \frac{1}{2}(1 - \varepsilon) \quad \text{avec} \quad E = N\mu B\varepsilon$$

On trouve ainsi l'entropie

$$S(E, N) = k_B \ln \Omega(E, N) = -Nk_B \left[\frac{1+\varepsilon}{2} \ln \frac{1+\varepsilon}{2} + \frac{1-\varepsilon}{2} \ln \frac{1-\varepsilon}{2} \right] \quad \text{avec} \quad -1 \leq \varepsilon = \frac{E}{N\mu B} \leq 1. \quad (45)$$

On en déduit la température microcanonique

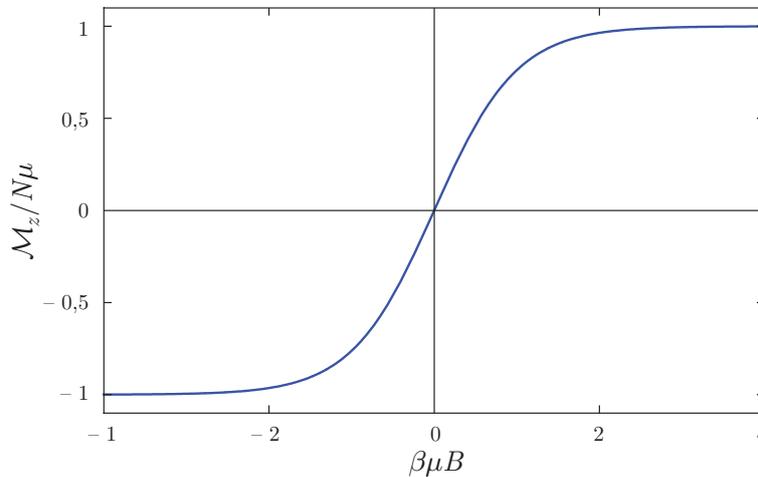
$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_N = \frac{1}{N\mu B} \frac{\partial S}{\partial \varepsilon} = -\frac{k_B}{\mu B} \left[\frac{1}{2} \ln \frac{1+\varepsilon}{2} + \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \ln \frac{1-\varepsilon}{2} - \frac{1}{2} \right] = -\frac{k_B}{2\mu B} \ln \frac{1+\varepsilon}{1-\varepsilon}. \quad (46)$$

En inversant cette relation, l'énergie prend la forme

$$\varepsilon = -\text{th} \beta\mu B \implies E = -N\mu B \text{th} \beta\mu B \quad \text{avec} \quad \beta = \frac{1}{k_B T}. \quad (47)$$

Comme $E = -\mathcal{M}_z B$, on trouve le moment magnétique en fonction de la température :

$$\mathcal{M}_z = N\mu \text{th} \beta\mu B. \quad (48)$$



Moment magnétique d'un ensemble de spins $\frac{1}{2}$ en fonction du champ magnétique, en unités réduites.

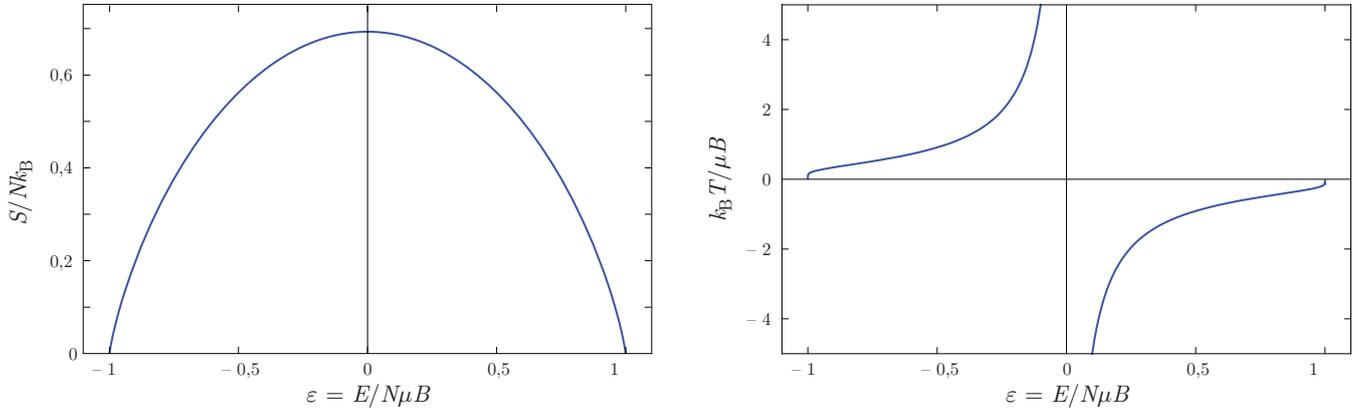
On peut distinguer deux cas limites.

- (i) À basse température ou à fort champ, $k_B T \ll |\mu B|$, soit $\beta|\mu B| \gg 1$, il reste $\mathcal{M}_z \simeq \pm N\mu$, c'est la saturation.
- (ii) À haute température ou à faible champ, $k_B T \gg |\mu B|$, soit $\beta|\mu B| \ll 1$, il reste $\mathcal{M}_z \simeq N\mu \times \beta\mu B = \frac{N\mu^2}{k_B T} B$, c'est le régime linéaire. Si l'échantillon a un volume V et une densité de particule $n = N/V$, on définit sa densité d'aimantation $\vec{M} = \frac{\vec{\mathcal{M}}}{V}$ et sa susceptibilité magnétique

$$\chi = \frac{\mu_0 \mathcal{M}_z}{B} = \frac{n\mu_0 \mu^2}{k_B T}, \quad (49)$$

où μ_0 est la perméabilité magnétique du vide. La loi $\chi \propto \frac{1}{T}$ est la loi de Curie.

On peut noter que le spectre d'énergie de ce système est borné : $-N\mu B \leq E \leq N\mu B$. De plus, les valeurs $E = \pm N\mu B$ correspondant chacune à un seul microétat, tous les spins alignés dans le même sens. Par conséquent, pour les valeurs extrêmes du spectre d'énergie, on a $\Omega(-N\mu B, N) = \Omega(N\mu B, N) = 1$, soit encore $S(-N\mu B, N) = S(N\mu B, N) = 0$. Pour des valeurs croissantes de l'énergie, la fonction $S(E, N)$ est donc forcément croissante, puis décroissante. Pour des valeurs croissantes de l'énergie, la température microcanonique est donc positive, puis négative. Les états de température négative ont donc une énergie plus élevée que les états de température positive, ils sont considérés « plus chauds ».



Entropie et température en fonction de l'énergie pour un ensemble de N spins $\frac{1}{2}$ (en unités réduites).

Une température (absolue) négative est inhabituelle, mais n'a rien de contraire aux principes généraux de la physique. Une telle situation ne se rencontre que pour un spectre d'énergie borné : dans un système réel, les degrés de liberté de vibrations permettent à l'énergie de prendre toute valeur non bornée, aussi la température reste positive.

C. Gaz parfait monoatomique (classique)

Pour modéliser un gaz parfait monoatomique, on considère N particules ponctuelles, identiques et indiscernables, de masse m , sans interaction, dans un volume V . Si \vec{r}_i et \vec{p}_i désignent la position et l'impulsion de la particule i , le hamiltonien s'écrit

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m}, \quad (50)$$

auquel s'ajoute implicitement le potentiel qui contraint les particules à rester dans le volume V .⁴ Comme pour l'ensemble d'oscillateurs harmoniques, commençons par calculer le nombre de microétats d'énergie inférieure à E . Par application de (15), ce nombre est

$$\Pi(E, V, N) = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int_{H \leq E} d^{3N}r d^{3N}p = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{h^3} \right)^N \int_{\sum_{i=1}^N \vec{p}_i^2 \leq 2mE} d^{3N}p.$$

L'intégrale représente le volume d'une hypersphère de dimension $3N$ et de rayon $\sqrt{2mE}$. Il vient

$$\Pi(E, V, N) = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{h^3} \right)^N \frac{\pi^{3N/2}}{\left(\frac{3N}{2} \right)!} (2mE)^{3N/2} = \frac{V^N}{N!} \frac{\left(\frac{2\pi mE}{h^2} \right)^{3N/2}}{\left(\frac{3N}{2} \right)!}. \quad (51)$$

Comme pour l'ensemble d'oscillateurs harmoniques, on trouve que le nombre $\Pi(E, V, N)$ de microétats d'énergie inférieure à E s'exprime à l'aide d'une puissance de l'énergie, l'exposant étant de l'ordre du nombre de particules : ici, précisément, $\Pi(E, V, N) \propto E^{3N/2}$. On en déduit le même résultat : dans la limite thermodynamique, le logarithme du nombre de microétats $\Omega(E, V, N)$ d'énergie comprise entre E et $E + \delta E$ est assimilable au logarithme du nombre de microétats $\Pi(E, V, N)$ d'énergie inférieure à E , ce quelle que soit la valeur physiquement acceptable de δE . On en déduit l'entropie, toujours en se servant de la formule de Stirling

$$\begin{aligned} S(E, V, N) &= k_B \ln \Omega(E, V, N) = k_B \ln \Pi(E, V, N) \\ &= k_B \left[N \ln V - N \ln N + N + \frac{3N}{2} \ln \frac{2\pi mE}{h^2} - \frac{3N}{2} \ln \frac{3N}{2} + \frac{3N}{2} \right] \\ &= N k_B \left[\frac{5}{2} + \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \frac{4\pi mE}{3Nh^2} \right] \end{aligned} \quad (52)$$

4. Ce potentiel est du type *puits de potentiel* : il est nul lorsque les particules sont dans V et infini pour une configuration où au moins une particule sort de V .

Si on introduit $n = N/V$ la densité d'atomes et si on définit la longueur d'onde thermique de de Broglie

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{\frac{4\pi m E}{3N}}}, \quad (53)$$

l'entropie prend la forme simplifiée, appelée formule de Sackur-Tétrode :

$$S(E, V, N) = Nk_B \left[\frac{5}{2} - \ln n\lambda^3 \right]. \quad (54)$$

La longueur d'onde thermique de de Broglie reçoit l'interprétation suivante. Si \bar{p} désigne l'impulsion quadratique moyenne des particules, on a $E = N \times \frac{\bar{p}^2}{2m}$. D'où

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{\frac{2\pi}{3}\bar{p}^2}} \sim \frac{h}{\bar{p}}, \quad (55)$$

qui est la longueur d'onde quantique introduite par de Broglie, donnant un idée de l'extension de la fonction d'onde associée à la particule. On peut alors formuler un critère de validité de la représentation classique du système, c'est-à-dire un critère de non-dégénérescence : il faut que la distance moyenne entre les atomes, $d \sim 1/n^{1/3}$, soit grande par rapport à la longueur d'onde λ , afin que les fonctions d'onde ne se recouvrent pas. Si cette condition est réalisée, les intégrales d'échange introduites par la nature quantique des atomes sont nulles, et le seul effet de l'indiscernabilité est le terme $N!$ dans le décompte des microétats. Le critère de non dégénérescence du gaz parfait est donc

$$n\lambda^3 \ll 1. \quad (56)$$

Sous cette condition, on vérifie bien d'après la formule de Sackur-Tétrode que $S(E, V, N) > 0$.

On déduit de l'entropie la température, la pression et le potentiel chimique du gaz parfait monoatomique :

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} = \frac{3}{2} \frac{Nk_B}{E} \implies E = \frac{3}{2} Nk_B T, \quad (57)$$

$$P = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N} = \frac{Nk_B}{V} \implies PV = Nk_B T, \quad (58)$$

$$\mu = -T \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V} = k_B T \ln n\lambda^3. \quad (59)$$

IV. ÉQUILIBRE ET FLUCTUATIONS D'UNE VARIABLE INTERNE

Soit un système isolé, caractérisé par les variables nombre de particules N , énergie E , volume V , ... Pour simplifier, on n'écrira explicitement ici que la variable énergie E . Soit maintenant X une variable macroscopique *interne*, comme par exemple le nombre de particules dans une moitié du volume, l'aimantation pour un ensemble de spins, le degré d'avancement pour une réaction chimique, *etc.*

A. Probabilité d'une configuration

On appelle *configuration* l'ensemble des microétats du système pour lesquelles une valeur particulière de X est réalisée. Soit alors $\Omega_{\text{conf}}(E, X)$ le nombre de microétats pour la configuration réalisant la valeur X . Le nombre total de microétats s'obtient en sommant sur toutes les configurations, c'est-à-dire toutes les valeurs possibles de X :

$$\Omega(E) = \sum_X \Omega_{\text{conf}}(E, X) \quad (60)$$

On définit

$$S_{\text{conf}}(E, X) = k_B \ln \Omega_{\text{conf}}(E, X) \quad (61)$$

l'entropie de configuration, à ne pas confondre avec la véritable entropie du système

$$S(E) = k_B \ln \Omega(E) = k_B \ln \left(\sum_X \Omega_{\text{conf}}(E, X) \right). \quad (62)$$

Dans l'ensemble microcanonique qui s'applique ici, tous les microétats sont équiprobables, quelle que soit la valeur de X . La probabilité d'observer la configuration où la valeur X est réalisée est donc

$$p(X) = \frac{\Omega_{\text{conf}}(E, X)}{\Omega(E)}. \quad (63)$$

Expérimentalement, on n'observe que la valeur d'équilibre $X_{\text{éq}}$ de X , à des fluctuations près. Donc $p(X)$ a un maximum nettement prononcé pour $X = X_{\text{éq}}$. Cette valeur est donc aussi un maximum de l'entropie de configuration :

$$\left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{\partial S_{\text{conf}}(E, X)}{\partial X} \right)_E = 0 \\ \left(\frac{\partial^2 S_{\text{conf}}(E, X)}{\partial X^2} \right)_E \leq 0 \end{array} \right. \quad \text{pour } X = X_{\text{éq}} = X_{\text{éq}}(E). \quad (64)$$

C'est la condition d'équilibre d'une variable interne, qu'on écrit à l'identique en thermodynamique. La loi de probabilité peut être réécrite

$$p(X) = \frac{\Omega_{\text{conf}}(E, X_{\text{éq}})}{\Omega(E)} \times \frac{\Omega_{\text{conf}}(E, X)}{\Omega_{\text{conf}}(E, X_{\text{éq}})} = p(X_{\text{éq}}) e^{\Delta S_{\text{conf}}(E, X)/k_B}, \quad (65)$$

où $\Delta S_{\text{conf}}(E, X) = S_{\text{conf}}(E, X) - S_{\text{conf}}(E, X_{\text{éq}}(E))$ est la variation d'entropie de configuration par rapport à l'équilibre. Einstein a utilisé cette expression des probabilités en étudiant le mouvement brownien, aussi la formule (65) est parfois connue sous le nom de formule d'Einstein.

B. Lien avec la thermodynamique

Considérons un système en contact avec un thermostat de température T_0 et recevant éventuellement un travail (pressostat, réservoir de particules, ...). On définit en thermodynamique un *potentiel* Φ qui vérifie

$$\Delta\Phi = -T_0 \Delta S_{\text{univ}}, \quad (66)$$

où S_{univ} est l'entropie dite de l'univers, c'est-à-dire l'entropie totale du système avec l'extérieur (thermostat). Si l'état du système est décrit par des variables (x, y, \dots) , une configuration donnée de l'univers (isolé) est un état du système, les variables internes de cette configuration étant les variables (x, y, \dots) du système. L'entropie de l'univers définie en thermodynamique se confond donc avec l'entropie de configuration définie précédemment : cette entropie est maximale pour la configuration d'équilibre $(x_{\text{éq}}, y_{\text{éq}}, \dots)$ pour laquelle le potentiel Φ est minimum. La probabilité d'observer une configuration donnée dans le système est donc

$$p(x, y, \dots) = p_{\text{éq}} e^{-\Delta\Phi/k_B T_0}, \quad (67)$$

où $\Delta\Phi = \Phi(x, y, \dots) - \Phi(x_{\text{éq}}, y_{\text{éq}}, \dots) > 0$ est la variation du potentiel et $p_{\text{éq}} = p(x_{\text{éq}}, y_{\text{éq}}, \dots)$ la probabilité de l'état d'équilibre. La formule (67) est à la base des calculs de fluctuations (calcul des écarts-type des variables du système).

C. Cas des systèmes extensifs

Dans le cas des systèmes extensifs, pour lesquels $S(E) = \mathcal{O}(N)$ et $S_{\text{conf}}(E, X) = \mathcal{O}(N)$ on peut faire des approximations que nous allons voir. Faisons la majoration violente suivante :

$$\Omega_{\text{conf}}(E, X_{\text{éq}}) < \Omega(E) = \sum_X \Omega_{\text{conf}}(E, X) < \sum_X \Omega_{\text{conf}}(E, X_{\text{éq}}) = \Omega_{\text{conf}}(E, X_{\text{éq}}) \sum_X 1.$$

Le nombre de configurations, c'est-à-dire le nombre de réalisations de la variable interne macroscopique X , est liée à la taille du système, on dit qu'il vaut aN , avec $a \sim 1$. On peut donc écrire

$$\Omega_{\text{conf}}(E, X_{\text{éq}}) < \Omega(E) = \sum_X \Omega_{\text{conf}}(E, X) < aN \Omega_{\text{conf}}(E, X_{\text{éq}}).$$

En prenant le logarithme,

$$S_{\text{conf}}(E, X_{\text{éq}}) < S(E) < k_B \ln aN + S_{\text{conf}}(E, X_{\text{éq}})$$

Tous les termes sont extensifs sauf $k_B \ln aN$ qui est donc négligeable. On arrive au résultat étonnant

$$S(E) = S_{\text{conf}}(E, X_{\text{éq}}(E)). \quad (68)$$

Numériquement, on peut donc confondre ces deux grandeurs pourtant fondamentalement différentes que sont $S(E)$ et $S_{\text{conf}}(X_{\text{éq}}(E), E)$. Autrement dit, en oubliant de compter tous les autres microétats que ceux de l'état d'équilibre macroscopique, on obtient dans la limite thermodynamique une valeur correcte de l'entropie du système.

Poursuivons cette logique : peut on substituer $S_{\text{conf}}(E, X_{\text{éq}}(E))$ à $S(E)$ pour calculer les grandeurs dérivées, comme par exemple la température microcanonique? Faisons le calcul, sans omettre la dépendance en énergie de $X_{\text{éq}}(E)$:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} &= \frac{\partial S(E)}{\partial E} = \frac{\partial S_{\text{conf}}(E, X_{\text{éq}}(E))}{\partial E} \\ &= \left(\frac{\partial S_{\text{conf}}(E, X_{\text{éq}})}{\partial E} \right)_{X_{\text{éq}}} + \underbrace{\left(\frac{\partial S_{\text{conf}}(E, X)}{\partial X} \right)_{X=X_{\text{éq}}}}_{=0, \text{ par (64)}} \frac{\partial X_{\text{éq}}(E)}{\partial E} \\ &= \left(\frac{\partial S_{\text{conf}}(E, X_{\text{éq}})}{\partial E} \right)_{X_{\text{éq}}}. \end{aligned}$$

Donc, en raison précisément de la condition d'équilibre (64), on peut même confondre $S(E)$ et $S_{\text{conf}}(E, X_{\text{éq}}(E))$ pour calculer les grandeurs dérivées.

Toujours dans le cas des systèmes extensifs, on peut montrer que la loi de probabilité $p(X)$ a effectivement un maximum très prononcé en $X_{\text{éq}}$. Supposons que l'entropie de configuration admette un développement de Taylor au voisinage de son maximum $X_{\text{éq}}$: il vient au second ordre

$$\Delta S_{\text{conf}}(E, X) = S_{\text{conf}}(E, X) - S_{\text{conf}}(E, X_{\text{éq}}(E)) \simeq \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S_{\text{conf}}(E, X)}{\partial X^2} \right)_{X_{\text{éq}}} (X - X_{\text{éq}})^2. \quad (69)$$

En insérant ce développement dans la formule d'Einstein, on trouve $p(X)$ sous la forme d'une gaussienne :

$$p(X) = p(X_{\text{éq}}) e^{-(X - X_{\text{éq}})^2 / 2\Delta X^2}, \quad (70a)$$

où ΔX est l'écart type des fluctuations de X , donné par

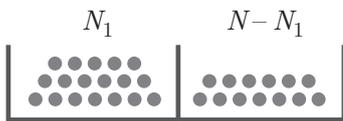
$$\Delta X^2 = - \frac{k_B}{\left(\frac{\partial^2 S_{\text{conf}}(E, X)}{\partial X^2} \right)_{X_{\text{éq}}}} > 0. \quad (70b)$$

En utilisant que $S_{\text{conf}} = k_B \mathcal{O}(N)$, et quelle que soit la dimension de X (qu'il s'agisse d'une variable extensive ou intensive), la variation relative des fluctuations de X dans la limite thermodynamique vaut

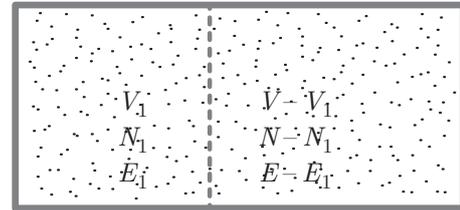
$$\frac{\Delta X}{X_{\text{éq}}} = \frac{1}{X_{\text{éq}}} \sqrt{- \frac{k_B}{\left(\frac{\partial^2 S_{\text{conf}}(E, X)}{\partial X^2} \right)_{X_{\text{éq}}}}} \propto \frac{1}{\sqrt{N}} \ll 1, \quad (71)$$

ce qui prouve bien que le maximum de $p(X)$ est très prononcé, comme annoncé, et justifie aussi l'approximation gaussienne.⁵

D. Exemples



Répartition de boules identiques dans deux cases.



Partition du volume d'un gaz parfait.

a. Système à deux cases

Imaginons un système où $N \gg 1$ boules identiques (mais discernables) peuvent occuper indifféremment deux cases (1) et (2). La variable interne est le nombre N_1 de boules dans la première case – le nombre de boules dans la deuxième case étant alors forcément $N_2 = N - N_1$. Le nombre d'états correspondant à une configuration à N_1 fixé est le nombre de façon de choisir N_1 boules sur les N , c'est-à-dire

$$\Omega_{\text{conf}}(N_1) = C_N^{N_1} = \frac{N!}{N_1!(N - N_1)!}. \quad (72)$$

Le nombre total d'états est évidemment

$$\Omega = \sum_{N_1} C_N^{N_1} = 2^N, \quad (73)$$

ce qui fait que l'entropie totale du système est $S = k_B \ln \Omega = N k_B \ln 2$. L'entropie de configuration se calcule avec la formule de Stirling (supposant $N_1 \gg 1$ et $N - N_1 \gg 1$)

$$S_{\text{conf}}(N_1) = k_B \ln \Omega_{\text{conf}}(N_1) = k_B (N \ln N - N_1 \ln N_1 - (N - N_1) \ln(N - N_1)). \quad (74)$$

On calcule facilement

$$\frac{dS_{\text{conf}}}{dN_1} = k_B \ln \frac{N - N_1}{N_1} \quad \text{et} \quad \frac{d^2 S_{\text{conf}}}{dN_1^2} = -k_B \left(\frac{1}{N_1} + \frac{1}{N - N_1} \right)$$

⁵ Il existe des systèmes où le développement (69) est caduc, notamment près d'une transition de phase du second ordre. Dans ce cas, la loi de probabilité $p(X)$ n'est plus gaussienne, mais la loi $p(X)$ garde son maximum prononcé.

Si les boules peuvent passer d'une case à l'autre, il doit exister un équilibre pour lequel on a

$$\left(\frac{dS_{\text{conf}}}{dN_1}\right)_{\text{éq}} = 0 \implies N_1^{\text{éq}} = \frac{N}{2} \quad \text{et} \quad \left(\frac{d^2S_{\text{conf}}}{dN_1^2}\right)_{\text{éq}} = -\frac{4k_B}{N} < 0.$$

On remarque que l'entropie de configuration à l'équilibre coïncide avec l'entropie totale du système, comme on l'a annoncé en (68) :

$$S_{\text{conf}}(N_1^{\text{éq}}) = k_B \left(N \ln N - \frac{N}{2} \ln \frac{N}{2} - \frac{N}{2} \ln \frac{N}{2} \right) = Nk_B \ln 2$$

(l'exactitude apparente du résultat étant ici la conséquence de l'application de la formule approchée de Stirling). La probabilité d'observer N_1 particules dans la première case est

$$p(N_1) = \frac{\Omega_{\text{conf}}(N_1)}{\Omega} = \frac{C_N^{N_1}}{2^N} = p(N_1^{\text{éq}}) e^{[S_{\text{conf}}(N_1) - S_{\text{conf}}(N_1^{\text{éq}})]/k_B} \quad (75)$$

En utilisant le développement

$$S_{\text{conf}}(N_1) \simeq Nk_B \ln 2 + \frac{1-4k_B}{2} \frac{1}{N} \left(N_1 - \frac{N}{2} \right)^2,$$

il vient

$$p(N_1) \simeq p(N_1^{\text{éq}}) e^{-(N_1 - \frac{N}{2})^2 / 2\Delta N_1^2} \quad (76)$$

avec $\Delta N_1 = \frac{\sqrt{N}}{2}$ l'écart type. L'amplitude des fluctuations de N_1 est caractéristique des fluctuations gaussiennes :

$$\frac{\Delta N_1}{N_1^{\text{éq}}} = \frac{1}{\sqrt{N}}. \quad (77)$$

b. Fluide réparti dans deux compartiments

Une version plus physique (et plus complexe) de l'exemple précédent est celui d'un système constitué d'un fluide dans lequel on imagine une partition. On prend donc N particules dans un volume V avec l'énergie E et on définit deux sous-systèmes (1) et (2) entre lesquels les particules peuvent se répartir. Nous traitons les particules en représentation classique, mais pratiquement aucune hypothèse n'est faite sur la nature du fluide (gaz parfait ou fluide réel). La partition amène à introduire trois variables internes :⁶

- le volume V_1 du sous-système (1), le volume de (2) étant alors forcément $V_2 = V - V_1$;
- le nombre N_1 de particules du sous-système (1), le nombre de particules de (2) étant alors forcément $N_2 = N - N_1$;
- l'énergie E_1 des N_1 particules dans le volume V_1 du sous-système (1), l'énergie des N_2 particules dans le volume V_2 de (2) étant alors $E_2 = E - E_1$ (on néglige ici l'énergie d'interaction entre les deux sous-systèmes).

Une configuration du système est déterminée par un choix des variables internes V_1 , N_1 et E_1 . On cherche le nombre $\Omega_{\text{conf}}(E, V, N, E_1, V_1, N_1)$ de microétats d'une telle configuration. Commençons par remarquer que, puisque l'indiscernabilité est prise en compte par le terme $1/N!$, le décompte du nombre de microétats peut se faire en considérant les particules comme discernables, ce qui autorise entre autre des dénombrements. Il faut d'abord choisir N_1 particules sur les N , ce qui représente $C_N^{N_1}$ possibilités. Puis il faut calculer le nombre de microétats associé à chaque partition, c'est-à-dire $\Omega_{\text{disc}}(E_1, V_1, N_1)$ et $\Omega_{\text{disc}}(E - E_1, V - V_1, N - N_1)$ – sans les $N_1!$ et $(N - N_1)!$. Enfin on rétablit l'indiscernabilité de l'ensemble des particules avec le terme $N!$. Il vient

$$\begin{aligned} \Omega_{\text{conf}}(E, V, N, E_1, V_1, N_1) &= \frac{1}{N!} \frac{N!}{N_1!(N - N_1)!} \Omega_{\text{disc}}(E_1, V_1, N_1) \times \Omega_{\text{disc}}(E - E_1, V - V_1, N - N_1) \\ &= \frac{\Omega_{\text{disc}}(E_1, V_1, N_1)}{N_1!} \times \frac{\Omega_{\text{disc}}(E - E_1, V - V_1, N - N_1)}{(N - N_1)!} \\ &= \Omega(E_1, V_1, N_1) \times \Omega(E - E_1, V - V_1, N - N_1), \end{aligned} \quad (78)$$

où $\Omega(E_1, V_1, N_1)$ et $\Omega(E - E_1, V - V_1, N - N_1)$ correspondent au nombres de microétats des deux partitions, mais cette fois-ci avec des particules indiscernables. L'entropie de configuration est donc

$$S_{\text{conf}}(E, V, N, E_1, V_1, N_1) = k_B \ln \Omega_{\text{conf}}(E, V, N, E_1, V_1, N_1) = \underbrace{S(E_1, V_1, N_1)}_{S_1} + \underbrace{S(E - E_1, V - V_1, N - N_1)}_{S_2} \quad (79)$$

6. Pour que le volume puisse varier en même temps que le nombre de particules dans les deux sous-systèmes, la paroi qui les sépare doit être mobile et semi-perméable, comme une généralisation des deux cas limites suivants. Avec une paroi mobile imperméable, les nombres de particules sont fixés. Avec une paroi fixe perméable, c'est-à-dire en l'absence de paroi, les volumes sont arbitrairement fixés.

ce qui traduit l'additivité de l'entropie entre les deux partitions, dans une configuration donnée. Le nombre total de microétats du gaz est naturellement

$$\Omega(E, V, N) = \sum_{N_1, E_1} \Omega(E_1, V_1, N_1) \times \Omega(E - E_1, V - V_1, N - N_1) \quad (80)$$

et l'entropie

$$S(E, V, N) = k_B \ln \sum_{N_1, E_1} \exp \left[\frac{S_{\text{conf}}(E, V, N, E_1, V_1, N_1)}{k_B} \right] \quad (81)$$

L'équilibre correspond à la configuration ayant le plus grand nombre de microétats, ce qui amène à écrire

$$\frac{\partial S_{\text{conf}}}{\partial E_1} = 0 \implies \frac{\partial S_1(E_1, V_1, N_1)}{\partial E_1} - \frac{\partial S_2(E_2, V_2, N_2)}{\partial E_2} = 0 \implies \frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2}, \quad (82a)$$

$$\frac{\partial S_{\text{conf}}}{\partial V_1} = 0 \implies \frac{\partial S_1(E_1, V_1, N_1)}{\partial V_1} - \frac{\partial S_2(E_2, V_2, N_2)}{\partial V_2} = 0 \implies \frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}, \quad (82b)$$

$$\frac{\partial S_{\text{conf}}}{\partial N_1} = 0 \implies \frac{\partial S_1(E_1, V_1, N_1)}{\partial N_1} - \frac{\partial S_2(E_2, V_2, N_2)}{\partial N_2} = 0 \implies \frac{\mu_1}{T_1} = \frac{\mu_2}{T_2}. \quad (82c)$$

où $T_1, T_2, P_1, P_2, \mu_1, \mu_2$ sont bien sûr les températures, pressions et potentiels chimiques associés aux deux sous-systèmes. On retrouve ainsi les conditions d'équilibres attendues. Par les arguments généraux exposés précédemment, on prévoit aussi que le terme correspondant à l'équilibre dans (81) est prépondérant au point que

$$S(E, V, N) = S_1(E_1^{\text{éq}}, V_1^{\text{éq}}, N_1^{\text{éq}}) + S_2(E_2^{\text{éq}}, V_2^{\text{éq}}, N_2^{\text{éq}}) \quad (83)$$

qui traduit l'additivité de l'entropie entre les deux partitions à l'équilibre, comme si elles étaient indépendantes.

Annexe : Identification des entropies statistique et thermodynamique

On présente dans cette annexe les arguments qui justifient l'identification de l'entropie statistique microcanonique à l'entropie thermodynamique. Ces arguments utilisent quelques développements abordés au cours de ce chapitre. Pour plus de clarté, on travaille ici provisoirement avec la grandeur statistique $\ln \Omega$, sans idée préconçue sur son lien avec l'entropie thermodynamique S .

Conditions d'équilibre

Le premier argument repose sur l'examen de l'écriture des conditions d'équilibre d'un système. Considérons un système isolé d'énergie E , constitué de deux sous-systèmes (1) et (2) en contact thermique. Dans une configuration où les deux sous-systèmes se partagent l'énergie en E_1 et $E_2 = E - E_1$ (on néglige l'énergie d'interaction), le nombre de microétats dans (1) est une fonction $\Omega_1(E_1)$, le nombre de microétats dans (2) une fonction $\Omega_2(E - E_1)$. La configuration d'équilibre est celle qui présente un maximum (extrêmement prononcé, voir IV-A) du nombre de microétats dans le système total $\Omega_{\text{conf}}(E, E_1) = \Omega_1(E_1)\Omega_2(E - E_1)$, soit

$$\Omega_1'(E_1)\Omega_2(E - E_1) - \Omega_1(E_1)\Omega_2'(E - E_1) = 0 \quad \Longrightarrow \quad \frac{\partial \ln \Omega_1(E_1)}{\partial E_1} = \frac{\partial \ln \Omega_2(E_2)}{\partial E_2}. \quad (84)$$

Le rapprochement avec la condition d'équilibre thermodynamique

$$\frac{\partial S_1(E_1)}{\partial E_1} = \frac{\partial \ln S_2(E_2)}{\partial E_2} \quad \Longleftrightarrow \quad \frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2}, \quad (85)$$

suggère de faire correspondre l'entropie à $\ln \Omega$. La constante de Boltzmann n'est introduite que pour donner à l'entropie (ou à la température) l'unité thermodynamique habituelle.

Théorème d'invariance adiabatique

Le théorème d'invariance adiabatique est un résultat très général de physique statistique. On peut le démontrer dans quelques cas particulier en utilisant l'hypothèse ergodique (théorème d'Helmholtz), sa justification dans un cas général est, comme on va le voir, assez délicate.

Décrivons d'abord le problème en thermodynamique : dans un système, l'entropie S est toujours fonction de l'énergie interne U et, mettons, d'un paramètre X (on généralise sans problème avec plusieurs paramètres). L'identité thermodynamique s'écrit

$$dS = \frac{1}{T} dU - \frac{Y}{T} dX \quad \Longleftrightarrow \quad dU = T dS + Y dX, \quad (86)$$

où Y est la force généralisée qui est donc donnée par

$$Y = -T \left(\frac{\partial S}{\partial X} \right)_U = - \frac{(\partial S / \partial X)_U}{(\partial S / \partial U)_X}. \quad (87)$$

On envisage la situation où système ne reçoit de l'énergie que sous la forme d'un travail mécanique quasistatique : un opérateur extérieur manipule le paramètre X du système, assez lentement pour que les conditions d'équilibre soient toujours satisfaites. Le système reçoit de ce fait le travail $\delta W = Y dX$. Le premier principe donne la variation d'énergie interne U et, la transformation étant réversible, le second principe stipule que l'entropie S est conservée :

$$dU = \delta W = Y dX \quad \text{et} \quad dS = 0. \quad (88)$$

L'exemple le plus standard est bien sûr celui du travail d'une force de pression : l'opérateur varie le volume $X = V$ en appliquant la pression $P = -Y$ et en fournissant le travail $\delta W = -P dV$.

En physique statistique, puisque l'équilibre du système est toujours réalisé au cours de cette transformation quasistatique, on peut utiliser l'ensemble microcanonique pour chaque valeur courante de l'énergie $E = U$ du système et du paramètre X . Cela sous-entend que les microétats $|\alpha\rangle$ ainsi que les énergies E_α dépendent de X , ce qui amène à définir la force généralisée microscopique

$$y_\alpha = \frac{\partial E_\alpha}{\partial X}. \quad (89)$$

Écrivant $dE_\alpha = y_\alpha dX$, on trouve $dU = Y dX = \langle dE_\alpha \rangle = \langle y_\alpha \rangle dX$, c'est-à-dire de manière plus concise

$$Y = \langle y \rangle. \quad (90)$$

Pour une valeur donnée du paramètre X , on introduit

- $\Omega(X, E)$ le nombre de microétats d'énergie E (en fait comprise entre E et $E + \delta E$),
- $\Omega_{\text{conf}}(X, E, y)$ le nombre de microétats d'énergie E et de force généralisée y (en fait comprise entre y et $y + \delta y$).

On a bien sûr $\Omega(X, E) = \sum_y \Omega_{\text{conf}}(X, E, y)$ et la valeur moyenne de la force généralisée est

$$\langle y \rangle = \frac{\sum_y y \Omega_{\text{conf}}(X, E, y)}{\Omega(X, E)}. \quad (91)$$

Le théorème d'invariance adiabatique stipule que, dans cette transformation adiabatique et quasistatique, le nombre de microétats se conserve : le nombre de microétats d'énergie E pour la valeur X est égal au nombre de microétats d'énergie $E + \langle y \rangle dX = E + Y dX$ pour $X + dX$. Précisément, c'est le logarithme du nombre de microétats qui se conserve dans la limite thermodynamique :

$$\ln \Omega(X, E) = \ln \Omega(X + dX, E + \langle y \rangle dX). \quad (92)$$

La démonstration repose sur l'idée que les microétats évoluent continûment en fonction du paramètre X , ainsi que les énergies selon la loi $E_\alpha(X + dX) = E_\alpha(X) + y_\alpha dX$. Le nombre de microétats dans une gamme d'énergie δE et de force généralisée δy est alors conservé, ce qui s'écrit

$$\Omega_{\text{conf}}(X + dX, E, y) = \Omega_{\text{conf}}(X, E - y dX, y) \quad (93)$$

car, dans cette gamme, un microétat d'énergie E pour $X + dX$ vient du même microétat d'énergie $E - y dX$ pour X . On a donc

$$\begin{aligned} \Omega(X + dX, E + \langle y \rangle dX) &= \sum_y \Omega_{\text{conf}}(X + dX, E + \langle y \rangle dX, y) \\ &= \sum_y \Omega_{\text{conf}}(X, E + (\langle y \rangle - y) dX, y) \quad \text{d'après (93)} \\ &= \sum_y \left(\Omega_{\text{conf}}(X, E, y) + (\langle y \rangle - y) \frac{\partial \Omega_{\text{conf}}}{\partial E} dX \right) \\ &= \Omega(X, E) + \sum_y (\langle y \rangle - y) \frac{\partial \Omega_{\text{conf}}}{\partial E} dX. \end{aligned}$$

Dans la dernière somme écrite, il faut tenir compte du fait que la valeur moyenne $\langle y \rangle$ dépend de l'énergie :

$$\begin{aligned} \Omega(X + dX, E + \langle y \rangle dX) &= \Omega(X, E) + \frac{\partial}{\partial E} \underbrace{\sum_y (\langle y \rangle - y) \Omega_{\text{conf}} dX}_{= 0 \text{ d'après (91)}} - \frac{\partial \langle y \rangle}{\partial E} \underbrace{\sum_y \Omega_{\text{conf}} dX}_{= \Omega(X, E)} \\ &= \Omega(X, E) \end{aligned}$$

On obtient donc

$$d(\ln \Omega) = \frac{d\Omega}{\Omega} = \frac{\Omega(X + dX, E + \langle y \rangle dX) - \Omega(X, E)}{\Omega(X, E)} = \frac{\partial \langle y \rangle}{\partial E} dX$$

Le dernier terme, qui est homogène à $\langle y \rangle dX/E \sim dE/E$, n'est pas extensif comme l'est $\ln \Omega$. Dans la limite thermodynamique, il est donc négligeable et il reste $d(\ln \Omega) = 0$, ce qui établit le théorème.

Ce théorème a deux conséquences. D'abord, en différenciant $\ln \Omega$ à partir de (92), on obtient

$$d(\ln \Omega) = 0 = \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial X} \right)_E dX + \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right)_X \langle y \rangle dX,$$

d'où

$$Y = \langle y \rangle = - \frac{(\partial \ln \Omega / \partial X)_E}{(\partial \ln \Omega / \partial E)_X}. \quad (94)$$

Ce résultat permet donc de calculer la force généralisée (par exemple la pression dans un fluide). Ensuite et surtout, il est naturel d'identifier les deux invariants adiabatiques de cette transformation : celui de la thermodynamique, l'entropie, et celui de la physique statistique (ici en microcanonique), le logarithme du nombre de microétats. Introduisant la constante de Boltzmann toujours pour des raisons d'unité, on arrive à $S = k_B \ln \Omega$. La formule (94) redonne alors la formule (87) et l'identité thermodynamique est retrouvée.

L'ensemble canonique

I. LA DISTRIBUTION CANONIQUE

L'ensemble canonique est l'ensemble statistique de Gibbs pour un système en contact avec un thermostat. La loi de probabilité des microétats est la distribution canonique.

A. Dérivation de la loi de distribution

Soient $|\alpha\rangle$ les microétats d'une base de l'espace des états du système, d'énergie E_α , et soient p_α leurs probabilités lorsque le système est en contact avec le thermostat, de température T_0 . La distribution des valeurs de p_α est un jeu de variables internes pour l'univers (isolé) constitué par le système en contact avec le thermostat. La distribution des valeurs de p_α à l'équilibre est donc celle qui rend maximum l'entropie de configuration de l'univers, c'est-à-dire minimum le potentiel thermodynamique $\Phi = U - T_0 S$, avec

$$U = \sum_{|\alpha\rangle} p_\alpha E_\alpha \quad \text{énergie interne du système,} \quad (1a)$$

$$S = -k_B \sum_{|\alpha\rangle} p_\alpha \ln p_\alpha \quad \text{entropie du système,} \quad (1b)$$

et la contrainte $\sum_{|\alpha\rangle} p_\alpha = 1$. En introduisant un multiplicateur de Lagrange λ associé à cette contrainte, on est amené à écrire

$$0 = d\left(\Phi - \lambda \sum_{|\alpha\rangle} p_\alpha\right) = d\left(\sum_{|\alpha\rangle} p_\alpha E_\alpha + k_B T_0 \sum_{|\alpha\rangle} p_\alpha \ln p_\alpha - \lambda \sum_{|\alpha\rangle} p_\alpha\right) = \sum_{|\alpha\rangle} \underbrace{(E_\alpha + k_B T_0 (1 + \ln p_\alpha) - \lambda)}_{=0} dp_\alpha$$

$$\implies \ln p_\alpha = -\beta_0 E_\alpha - 1 + \beta_0 \lambda \quad \implies p_\alpha = A e^{-\beta_0 E_\alpha},$$

avec $\beta_0 = \frac{1}{k_B T_0}$. La constante $A = e^{\beta_0 \lambda - 1}$, reliée au multiplicateur de Lagrange, est déterminée par la contrainte

$$\sum_{|\alpha\rangle} p_\alpha = 1 \quad \implies \quad \frac{1}{A} = \sum_{|\alpha\rangle} e^{-\beta_0 E_\alpha}.$$

B. Densité de probabilité

Puisque la distribution canonique est établie lorsque le système est en équilibre thermique avec le thermostat, on peut substituer à la température T_0 du thermostat la température du système $T = T_0$. Alors, la probabilité d'observer un microétats $|\alpha\rangle$ d'énergie E_α est

$$p_\alpha = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_\alpha} \quad \text{avec} \quad \beta = \frac{1}{k_B T} \quad (2)$$

(distribution de Boltzmann), où Z est la *fonction de partition* canonique,¹ facteur de normalisation de la densité de probabilité :

$$Z = \sum_{|\alpha\rangle} e^{-\beta E_\alpha}. \quad (3)$$

Insistons bien sur un point : la probabilité p_α est la probabilité d'observer un microétat d'énergie E_α , non pas la probabilité d'observer un niveau d'énergie E_α . De même, la somme dans (3) définissant Z porte sur les microétats, non pas sur les niveaux d'énergie. La différence apparaît lorsque certains niveaux d'énergie sont dégénérés : si $g(E_\alpha)$ désigne la dégénérescence du niveau d'énergie E_α , la probabilité d'observer ce niveau d'énergie est

$$p(E_\alpha) = \frac{g(E_\alpha)}{Z} e^{-\beta E_\alpha} \quad (4)$$

et la fonction de partition peut être réécrite en sommant sur les niveaux d'énergie

$$Z = \sum_{E_\alpha} g(E_\alpha) e^{-\beta E_\alpha}. \quad (5)$$

En représentation classique, le système est décrit par des variables canoniques en fonction desquelles s'exprime un hamiltonien $H(\{q, p\})$. On sait exprimer le nombre de microétats $d\Omega$ dans un élément de volume $d\Gamma$ de l'espace

1. La notation Z vient de l'allemand *Zustandssumme*, qui signifie « somme sur les états ».

des phases (cf. L'ENSEMBLE MICROCANONIQUE). On peut donc exprimer la probabilité de trouver le système dans l'élément de volume $d\Gamma$:

$$\omega(\{q, p\}) d\Gamma = \frac{1}{Z} e^{-\beta H(\{q, p\})} d\Omega, \quad (6a)$$

d'où on déduit la densité de probabilité canonique $\omega(\{q, p\})$. Par exemple, pour N particules ponctuelles indiscernables à trois dimensions, on écrit

$$d\Omega = \frac{1}{N!} \frac{d\Gamma}{h^{3N}}$$

avec $d\Gamma = d^{3N}r d^{3N}p$, d'où

$$\omega(\{\vec{r}, \vec{p}\}) = \frac{1}{Z} \frac{1}{N!} \frac{e^{-\beta H}}{h^{3N}}. \quad (6b)$$

La fonction de partition s'écrit alors

$$Z = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int e^{-\beta H} d^{3N}r d^{3N}p. \quad (6c)$$

Ces formules sont à adapter à chaque cas, en fonction des différentes variables canoniques retenues, de la discernabilité ou de l'indiscernabilité des particules, *etc.*

C. Formulaire

La fonction de partition est la « cheville ouvrière » des calculs dans l'ensemble canonique, car elle permet d'exprimer facilement presque toutes les grandeurs thermodynamiques.

- Énergie libre

$$F = U - TS = \sum_{|\alpha\rangle} p_\alpha E_\alpha + k_B T \sum_{|\alpha\rangle} p_\alpha \ln p_\alpha = \sum_{|\alpha\rangle} (p_\alpha E_\alpha - k_B T p_\alpha (\ln Z + \beta E_\alpha)) = -k_B T \underbrace{\sum_{|\alpha\rangle} p_\alpha \ln Z}_{=1}$$

d'où

$$F = -k_B T \ln Z. \quad (7)$$

- Énergie interne

L'énergie interne est la moyenne de l'énergie du système :

$$U = \langle E \rangle = \sum_{|\alpha\rangle} p_\alpha E_\alpha = \frac{1}{Z} \sum_{|\alpha\rangle} E_\alpha e^{-\beta E_\alpha} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_{|\alpha\rangle} e^{-\beta E_\alpha} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta}$$

d'où

$$U = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}. \quad (8)$$

Comme $d\beta = -dT/k_B T^2$, et avec (7), cette formule s'écrit aussi

$$U = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right), \quad (9)$$

connue sous le nom de formule de Gibbs-Helmholtz en thermodynamique. La notation en dérivée partielle rappelle ici que les autres variables, comme le volume V ou le nombre de particules N , sont fixées dans l'ensemble canonique.

- Capacité calorifique

On calcule ici la capacité calorifique à volume constant, notée C_V en thermodynamique :

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2}. \quad (10)$$

- Entropie

La formule de l'entropie statistique permet de retrouver les formules de thermodynamique

$$S = \frac{U - F}{T} = -\frac{\partial F}{\partial T}. \quad (11)$$

- Fluctuations d'énergie interne

De la même façon qu'on a exprimé l'énergie interne $U = \langle E \rangle$, on a

$$\langle E^2 \rangle = \sum_{|\alpha\rangle} p_\alpha E_\alpha^2 = \frac{1}{Z} \sum_{|\alpha\rangle} E_\alpha^2 e^{-\beta E_\alpha} = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2}$$

Par conséquent, l'écart-type au carré de l'énergie, qui définit l'écart type des fluctuations de l'énergie interne, s'écrit

$$\Delta U^2 = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2,$$

et on peut vérifier que la formule se condense en

$$\Delta U^2 = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = k_B T^2 C_V. \quad (12)$$

D. Factorisation de la fonction de partition

Le calcul de la fonction de partition peut être extrêmement difficile à mener. Heureusement, dans les cas les plus simples, la somme exprimant Z se factorise, ce qui en facilite alors grandement le calcul. Voyons les conditions pour qu'il en soit ainsi, lorsque par exemple le système est composé de deux sous-systèmes A et B. Il faut que ces deux sous-systèmes soient indépendants, c'est-à-dire tels que

- les microétats du système complet s'écrivent $|\alpha\rangle = |\alpha_A\rangle \otimes |\alpha_B\rangle$ avec les énergies $E_\alpha = E_{\alpha_A} + E_{\alpha_B}$,
- les probabilités des microétats se factorisent : $p_\alpha = p_{\alpha_A} p_{\alpha_B}$.

Pour qu'il en soit ainsi, il faut qu'il n'y ait pas de potentiel d'interaction entre les deux sous-systèmes dans le hamiltonien et pas de corrélation quantique. Alors tout se passe comme si les deux sous-systèmes A et B étaient séparément en contact avec le thermostat. Puisque les probabilités des microétats se factorisent, la fonction de partition qui en assure la normalisation se factorise aussi : on a

$$Z = \sum_{\alpha} e^{-\beta E_\alpha} = \sum_{|\alpha_A\rangle \otimes |\alpha_B\rangle} e^{-\beta(E_{\alpha_A} + E_{\alpha_B})} = \left(\sum_{|\alpha_A\rangle} e^{-\beta E_{\alpha_A}} \right) \left(\sum_{|\alpha_B\rangle} e^{-\beta E_{\alpha_B}} \right) = Z_A Z_B$$

avec

$$Z_A = \sum_{|\alpha_A\rangle} e^{-\beta E_{\alpha_A}} \quad \text{et} \quad Z_B = \sum_{|\alpha_B\rangle} e^{-\beta E_{\alpha_B}}. \quad (13)$$

II. PREMIÈRES APPLICATIONS

On va reprendre les systèmes étudiés dans l'ensemble microcanonique et utiliser les facilités de l'ensemble canonique pour en compléter ou généraliser la description.

A. N oscillateurs harmoniques identiques discernables

Le hamiltonien de N particules identiques de masse m , plongées dans un même potentiel harmonique, s'écrit

$$H = \sum_{i=1}^N \left(\frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 q_i^2 \right), \quad (14)$$

où q_i, p_i sont les variables canoniques. Nous considérons ici le cas où $N \gg 1$ avec des particules discernables.

a. Calcul en représentation classique

Les N oscillateurs sont indépendants, aussi l'intégrale définissant la fonction de partition Z se factorise en N termes :

$$Z = \frac{1}{h^N} \int e^{-\beta \left(\sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 q_i^2 \right)} d^N q d^N p = z^N. \quad (15a)$$

On a introduit la fonction de partition individuelle classique z d'un oscillateur, définie sur le domaine $-\infty < q, p < \infty$:

$$z = \frac{1}{h} \int e^{-\beta \left(\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 q^2 \right)} dq dp = \frac{1}{h} \sqrt{\frac{\pi}{\beta/2m}} \sqrt{\frac{\pi}{\beta m \omega^2/2}} = \frac{1}{\beta \hbar \omega}. \quad (15b)$$

On en déduit les grandeurs thermodynamiques :

$$F = -k_B T \ln Z = -N k_B T \ln z = N k_B T \ln(\beta \hbar \omega), \quad (16a)$$

$$U = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -N \frac{\partial \ln z}{\partial \beta} = N k_B T, \quad (16b)$$

$$\Delta U^2 = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = N (k_B T)^2 \implies \frac{\Delta U}{U} = \frac{\Delta T}{T} = \frac{1}{\sqrt{N}}, \quad (16c)$$

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} = N k_B, \quad (16d)$$

b. Calcul en représentation quantique

En représentation quantique, les microétats de base sont donnés par la série des nombres d'occupation $n_i \in \mathbb{N}$ de chaque oscillateur et ont pour énergie $E = \sum_i (n_i + \frac{1}{2})\hbar\omega$. Les N oscillateurs étant toujours indépendants, la somme définissant la fonction de partition Z se factorise en N termes :

$$Z = \sum_{\{n_i\}} e^{-\beta \sum_i (n_i + \frac{1}{2})\hbar\omega} = \prod_{i=1}^N \sum_{n_i=0}^{\infty} e^{-\beta (n_i + \frac{1}{2})\hbar\omega} = z^N. \quad (17a)$$

On a introduit la fonction de partition individuelle quantique z d'un oscillateur :

$$z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta (n + \frac{1}{2})\hbar\omega} = \frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} = \frac{1}{2 \operatorname{sh}\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)}. \quad (17b)$$

On en déduit les grandeurs thermodynamiques :

$$F = -k_B T \ln Z = -Nk_B T \ln z = Nk_B T \ln\left(2 \operatorname{sh}\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right), \quad (18a)$$

$$U = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -N \frac{\partial \ln z}{\partial \beta} = \frac{1}{2} N \hbar\omega \coth \frac{\beta\hbar\omega}{2}, \quad (18b)$$

$$\Delta U^2 = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = N \left(\frac{\hbar\omega/2}{\operatorname{sh}(\beta\hbar\omega/2)}\right)^2 \implies \frac{\Delta U}{U} = \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{1}{\operatorname{ch}(\beta\hbar\omega/2)}, \quad (18c)$$

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} = Nk_B \left(\frac{\beta\hbar\omega/2}{\operatorname{sh}(\beta\hbar\omega/2)}\right)^2. \quad (18d)$$

On retrouve donc plus simplement l'ensemble des résultats obtenus en microcanonique. La discussion de ces résultats est forcément la même : études des cas limites en haute ($\beta\hbar\omega \ll 1$) et basse ($\beta\hbar\omega \gg 1$) température, expression du nombre moyen $\langle n \rangle$ d'occupation d'un oscillateur, application à la capacité calorifique d'un solide. En revanche on trouve ici un écart-type des fluctuations d'énergie interne (qui n'avait pas de sens dans l'ensemble microcanonique), qui peut être aussi examiné dans les cas limites.

- À haute température, $\beta\hbar\omega \ll 1$, on retrouve le résultat classique $\Delta U/U = 1/\sqrt{N}$.
- À basse température, $\beta\hbar\omega \gg 1$, on trouve $\Delta U/U \rightarrow 0$, ce qui correspond au fait que les N oscillateurs sont gelés dans l'état fondamental.

B. Ensemble de N spins $\frac{1}{2}$ discernables

Le système est un ensemble de N particules, considérées discernables, portant chacune un spin $\frac{1}{2}$ d'origine électronique. Rappelons que dans ce cas, chaque particule i porte un moment magnétique $\vec{\mu}_i = g\gamma\vec{s}_i$ avec $g = 2$ le facteur de Landé, $\gamma = -e/2m_e$ le facteur gyromagnétique et \vec{s}_i le spin. Dans une direction de quantification \vec{e}_z , le spin de chaque particule vaut $\pm \frac{\hbar}{2}$ et donc le moment magnétique $\pm \mu_B$ avec $\mu_B = e\hbar/2m_e$ la magnéton de Bohr. En présence d'un champ magnétique \vec{B} , uniforme et statique, le hamiltonien vaut

$$H = -\sum_{i=1}^N \vec{\mu}_i \cdot \vec{B} = -\vec{M} \cdot \vec{B} \quad \text{où} \quad \vec{M} = \sum_{i=1}^N \vec{\mu}_i \quad (19)$$

est le moment magnétique total du système. Les microétats de base sont les états où les spins des particules (et donc les moments magnétiques) sont alignés sur l'axe de quantification défini par le champ magnétique. Les N spins sont indépendants, donc la fonction de partition se factorise :

$$Z = \sum_{\{\vec{\mu}_i\}} e^{\beta \vec{M} \cdot \vec{B}} = \sum_{\mu_i = \pm \mu_B} e^{\beta \sum_i \mu_i B} = \sum_{\mu_i = \pm \mu_B} \prod_{i=1}^N e^{\beta \mu_i B} = \prod_{i=1}^N \sum_{\mu_i = \pm \mu_B} e^{\beta \mu_i B} = z^N. \quad (20)$$

On a introduit la fonction de partition individuelle z d'une particule :

$$z = \sum_{\mu = \pm \mu_B} e^{\beta \mu B} = 2 \operatorname{ch} \beta \mu_B B \quad (21)$$

On en déduit les grandeurs thermodynamiques :

$$F = -k_B T \ln Z = -Nk_B T \ln z = -Nk_B T \ln(2 \operatorname{ch} \beta \mu_B B), \quad (22a)$$

$$U = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -N \frac{\partial \ln z}{\partial \beta} = -N \mu_B B \operatorname{th} \beta \mu_B B. \quad (22b)$$

Comme l'énergie interne s'écrit $U = -\langle \mathcal{M}_z \rangle B$, on accède directement au moment magnétique résultant moyen

$$\langle \mathcal{M}_z \rangle = N \mu_B \operatorname{th} \beta \mu_B B. \quad (23)$$

Mais on peut aussi écrire

$$\langle \mathcal{M}_z \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{\{\vec{\mu}_i\}} \mathcal{M}_z e^{\beta \mathcal{M}_z B} = \frac{k_B T}{Z} \frac{\partial}{\partial B} \left(\sum_{\{\vec{\mu}_i\}} e^{\beta \mathcal{M}_z B} \right) = k_B T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial B} \right)_T = - \left(\frac{\partial F}{\partial B} \right)_T \quad (24)$$

qui redonne (23) et qui correspond à l'identité thermodynamique d'un système magnétique

$$dF = -S dT + \dots - \langle \vec{\mathcal{M}} \rangle \cdot d\vec{B}. \quad (25)$$

On retrouve donc là aussi plus simplement l'ensemble des résultats obtenus en microcanonique. La discussion de ces résultats est la même : études des cas limites en haute ($\beta \mu_B B \ll 1$) et basse ($\beta \mu_B B \gg 1$) température, calcul de susceptibilité magnétique et loi de Curie. En microcanonique, il est revanche plus difficile de faire le calcul pour des spins différents de $\frac{1}{2}$, ce qu'on va faire sans trop de difficultés en canonique.

C. Paramagnétisme de Brillouin

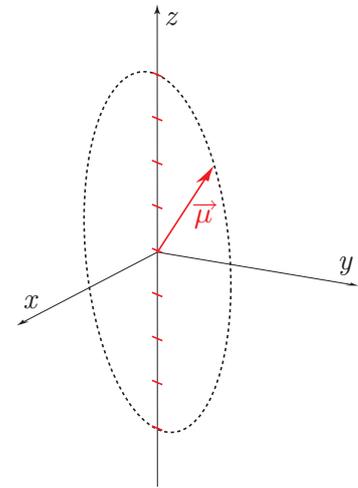
Le système est un ensemble de N particules, considérées discernables, portant chacune un moment magnétique d'origine électronique. Si \vec{J} désigne le moment cinétique total (spin et orbital) du cortège électronique de la particule (atome, molécule, ion), son moment magnétique s'écrit

$$\vec{\mu} = g \times \frac{-e}{2m_e} \vec{J} = -g \frac{e}{2m_e} \vec{J}, \quad (26)$$

où g est le facteur de Landé.² Dans une direction de quantification \vec{e}_z , les valeurs propres de J_z sont $M\hbar$, avec $-J \leq M \leq J$, où $J > 0$ et M sont soit entiers soit demi-entiers. Les valeurs propres de μ_z sont donc $-Mg\mu_B$ où μ_B est le magnéton de Bohr. Les $2J + 1$ valeurs observables de μ_z sont telles que

$$-\mu \leq \mu_z \leq \mu \quad \text{avec} \quad \mu = Jg\mu_B. \quad (27)$$

Tout se passe comme si $\vec{\mu}$ était un moment magnétique de module fixé $|\vec{\mu}| = \mu = Jg\mu_B$, dont les projections sur l'axe z sont quantifiés et régulièrement réparties. C'est l'image quantique d'un moment magnétique classique de module fixé et d'orientation aléatoire.



Le hamiltonien en présence d'un champ magnétique est toujours $H = -\vec{\mathcal{M}} \cdot \vec{B}$, où $\vec{\mathcal{M}}$ est le moment magnétique résultant. Donc l'énergie des différents microétats, définis par l'ensemble des valeurs des nombres quantiques M_i , est

$$E = - \sum_{i=1}^N \vec{\mu}_i \cdot \vec{B} = \sum_{i=1}^N M_i g \mu_B B.$$

Les N particules sont indépendantes, donc la fonction de partition se factorise :

$$Z = \sum_{\{M_i\}} e^{\beta \vec{\mathcal{M}} \cdot \vec{B}} = \sum_{\{M_i\}} e^{-\beta g \mu_B B \sum_i M_i} = \sum_{\{M_i\}} \prod_{i=1}^N e^{-\beta g \mu_B B M_i} = \prod_{i=1}^N \sum_{M_i=-J}^J e^{-\beta g \mu_B B M_i} = z^N. \quad (28)$$

On a introduit la fonction de partition individuelle z d'une particule :

$$\begin{aligned} z &= \sum_{M=-J}^J e^{-\beta g \mu_B B M} = \sum_{M=-J}^J e^{-Mu} \quad \text{avec} \quad u = \beta g \mu_B B \\ &= e^{-Ju} + e^{-(J-1)u} + \dots + e^{(J-1)u} + e^{Ju} \\ &= e^{-Ju} (1 + e^u + e^{2u} + \dots + e^{2Ju}) \\ &= e^{-Ju} \frac{1 - e^{(2J+1)u}}{1 - e^u} \\ &= e^{-Ju} \frac{e^{(2J+1)u/2} e^{(2J+1)u/2} - e^{-(2J+1)u/2}}{e^{u/2} - e^{-u/2}} \\ &= \frac{\operatorname{sh} \left((2J+1) \frac{u}{2} \right)}{\operatorname{sh} \left(\frac{u}{2} \right)}, \end{aligned}$$

2. Le facteur de Landé g résulte ici d'un calcul d'addition de moment cinétique en mécanique quantique.

où encore, comme $u = \beta g \mu_B B = \frac{\beta \mu B}{J}$,

$$z = \frac{\text{sh} \left(\frac{2J+1}{2J} \beta \mu B \right)}{\text{sh} \left(\frac{\beta \mu B}{2J} \right)} \quad (29)$$

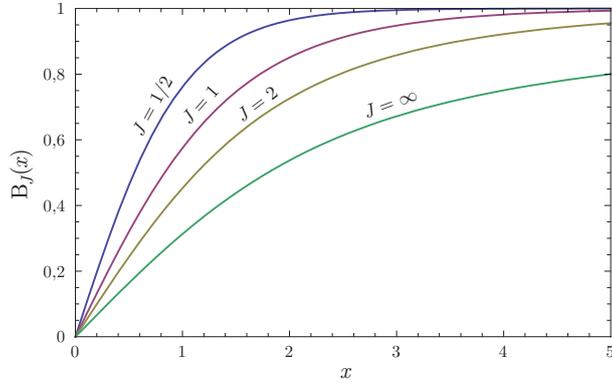
On en déduit les grandeurs thermodynamiques :

$$F = -k_B T \ln Z = -N k_B T \ln \frac{\text{sh} \left(\frac{2J+1}{2J} \beta \mu B \right)}{\text{sh} \left(\frac{\beta \mu B}{2J} \right)}, \quad (30a)$$

$$U = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -N \mu B B_J(\beta \mu B), \quad (30b)$$

où $B_J(x)$ est la fonction de Brillouin définie par

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth \left(\frac{2J+1}{2J} x \right) - \frac{1}{2J} \coth \left(\frac{1}{2J} x \right). \quad (30c)$$



Représentation de la fonction de Brillouin $B_J(x)$ pour différentes valeurs de J . Pour $J \rightarrow \infty$, la fonction de Brillouin tend vers la fonction de Langevin $L(x)$:

$$B_J(x) \simeq L(x) = \coth x - \frac{1}{x} \quad \text{pour } J \gg 1.$$

Pour une valeur de J donnée, on a $B_J(x) \simeq 1$ pour $x \gg 1$ et

$$B_J(x) \simeq \frac{1}{3} \frac{J+1}{J} x \quad \text{pour } x \ll 1.$$

Le moment magnétique résultant moyen est donné par

$$\langle \mathcal{M}_z \rangle = -\frac{U}{B} = -\left(\frac{\partial F}{\partial B} \right)_T = N \mu B_J(\beta \mu B) \quad (31)$$

Étudions les cas limites en fonction des valeurs du champ magnétique.

(i) En champ fort, $\beta \mu B \gg 1$, donc $B_J(\beta \mu B) \simeq 1$, donc $\langle \mathcal{M}_z \rangle \simeq N \mu$, c'est la saturation.

(ii) En champ faible, $\beta \mu B \ll 1$, donc $B_J(\beta \mu B) \simeq \frac{1}{3} \frac{J+1}{J} \beta \mu B$, donc

$$\langle \mathcal{M}_z \rangle \simeq N \mu \frac{1}{3} \frac{J+1}{J} \beta \mu B = N \frac{J(J+1)(g\mu_B)^2}{3k_B T} B.$$

Si l'échantillon a un volume V et une densité de particules $n = \frac{N}{V}$, on définit sa densité d'aimantation $\vec{M} = \frac{\langle \vec{\mathcal{M}} \rangle}{V}$ et sa susceptibilité magnétique

$$\chi = \frac{\mu_0 M_z}{B} = n \mu_0 \frac{J(J+1)(g\mu_B)^2}{3k_B T}. \quad (32)$$

où μ_0 est la perméabilité magnétique du vide.

III. LE GAZ PARFAIT CLASSIQUE

On considère un gaz parfait : N particules, identiques et indiscernables, de masse m , sont sans interaction dans un volume V . On adopte ici la représentation classique, valable si le critère de non-dégénérescence est respecté, à savoir $n\lambda^3 \ll 1$, avec $n = N/V$ la densité du gaz et λ la longueur d'onde thermique de de Broglie que nous allons retrouver. La fonction de partition s'écrit donc généralement

$$Z = \frac{1}{N!} Z_{\text{disc}}, \quad (33)$$

où Z_{disc} est la fonction de partition du même gaz, mais avec des particules qui seraient par nature discernables. Il est donc permis de raisonner comme si les particules étaient discernables, dans la mesure où le terme $N!$ prend en charge toute l'indiscernabilité.

A. Le gaz monoatomique classique

Pour un gaz monoatomique, les particules sont ponctuelles : si \vec{r}_i et \vec{p}_i désignent la position et l'impulsion de la particule i , le hamiltonien s'écrit

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m}, \quad (34)$$

auquel s'ajoute implicitement le potentiel qui contraint les particules à rester dans le volume V . La fonction de partition s'écrit à l'aide d'une intégrale sur l'espace des phases :

$$Z = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int e^{-\beta \sum_i \vec{p}_i^2 / 2m} d^{3N}r d^{3N}p \quad (35)$$

Le domaine d'intégration est limité au volume V pour les variables de position et il est étendu à l'infini pour les variables d'impulsion. Il n'y a pas de corrélation entre les particules dans l'intégrale qui se factorise :

$$Z = \frac{z^N}{N!} \quad (36)$$

avec z la fonction de partition individuelle d'une particule :

$$z = \frac{1}{h^3} \int e^{-\beta \vec{p}^2 / 2m} d^3r d^3p = \frac{V}{h^3} \left(\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta p_x^2 / 2m} dp_x \right)^3 = \frac{V}{h^3} \left(\sqrt{\frac{\pi}{\beta / 2m}} \right)^3 = \frac{V}{\lambda^3}. \quad (37)$$

On a réintroduit la longueur d'onde thermique de de Broglie, écrite ici

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}. \quad (38)$$

On en déduit les grandeurs thermodynamiques :

$$F = -k_B T \ln Z = -N k_B T (1 - \ln n \lambda^3), \quad (39a)$$

$$U = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{3}{2} N k_B T, \quad (39b)$$

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{3}{2} N k_B, \quad (39c)$$

$$\Delta U^2 = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = \frac{3}{2} N (k_B T)^2 \implies \frac{\Delta U}{U} = \frac{\Delta T}{T} = \frac{1}{\sqrt{\frac{3}{2} N}}. \quad (39d)$$

Puis, comme $dF = -S dT - P dV + \mu dN$,

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{U - F}{T} = N k_B \left(\frac{5}{2} - \ln n \lambda^3\right), \quad (39e)$$

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = \frac{N k_B T}{V} \implies PV = N k_B T, \quad (39f)$$

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = k_B T \ln n \lambda^3. \quad (39g)$$

On a donc retrouvé entre autres la formule de Sackur-Tétrode pour l'entropie et l'équation d'état du gaz parfait.

B. Le gaz polyatomique classique

Envisageons le cas de particules polyatomiques, qui ont une structure et des degrés de liberté internes. On désigne par \vec{r}_i et \vec{p}_i la position et l'impulsion du centre de gravité de la molécule i . On écrit le hamiltonien

$$H = \sum_{i=1}^N h_i \quad \text{avec} \quad h_i = \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + h_i^{\text{int}} \quad (40a)$$

où h_i^{int} est le hamiltonien pilotant la structure interne de la molécule i (vibration, rotation, spin). Tous les hamiltoniens h_i ont forcément le même forme, celle du hamiltonien $h = \frac{\vec{p}^2}{2m} + h^{\text{int}}$ d'une molécule isolée. Puisqu'il n'y a pas d'interaction entre les molécules, et toujours pour un gaz non-dégénéré, la fonction de partition du gaz s'écrit

$$Z = \frac{z^N}{N!}, \quad (40b)$$

où l'on a introduit la fonction de partition individuelle d'une molécule

$$z = \sum_{\substack{\text{microétats} \\ \text{d'une molécule}}} e^{-\beta h}. \quad (40c)$$

On se place dans le cas de figure où il n'y a pas de couplage entre les variables \vec{r} , \vec{p} du mouvement d'une molécule et ses variables des degrés de liberté interne. Cette hypothèse sera justifiée en détail dans le chapitre suivant pour les molécules diatomiques. Dans ce cas, la fonction de partition z se factorise elle aussi :

$$z = \underbrace{\left(\sum_{\substack{\text{microétats} \\ \text{de translation}}} e^{-\beta \vec{p}^2/2m} \right)}_{V/\lambda^3} \times \underbrace{\left(\sum_{\substack{\text{microétats} \\ \text{internes}}} e^{-\beta h^{\text{int}}} \right)}_{\xi(\beta)} = \frac{V}{\lambda^3} \xi(\beta). \quad (40d)$$

On a utilisé l'expression de la fonction de partition associée au mouvement de la molécule obtenue pour le gaz monoatomique et on a défini la fonction de partition $\xi(\beta)$ associée aux degrés de liberté interne d'une molécule. Cette dernière est pour l'instant indéterminée, mais on sait qu'elle ne dépend que de la température. La fonction de partition du gaz s'écrit

$$Z = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3} \right)^N \xi^N(\beta) = Z_0 \xi^N(\beta), \quad (40e)$$

où Z_0 est la fonction de partition associée à un gaz monoatomique de particules de même masse que les molécules. On en déduit les grandeurs thermodynamiques (le calcul pour la composante Z_0 étant déjà fait) :

$$F = -k_B T \ln Z = -Nk_B T (1 - \ln n \lambda^3) - Nk_B T \ln \xi \quad (41a)$$

$$U = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{3}{2} Nk_B T - N \frac{d \ln \xi}{d\beta} = \frac{3}{2} Nk_B T + N \langle h^{\text{int}} \rangle. \quad (41b)$$

où $\langle h^{\text{int}} \rangle$ est la moyenne canonique du hamiltonien de la structure interne. Par rapport au cas du gaz monoatomique, les expressions de l'énergie interne, et donc de la capacité calorifique

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} Nk_B + Nk_B \beta^2 \frac{d^2 \ln \xi}{d\beta^2}, \quad (41c)$$

mais aussi de l'entropie ou du potentiel chimique

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = k_B T \ln n \lambda^3 - k_B T \ln \xi, \quad (41d)$$

sont modifiées par la présence de la fonction $\xi(\beta)$. En revanche, l'expression de la pression est inchangée :

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = \frac{Nk_B T}{V} \implies PV = Nk_B T. \quad (41e)$$

On établit donc que l'équation d'état des gaz parfait ne dépend pas de l'atomicité des molécules.

C. Lois de densité d'un gaz parfait monoatomique

On reprend le gaz parfait monoatomique, mais on suppose qu'un champ de force extérieur « rigide » agit sur le système, comme par exemple un champ de pesanteur.³ Chaque particule du gaz est plongée dans un potentiel $\mathcal{V}(\vec{r})$, de sorte que le hamiltonien du système vaut

$$H = \sum_{i=1}^N h(\vec{r}_i, \vec{p}_i) \quad \text{avec} \quad h(\vec{r}, \vec{p}) = \frac{\vec{p}^2}{2m} + \mathcal{V}(\vec{r}). \quad (42)$$

La fonction de partition s'écrit

$$Z = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int e^{-\beta \sum_i h(\vec{r}_i, \vec{p}_i)} d^3 N r d^3 N p = \frac{z^N}{N!} \quad (43a)$$

où l'on a introduit la fonction de partition individuelle d'une particule

$$z = \frac{1}{h^3} \int e^{-\beta h(\vec{r}, \vec{p})} d^3 r d^3 p = \frac{1}{\lambda^3} \int e^{-\beta \mathcal{V}(\vec{r})} d^3 r = \frac{V}{\lambda^3} z' \quad \text{avec} \quad z' = \frac{1}{V} \int e^{-\beta \mathcal{V}(\vec{r})} d^3 r. \quad (43b)$$

3. Par champ de force « rigide », on entend un champ de force qui ne dépend pas de l'état du système. Dans ce cas, aucun travail n'est appliqué au système et il est permis d'utiliser l'ensemble canonique.

où z' est un facteur correctif apporté par le potentiel (fonction de partition partielle). La fonction de partition du gaz s'écrit

$$Z = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3} \right)^N z'^N = Z_0 z'^N, \quad (43c)$$

où Z_0 est la fonction de partition associée à un gaz libre (sans potentiel). On en déduit les grandeurs thermodynamiques (le calcul pour la composante sans potentiel étant déjà fait) :

$$F = -k_B T \ln Z = -Nk_B T (1 - \ln n \lambda^3) - Nk_B T \ln z' \quad (44a)$$

$$U = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{3}{2} Nk_B T - N \frac{\ln z'}{\partial \beta} = \frac{3}{2} Nk_B T + N \langle \mathcal{V} \rangle, \quad (44b)$$

où $\langle \mathcal{V} \rangle$ est la moyenne canonique du potentiel. Puisque le facteur z' est une fonction de la géométrie du système, il n'est plus possible de définir une pression dans le gaz, et l'équation d'état habituelle est caduque. De fait, le système n'est plus homogène, ni extensif. Il est possible de retrouver l'équation d'état des gaz parfaits, mais de manière locale avec une pression $P(\vec{r})$ définie en chaque point.

On s'intéresse plutôt maintenant à la probabilité pour une particule d'être en un point \vec{r} avec une impulsion \vec{p} . On définit pour cela une densité de probabilité $\omega(\vec{r}, \vec{p})$ telle que

$$\omega(\vec{r}, \vec{p}) d^3 r d^3 p = \text{probabilité pour une particule donnée du gaz} \\ \text{d'être à la position } \vec{r} \text{ avec l'impulsion } \vec{p} \text{ à } d^3 r \text{ et } d^3 p \text{ près.} \quad (45)$$

Il est à noter qu'on a bien le droit de *choisir* une particule, de l'indexer et de la mentionner en premier dans une liste, malgré l'indiscernabilité, en raison de la remarque faite à propos de (33). Pour calculer $\omega(\vec{r}, \vec{p}) d^3 r d^3 p$, on somme toutes les probabilités des microétats pour lesquels la particule $i = 1$ a des valeurs \vec{r}, \vec{p} à $d^3 r$ et $d^3 p$ près :

$$\begin{aligned} \omega(\vec{r}, \vec{p}) d^3 r d^3 p &= \frac{1}{Z} \sum_{\{\vec{r}_j, \vec{p}_j\}, j \neq 1} \exp \left[-\beta \left(h(\vec{r}, \vec{p}) + \sum_{j=2}^N h(\vec{r}_j, \vec{p}_j) \right) \right] \\ &= \frac{1}{Z} \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int \exp \left[-\beta \left(h(\vec{r}, \vec{p}) + \sum_{j=2}^N h(\vec{r}_j, \vec{p}_j) \right) \right] d^{3(N-1)} r d^{3(N-1)} p d^3 r d^3 p \\ &= \frac{1}{Z} \frac{z'^{N-1}}{N!} \frac{1}{h^3} e^{-\beta h(\vec{r}, \vec{p})} d^3 r d^3 p. \end{aligned}$$

Avec (43a), on en déduit

$$\omega(\vec{r}, \vec{p}) = \frac{1}{h^3} \frac{e^{-\beta h(\vec{r}, \vec{p})}}{z} = \frac{1}{V} \frac{1}{(2\pi m k_B T)^{3/2}} \frac{e^{-\beta h(\vec{r}, \vec{p})}}{z'}. \quad (46)$$

On peut vérifier que cette densité de probabilité est bien normalisée :

$$\int \omega(\vec{r}, \vec{p}) d^3 r d^3 p = \frac{1}{z} \frac{1}{h^3} \int e^{-\beta h(\vec{r}, \vec{p})} d^3 r d^3 p = 1$$

par définition (43b) de z .

a. Fonction de distribution de Maxwell-Boltzmann

Dans le cas où le champ de force extérieur est nul, $\mathcal{V} = 0$ et $z' = 1$. Alors $\omega(\vec{r}, \vec{p})$ ne dépend pas de \vec{r} , on retrouve que la densité du gaz est bien sûr uniforme. On définit la fonction de distribution des impulsions $f(\vec{p})$ telle que

$$f(\vec{p}) d^3 p = \text{probabilité pour une particule donnée du gaz d'avoir une impulsion } \vec{p} \text{ à } d^3 p \text{ près.} \quad (47a)$$

Il suffit d'intégrer la distribution $\omega(\vec{r}, \vec{p})$ sur le volume, et on obtient

$$f(\vec{p}) = V \omega(\vec{r}, \vec{p}) = \frac{1}{(2\pi m k_B T)^{3/2}} e^{-\beta \vec{p}^2 / 2m}. \quad (47b)$$

On peut aussi exprimer cette fonction avec la vitesse $\vec{v} = \vec{p}/m$: soit $g(\vec{v})$ la fonction telle que

$$g(\vec{v}) d^3 v = \text{probabilité pour une particule donnée du gaz d'avoir une vitesse } \vec{v} \text{ à } d^3 v \text{ près.} \quad (48a)$$

Il suffit d'écrire $d^3 p = m^3 d^3 v$ et on obtient

$$g(\vec{v}) = m^3 f(\vec{p}) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{1}{2}\beta m \vec{v}^2}. \quad (48b)$$

La fonction $g(\vec{v})$ est la fonction de distribution de Maxwell-Boltzmann. Si on ne s'intéresse qu'à la distribution du module v de la vitesse, on introduit encore la fonction $g(v)$ telle que

$$g(v) dv = \text{probabilité pour une particule donnée du gaz} \\ \text{d'avoir une vitesse de module compris entre } v \text{ et } v + dv \text{ près.} \quad (49a)$$

Il suffit d'intégrer sur les angles en écrivant $d^3v = 4\pi v^2 dv$ et on obtient

$$g(v) = 4\pi v^2 g(\vec{v}) = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{1}{2}\beta m v^2}. \quad (49b)$$

Ces fonctions permettent de faire les calculs en théorie cinétique des gaz. Par exemple la vitesse moyenne des particules

$$\langle v \rangle = \int_0^\infty v g(v) dv = \sqrt{\frac{8}{\pi} \frac{k_B T}{m}} \quad (50)$$

et la vitesse quadratique moyenne

$$u = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \left(\int_0^\infty v^2 g(v) dv \right)^{1/2} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}. \quad (51)$$

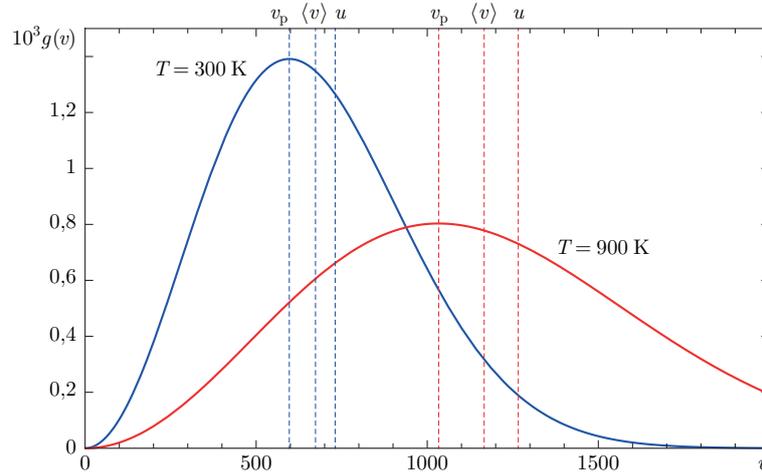
La vitesse quadratique moyenne rejoint naturellement l'expression de l'énergie cinétique moyenne qui est ici l'énergie interne

$$U = \langle E_c \rangle = \frac{1}{2} N m u^2 = \frac{3}{2} N k_B T.$$

Puisque la fonction $g(v)$ n'est pas une gaussienne (et n'est pas symétrique), la vitesse la plus probable v_p , telle que $g'(v_p) = 0$, est différente à la fois de $\langle v \rangle$ et u . On l'obtient en écrivant

$$g'(v) = \left(\frac{2}{v} - \frac{mv}{k_B T} \right) g(v) = 0 \quad \implies \quad v_p = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}. \quad (52)$$

Ces trois vitesses $\langle v \rangle$, u et v_p sont de l'ordre de $\sqrt{\frac{k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{RT}{M}}$ où R est la constante des gaz parfait et M la masse molaire du gaz, soit quelques centaines de m/s pour des gaz usuels à température ambiante.⁴



Fonction de distribution du module des vitesses de Maxwell-Boltzmann, pour l'azote à deux température (en USI).

b. Loi barométrique

Avec un potentiel extérieur $\mathcal{V}(\vec{r})$, la densité de particules n'est plus uniforme. On cherche la densité locale $n(\vec{r})$ telle que

$$n(\vec{r}) d^3r = \text{nombre de particules dans le volume } d^3r \text{ en } \vec{r}. \quad (53a)$$

Il suffit cette fois ci d'intégrer la distribution $\omega(\vec{r}, \vec{p})$ sur les impulsions et de compter les N particules du système :

$$n(\vec{r}) d^3r = N \left(\int \omega(\vec{r}, \vec{p}) d^3p \right) d^3r \quad \implies \quad n(\vec{r}) = \frac{N}{z} \frac{1}{h^3} \int e^{-\beta h(\vec{r}, \vec{p})} d^3p = \frac{N}{V} \frac{e^{-\beta \mathcal{V}(\vec{r})}}{z'} = A e^{-\beta \mathcal{V}(\vec{r})},$$

4. On peut comparer ces vitesses à la célérité du son dans le gaz qui vaut $c = \sqrt{\gamma RT/M}$ pour le gaz parfait (γ est le rapport des capacités calorifique à pression et volume constants).

où A est une constante. Si on pose $\mathcal{V}(O) = 0$ (référence du potentiel à l'origine), on obtient

$$n(\vec{r}) = n(O) e^{-\beta\mathcal{V}(\vec{r})} \quad (53b)$$

qui est la loi barométrique. Cette loi pilote la distribution de densité dans les suspensions (cf. expérience de Jean Perrin) ou dans une centrifugeuse.

D. Lois de densité d'un gaz parfait polyatomique

Le hamiltonien d'un gaz parfait polyatomique plongé dans un champ de force extérieur rigide s'écrit

$$H = \sum_{i=1}^N h_i \quad \text{avec} \quad h_i = \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \mathcal{V}(\vec{r}_i) + h_i^{\text{int}}, \quad (54)$$

avec les mêmes notations que précédemment. Comme pour le gaz monoatomique, la présence du potentiel extérieur $\mathcal{V}(\vec{r})$ interdit la définition d'une pression uniforme dans le système et l'équation d'état ne peut avoir qu'un sens local. En revanche, dans la mesure où les degrés de liberté internes de chaque molécule, pilotés par chaque hamiltonien h_i^{int} , restent indépendants des degrés de liberté de translation $\{\vec{r}_i, \vec{p}_i\}$, les lois de densité établies pour le gaz monoatomique sont inchangées : la fonction de distribution de Maxwell-Boltzmann et la loi barométrique sont valables pour un gaz parfait polyatomique.

IV. LE THÉORÈME D'ÉQUIPARTITION

Le théorème d'équipartition relève de l'ensemble canonique pour un système en représentation classique. Il stipule que la moyenne d'un terme quadratique (indépendant des autres) dans l'énergie vaut $\frac{1}{2}k_B T$. Nous présentons deux approches qui précisent et généralisent ce résultat.

A. Moyenne d'un terme quadratique

Le théorème d'équipartition s'applique lorsque le hamiltonien en représentation classique peut se mettre sous la forme

$$H = F(\{q_i, p_i\}) + a(s) r^2, \quad (55a)$$

avec q_i, p_i, s et r les variables canoniques telles que

- les deux variables s et r (distinctes) ne figurent pas dans la fonction F ,
- la variable r n'est pas bornée, c'est-à-dire $0 \leq |r| < \infty$,
- $a(s)$ est une fonction positive.

Alors on peut montrer que la moyenne dans l'ensemble canonique du terme quadratique en r vaut

$$\langle a(s) r^2 \rangle = \frac{1}{2} k_B T. \quad (55b)$$

La démonstration repose sur la factorisation des degrés de liberté indépendants. On peut, dès le départ du calcul, simplifier l'écriture de la valeur moyenne pour ne garder que l'intégrale sur le volume de l'espace des phases.

$$\begin{aligned} \langle a(s) r^2 \rangle &= \frac{\int a(s) r^2 e^{-\beta H} d\Gamma}{\int e^{-\beta H} d\Gamma} \quad (\text{avec } d\Gamma \text{ l'élément de volume de l'espace phases}) \\ &= \frac{\int a(s) r^2 e^{-\beta a(s) r^2} ds dr}{\int e^{-\beta a(s) r^2} ds dr} \\ &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \left[\ln \left(\int e^{-\beta a(s) r^2} ds dr \right) \right] \\ &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \left[\ln \left(\int \sqrt{\frac{\pi}{\beta a(s)}} ds \right) \right] \\ &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \left[\ln \sqrt{\frac{1}{\beta}} + \text{termes indépendants de } \beta \right] \\ &= \frac{1}{2\beta} = \frac{1}{2} k_B T. \end{aligned}$$

Les applications sont nombreuses, comme on peut le voir en relisant les paragraphes précédents.

B. Version généralisée

Le hamiltonien dépend de l'ensemble des variables canoniques q_i , p_i , désignées dans leur ensemble sous la notation s_ℓ . On suppose que l'une d'elles, s_m , rend le hamiltonien infini aux bornes de son intervalle de définition :

$$H(s_m = s_m^{\min}, \{s_\ell\}) = H(s_m = s_m^{\max}, \{s_\ell\}) = +\infty. \quad (56)$$

Par exemple, il s'agit d'une impulsion p_i avec un terme quadratique dans l'énergie cinétique, mais toute autre forme vérifiant (56) est acceptable. Avec toute autre variable canonique s_ℓ (éventuellement $s_\ell = s_m$), on calcule alors la valeur moyenne

$$\left\langle s_\ell \frac{\partial H}{\partial s_m} \right\rangle = \frac{\int s_\ell \frac{\partial H}{\partial s_m} e^{-\beta H} d\Gamma}{\int e^{-\beta H} d\Gamma},$$

où $d\Gamma$ est l'élément de volume de l'espace phases. On écrit $\frac{\partial(s_\ell e^{-\beta H})}{\partial s_m} = \delta_{\ell m} e^{-\beta H} - \beta s_\ell \frac{\partial H}{\partial s_m} e^{-\beta H}$ pour obtenir

$$\left\langle s_\ell \frac{\partial H}{\partial s_m} \right\rangle = k_B T \frac{\int \left(\delta_{\ell m} e^{-\beta H} - \frac{\partial(s_\ell e^{-\beta H})}{\partial s_m} \right) d\Gamma}{\int e^{-\beta H} d\Gamma} = \delta_{\ell m} k_B T - \frac{\int [s_\ell e^{-\beta H}]_{s_m^{\min}}^{s_m^{\max}} d\Gamma'}{\int e^{-\beta H} d\Gamma},$$

où $d\Gamma'$ est l'élément de volume de l'espace phases sans la variable s_m sur laquelle on a fait l'intégration partielle. D'après l'hypothèse (56), $[s_\ell e^{-\beta H}]_{s_m^{\min}}^{s_m^{\max}} = 0$ et il reste

$$\left\langle s_\ell \frac{\partial H}{\partial s_m} \right\rangle = \delta_{\ell m} k_B T. \quad (57)$$

Ce résultat est une version généralisée du théorème d'équipartition. Il permet bien sûr d'obtenir la moyenne d'un terme quadratique dans l'énergie, mais il permet aussi d'obtenir quelques autres formules utiles.

- (i) Prenons $s_m = p_j$ variable d'impulsion non bornée intervenant dans l'énergie cinétique (donc faisant diverger le hamiltonien, comme supposé en (56)). D'après les équation de Hamilton, $\frac{\partial H}{\partial p_j} = \dot{q}_j$. Avec $s_\ell = q_i$ ($\delta_{\ell m} = 0$) ou p_i ($\delta_{\ell m} = \delta_{ij}$), il vient

$$\langle q_i \dot{q}_j \rangle = 0 \quad \text{et} \quad \langle p_i \dot{q}_j \rangle = \delta_{ij} k_B T. \quad (58)$$

- (ii) Prenons un gaz de N particules confinés dans un volume fini V , c'est-à-dire soumis à un potentiel qui diverge en dehors de ce volume. Alors, les variables de position des particules $s_m = \vec{r}_j$ vérifient la condition (56).⁵ D'après les équation de Hamilton, $\frac{\partial H}{\partial \vec{r}_j} = -\vec{p}_j = -\vec{f}_j$, où \vec{f}_j est la force totale exercée sur la particule j . Avec $s_\ell = \vec{r}_i$ ($\delta_{\ell m} = \delta_{ij}$), il vient

$$\langle \vec{r}_i \cdot \vec{f}_j \rangle = -3\delta_{ij} k_B T. \quad (59a)$$

La grandeur $\mathcal{V} = \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{f}_i$ est appelée le *viriel* du gaz, et nous venons de démontrer qu'on a

$$\langle \mathcal{V} \rangle = -3N k_B T. \quad (59b)$$

Ce résultat est utilisé dans la théorie des gaz réels (voir le développement du viriel).

5. Si les particules ne sont pas ponctuelles, il s'agit des positions des centres de masse de chaque particule.

Molécules diatomiques

On considère un gaz parfait de N molécules diatomiques AB, identiques et indiscernables, sans interaction dans un volume V . On adopte ici la représentation classique, valable si le critère de non-dégénérescence est respecté, à savoir $n\lambda^3 \ll 1$, avec $n = N/V$ la densité du gaz et λ la longueur d'onde thermique de de Broglie de la molécule. On notera que le fait de traiter de manière classique les degrés de liberté de translation des molécules n'interdit pas de traiter de manière quantique les degrés de liberté internes de chaque molécule (vibration, rotation, spin).

I. LES ÉTATS D'UNE MOLÉCULE DIATOMIQUE AB

L'étude complète des états d'une molécule est très complexe, car la liaison relève bien sûr de la physique quantique avec deux noyaux et $Z_A + Z_B$ électrons, où Z_A et Z_B sont les nombres atomiques de A et B. Il ne s'agit pas ici de traiter en détail toutes les propriétés des molécules, nous allons faire des approximations et des choix.

A. Approximations

La première approximation repose sur le fait que les électrons sont beaucoup plus légers que les noyaux. En négligeant leur inertie, on peut dire que le cortège électronique s'ajuste instantanément à la position des noyaux : on dit que les électrons suivent *adiabatement* le mouvement des noyaux. Cette approximation est connue sous le nom d'approximation de Born-Oppenheimer.

Pour des positions \vec{r}_A et \vec{r}_B données des deux noyaux, le cortège électronique est *a priori* dans son état fondamental d'énergie $E_e(\vec{r}_A, \vec{r}_B) = E_e(r)$ où $r = \|\vec{r}_B - \vec{r}_A\|$. Cette énergie comprend l'énergie cinétique des électrons, l'énergie d'interaction des électrons entre eux-mêmes et avec les noyaux. On se place le plus souvent dans le cas où les moments cinétique orbital \vec{L} et de spin \vec{S} des électrons sont nuls dans l'état fondamental.¹

On ignore la possibilité ou l'influence sur les niveaux d'énergie de couplages spin-orbite (structure fine) ou spin-noyau (structure hyperfine).² Dans ce cas, les énergies d'excitation sont en général de l'ordre de l'électron-volt, les électrons restent dans leur état fondamental tant que $T \ll 1 \text{ eV}/k_B \sim 12\,000 \text{ K}$.

Sauf à vouloir étudier des réactions chimiques, on se place à des températures où la molécule ne se dissocie pas. On trouvera dans le tableau suivant des énergies de dissociation $\varepsilon_{\text{diss}}$ de quelques molécules habituelles en échelle de température.

Enfin, on n'aborde pas avant le paragraphe III les problèmes qui seraient liés à l'indiscernabilité des deux noyaux de la molécule (cas de H_2 , O_2 , ...).

Molécule	H_2	O_2	N_2	Cl_2	HCl	CO
$\varepsilon_{\text{diss}}/k_B$ (K)	52 000	59 000	110 000	29 000	51 000	97 000

B. Calculs dans le repère du centre de masse

Nous allons pour commencer décrire le mouvement de la molécule avec les outils de la mécanique analytique. Le lagrangien d'une molécule dans le repère du laboratoire s'écrit

$$L = \frac{1}{2}m_A\vec{v}_A^2 + \frac{1}{2}m_B\vec{v}_B^2 - V(r) \quad \text{avec} \quad V(r) = E_e(r) + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{Z_A Z_B e^2}{r}, \quad (1)$$

$r = \|\vec{r}_B - \vec{r}_A\|$ étant la distance entre les deux noyaux, de vitesses \vec{v}_A et \vec{v}_B . Le potentiel $V(r)$ possède un minimum prononcé pour $r = r_0$, longueur de la liaison à l'équilibre (voir figure). En raison de la présence de ce potentiel, qui assure la cohésion de la molécule, les variables \vec{r}_A et \vec{r}_B sont fortement couplées. Mais il est possible de décomposer le mouvement de la molécule en faisant apparaître des variables découplées. Cette opération revient à passer dans le repère du centre de masse.

Faisons le changement de variables $\{\vec{r}_A = \vec{OA}, \vec{r}_B = \vec{OB}\}$ à $\{\vec{r} = \vec{r}_B - \vec{r}_A = \vec{AB}, \vec{R} = \vec{OG}\}$, où G désigne le centre de masse de la molécule. Il suffit d'écrire

$$\begin{cases} \vec{r} = \vec{r}_B - \vec{r}_A \\ M\vec{R} = m_A\vec{r}_A + m_B\vec{r}_B \end{cases} \iff \begin{cases} m_A\vec{r}_A = m_A\vec{R} - \mu\vec{r} \\ m_B\vec{r}_B = m_B\vec{R} + \mu\vec{r} \end{cases}, \quad (2)$$

où $M = m_A + m_B$ est la masse de la molécule et μ la masse réduite définie par $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B}$. Selon le théorème de König, l'énergie cinétique des noyaux se sépare alors en deux termes qui sont l'énergie cinétique du centre de masse

1. Pour certains molécules, le spin électronique est non nul dans l'état fondamental : c'est le cas de l'oxygène O_2 où $S = 1$. Par ailleurs, le spin des noyaux n'intervient pas autrement que comme un facteur de dégénérescence, c'est-à-dire un facteur multiplicatif global des fonctions de partition : on peut l'oublier, sauf si on étudie des réactions chimiques.

2. Lorsqu'elles existent, les structures fines ou, *a fortiori*, hyperfines de l'état fondamental peuvent quelquefois être traitées comme un simple facteur de dégénérescence, c'est-à-dire qu'on se place à une température où on peut confondre les différents sous-niveaux. Par exemple, pour le monoxyde d'azote, l'état fondamental est séparé d'une énergie de 0,015 eV, ce qui revient à une température de 175 K.

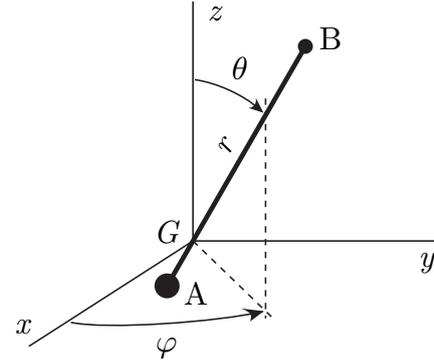
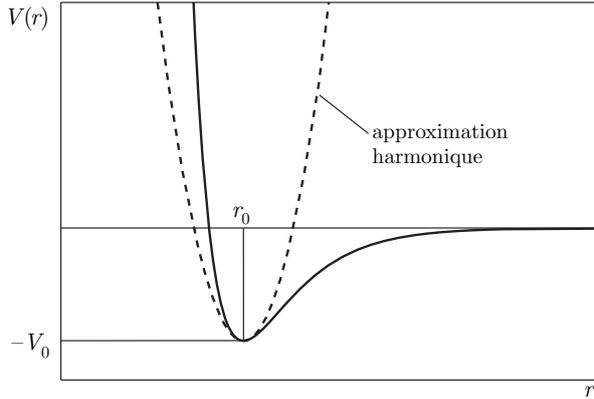
avec la masse M et l'énergie cinétique dans le centre de masse. Cette dernière est celle d'un point fictif M^* de position $\overrightarrow{GM^*} = \vec{r} = \overrightarrow{AB}$ et de masse μ . On retrouve ce résultat en injectant le changement de variable dans le lagrangien.

$$L = \frac{1}{2}m_A \left(\dot{\vec{R}} - \frac{\mu}{m_A} \dot{\vec{r}} \right)^2 + \frac{1}{2}m_B \left(\dot{\vec{R}} + \frac{\mu}{m_B} \dot{\vec{r}} \right)^2 - V(r) = L_t + L_i \quad (3a)$$

avec L_t le lagrangien de translation et L_i le lagrangien de la structure interne de la molécule, respectivement donnés par

$$L_t = \frac{1}{2}M\dot{\vec{R}}^2 \quad \text{et} \quad L_i = \frac{1}{2}\mu\dot{\vec{r}}^2 - V(r). \quad (3b)$$

Comme attendu, ces deux lagrangiens sont découplés.



Potentiel $V(r)$ et approximation harmonique. À courte distance, les nuages électroniques induisent une forte répulsion. À longue distance, on trouve une attraction due à la polarisation mutuelle des nuages électroniques (interaction de van der Waals).

Molécule AB dans son repère du centre de masse.

On peut pousser encore plus loin le découplage du problème en essayant de séparer dans L_i la vibration de la rotation. Pour ce faire on passe en coordonnées sphériques (r, θ, φ) . Dans le trièdre $(\vec{u}_r, \vec{u}_\theta, \vec{u}_\varphi)$, on a $\dot{\vec{r}} = \dot{r}\vec{u}_r + r\dot{\theta}\vec{u}_\theta + r\sin\theta\dot{\varphi}\vec{u}_\varphi$, donc le lagrangien L_i dans le repère du centre de masse s'écrit

$$L_i = \frac{1}{2}\mu\dot{\vec{r}}^2 - V(r) = \frac{1}{2}\mu\dot{r}^2 + \frac{1}{2}I(\dot{\theta}^2 + \sin^2\theta\dot{\varphi}^2) - V(r). \quad (4a)$$

On a introduit le moment d'inertie $I = \mu r^2$ calculé par rapport au centre de gravité.³ Le lagrangien se décompose alors selon $L = L_v + L_r$, avec L_v le lagrangien de vibration et L_r le lagrangien de rotation, respectivement donnés par

$$L_v = \frac{1}{2}\mu\dot{r}^2 - V(r) \quad \text{et} \quad L_r = \frac{1}{2}I(\dot{\theta}^2 + \sin^2\theta\dot{\varphi}^2). \quad (4b)$$

Mais, puisque le moment d'inertie $I = \mu r^2$ dépend de r , ces deux composantes du lagrangien sont couplées.

Passons au hamiltonien, en calculant d'abord les impulsions conjuguées

$$\vec{P} = \frac{\partial L}{\partial \dot{\vec{R}}} = M\dot{\vec{R}}, \quad \vec{p} = \frac{\partial L}{\partial \dot{\vec{r}}} = \mu\dot{\vec{r}}. \quad (5a)$$

Le hamiltonien de la molécule dans le repère du laboratoire s'écrit $H = H_t + H_i$ avec H_t le hamiltonien du mouvement du centre d'inertie de la molécule et H_i le hamiltonien de la structure interne, respectivement donnés par

$$H_t = \vec{P} \cdot \dot{\vec{R}} - L_t = \frac{\vec{P}^2}{2M} \quad \text{et} \quad H_i = \vec{p} \cdot \dot{\vec{r}} - L_i = \frac{\vec{p}^2}{2\mu} + V(r). \quad (5b)$$

Ensuite, dans les variables des coordonnées sphériques, on définit les impulsions conjuguées⁴

$$p_r = \frac{\partial L_i}{\partial \dot{r}} = \mu\dot{r}, \quad p_\theta = \frac{\partial L_i}{\partial \dot{\theta}} = I\dot{\theta}, \quad p_\varphi = \frac{\partial L_i}{\partial \dot{\varphi}} = I\sin^2\theta\dot{\varphi}, \quad (5c)$$

3. On peut vérifier avec (2) que le moment d'inertie par rapport au centre de gravité vaut bien

$$I = m_A GA^2 + m_B GB^2 = m_A(\vec{r}_A - \vec{R})^2 + m_B(\vec{r}_B - \vec{R})^2 = \frac{1}{m_A}(\mu\vec{r})^2 + \frac{1}{m_B}(\mu\vec{r})^2 = \mu r^2.$$

4. Attention, p_r , p_θ et p_φ ne sont pas les composantes de l'impulsion $\vec{p} = \mu\dot{\vec{r}}$ sur le trièdre des coordonnées sphériques.

ce qui mène à $H_i = H_v + H_r$, avec H_v le hamiltonien de vibration et H_r le hamiltonien de rotation, respectivement donnés par

$$H_v = \frac{p_r^2}{2\mu} + V(r) \quad \text{et} \quad H_r = \frac{1}{2I} \left(p_\theta^2 + \frac{p_\varphi^2}{\sin^2 \theta} \right). \quad (5d)$$

Il est utile d'introduire aussi le moment cinétique

$$\vec{L} = \vec{r} \wedge \vec{p} = \vec{r} \wedge \mu \dot{\vec{r}} = I(\dot{\theta} \vec{u}_\varphi - \sin \theta \dot{\varphi} \vec{u}_\theta) = p_\theta \vec{u}_\varphi - \frac{p_\varphi}{\sin \theta} \vec{u}_\theta \quad (6a)$$

pour donner au hamiltonien de rotation la forme

$$H_r = \frac{\vec{L}^2}{2I}. \quad (6b)$$

Comme les lagrangiens correspondants, les deux hamiltoniens H_v et H_r sont couplés par la valeur du moment cinétique. Toutefois, dans la limite des petites vibrations autour du minimum du potentiel, on peut supposer que

- le valeur du moment d'inertie est confondue avec sa valeur à l'équilibre : $I \simeq I_0 = \mu r_0^2$,
- le potentiel peut être développé à l'approximation harmonique

$$V(r) = -V_0 + \frac{1}{2} \frac{d^2 V}{dr^2} (r - r_0)^2 = -V_0 + \frac{1}{2} \mu \omega^2 (r - r_0)^2, \quad \text{avec} \quad \omega = \sqrt{\frac{1}{\mu} \frac{d^2 V}{dr^2}} \quad (7)$$

la pulsation de vibration de la molécule. Nous reviendrons ultérieurement sur les conditions de validité de cette approximation.

Alors les deux hamiltoniens de vibration et de rotation sont découplés :

$$H_v = -V_0 + \frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{1}{2} \mu \omega^2 (r - r_0)^2 \quad \text{et} \quad H_r = \frac{\vec{L}^2}{2I_0} = \frac{1}{2I_0} \left(p_\theta^2 + \frac{p_\varphi^2}{\sin^2 \theta} \right). \quad (8)$$

Sous cette forme, le hamiltonien de vibration est celui d'un oscillateur harmonique et le hamiltonien de rotation celui d'un rotateur rigide.

C. Quantification

Il s'agit uniquement de quantifier les degrés de liberté internes de la molécule. Son mouvement est identique à celui d'une particule (le point fictif M^*) dans un potentiel central. Le hamiltonien H_i de la structure interne commute avec l'opérateur moment cinétique orbital \vec{L} , donc on cherche les états propres de H_i parmi les états propres de \vec{L}^2 et L_z , c'est-à-dire des états $|KM\rangle$ qui vérifient⁵

$$\vec{L}^2 |KM\rangle = K(K+1)\hbar^2 |KM\rangle \quad \text{et} \quad L_z |KM\rangle = M\hbar |KM\rangle. \quad (9)$$

Dans un sous-espace propre de \vec{L}^2 et L_z , et dans l'approximation des petites vibrations, le hamiltonien peut-être réécrit

$$H_i = -V_0 + \frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{1}{2} \mu \omega^2 (r - r_0)^2 + \frac{K(K+1)\hbar^2}{2I_0} \quad (10)$$

dont les états propres sont ceux d'un oscillateur harmonique, notés $|n\rangle$. On arrive ainsi à une base des états de la molécule qui est $|n, KM\rangle$ d'énergie $\varepsilon = \varepsilon_v + \varepsilon_r$, avec la décomposition suivante.

- Des niveaux de vibration

$$\varepsilon_v = -V_0 + \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega = -V_0 + \left(n + \frac{1}{2} \right) \delta_v \quad \text{où} \quad \delta_v = \hbar \omega = k_B \theta_v \quad (11)$$

est le quantum de vibration et θ_v la *température de vibration*. Les niveaux de vibration sont non dégénérés.

- Des niveaux de rotation

$$\varepsilon_r = \frac{K(K+1)\hbar^2}{2I_0} = K(K+1)\delta_r \quad \text{où} \quad \delta_r = \frac{\hbar^2}{2I_0} = k_B \theta_r \quad (12)$$

est le quantum de rotation et θ_r la *température de rotation*. Les niveaux de rotation sont $2K+1$ fois dégénérés.

Dans le plupart des molécules $\theta_r \ll \theta_v$, comme le montre le tableau ci-dessous. On peut noter aussi que la température de rotation est très basse ($\theta_r \sim$ quelques K), sauf si l'un des noyaux est léger.⁶

Molécule	H ₂	D ₂	O ₂	N ₂	Cl ₂	HCl	CO
θ_v (K)	6215	4394	2256	3374	808	4227	3103
θ_r (K)	85,3	42,7	2,1	2,9	0,35	15	2,8

5. En représentation $|\vec{r}\rangle$, les états $|KM\rangle$ sont les harmoniques sphérique $\mathcal{Y}_K^M(\theta, \varphi)$.

6. Un calcul d'ordre de grandeur peut justifier cette règle.

II. STATISTIQUE CANONIQUE DU GAZ DE MOLÉCULES DIATOMIQUES

A. Factorisation de Z

Comme il a été vu au chapitre précédent, le gaz étant non dégénéré et les degrés de liberté internes étant découplés des mouvements du centre de masse des molécules, la fonction de partition canonique de l'ensemble du gaz s'écrit

$$Z = \frac{1}{N!} z^N \quad \text{avec} \quad z = \frac{V}{\lambda^3} \xi, \quad (13a)$$

z étant la fonction de partition individuelle d'une molécule, $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi M k_B T}}$ la longueur d'onde thermique de de Broglie (exprimée avec la masse totale M de la molécule) et ξ la fonction de partition des degrés de liberté internes

$$\xi = \sum_{\text{microétats internes}} e^{-\beta H_i}. \quad (13b)$$

On en déduit

$$F = -k_B T \ln Z = -N k_B T (1 - \ln n \lambda^3) - N k_B T \ln \xi, \quad (14a)$$

$$U = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{3}{2} N k_B T - N \frac{\partial \ln \xi}{\partial \beta} = \frac{3}{2} N k_B T + N \langle H_i \rangle, \quad (14b)$$

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = \frac{N k_B T}{V} \implies PV = N k_B T. \quad (14c)$$

Lorsqu'on se place dans le cas des petites vibrations, on découple la vibration de la rotation dans le hamiltonien H_i et la fonction de partition ξ se factorise à son tour :

$$\xi = z_v z_r \quad \text{avec} \quad z_v = \sum_{\text{microétats de vibration}} e^{-\beta H_v} \quad \text{et} \quad z_r = \sum_{\text{microétats de rotation}} e^{-\beta H_r}. \quad (15)$$

Nous allons nous placer dans cette approximation dans les deux sections suivantes pour étudier séparément les contribution de la vibration et de la rotation des molécules aux propriétés du gaz.

B. Vibration

Concernant la vibration, les N molécules sont N oscillateurs harmoniques à une dimension, discernables. Ce problème a déjà été traité dans le chapitre précédent, dans les représentations quantique ou classique. Rappelons les résultats sans détailler les calculs.

a. Représentation quantique

Les niveaux d'énergie sont $\varepsilon_v = -V_0 + (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$, non dégénérés. La fonction de partition de vibration d'une molécule vaut donc

$$z_v = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \varepsilon_v} = e^{\beta V_0} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta (n + \frac{1}{2})\hbar\omega} = \frac{e^{\beta V_0}}{2 \operatorname{sh}\left(\frac{\beta \hbar \omega}{2}\right)} = \frac{e^{\beta V_0}}{2 \operatorname{sh}\left(\frac{\theta_v}{2T}\right)} \quad (16)$$

- quantum de vibration : $\delta_v = \hbar\omega = \hbar \sqrt{\frac{1}{\mu} \frac{d^2 V}{dr^2}} \sim \hbar \sqrt{\frac{1}{\mu} \frac{V_0}{r_0^2}} = \sqrt{\frac{\hbar^2}{I_0} V_0}$;

- quantum de rotation : $\delta_r = \frac{\hbar^2}{2I_0} \sim \frac{\hbar^2}{I_0}$;

- quantum d'ionisation, de l'ordre de l'énergie de Rydberg : $\delta_e \sim R_y = \frac{\hbar^2}{2m_e a_0^2} \sim \frac{\hbar^2}{m_e r_0^2} \sim \frac{\mu}{m_e} \frac{\hbar^2}{I_0}$, où a_0 est le rayon de l'atome de Bohr et m_e la masse de l'électron.

On a donc d'abord $\delta_r \sim \frac{m_e}{\mu} \delta_e \ll \delta_e$. De plus, pour la plupart des molécules, $\delta_e \sim \alpha V_0$, où $\alpha \lesssim 1$: l'ionisation de la molécule n'est pas loin de la dissocier. Donc on a à la fois $\delta_v \sim \sqrt{\frac{1}{\alpha} \frac{m_e}{\mu}} \delta_e \ll \delta_e$ et surtout

$$\frac{\delta_r}{\delta_v} \sim \frac{\frac{m_e}{\mu}}{\sqrt{\frac{1}{\alpha} \frac{m_e}{\mu}}} = \sqrt{\alpha \frac{m_e}{\mu}} \ll 1.$$

On a donc en général $\delta_r \ll \delta_v \ll \delta_e \sim V_0$, donc en particulier $\theta_r \ll \theta_v$ (l'inégalité étant moins marquée si la masse réduite μ est légère).

La contribution de la vibration des molécules à l'énergie libre, l'énergie interne et la capacité calorifique du gaz est donc

$$F_v = -k_B T \ln z_v^N = -NV_0 + Nk_B T \ln \left(2 \operatorname{sh} \frac{\beta \hbar \omega}{2} \right), \quad (17a)$$

$$U_v = -\frac{\partial \ln z_v^N}{\partial \beta} = -NV_0 + \frac{1}{2} N \hbar \omega \coth \frac{\beta \hbar \omega}{2}, \quad (17b)$$

$$C_v = \frac{\partial U_v}{\partial T} = Nk_B \left(\frac{\beta \hbar \omega / 2}{\operatorname{sh}(\beta \hbar \omega / 2)} \right)^2 = Nk_B \left(\frac{\theta_v / 2T}{\operatorname{sh}(\theta_v / 2T)} \right)^2 \quad (17c)$$

Comme θ_v est souvent de l'ordre de quelques milliers de Kelvin, on est à température ambiante dans la limite $T \ll \theta_v$ pour laquelle $C_v \simeq Nk_B \left(\frac{\theta_v}{T}\right)^2 e^{-\theta_v/T} \ll Nk_B$. La vibration des molécules ne contribue donc quasiment pas à la capacité calorifique du gaz, parce que les oscillateurs restent dans leur état fondamental. On dit qu'à température ambiante la vibration des molécules est gelée.

b. Représentation classique

Il est possible de traiter les oscillateurs en représentation classique, ce qui suppose $T \gg \theta_v$, sans quitter le domaine de validité de l'approximation harmonique ($T \ll \theta_{rv}$, cf. *infra*). On reprend le hamiltonien classique de vibration $H_v = -V_0 + \frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{1}{2}\mu\omega^2(r-r_0)^2$ et la fonction de partition de vibration d'une molécule s'écrit à l'aide d'une intégrale sur les variables canoniques r et p_r .

$$\begin{aligned} z_v &= \frac{1}{h} \int \exp \left[-\beta \left(-V_0 + \frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{1}{2}\mu\omega^2(r-r_0)^2 \right) \right] dr dp_r \\ &= \frac{1}{h} e^{\beta V_0} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta p_r^2 / 2\mu} dp_r \int_0^{\infty} e^{-\beta \mu \omega^2 (r-r_0)^2 / 2} dr. \end{aligned}$$

Dans la deuxième intégrale, la borne inférieure peut être étendue à $-\infty$ (même si, en réalité, $r \geq 0$) dans la mesure où, sous couvert de l'approximation harmonique, les contributions alors ajoutées à l'intégrale sont forcément négligeables. Il vient alors

$$z_v = \frac{1}{h} e^{\beta V_0} \sqrt{2\pi\mu k_B T} \sqrt{\frac{2\pi k_B T}{\mu\omega^2}} = e^{\beta V_0} \frac{k_B T}{\hbar\omega} = e^{\beta V_0} \frac{T}{\theta_v}. \quad (18)$$

Le théorème d'équipartition donne très simplement la contribution de la vibration des molécules à l'énergie interne et à la capacité calorifique :

$$U_v = Nk_B T, \quad C_v = Nk_B \quad (T \gg \theta_v). \quad (19)$$

C. Rotation

Dans l'approximation où $I \simeq I_0 = \mu r_0^2$, le mouvement de rotation de la molécule est celui d'un rotateur rigide. Comme la température de rotation est souvent de l'ordre de quelques Kelvin, la représentation classique est justifiée à température ambiante.

a. Représentation classique

On reprend le hamiltonien classique de rotation $H_r = \frac{1}{2I_0} (p_\theta^2 + \frac{p_\varphi^2}{\sin^2 \theta})$ et la fonction de partition de vibration d'une molécule s'écrit à l'aide d'une intégrale sur les variables canoniques θ , φ , p_θ et p_φ .

$$z_r = \frac{1}{h^2} \int \exp \left[-\frac{\beta}{2I_0} \left(p_\theta^2 + \frac{p_\varphi^2}{\sin^2 \theta} \right) \right] d\theta dp_\theta d\varphi dp_\varphi$$

On intègre successivement sur $0 \leq \varphi \leq 2\pi$, $-\infty \leq p_\theta \leq \infty$, $-\infty \leq p_\varphi \leq \infty$ et, finalement, sur $0 \leq \theta \leq \pi$:

$$z_r = \frac{1}{h^2} 2\pi \sqrt{2\pi I_0 k_B T} \int_0^\pi \sqrt{2\pi I_0 k_B T} \sin \theta d\theta = \frac{2I_0 k_B T}{h^2} = \frac{T}{\theta_r}. \quad (20)$$

Le théorème d'équipartition (sous sa forme générale) donne très simplement la contribution de la vibration des molécules à l'énergie interne et à la capacité calorifique :

$$U_r = Nk_B T, \quad C_r = Nk_B \quad (T \gg \theta_r). \quad (21)$$

À température ambiante, on est dans la limite $T \gg \theta_r$ et la contribution de la rotation des molécule à la capacité calorifique du gaz est Nk_B . La capacité calorifique à volume constant C_V du gaz diatomique est la somme des trois contributions, la translation ($\frac{3}{2}Nk_B$), la vibration (0) et la rotation (Nk_B) des molécules :

$$C_V = \frac{3}{2}Nk_B + 0 + Nk_B = \frac{5}{2}Nk_B. \quad (22)$$

b. Représentation quantique

Les niveaux d'énergie sont $\varepsilon_r = K(K+1)\frac{\hbar^2}{2I_0}$, de dégénérescence $2K+1$. La fonction de partition de vibration d'une molécule vaut donc

$$z_r = \sum_{K,M} e^{\beta\varepsilon_r} = \sum_{K=0}^{\infty} (2K+1) e^{-\beta K(K+1)\hbar^2/2I_0} = \sum_{K=0}^{\infty} (2K+1) e^{-K(K+1)\theta_r/T}. \quad (23)$$

Malheureusement, il est impossible d'obtenir une expression analytique de cette somme. Il est cependant toujours possible de faire un calcul numérique ou de chercher des approximations dans les cas limites. Le cas $T \gg \theta_r$ renvoie à la représentation classique. Examinons plutôt ici le cas $T \ll \theta_r$, aussi rare qu'il soit.

Pour $T \ll \theta_r$, on peut dire que seuls les premiers niveaux sont peuplés, soit $K=0$ et $K=1$, ce qui revient à limiter la somme exprimant z_r à deux termes :

$$z_r \simeq 1 + 3e^{-2\theta_r/T}, \quad (24)$$

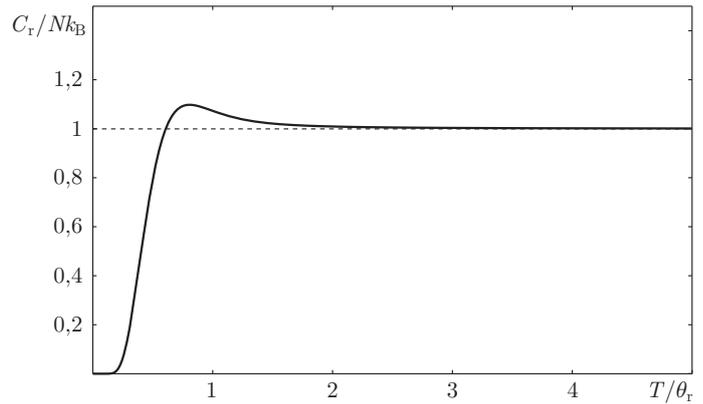
avec $e^{-2\theta_r/T} \ll 1$. La contribution à très basse température de la rotation des molécules à l'énergie libre, l'énergie interne et la capacité calorifique du gaz est donc

$$F_r = -k_B T \ln z_r^N \simeq -3Nk_B T e^{-2\theta_r/T}, \quad (25a)$$

$$U_r = -\frac{\partial \ln z_r^N}{\partial \beta} \simeq 6Nk_B \theta_r e^{-2\theta_r/T}, \quad (25b)$$

$$C_r = \frac{\partial U_r}{\partial T} \simeq 12Nk_B \left(\frac{\theta_r}{T}\right)^2 e^{-2\theta_r/T}. \quad (25c)$$

On observe donc un comportement exponentiel de la capacité calorifique de rotation, caractéristique d'un *gap* d'énergie entre le niveau fondamental et le premier niveau excité. L'interpolation entre ce comportement à basse température et le comportement à haute température révèle cependant une surprise, en ce sens que la courbe $C_r(T)$ n'est pas monotone : il existe un maximum au-dessus de la valeur asymptotique Nk_B . La raison en est que la population d'un niveau d'énergie ε_r , donnée par $(2K+1)e^{-K(K+1)\theta_r/T}$, n'est pas une fonction monotone de K . Ce résultat peut être obtenu par un calcul numérique ou à l'aide de la formule sommatoire d'Euler-MacLaurin.⁷



Capacité calorifique de rotation en fonction de la température.

D. Couplage rotation-vibration et anharmonicité du potentiel

Pour que le découplage entre la rotation et la vibration soit levé, ou que les termes anharmoniques du potentiel $V(r)$ soient appréciables, il faut que r s'éloigne suffisamment de sa valeur à l'équilibre r_0 , par exemple $\Delta r \sim r_0$. Comme cette situation sera observée à haute température, un traitement en représentation classique du problème est pertinent. Il est alors facile d'estimer la température à laquelle ces effets doivent se manifester en utilisant le théorème d'équipartition : tant que le couplage rotation-vibration n'existe pas, on a

$$\left\langle \frac{1}{2} \mu \omega^2 (r - r_0)^2 \right\rangle = \frac{1}{2} \mu \omega^2 \Delta r^2 = \frac{1}{2} k_B T \quad \Longrightarrow \quad \Delta r = \sqrt{\frac{k_B T}{\mu \omega^2}}.$$

En écrivant $\Delta r \sim r_0$, on arrive à une température notée θ_{rv} , appelée température de rotation-vibration, donnée par

$$k_B \theta_{rv} = \mu \omega^2 r_0^2 = \frac{(\hbar \omega)^2}{\hbar^2 / I_0} = \frac{(k_B \theta_v)^2}{2k_B \theta_r} \quad \Longrightarrow \quad \theta_{rv} = \frac{\theta_v^2}{2\theta_r} \gg \theta_v. \quad (27)$$

7. La formule sommatoire d'Euler-MacLaurin précise comment on peut approcher la valeur d'une somme discrète par une intégrale :

$$\sum_{p=0}^n f(x+p) = \int_x^{x+n+1} f(t) dt - \frac{1}{2} [f(x+n+1) - f(x)] + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{b_{2k}}{(2k)!} [f^{(2k-1)}(x+n+1) - f^{(2k-1)}(x)], \quad (26)$$

les b_{2k} étant les nombres de Bernoulli ($b_0 = 1, b_2 = \frac{1}{6}, b_4 = -\frac{1}{30}, \dots$). Le remplacement de la somme par l'intégrale revient à l'approximation classique. En gardant le premier terme correctif ($k=1$) dans la fonction de partition, on peut montrer que la capacité calorifique est, pour $T \gtrsim \theta_r$, plus grande que Nk_B , ce qui oblige la fonction $C_r(T)$ à présenter (au moins) un maximum.

On peut donc dire que le découplage rotation-vibration et l'harmonicité du potentiel sont garantis tant que $T \ll \theta_{rv}$. Lorsque la température approche θ_{rv} , il faut tenir compte des corrections qu'on calcule de manière perturbative.

Le couplage rotation-vibration amène à calculer une fonction de partition de rotation-vibration z_{rv} à l'aide du hamiltonien H_i complet. En restant dans l'approximation harmonique, et pour $\theta_v \ll T \lesssim \theta_{rv}$, on trouve

$$z_{rv} \simeq \frac{T}{\theta_v} \frac{T}{\theta_r} \left(1 + \frac{T}{\theta_{rv}} \right). \quad (28a)$$

On reconnaît en préfacteur les deux fonctions de partition classique z_v et z_r données par (18) et (20). La capacité calorifique de rotation-vibration vaut en conséquence

$$C_{rv} \simeq 2Nk_B \left(1 + \frac{T}{\theta_{rv}} \right). \quad (28b)$$

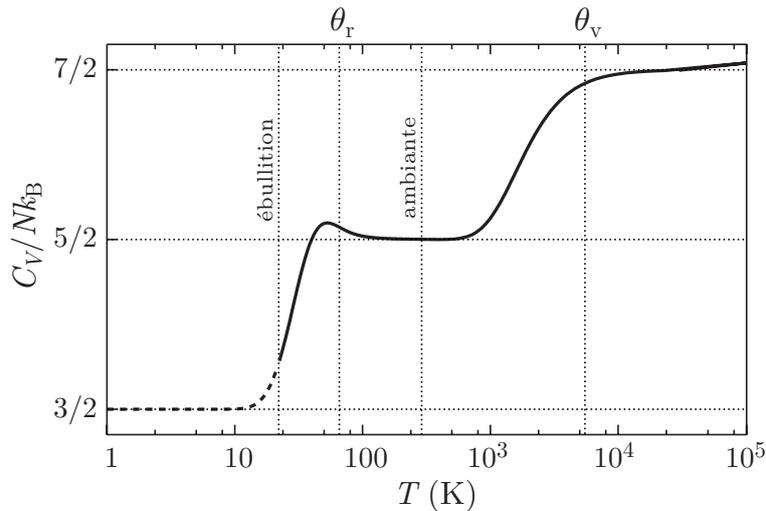
L'anharmonicité est plus complexe, car le développement limité qu'il faut mener est assez subtil. Toujours pour $\theta_v \ll T \lesssim \theta_{rv}$, on trouve le même type de résultat que pour le couplage rotation-vibration. La fonction de partition de vibration est corrigée en

$$z_v \simeq \frac{T}{\theta_v} \left(1 + \frac{\alpha T}{\theta_{rv}} \right), \quad (29a)$$

où α dépend de la forme exacte du potentiel. La capacité calorifique de rotation-vibration vaut en conséquence

$$C_v \simeq Nk_B \left(1 + \frac{\alpha T}{\theta_{rv}} \right). \quad (29b)$$

Les deux effets présentés ici conduisent à observer dans la courbe de la capacité calorifique du gaz à haute température une légère pente au-dessus de sa valeur standard.



Capacité calorifique à volume constant C_V du deutérium d'hydrogène HD en fonction de la température.

Pour ce gaz, $\theta_r = 64$ K, $\theta_v = 5382$ K, $\theta_{rv} = 2,25 \times 10^5$ K.

III. CAS DES MOLÉCULES HOMOPOLAIRES : ORTHO ET PARAHYDROGÈNE

Une molécule diatomique homopolaire est une molécule dont les deux noyaux sont identiques, comme H_2 , N_2 ou O_2 . Par rapport à l'échange de ses deux noyaux, les états quantiques de la molécule sont donc soit symétriques, soit antisymétriques, selon la nature statistique des noyaux (bosons ou fermions). Ainsi, les spins nucléaires, puisqu'ils interviennent dans la symétrie des états quantiques, sont à l'origine d'effets spectaculaires, ceci bien qu'ils n'aient qu'une faible influence sur les niveaux d'énergie de la molécule (couplage spins-noyaux, négligés ici).

Concernant les états orbitaux de la molécule, l'indiscernabilité des deux noyaux concerne uniquement les degrés de liberté de rotation. Dans la représentation classique ($T \gg \theta_r$), on dit par exemple que l'état physique est inchangé si la molécule fait un tête-bêche, et il faut donc intégrer les configurations sur la moitié de l'angle solide, soit diviser d'un facteur 2 la fonction de partition de rotation (21) d'une molécule hétéropolaire, ce qui mène à

$$z_r = \frac{T}{2\theta_r} \quad (\text{cas classique}). \quad (30)$$

Ce facteur 2 ne change rien à l'énergie interne U , ni donc à la capacité calorifique C_V . La conclusion ne sera pas du tout la même en représentation quantique ($T \lesssim \theta_r$). Mais la représentation quantique n'est pertinente que pour

les gaz où les effets quantiques de rotation sont observables en phase gazeuse (voire liquide), c'est-à-dire les quelques gaz ayant une forte valeur de la température de rotation θ_r . Ce sont les gaz ayant des noyaux légers, en particulier l'hydrogène H_2 ($\theta_r = 85,3$ K) que nous allons étudier ici. Les effets sur la capacité calorifique sont alors spectaculaires, comme nous allons le voir.

A. États de la molécule H_2

On fait comme il se doit toutes les approximations introduites au début de ce chapitre (Born-Oppenheimer, couplages spins-orbite et spins-noyaux négligés), on admet que la molécule reste dans l'état fondamental électronique, on se place dans le repère du centre de masse et on néglige le couplage rotation-vibration. Ceci étant, les deux noyaux de la molécule d'hydrogène étant deux protons (chacun de spin $\frac{1}{2}$), ce sont des fermions : d'après le dernier postulat de la mécanique quantique, les états doivent être antisymétriques par rapport à une permutation des noyaux. Or, lors d'une telle permutation, seuls les degrés de liberté de rotation de la molécule et de spin des noyaux sont concernés.⁸ Nous devons donc examiner précisément la symétrie des états de base de rotation et de spin des noyaux.

- (i) En représentation $|\vec{r}\rangle$, les états de rotation $|KM\rangle$ sont les harmoniques sphériques $\mathcal{Y}_K^M(\theta, \varphi)$, où θ et φ sont les angles des coordonnées sphériques. Une permutation des noyaux revient à faire la transformation géométrique $\theta \rightarrow \pi - \theta$ et $\varphi \rightarrow \pi + \varphi$, et on peut montrer⁹

$$\mathcal{Y}_K^M(\pi - \theta, \varphi + \pi) = (-1)^K \mathcal{Y}_K^M(\theta, \varphi). \quad (31)$$

Une permutation des noyaux affecte donc l'état de rotation d'un facteur $(-1)^K$. La symétrie de l'état de rotation est ainsi liée à la parité du nombre quantique K .

- (ii) Pour examiner la symétrie des états de spins des deux noyaux, on se place dans la base des états propres du moment de spin total. Pour deux spins $\frac{1}{2}$, on trouve l'état singulet et les états triplets, qui s'expriment sur les états de spin de chaque noyaux : dans les notations habituelles,

$$\begin{aligned} \text{état singulet : } & \frac{1}{\sqrt{2}}(|+, -\rangle - |-, +\rangle) \quad \rightsquigarrow \text{état antisymétrique,} \\ \text{états triplets : } & \begin{cases} |+, +\rangle \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(|+, -\rangle + |-, +\rangle) \\ |-, -\rangle \end{cases} \quad \rightsquigarrow \text{états symétriques.} \end{aligned} \quad (32)$$

On doit maintenant sélectionner les états quantiques qui sont antisymétriques par rapport à une permutation des noyaux. Il y a ainsi deux possibilités.

- Si les noyaux sont dans l'état singulet, antisymétrique, l'état de rotation doit être symétrique, ce qui sélectionne les valeurs paires de K . On dit que l'hydrogène est dans un état de parahydrogène.
- Si les noyaux sont dans l'un des états triplets, symétrique, l'état de rotation doit être antisymétrique, ce qui sélectionne les valeurs impaires de K . On dit que l'hydrogène est dans un état d'orthohydrogène.

Le parahydrogène et l'orthohydrogène sont deux classes d'états quantiques de l'hydrogène, appelés en abrégé para et ortho. L'intrication entre les états de rotation (valeurs de K , M) et les états de spins des noyaux (singulet, triplet) empêche la factorisation de la fonction de partition sur ces deux degrés de liberté. Pour une molécule, on exprime donc la fonction de partition de rotation-spin z_{rs} en séparant les deux classes d'états para et ortho : reprenant la formulation introduite en (23), on arrive à

$$z_{rs} = z_{\text{para}} + z_{\text{ortho}} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} z_{\text{para}} = \sum_{K \text{ pair}} (2K + 1) e^{-K(K+1)\theta_r/T}, \\ z_{\text{ortho}} = 3 \sum_{K \text{ impair}} (2K + 1) e^{-K(K+1)\theta_r/T}. \end{cases} \quad (33)$$

Les sommes écrites ci-dessus ne reçoivent pas d'expression analytique dans le cas général. On peut soit entreprendre un calcul numérique, soit étudier les cas limites.

8. La symétrie par rapport à un retournement de la molécule s'analyse avec son moment cinétique total. Dans l'état fondamental électronique de l'hydrogène, les moments cinétiques électroniques (orbital et de spin) sont nuls. Il reste donc les moments cinétiques des noyaux, soit le moment orbital (traduit par l'état de rotation) et le moment de spin.

9. On peut vérifier cette propriété en écrivant explicitement l'harmonique sphérique :

$$\mathcal{Y}_K^M(\theta, \varphi) = \frac{(-1)^K}{2^K K!} \sqrt{\frac{2K + 1}{4\pi} \frac{(K + M)!}{(K - M)!}} \frac{e^{iM\varphi}}{\sin^M \theta} \frac{d^{K-M} \sin^{2K} \theta}{d(\cos \theta)^{K-M}}.$$

(i) À haute température, $T \gg \theta_r$, les sommes (33) peuvent être approchées par des intégrales, en faisant attention aux sommations partielles sur les valeurs de K : on écrit

$$\begin{aligned} \sum_{K \text{ pair}} (2K+1) e^{-K(K+1)\theta_r/T} &\simeq \sum_{K \text{ impair}} (2K+1) e^{-K(K+1)\theta_r/T} \simeq \frac{1}{2} \sum_K (2K+1) e^{-K(K+1)\theta_r/T} \\ &\simeq \frac{1}{2} \int_0^\infty (2K+1) e^{-K(K+1)\theta_r/T} dK \\ &= \frac{1}{2} \int_0^\infty e^{-u\theta_r/T} du = \frac{1}{2} \frac{T}{\theta_r} \end{aligned}$$

en ayant posé $u = K(K+1)$. D'où

$$z_{\text{para}} \simeq \frac{1}{2} \frac{T}{\theta_r} \quad \text{et} \quad z_{\text{ortho}} \simeq \frac{3}{2} \frac{T}{\theta_r} \quad (T \gg \theta_r). \quad (34)$$

(ii) À très basse température, $T \ll \theta_r$, les sommes (33) peuvent être approchées par leurs premiers termes, soit

$$z_{\text{para}} \simeq 1 + 5 e^{-6\theta_r/T} \quad \text{et} \quad z_{\text{ortho}} \simeq 3(3 e^{-2\theta_r/T}) \quad (T \ll \theta_r). \quad (35)$$

Toutefois, l'écriture $z_{\text{rs}} = z_{\text{para}} + z_{\text{ortho}}$ introduite en (33) suppose que l'hydrogène est à l'équilibre, ce qui n'est pas forcément la réalité. En effet, les interactions entre les spins de noyaux et le reste des degrés de liberté de la molécule (ou *a fortiori* des autres molécules) étant faibles, la transition entre les états ortho et para est peu probable, de sorte que l'équilibre thermodynamique entre les deux populations peut être long à atteindre (jusqu'à plusieurs jours). Dans une expérience où par exemple on ferait varier la température dans un cryostat, il y a ainsi deux situations possibles.

- Mélange métastable. On suppose que les deux populations ortho et para n'ont pas le temps de se mettre à l'équilibre sur la durée de l'expérience, de sorte que les deux espèces d'hydrogène peuvent être traitées comme des espèces indépendantes. On traite le problème comme un mélange de deux gaz parfaits, ortho et para.
- Mélange à l'équilibre. En mélangeant un catalyseur à l'hydrogène,¹⁰ on accélère la mise en équilibre des populations qui peut être considérée atteinte à chaque température. On commence par étudier ce cas.

B. Mélange à l'équilibre

À l'équilibre, l'usage de la fonction de partition $z_{\text{rs}} = z_{\text{para}} + z_{\text{ortho}}$ a un sens. La contribution de la rotation et des spins des noyaux à l'énergie libre s'écrit

$$F_{\text{rs}} = -k_B T \ln z_{\text{rs}}^N = -N k_B T \ln(z_{\text{para}} + z_{\text{ortho}}). \quad (36)$$

On obtient de même l'énergie interne, la capacité calorifique ou l'entropie. Il est intéressant par ailleurs de déterminer les populations : pour N molécules, soient $N_{\text{para}}(T)$ et $N_{\text{ortho}}(T) = N - N_{\text{para}}(T)$ les nombres de molécules à l'équilibre en états para et ortho. D'après la distribution canonique,

$$\frac{N_{\text{para}}(T)}{N} = \frac{z_{\text{para}}}{z_{\text{rs}}} \quad \text{et} \quad \frac{N_{\text{ortho}}(T)}{N} = \frac{z_{\text{ortho}}}{z_{\text{rs}}}. \quad (37)$$

(i) À haute température, $T \gg \theta_r$, il vient $z_{\text{rs}} = z_{\text{para}} + z_{\text{ortho}} \simeq 4 \times T/2\theta_r$, où le facteur 4 est celui de la dégénérescence du spin des noyaux et $T/2\theta_r$ la fonction de partition de rotation seule dans le cas classique, d'après (30). On retrouve la capacité calorifique de rotation habituelle. Par ailleurs, il vient

$$\frac{N_{\text{para}}(T)}{N} \simeq \frac{1}{4} \quad \text{et} \quad \frac{N_{\text{ortho}}(T)}{N} \simeq \frac{3}{4} \quad (T \gg \theta_r). \quad (38)$$

À haute température et à l'équilibre, les trois-quarts des molécules sont dans l'état ortho.

(ii) À très basse température, il vient $z_{\text{rs}} = z_{\text{para}} + z_{\text{ortho}} \simeq 1 + 9 e^{-2\theta_r/T} + 5 e^{-6\theta_r/T}$. On peut calculer la contribution de la rotation et des spins des noyaux à la capacité calorifique et on trouve

$$C_{\text{rs}} \simeq 36 N k_B \left(\frac{\theta_r}{T} \right)^2 e^{-2\theta_r/T}. \quad (39)$$

Par ailleurs, il vient

$$\frac{N_{\text{para}}(T)}{N} \simeq 1 - 9 e^{-2\theta_r/T} \simeq 1 \quad \text{et} \quad \frac{N_{\text{ortho}}(T)}{N} \simeq 9 e^{-2\theta_r/T} \simeq 0 \quad (T \ll \theta_r). \quad (40)$$

À très basse température et à l'équilibre, toutes les molécules sont dans l'état para.

10. Le catalyseur peut être magnétique (oxyde de fer, métaux rares, ...) ou chimique (charbon actif).

C. Mélange métastable

Les nombres N_{para} et $N_{\text{ortho}} = N - N_{\text{para}}$ sont maintenant considérés constants (par exemple, au cours d'une expérience de refroidissement, égaux à leurs valeurs d'équilibre à haute température). Les deux espèces d'hydrogène sont traitées comme indépendantes, si bien que la contribution de la rotation et des spins des noyaux à l'énergie libre s'écrit

$$F_{\text{rs}} = F_{\text{para}} + F_{\text{ortho}} = -k_{\text{B}}T \ln z_{\text{para}}^{N_{\text{para}}} - k_{\text{B}}T \ln z_{\text{ortho}}^{N_{\text{ortho}}}. \quad (41)$$

(i) À haute température, $T \gg \theta_r$, les contributions para et ortho de la capacité calorifique de rotation sont

$$C_{\text{para}} \simeq N_{\text{para}}k_{\text{B}} \quad \text{et} \quad C_{\text{ortho}} \simeq N_{\text{ortho}}k_{\text{B}} \quad (42)$$

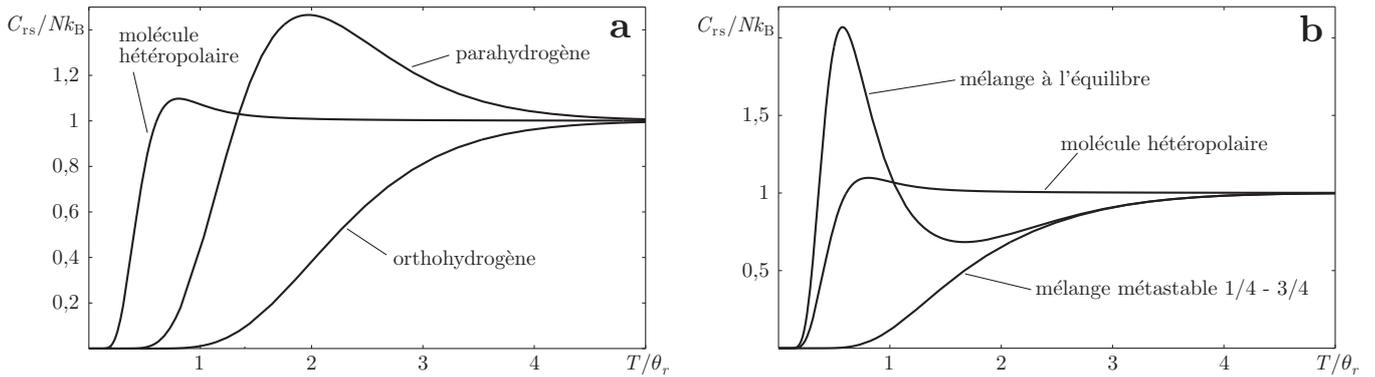
et on retrouve pour le gaz en entier la capacité calorifique de rotation habituelle.

(ii) À très basse température, $T \ll \theta_r$, les contributions para et ortho de la capacité calorifique de rotation sont

$$C_{\text{para}} \simeq 180N_{\text{para}}k_{\text{B}} \left(\frac{\theta_r}{T}\right)^2 e^{-6\theta_r/T} \quad \text{et} \quad C_{\text{ortho}} \simeq \frac{700}{3}N_{\text{ortho}}k_{\text{B}} \left(\frac{\theta_r}{T}\right)^2 e^{-10\theta_r/T}. \quad (43)$$

On peut noter, que même à température nulle, les molécules ortho gardent une entropie résiduelle non nulle qui vaut $S_{\text{ortho}} = N_{\text{ortho}}k_{\text{B}} \ln 9$, le facteur 9 étant celui de la dégénérescence du niveau fondamental ortho (3 pour l'état triplet, $3 = 2K + 1$ pour la valeur $K = 1$).

Le calcul numérique complet mène à des courbes sur la capacité calorifique de l'hydrogène qui diffèrent beaucoup de celles obtenues pour un gaz de molécules hétéropolaires. Les résultats sont présentés sur les figures.



Capacité calorifique rotation et de spin des noyaux pour l'hydrogène, comparées à celle d'un gaz hétéropolaire.

En **a**, le résultat pour du para et de l'ortho purs. En **b**, le résultat pour un mélange à l'équilibre et un mélange métastable (dans les proportions (38) de l'équilibre à haute température).

Un autre résultat spectaculaire concerne la liquéfaction de l'hydrogène. Partant d'un gaz en équilibre à haute température, avec donc 75 % de molécules ortho, on obtient (à l'issue d'une liquéfaction rapide) de l'hydrogène liquide métastable conservant cette proportion. Ce liquide relaxe alors lentement vers l'état d'équilibre, où finalement 100 % de molécules seront para. Dans le liquide, des molécules ortho deviennent donc para, ce qui s'accompagne d'une transition de l'état de rotation $K = 1$ vers l'état de rotation $K = 0$ en libérant l'énergie $2k_{\text{B}}\theta_r$. Ce dégagement d'énergie au sein du liquide peut être suffisant pour provoquer son évaporation spontanée. Pour conserver l'hydrogène liquide, il faut soit accélérer sa mise en équilibre au moment de la liquéfaction (à l'aide d'un catalyseur), soit refroidir en continu le liquide métastable.

Gaz réels classiques

On considère toujours ici un gaz de N particules dans un volume V , identiques et indiscernables, de masse m , mais on veut tenir compte à présent d'un potentiel d'interaction entre les particules. On va présenter plusieurs approches : fonction de corrélation de paires, développement du viriel, champ moyen.

I. INTRODUCTION

Le potentiel d'interaction, en introduisant une corrélation entre les particules, entrave la factorisation de la fonction de partition. Il apparaît vite que le problème est extrêmement complexe et que de fortes approximations sont nécessaires.

A. Première approximation : potentiel ponctuel

On suppose que le potentiel d'interaction des particules ne dépend que de la position des centres de masse \vec{r}_i ($i = 1$ à N) des particules, on l'écrit $\mathcal{U}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$. Cette première approximation suppose soit un gaz monoatomique, soit un gaz polyatomique où on néglige toute influence de la forme et de l'orientation des molécules.¹ Dans ces conditions, pour tenir compte de la structure moléculaire d'un gaz polyatomique, on sait qu'il suffit de multiplier la fonction de partition canonique (du même gaz, considéré monoatomique) par un terme $\xi^N(\beta)$, où $\xi(\beta)$ est la fonction de partition des degrés de liberté interne. Pour simplifier les écritures, on va donc se placer dans le cas d'un gaz monoatomique, ce qui n'altère pas la généralité de la théorie. Le hamiltonien retenu est donc

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

On adopte la représentation classique pour le mouvement des particules, sous couvert de l'hypothèse $n\lambda^3 \ll 1$, où $n = N/V$ est la densité des particules et $\lambda = h/\sqrt{2\pi mk_B T}$ est la longueur d'onde thermique de de Broglie. On peut alors écrire la fonction de partition canonique du gaz

$$Z = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int e^{-\beta\mathcal{H}} d^{3N}r d^{3N}p = Z_0 Z_{\text{conf}}, \quad (2a)$$

où $Z_0 = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3}\right)^N$ est la fonction de partition du même gaz considéré parfait et

$$Z_{\text{conf}} = \frac{1}{V^N} \int e^{-\beta\mathcal{U}} d^{3N}r \quad (2b)$$

est la *fonction de partition de configuration*. On a donc toujours une factorisation sur les variables d'impulsion, mais le potentiel \mathcal{U} introduit une corrélation entre les variables de position qui entrave la factorisation complète de Z (indiscernabilité mise à part).

On en déduit les grandeurs thermodynamiques (le calcul pour la composante Z_0 étant déjà fait) :

$$F = -k_B T \ln Z = -Nk_B T (1 - \ln n\lambda^3) - k_B T \ln Z_{\text{conf}}, \quad (3a)$$

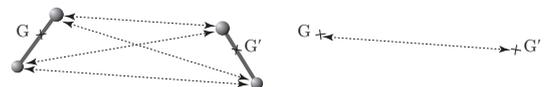
$$U = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{3}{2} Nk_B T - \frac{\partial \ln Z_{\text{conf}}}{\partial \beta}, \quad (3b)$$

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = \frac{Nk_B T}{V} + k_B T \frac{\partial \ln Z_{\text{conf}}}{\partial V}. \quad (3c)$$

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = k_B T \ln n\lambda^3 - k_B T \frac{\partial \ln Z_{\text{conf}}}{\partial N}. \quad (3d)$$

L'expression de la pression montre, comme attendu, une équation d'état est modifiée par rapport à celle du gaz parfait. Mais le calcul du terme correctif est malaisé, car la dépendance en volume dans l'intégrale exprimant Z_{conf} est difficile à évaluer. Le calcul de la correction au potentiel chimique est encore plus redoutable, car on doit dériver par rapport la dimension de l'intégrale. Pour ces deux grandeurs P et μ , un calcul indirect sera nécessaire.

1. En faisant l'approximation d'un potentiel ponctuel, on ignore :
 - les problèmes d'empilements stériques, mais dont on attend une influence uniquement à haute densité (en phase liquide),
 - les interactions anisotropes, comme dans le cas des molécules polaires, mais qui en fait interviennent rarement en phase gazeuse en raison de la rotation rapide des molécules (voir Annexe sur les interactions de van der Waals, forces de Keesom).



À gauche interaction « réelle » entre deux molécules, à droite approximation de ces molécules par des points.

B. Deuxième approximation : potentiel des paires

Dans le potentiel d'interaction, on décide de ne tenir compte que des interactions des particules par paires, ce qui fait que \mathcal{U} doit s'écrire

$$\mathcal{U} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} u(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \quad (4)$$

où $u(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$ est le potentiel d'interaction de deux atomes positionnés en \vec{r}_i et \vec{r}_j , appelé *potentiel de paire*. Le facteur $\frac{1}{2}$ évite de compter deux fois la même interaction. On ignore donc les interactions à trois (ou plus) particules. En termes de collision, on dit qu'on prend en compte les collisions à deux particules, mais que les collisions à trois (ou plus) particules sont des événements trop rares pour être pris en considération. Cette approximation est valable pour un gaz dilué, elle l'est moins pour un gaz dense et certaines propriétés des liquides s'expliquent par des effets de collisions à trois corps.

En utilisant un argument d'invariance par translation, le potentiel de paire doit se réduire à une fonction d'une seule variable :

$$u(\vec{r}, \vec{r}') = u(\vec{r} - \vec{r}'). \quad (5)$$

En utilisant un argument d'isotropie, le potentiel de paire doit encore se réduire à une fonction d'une variable scalaire :

$$u(\vec{r}) = u(r), \quad \text{où } r = \|\vec{r}\|. \quad (6)$$

La fonction $u(r)$ a un profil que l'on rencontre fréquemment (voir figure (a) page 62) : une forte répulsion à courte distance et une attraction à longue distance.

- À courte distance, c'est la forte répulsion des nuages électroniques des deux particules qui provoque un front quasi-vertical du potentiel. Cette partie du potentiel est parfois modélisée par un potentiel de sphères dures.
- À longue distance, c'est l'interaction dipôle-dipôle qui provoque une attraction, appelée *interaction de van der Waals*. Il s'agit d'une interaction entre les dipôles électriques des particules. Ces dipôles peuvent être permanents (dans une molécule où les atomes ont des électronégativités différentes, par exemple HCl) ou induits (dans les atomes ou les molécules homopolaires comme N_2). Quelle que soit la situation (voir Annexe), on montre que cette interaction est attractive et varie avec la distance en $-1/r^6$.

On modélise parfois l'ensemble du potentiel de paire par le potentiel de Lennard-Jones

$$u(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (7)$$

avec $\varepsilon > 0$ et σ une longueur. L'exposant 12 est ici assez conventionnel, il doit juste être « assez grand » pour bien représenter le front vertical de la répulsion. Ce potentiel est minimum pour $r_0 = 2^{1/6}\sigma$ où il vaut $u(r_0) = -\varepsilon$. À l'aide des résultats qu'on en déduit (par exemple l'équation d'état), on peut estimer les valeurs des paramètres σ et ε ; par exemple, pour de l'argon Ar, on trouve $\sigma = 3,5 \text{ \AA}$ et $\varepsilon = 10,15 \text{ meV}$ (voir figure (a) page 62).

En utilisant (4), la fonction de partition de configuration devient

$$Z_{\text{conf}} = \frac{1}{V^N} \int e^{-\frac{1}{2}\beta \sum_{i \neq j} u(\|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|)} \mathbf{d}^3N_r. \quad (8)$$

Évidemment, l'approximation du potentiel des paires maintient des corrélations : il n'y a toujours pas de factorisation possible de Z_{conf} . Elle prépare cependant le terrain aux différentes méthodes que nous allons exposer.

- Fonction de corrélation de paire, qui prolonge l'idée que seules les interactions de paires importent. On montre que la plupart des propriétés du gaz sont contenues dans une fonction $g(r)$, difficile à calculer mais que l'on peut mesurer.
- Le développement du viriel, qui est un développement systématique en puissances de la densité n .
- Champ moyen, qui mène directement à l'équation de van der Waals.

II. FONCTION DE CORRÉLATION CANONIQUE

A. Définition

La fonction de corrélation de paires, contrairement à ce que son nom pourrait laisser penser, ne dépend pas de l'approximation d'un potentiel de paires : nous commençons par la définir avec la seule approximation d'un potentiel ponctuel.

Commençons par introduire la densité de particules $n(\vec{r})$, qui est telle que $n(\vec{r}) \mathbf{d}^3r$ représente le nombre de particules dans l'élément de volume \mathbf{d}^3r , et qui vérifie donc

$$\int n(\vec{r}) \mathbf{d}^3r = N. \quad (9)$$

La densité $n(\vec{r})$ sert à exprimer la valeur moyenne suivante : si $A(\vec{r})$ désigne une grandeur associée à une particule située en \vec{r} , on a

$$\left\langle \sum_{i=1}^N A(\vec{r}_i) \right\rangle = \int n(\vec{r}) A(\vec{r}) d^3r \quad (10)$$

Dans un système homogène comme supposé ici, on a évidemment $n(\vec{r}) = n = N/V$.

Voyons ensuite la densité de paires $n(\vec{r}, \vec{r}')$, qui est telle que $n(\vec{r}, \vec{r}') d^3r d^3r'$ représente le nombre de paires de particules telles que la première soit dans l'élément de volume d^3r et la seconde dans l'élément de volume d^3r' . Comme il y a $N(N-1)$ paires ordonnées dans le gaz, la densité de paires vérifie

$$\int n(\vec{r}, \vec{r}') d^3r d^3r' = N(N-1). \quad (11)$$

La densité $n(\vec{r}, \vec{r}')$ sert à exprimer la valeur moyenne suivante : si $B(\vec{r}, \vec{r}')$ désigne une grandeur associée à deux particules situées en \vec{r} et \vec{r}' , on a

$$\left\langle \sum_{i \neq j} B(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \right\rangle = \int n(\vec{r}, \vec{r}') B(\vec{r}, \vec{r}') d^3r d^3r' \quad (12)$$

Puisqu'il y a des interactions, la présence d'une particule en \vec{r} conditionne la présence d'une autre particule en \vec{r}' , donc $n(\vec{r}, \vec{r}') \neq n(\vec{r})n(\vec{r}')$. On pose

$$n(\vec{r}, \vec{r}') = n(\vec{r})n(\vec{r}')g(\vec{r}, \vec{r}'), \quad (13)$$

où $g(\vec{r}, \vec{r}')$ est la *fonction de corrélation* de paires. Cette fonction est rapprocher d'une probabilité conditionnelle : supposant la présence d'une particule en \vec{r} , la densité de particules en \vec{r}' devient $g(\vec{r}, \vec{r}')n(\vec{r}')$, ou encore

$$\underbrace{n(\vec{r}, \vec{r}') d^3r d^3r'}_{\text{nombre de paires distribuées en } \vec{r}, \vec{r}'} = \underbrace{n(\vec{r}) d^3r}_{\text{nombre de particules en } \vec{r}} \times \underbrace{g(\vec{r}, \vec{r}')n(\vec{r}') d^3r'}_{\text{nombre de particules en } \vec{r}', \text{ une particule étant déjà en } \vec{r}}.$$

L'invariance par translation et l'isotropie permettent de montrer que la fonction de corrélation $g(\vec{r}, \vec{r}')$ dans un gaz homogène se réduit à une fonction d'un seul scalaire :

$$g(\vec{r}, \vec{r}') = g(\vec{r} - \vec{r}') = g(\|\vec{r} - \vec{r}'\|). \quad (14)$$

À longue distance, précisément pour $\|\vec{r} - \vec{r}'\|$ grand devant la portée du potentiel d'interaction, la fonction de corrélation doit tendre vers celle du gaz parfait, soit pratiquement l'unité (cf. *infra*).

La normalisation (11) de la densité de paires permet d'obtenir une règle de somme sur la fonction de corrélation. Avec (13), compte tenu de $n(\vec{r}) = N/V$, elle s'écrit d'abord

$$\int g(\vec{r}, \vec{r}') d^3r d^3r' = \frac{N-1}{N} V^2 \quad \Rightarrow \quad V + n \int (g(\vec{r}, \vec{r}') - 1) d^3r d^3r' = 0.$$

Pour utiliser (14), on fait le changement de variables $(\vec{r}, \vec{r}') \rightsquigarrow (\vec{r} - \vec{r}', \vec{r}')$ (de jacobien unité²) et, compte tenu du fait que $\int d^3r' = V$, on trouve

$$1 + n \int (g(r) - 1) d^3r = 0. \quad (15)$$

Ce changement de variables sera utilisé plusieurs fois par la suite pour simplifier les expressions intégrales.

B. Expression de la fonction de corrélation canonique

La densité de paires $n(\vec{r}, \vec{r}')$ est proportionnelle à la probabilité de trouver une première particule en \vec{r} , une seconde en \vec{r}' et toutes les autres situées n'importe où dans le volume. Par symétrie du potentiel, cette configuration à l'énergie d'interaction $\mathcal{U}(\vec{r}, \vec{r}', \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N)$. On doit sommer sur toutes les positions \vec{r}_3 à \vec{r}_N pour trouver

$$n(\vec{r}, \vec{r}') \propto \int e^{-\beta \mathcal{U}(\vec{r}, \vec{r}', \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N)} d^{3(N-2)}r.$$

En appliquant la normalisation (11), il vient

$$n(\vec{r}, \vec{r}') = N(N-1) \frac{\int e^{-\beta \mathcal{U}(\vec{r}, \vec{r}', \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N)} d^{3(N-2)}r}{\int e^{-\beta \mathcal{U}} d^{3N}r}. \quad (16a)$$

2. En toute rigueur, ce changement de variables a aussi des conséquences sur les bornes d'intégration. Mais, comme $g(r) - 1$ tend rapidement vers 0 sur des longueurs petites devant la taille du système, elle sont sans conséquences.

On aboutit ainsi à l'expression de la fonction de corrélation canonique³

$$g(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{N-1}{N} \frac{V^2 \int e^{-\beta U(\vec{r}, \vec{r}', \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N)} d^{3(N-2)}r}{\int e^{-\beta U} d^{3N}r}. \quad (16b)$$

Remarque : il faut manipuler avec la plus grande précaution les approximations de la limite thermodynamique lorsqu'on se sert de la fonction de corrélation. Par exemple, l'expression (16b) donnée ici est celle de l'ensemble canonique. Dans l'ensemble grand-canonique, la définition (13) n'aboutit pas la même expression et la règle de somme (15) est modifiée.⁴

C. Mesure de la fonction de corrélation $g(r)$

La fonction de corrélation peut être mesurée en menant une expérience de diffusion. On envoie une lumière cohérente sur un échantillon du fluide et on mesure l'intensité diffusée dans une direction \vec{k}' autre que la direction incidente \vec{k} .

L'amplitude de l'onde plane incidente est écrite $\mathcal{A}_0 e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$. Elle touche la particule i situé en \vec{r}_i avec l'amplitude $\mathcal{A}(\vec{r}_i) = \mathcal{A}_0 e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_i}$ et diffuse une onde sphérique. Cette onde sphérique devient plane à l'infini où elle s'écrit $\mathcal{A}(\vec{r}_i) f(\vec{q}) e^{i\vec{k}'\cdot(\vec{r}-\vec{r}_i)} = \mathcal{A}_0 f(\vec{q}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}_i} e^{i\vec{k}'\cdot\vec{r}}$, avec \vec{k}' le vecteur de l'onde diffusée, $\vec{q} = \vec{k}' - \vec{k}$ le vecteur de diffusion et $f(\vec{q})$ le facteur de diffusion de la particule (paramètre intra-atomique ou intra-moléculaire). Sur l'ensemble du fluide, l'amplitude diffusée dans la direction de \vec{k}' est

$$\mathcal{A}_{\text{tot}}(\vec{q}) = \mathcal{A}_0 f(\vec{q}) \left(\sum_i e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}_i} \right) e^{i\vec{k}'\cdot\vec{r}}.$$

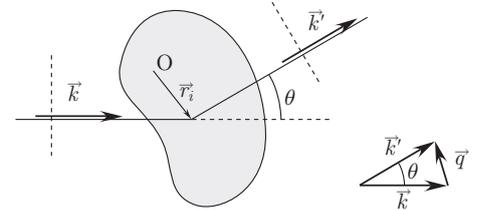


Schéma de la diffusion de la lumière par un fluide.

On fait ici l'approximation que l'onde diffusée par une particule n'est pas rediffusée par une autre (pas de diffusion multiples). On calcule alors l'intensité

$$\begin{aligned} \mathcal{I}_{\text{tot}}(\vec{q}) &= |\mathcal{A}_{\text{tot}}(\vec{q})|^2 = \mathcal{I}_0 |f(\vec{q})|^2 \left| \sum_i e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}_i} \right|^2 \quad \text{avec } \mathcal{I}_0 = |\mathcal{A}_0|^2 \\ &= \mathcal{I}_0 |f(\vec{q})|^2 \sum_{i,j} e^{-i\vec{q}\cdot(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} = \mathcal{I}_0 |f(\vec{q})|^2 \left(N + \sum_{i \neq j} e^{-i\vec{q}\cdot(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \right) \end{aligned}$$

On mesure la valeur moyenne de cette intensité en intégrant sur des durées grandes devant les temps de libre parcours moyen des particules.

$$\begin{aligned} \mathcal{I}_{\text{mes}}(\vec{q}) &= \langle \mathcal{I}_{\text{tot}}(\vec{q}) \rangle = \mathcal{I}_0 |f(\vec{q})|^2 \left(N + \left\langle \sum_{i \neq j} e^{-i\vec{q}\cdot(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \right\rangle \right) \\ &= \mathcal{I}_0 |f(\vec{q})|^2 \left(N + \int n(\vec{r}) n(\vec{r}') g(\vec{r}, \vec{r}') e^{-i\vec{q}\cdot(\vec{r} - \vec{r}')} d^3r d^3r' \right) \\ &= N \mathcal{I}_0 |f(\vec{q})|^2 \left(1 + n \int g(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} d^3r \right) \end{aligned}$$

On définit le *facteur de structure* du fluide, lié à la transformée de Fourier de la fonction de corrélation :

$$\mathcal{S}(\vec{q}) = 1 + n \int g(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} d^3r. \quad (17a)$$

L'intensité mesurée dans la direction $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{q}$ s'écrit donc

$$\mathcal{I}_{\text{mes}}(\vec{q}) = N \mathcal{I}_0 |f(\vec{q})|^2 \mathcal{S}(\vec{q}). \quad (17b)$$

Le mesure expérimentale de l'intensité diffusée, suivie d'un calcul de transformée de Fourier inverse, permet donc de remonter à la fonction de corrélation du fluide.⁵

3. Il est possible de dériver cette même expression à partir de la définition microscopique des densités : voir Annexe B.

4. La fonction de corrélation dans l'ensemble grand-canonique (le système est ouvert, N n'est plus fixé) est différente de celle de l'ensemble canonique et obéit à la règle de somme

$$1 + n \int (g(r) - 1) d^3r = \frac{(\Delta N)^2}{\langle N \rangle},$$

où $\langle N \rangle$ est la valeur moyenne du nombre de particules et ΔN l'écart-type, donné par exemple dans un fluide par $\frac{\Delta N}{\langle N \rangle} = \sqrt{\frac{k_B T \chi_T}{V}}$, χ_T étant le coefficient de compressibilité isotherme.

5. La fonction de diffusion $f(\vec{q})$ est *a priori* inconnue. Mais, comme elle rend compte d'un mécanisme intra-atomique, ou intra-moléculaire, son spectre reste plat jusqu'à des vecteurs d'onde de l'ordre de $1/a_0 \simeq 1 \text{ \AA}^{-1}$, donc elle ne perturbe pas le spectre de $g(r)$ pour les vecteurs d'onde plus petits auxquels on s'intéresse.

D. Représentation de la fonction de corrélation

a. Cas limite du gaz parfait

On doit retrouver le gaz parfait en éteignant le potentiel : $\mathcal{U} = 0$. On peut alors s'attendre à voir disparaître toutes les corrélations entre les particules, donc à trouver $g(r) = 1$. Toutefois, la fonction de corrélation doit encore satisfaire les contraintes du dénombrement des paires et on a en toute rigueur, par exemple d'après (16b),

$$g(r) = \frac{N-1}{N} = 1 - \frac{1}{N} \quad (\text{gaz parfait}). \quad (18)$$

Dans la limite thermodynamique, on pourra évidemment remplacer $g(r)$ par l'unité dans les intégrales exprimant U , P ou μ pour retrouver toutes les équations du gaz parfait.

b. Cas limite d'un solide

Il est instructif d'examiner le cas limite d'un solide, où les atomes sont rangés sur les sites d'un réseau. Pour un atome donné, il y a des premiers voisins, des seconds voisins, *etc.* Par exemple, en structure cubique-faces centrées (cfc) de paramètre de maille a , il y a 12 premiers voisins à distance $a/\sqrt{2}$, 6 seconds voisins à distance a , *etc.* Puisque $n g(r) 4\pi r^2 dr$ représente le nombre de particules à une distance comprise entre r et $r + dr$ d'une particule située à l'origine, la fonction $4\pi r^2 n g(r)$ se présente dans un solide comme une somme de fonctions de Dirac :

$$4\pi r^2 n g(r) = 12 \delta\left(r - \frac{a}{\sqrt{2}}\right) + 6 \delta(r - a) + \dots$$

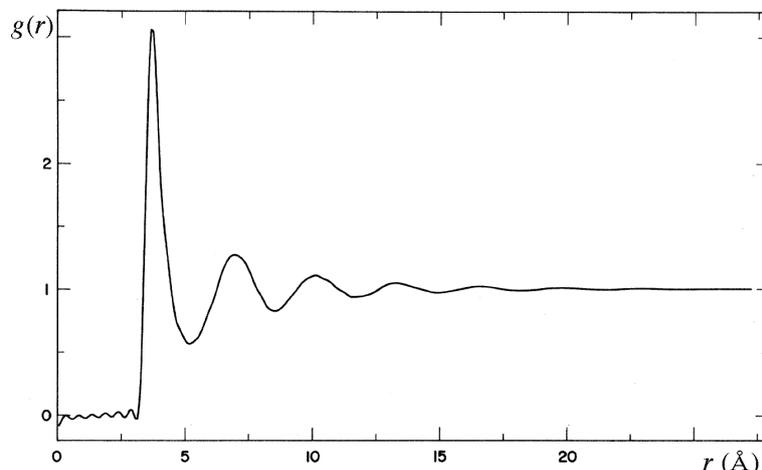
Lorsque les atomes du solide vibrent, les fonctions de Dirac s'émoussent.

c. Cas d'un fluide

Les calculs permettant d'obtenir la fonction de corrélation dans un gaz ou un liquide sont très complexes. On trouve toujours cependant les résultats suivants.

- Comme les particules sont quasiment impénétrables, $g(r) = 0$ pour $r < \sigma$, où σ représente la taille des particules, c'est-à-dire le cœur du potentiel répulsif. De fait, les configurations où deux particules s'approchent à moins que σ sont d'énergie quasi-infinie, et l'application de (16b) donne bien $g(r) = 0$ pour $r < \sigma$.
- En raison de la normalisation (*i.e.* la règle de somme), ce « trou » dans la densité de probabilité pour $0 < r < \sigma$ a pour conséquence que $g(r) > 1$ pour certaines valeurs de $r > \sigma$. De fait, on observe un maximum au dessus de la valeur 1 un peu au-dessus de $r = \sigma$, ce qui signifie que les particules ont un maximum de probabilité de présence à une distance finie d'une autre.

À forte densité (liquide), on garde le souvenir de la structure solide évoquée précédemment avec une série de maximums et de minimums d'amplitude décroissante autour de la valeur 1 (voir figure).



Fonction de corrélation mesurée pour l'argon ^{36}Ar liquide à 85 K, d'après J. L. Yarnell, M. J. Katz, R. G. Wenzel et S. H. Koenig, *Phys. Rev. A* **7**, 2130 (1973).

III. EXPRESSIONS DES VALEURS MOYENNES DANS L'APPROXIMATION DU POTENTIEL DE PAIRES

Lorsque l'on fait l'approximation du potentiel des paires (4), il est possible d'exprimer les principales grandeurs du gaz à l'aide du potentiel $u(r)$ et de la fonction de corrélation $g(r)$. La connaissance de la fonction de corrélation permet donc de court-circuiter le redoutable calcul de l'intégrale de configuration Z_{conf} .

A. *Énergie interne et capacité calorifique*

La valeur moyenne de l'énergie cinétique est obtenue par la théorème d'équipartition, la valeur moyenne du potentiel ne fait intervenir que les paires d'après (4).

$$\begin{aligned} U &= \left\langle \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \mathcal{U}(\{\vec{r}_j\}) \right\rangle \\ &= \frac{3}{2} N k_B T + \frac{1}{2} \left\langle \sum_{i \neq j} u(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \right\rangle \\ &= \frac{3}{2} N k_B T + \frac{1}{2} \int n(\vec{r}) n(\vec{r}') g(\vec{r}, \vec{r}') u(\vec{r}, \vec{r}') d^3 r d^3 r' \\ &= \frac{3}{2} N k_B T + \frac{1}{2} n^2 \int g(\|\vec{r} - \vec{r}'\|) u(\|\vec{r} - \vec{r}'\|) d^3 r d^3 r' \end{aligned}$$

En faisant le changement de variables $(\vec{r}, \vec{r}') \rightsquigarrow (\vec{r} - \vec{r}', \vec{r}')$ expliqué précédemment, on obtient

$$U = \frac{3}{2} N k_B T + \frac{1}{2} \frac{N^2}{V} \int g(r) u(r) d^3 r = \frac{3}{2} N k_B T + \frac{1}{2} \frac{N^2}{V} \int g(r) u(r) 4\pi r^2 dr. \quad (19)$$

Ce résultat s'interprète facilement de la manière suivante. Une particule « test » étant donnée en un point, il y a, par définition de la fonction de corrélation, $n g(r) d^3 r$ particules dans l'élément de volume $d^3 r$ à la distance r . Ces particules contribuent au terme d'interaction dans l'énergie interne pour $u(r) n g(r) d^3 r$. Pour obtenir la correction totale à l'énergie interne, il faut sommer ces contributions sur tout le volume, multiplier par le nombre N de particules « test » et, finalement, diviser par deux pour ne pas compter deux fois les mêmes interactions ; ce qui donne le résultat démontré.

La capacité calorifique à volume constant implique la dépendance en température de la fonction de corrélation :

$$C_V = \frac{3}{2} N k_B + \frac{1}{2} \frac{N^2}{V} \int \left(\frac{\partial g(r)}{\partial T} \right)_{N,V} u(r) d^3 r. \quad (20)$$

B. *Pression*

Le calcul de la pression passe par la dérivation de Z_{conf} par rapport au volume, ce qui n'est pas commode puisque la variable V apparaît, entre autre, dans la définition du domaine d'intégration. Pour traiter cette difficulté, il y a deux solutions. On peut contourner le problème en utilisant le viriel, c'est ce qui sera présenté au chapitre suivant. On peut aussi invoquer l'extensivité pour utiliser un argument de loi d'échelle, c'est ce que nous allons faire ici. On a besoin de calculer le terme de pression correspondant au potentiel, à savoir d'après (3d)

$$P_{\text{conf}} = k_B T \frac{\partial \ln Z_{\text{conf}}}{\partial V} = \frac{k_B T}{Z_{\text{conf}}} \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{1}{V^N} \int e^{-\frac{1}{2} \beta \sum_{i \neq j} u(r_{ij})} d^{3N} r \right). \quad (21)$$

où l'on a posé $r_{ij} = \|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|$ pour alléger l'écriture.

Si le système est homogène et extensif, il est permis de mettre le volume sous la forme $V = \alpha L^3$, où α est un facteur numérique de forme et L la taille du système. On aura par exemple $\alpha = 1$ pour un cube de côté L ou $\alpha = \frac{4}{3}\pi$ pour une sphère de rayon L . Une variation de volume provoquée par une dilatation ou une compression homogène revient à une variation de L seulement (α reste fixé), et on peut écrire

$$dV = 3\alpha L^2 dL = \frac{3V}{L} dL \implies \frac{\partial}{\partial V} = \frac{L}{3V} \frac{\partial}{\partial L}.$$

Faisons le changement de variable $\vec{r} = L\vec{s}$, tel que $\frac{d^3 r}{V} = \frac{d^3 s}{\alpha}$. En écrivant $r_{ij} = L s_{ij}$, où bien sûr $s_{ij} = \|\vec{s}_i - \vec{s}_j\|$, on a

$$\begin{aligned}
P_{\text{conf}} &= \frac{k_{\text{B}}T}{Z_{\text{conf}}} \frac{L}{3V} \frac{\partial}{\partial L} \left(\frac{1}{\alpha^N} \int e^{-\frac{1}{2}\beta \sum_{i \neq j} u(Ls_{ij})} d^{3N} s \right) \\
&= \frac{k_{\text{B}}T}{Z_{\text{conf}}} \frac{L}{3V} \frac{1}{\alpha^N} \int \frac{-\beta}{2} \left(\sum_{i \neq j} s_{ij} u'(Ls_{ij}) \right) e^{-\frac{1}{2}\beta \sum_{i \neq j} u(Ls_{ij})} d^{3N} s \\
&= -\frac{1}{6V} \frac{1}{Z_{\text{conf}}} \frac{1}{\alpha^N} \int \left(\sum_{i \neq j} Ls_{ij} u'(Ls_{ij}) \right) e^{-\frac{1}{2}\beta \sum_{i \neq j} u(Ls_{ij})} d^{3N} s \\
&= -\frac{1}{6V} \frac{1}{Z_{\text{conf}}} \frac{1}{V^N} \int \left(\sum_{i \neq j} r_{ij} u'(r_{ij}) \right) e^{-\frac{1}{2}\beta \sum_{i \neq j} u(r_{ij})} d^{3N} r \\
&= -\frac{1}{6V} \left\langle \sum_{i \neq j} r_{ij} u'(r_{ij}) \right\rangle \\
&= -\frac{1}{6V} \left\langle \sum_{i \neq j} \|\vec{r}_i - \vec{r}_j\| u'(\|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|) \right\rangle. \tag{22a}
\end{aligned}$$

On a rétabli *in fine* les variables \vec{r} . L'apparition de la dérivée du potentiel n'est pas surprenante, puisque la pression est reliée à la force, elle-même donnée par la dérivée du potentiel. Il reste à utiliser la fonction de corrélation dans la moyenne (22a), à invoquer l'invariance par translation et l'isotropie, à la faveur du changement de variable $(\vec{r}, \vec{r}') \rightsquigarrow (\vec{r} - \vec{r}', \vec{r}')$, et il vient

$$\begin{aligned}
P_{\text{conf}} &= -\frac{1}{6V} \int n(\vec{r}) n(\vec{r}') g(\vec{r}, \vec{r}') \|\vec{r} - \vec{r}'\| u'(\|\vec{r} - \vec{r}'\|) d^3 r d^3 r' \\
&= -\frac{1}{6} n^2 \int r u'(r) g(r) d^3 r. \tag{22b}
\end{aligned}$$

L'équation d'état du gaz est donc, d'après (3d) et (22b),

$$P = nk_{\text{B}}T - \frac{1}{6} n^2 \int r u'(r) g(r) d^3 r. \tag{23}$$

Attention : contrairement aux apparences, ceci n'est pas un développement en puissances de n , car la fonction de corrélation $g(r)$ dépend implicitement de la densité.

C. Potentiel chimique

Il est encore plus difficile de dériver la fonction de partition de configuration Z_{conf} par rapport au nombre de particules N , car celui-ci intervient dans le nombre de termes de la somme exprimant le potentiel \mathcal{U} . Il est néanmoins possible de construire un raisonnement qui donne la fonction $\mu(T, n)$ à partir de l'extensivité. On part de la relation de Gibbs-Duhem

$$\begin{aligned}
N d\mu &= -S dT + V dP \implies d\mu = -\frac{S}{N} dT + \frac{1}{n} dP = -\frac{S}{N} dT + \frac{1}{n} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_n dT + \left(\frac{\partial P}{\partial n} \right)_T dn \right] \\
&\implies \left(\frac{\partial \mu}{\partial n} \right)_T = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial P}{\partial n} \right)_T. \tag{24}
\end{aligned}$$

En dérivant (23), on aboutit à

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial n} \right)_T = \frac{k_{\text{B}}T}{n} - \frac{1}{3} \int r u'(r) g(r) d^3 r - \frac{1}{6} n \int r u'(r) \frac{\partial g(r)}{\partial n} d^3 r.$$

On peut vérifier que l'intégration peut s'écrire

$$\mu(T, n) = k_{\text{B}}T \ln n - \frac{1}{6} n \int r u'(r) g(r) d^3 r - \frac{1}{6} \int_0^n dn' \int r u'(r) g(r) d^3 r + f(T),$$

où $f(T)$ est une fonction de la température seulement (constante d'intégration). Cette fonction peut être obtenue en considérant que, lorsque $n \rightarrow 0$, les effets du potentiel doivent disparaître et $\mu(T, n)$ doit tendre vers sa valeur en gaz parfait, à savoir $k_{\text{B}}T \ln n \lambda^3$. Alors il vient $f(T) = k_{\text{B}}T \ln \lambda^3$ et

$$\mu(T, n) = k_{\text{B}}T \ln n \lambda^3 - \frac{1}{6} n \int r u'(r) g(r) d^3 r - \frac{1}{6} \int_0^n dn' \int r u'(r) g(r) d^3 r. \tag{25}$$

Dans le second membre, la dernière intégrale correspond à ce qui est appelé un processus d'*agglomération*, où on imagine qu'on rassemble le gaz en partant d'une densité $n \rightarrow 0$ pour arriver à une densité finie n . C'est ce terme qu'il aurait été difficile d'obtenir en essayant de dériver la fonction de partition canonique.

D. Modélisation de la fonction de corrélation $g(r)$

Sous l'approximation supplémentaire du potentiel de paires, il est possible de modéliser assez simplement la fonction de corrélation.

a. Approximation du potentiel de paires

Récrivons l'expression exacte (16b) de la fonction de corrélation en faisant apparaître les potentiels des paires

$$g(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{N-1}{N} \frac{V^2 \int \exp[-\beta(u(\vec{r}, \vec{r}') + \text{autres termes})] d^{3(N-2)}r}{\int e^{-\beta U} d^{3N}r}.$$

Dans les « autres termes » mentionnés dans l'intégrale du numérateur, figurent encore les variables \vec{r} et \vec{r}' , couplées aux variables \vec{r}_j ($j = 3$ à N), elles-mêmes couplées entre elles. La situation exacte est donc complexe, mais on peut supposer que le couplage entre \vec{r} et \vec{r}' est principalement contenu dans le premier terme $u(\vec{r}, \vec{r}')$. En privilégiant ce terme de manière exclusive, on arrive à

$$g(\vec{r}, \vec{r}') \propto e^{-\beta u(\vec{r}, \vec{r}')} \quad \Longrightarrow \quad g(r) \propto e^{-\beta u(r)}.$$

Il reste à trouver le préfacteur de l'exponentielle. Pour $r \rightarrow \infty$, on s'attend à ce que les corrélations disparaissent dans la limite thermodynamique, c'est-à-dire $g(r) \rightarrow 1$. Comme $u(r) \rightarrow 0$ pour $r \rightarrow \infty$, on obtient simplement⁶

$$g(r) = e^{-\beta u(r)} \quad (\text{approximation du potentiel de paires}) \quad (26)$$

De la forme du potentiel on déduit facilement la courbe de $g(r)$. Cette courbe présente bien un maximum au-dessus de la valeur 1, correspondant au minimum du potentiel.

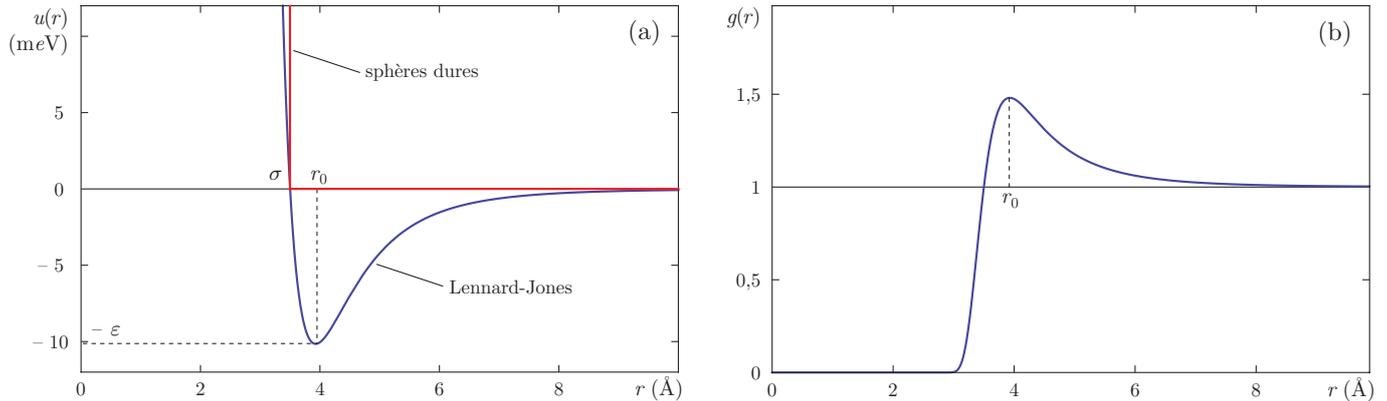


Figure (a) : potentiel de Lennard-Jones pour de l'argon (en bleu) et potentiel de sphères dures (en rouge).

Figure (b) : fonction de corrélation dans l'approximation du potentiel de paires pour de l'argon à $T = 300$ K.

Cette approximation de la fonction de corrélation va nous permettre d'explicitier les grandeurs thermodynamiques. Nous allons montrer que les corrections vont s'exprimer en fonction d'un seul coefficient

$$B_2(T) = \frac{1}{2} \int (1 - e^{-\beta u(r)}) d^3r = 2\pi \int_0^\infty (1 - e^{-\beta u(r)}) r^2 dr \quad (27)$$

appelé le *deuxième coefficient du viriel*, par référence au développement du viriel que nous aborderons par la suite. De par sa définition, quand on néglige le potentiel, ce coefficient s'annule : il est donc bien adapté à décrire les corrections par rapport au gaz parfait.

On trouve d'abord l'énergie interne, à l'aide de (19) et (26) :

$$U = \frac{3}{2} N k_B T + \frac{1}{2} \frac{N^2}{V} \int u(r) e^{-\beta u(r)} d^3r = \frac{3}{2} N k_B T + \frac{N^2}{V} \frac{dB_2}{d\beta}. \quad (28)$$

6. En toute rigueur, de même que $g(r) \neq 1$ pour le gaz parfait, un préfacteur subsiste. On peut l'obtenir en appliquant la règle de somme (15) et on trouve

$$g(r) = \frac{N-1}{N} \frac{V}{V - 2B_2(T)} e^{-\beta u(r)}$$

où $B_2(T)$ est le deuxième coefficient du viriel introduite en (27). On peut vérifier que, dans la limite thermodynamique, ce préfacteur se réduit à l'unité et ne change donc pas l'équation d'état, ni les autres expressions des grandeurs macroscopiques.

Pour la pression, on obtient

$$P = nk_{\text{B}}T - \frac{1}{6}n^2 \int_0^\infty r u'(r) e^{-\beta u(r)} 4\pi r^2 dr$$

qui peut s'intégrer par parties. On choisit, pour primitive de $u'(r) e^{-\beta u(r)}$, la fonction $-k_{\text{B}}T(e^{-\beta u(r)} - 1)$ qui s'annule en $1/r^6$ pour $r \rightarrow \infty$. Alors,

$$\begin{aligned} P &= nk_{\text{B}}T - \frac{1}{6}n^2 \left\{ \underbrace{\left[-4\pi r^3 k_{\text{B}}T(e^{-\beta u(r)} - 1) \right]_0^\infty}_{=0} + k_{\text{B}}T \int_0^\infty 12\pi r^2 (e^{-\beta u(r)} - 1) dr \right\} \\ &= nk_{\text{B}}T + 2\pi n^2 k_{\text{B}}T \int_0^\infty (1 - e^{-\beta u(r)}) r^2 dr \\ &= nk_{\text{B}}T + n^2 k_{\text{B}}T B_2(T), \end{aligned} \quad (29a)$$

Enfin, pour le potentiel chimique, un calcul similaire (ou l'utilisation directe de (24)) conduit à

$$\mu(T, n) = k_{\text{B}}T \ln n\lambda^3 + 2nk_{\text{B}}T B_2(T). \quad (30)$$

b. Troncature du potentiel

Pour exprimer explicitement la loi $B_2(T)$, il faut préciser le potentiel de paires $u(r)$. La modélisation présentée ci-dessous est à la fois assez simple et préserve les effets répulsifs et attractifs. On approche la partie répulsive par un potentiel de sphères dures et la partie attractive est traitée en perturbation :

$$u(r) = \begin{cases} +\infty & \text{pour } r < \sigma, \\ u_{\text{att}}(r) & \text{pour } r > \sigma, \text{ avec } \beta u_{\text{att}}(r) \ll 1. \end{cases} \quad (31a)$$

On pose

$$b = \frac{2\pi}{3}\sigma^3 \quad \text{et} \quad \int_\sigma^\infty u_{\text{att}}(r) d^3r = -2a < 0. \quad (31b)$$

Alors on obtient, pour le deuxième coefficient du viriel,

$$\begin{aligned} B_2(T) &= 2\pi \int_0^\sigma r^2 dr + 2\pi \int_\sigma^\infty (1 - e^{-\beta u_{\text{att}}(r)}) r^2 dr \\ &\simeq \frac{2\pi}{3}\sigma^3 + 2\pi \int_\sigma^\infty \beta u_{\text{att}}(r) r^2 dr \\ &\simeq b - \beta a = b - \frac{a}{k_{\text{B}}T}. \end{aligned} \quad (32)$$

L'équation d'état du gaz prend alors la forme

$$P = nk_{\text{B}}T + n^2 k_{\text{B}}T \left(b - \frac{a}{k_{\text{B}}T} \right) \implies \left(P + \frac{N^2 a}{V^2} \right) V = Nk_{\text{B}}T \left(1 + \frac{Nb}{V} \right). \quad (33)$$

Le terme b est appelé le *covolume*, il est relié au volume des particules lorsqu'elles sont assimilées à des sphères dures (voir V.B). Le terme a rend compte de l'attraction à longue distance entre les particules en diminuant la pression par rapport à ce qu'elle serait pour le gaz parfait. L'énergie interne n'est corrigée que par le coefficient a :

$$U = \frac{3}{2}Nk_{\text{B}}T - \frac{N^2 a}{V} \implies C_V = \frac{3}{2}Nk_{\text{B}}. \quad (34)$$

Dans ce modèle, la capacité calorifique à volume constant est identique à celle du gaz parfait.

IV. LE DÉVELOPPEMENT DU VIRIEL

Le *viriel*, noté \mathcal{V} , est une grandeur homogène à une énergie, mais sans réalité physique. Il a été inventé pour les besoins de la théorie cinétique des gaz par Clausius en 1870.

A. Le viriel

On considère un ensemble de N particules ponctuelles dans un volume V . On désigne par \vec{r}_i et \vec{p}_i la position et l'impulsion d'une particule i , ainsi que $\vec{f}_i = \frac{d\vec{p}_i}{dt}$ la force qu'elle subit. Par définition, le viriel vaut

$$\mathcal{V} = \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{f}_i. \quad (35a)$$

En utilisant une version généralisée du théorème d'équipartition, nous avons calculé la moyenne canonique du viriel :

$$\langle \mathcal{V} \rangle = -3Nk_B T. \quad (35b)$$

On peut arriver au même résultat en utilisant le *théorème du viriel* : lorsque le système de N particules est isolé, on montre qu'en valeur moyenne le viriel est relié à l'énergie cinétique E_c selon ⁷

$$\langle \mathcal{V} \rangle = -2\langle E_c \rangle. \quad (36)$$

Les valeurs moyennes impliquées dans le théorème du viriel sont celles d'un système isolé, donc relèvent *a priori* de l'ensemble microcanonique. Mais, dans la limite thermodynamique, les valeurs moyennes des différents ensembles statistiques de Gibbs doivent être identiques, donc on peut transposer le théorème aux valeurs moyennes de l'ensemble canonique. En invoquant alors le théorème d'équipartition pour la valeur moyenne de l'énergie cinétique, on arrive au même résultat, $\langle \mathcal{V} \rangle = -3Nk_B T$.

B. Application : calcul de la pression dans le gaz

Dans la force \vec{f}_i exercée sur la particule i , on fait le partage entre :

- les forces « intérieures » \vec{f}_{ij} dues aux autres particules j , qui apportent au viriel la contribution

$$\mathcal{V}_{\text{int}} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N \vec{r}_i \cdot \vec{f}_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} (\vec{r}_i - \vec{r}_j) \cdot \vec{f}_{ij}. \quad (37a)$$

On a appliqué le principe d'action-réaction en écrivant $\vec{f}_{ji} = -\vec{f}_{ij}$. La force entre deux particules dérive du potentiel de paire : $\vec{f}_{ij} = -\frac{\partial u(\vec{r}_i, \vec{r}_j)}{\partial \vec{r}_i}$.

- les forces « extérieures », dues aux collisions avec la paroi. Sur un élément de surface $d^2\vec{r}$ de la paroi, la force exercée par les particules est $P d^2\vec{r}$ où P est la pression du gaz. Donc, en appliquant encore le théorème d'action-réaction, la contribution de la paroi au viriel est

$$\langle \mathcal{V}_{\text{ext}} \rangle = - \oint_V \vec{r} \cdot (P d^2\vec{r}) = -P \oint_V \vec{r} \cdot d^2\vec{r} = -P \iiint_V \text{div } \vec{r} d^3r = -3PV \quad (37b)$$

car $\text{div } \vec{r} = 3$.

En écrivant $\langle \mathcal{V} \rangle = \langle \mathcal{V}_{\text{int}} \rangle + \langle \mathcal{V}_{\text{ext}} \rangle = -3Nk_B T$ et en regroupant ces résultats, il vient

$$PV = Nk_B T + \frac{1}{6} \left\langle \sum_{i \neq j} (\vec{r}_i - \vec{r}_j) \cdot \vec{f}_{ij} \right\rangle = Nk_B T - \frac{1}{6} \left\langle \sum_{i \neq j} (\vec{r}_i - \vec{r}_j) \cdot \frac{\partial u(\vec{r}_i, \vec{r}_j)}{\partial \vec{r}_i} \right\rangle \quad (38a)$$

Pour un gaz parfait, le potentiel de paires est annulé et on retrouve l'équation d'état $PV = Nk_B T$. Pour un gaz réel, on introduit la fonction de corrélation de paires :

$$PV = Nk_B T - \frac{1}{6} \int n(\vec{r}) n(\vec{r}') g(\vec{r}, \vec{r}') (\vec{r} - \vec{r}') \cdot \frac{\partial u(\vec{r}, \vec{r}')}{\partial \vec{r}} d^3r d^3r'. \quad (38b)$$

Il reste à invoquer l'invariance par translation et l'isotropie, à la faveur du changement de variable $(\vec{r}, \vec{r}') \rightsquigarrow (\vec{r} - \vec{r}', \vec{r}')$, et il vient

$$P = nk_B T - \frac{1}{6} n^2 \int r u'(r) g(r) d^3r. \quad (38c)$$

On retrouve ainsi le résultat (23) déjà obtenu par un argument d'extensivité.

⁷. La démonstration repose sur le théorème ergodique, car on exprime ici les valeurs moyennes temporelles. Considérons la grandeur $A(t) = \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{p}_i$. Cette grandeur reste finie car, le système étant supposé isolé, le volume et l'énergie totale sont fixés. Par suite,

$$\left\langle \frac{dA}{dt} \right\rangle = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \frac{dA}{dt} dt = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{A(\tau) - A(0)}{\tau} = 0.$$

Or on a

$$\frac{dA}{dt} = \sum_{i=1}^N \frac{d(\vec{r}_i \cdot \vec{p}_i)}{dt} = \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{f}_i + \sum_{i=1}^N \vec{v}_i \cdot \vec{p}_i = \mathcal{V} + 2E_c,$$

d'où le théorème. En dehors de l'usage qu'on peut en faire ici, le théorème du viriel est invoqué aussi en mécanique céleste et il a un prolongement en mécanique quantique.

C. Développement du viriel

Ce qu'il est d'usage d'appeler *développement du viriel* est un développement de l'équation d'état en puissance de la densité. Ce développement doit se mettre sous la forme

$$\frac{P}{nk_{\text{B}}T} = 1 + B_2(T)n + B_3(T)n^2 + \dots, \quad (39)$$

chaque terme $B_j(T)$ étant appelé le j -ème coefficient du viriel (le premier coefficient du viriel vaut l'unité). Cette appellation historique n'est plus très pertinente, dans la mesure où l'on obtient plutôt le développement (39) à l'aide d'outils autres que le viriel, notamment la fonction de corrélation. Par exemple, on a obtenu en (27) une expression du deuxième coefficient du viriel à l'aide de l'approximation $g(r) = e^{-\beta u(r)}$. Pour aller plus loin, on écrit

$$\mathcal{U} = \sum_{i < j} u(r_{ij}) \implies e^{-\beta \mathcal{U}} = \prod_{i < j} e^{-\beta u(r_{ij})} = \prod_{i < j} (1 + \phi(r_{ij})) = 1 + \sum_{i < j} \phi(r_{ij}) + \sum_{\substack{i < j, k < \ell \\ (i,j) \neq (k,\ell)}} \phi(r_{ij})\phi(r_{k\ell}) + \dots$$

où l'on a introduit la fonction de Mayer $\phi(r)$ définie par $e^{-\beta u(r)} = 1 + \phi(r)$. On peut montrer que ce développement, injecté dans l'expression de la fonction de corrélation, aboutit à

$$g(\vec{r}, \vec{r}') = e^{-\beta u(\vec{r}, \vec{r}')} (1 + n (\phi * \phi)(\vec{r}, \vec{r}') + \dots) \quad (40a)$$

où $\phi * \phi$ est le produit de convolution

$$(\phi * \phi)(\vec{r}, \vec{r}') = \int \phi(\|\vec{r} - \vec{s}\|) \phi(\|\vec{r}' - \vec{s}\|) d^3 s. \quad (40b)$$

Ceci conduit aux expressions des coefficients du viriel qui sont, pour les premiers,

$$B_2(T) = -\frac{1}{2} \int \phi(r) d^3 r, \quad (41a)$$

$$B_3(T) = -\frac{1}{3} \int \phi(r) \phi(r') \phi(\|\vec{r} - \vec{r}'\|) d^3 r d^3 r'. \quad (41b)$$

Techniquement, le développement du viriel est plus facilement abordable dans l'ensemble grand-canonique.

V. LE GAZ DE VAN DER WAALS

A. Forme d'interpolation du gaz au liquide

On cherche une équation d'état valable pour un fluide de l'état gazeux (basse densité) à l'état liquide (haute densité). En phase gazeuse, on peut retenir l'équation d'état obtenue en (33)

$$\left(P + \frac{N^2 a}{V^2}\right) \frac{V}{1 + \frac{Nb}{V}} = Nk_{\text{B}}T, \quad (33)$$

qui est valable au second ordre en densité $n = N/V$, comme le montre aussi le développement du viriel. En phase liquide, on peut retenir très simplement l'équation $V = \text{cste}$, ce qui revient à considérer le liquide comme incompressible. Transformons l'équation d'état (33) en écrivant $V/(1 + \frac{Nb}{V}) \simeq V - Nb$, ce qui donne

$$\left(P + \frac{N^2 a}{V^2}\right)(V - Nb) = Nk_{\text{B}}T, \quad (42)$$

tout autant valable que (33) au second ordre en densité $n = N/V$. Cette nouvelle équation présente l'avantage de tendre vers la limite $V = Nb = \text{cste}$ à basse température ou haute pression. Elle constitue donc une forme d'interpolation correcte pour rendre compte à la fois des phases gazeuse et liquide, avec une densité variant de zéro à la valeur maximale $n = 1/b$. D'autres formes d'interpolation sont possibles, celle-ci est la plus souvent retenue. L'équation (42) est l'équation d'état de van der Waals.

B. Approximation du champ moyen

L'équation d'état de van der Waals peut être dérivée de manière plus satisfaisante en faisant une approximation de champ moyen sur la partie attractive du potentiel d'interaction. On commence par modéliser le potentiel de paire $u(r)$ à l'identique de ce qui a été retenu pour expliciter le deuxième coefficient du viriel en (31a), avec en particulier un potentiel de sphères dures de rayon σ pour la partie répulsive :

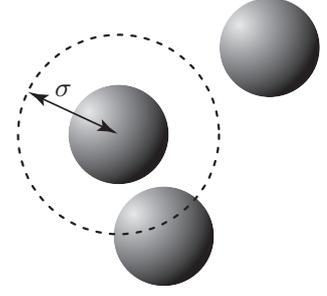
$$u(r) = \begin{cases} +\infty & \text{pour } r < \sigma, \\ u_{\text{att}}(r) & \text{pour } r > \sigma, \text{ avec } \beta u_{\text{att}}(r) \ll 1. \end{cases} \quad (31a)$$

On reprend aussi la définition des deux paramètres a et b donnée en (31b) :

$$b = \frac{2\pi}{3}\sigma^3 \quad \text{et} \quad \int_{\sigma}^{\infty} u_{\text{att}}(r) d^3r = -2a < 0. \quad (31b)$$

Dans l'intégrale de configuration Z_{conf} exprimée en (8), une partie du domaine d'intégration est exclu par l'action du potentiel de sphères dures, seules restant les configurations où les centres des particules sont éloignés les uns des autres d'une distance supérieure à σ . Dans ces configurations, seule agit la partie attractive du potentiel, d'où

$$Z_{\text{conf}} = \frac{1}{V^N} \int_{\|\vec{r}_i - \vec{r}_j\| > \sigma} e^{-\frac{1}{2}\beta \sum_{i \neq j} u_{\text{att}}(\vec{r}_i, \vec{r}_j)} d^{3N}r. \quad (43)$$



Sphères dures de de rayon σ .
Le volume exclu autour d'une
particule est $\frac{4}{3}\pi\sigma^3 = 2b$.

On fait alors l'approximation du champ moyen qui consiste à remplacer le potentiel vu par chaque particule i en raison de l'interaction attractive avec les $N - 1$ autres ($j \neq i$) par sa valeur moyenne

$$\frac{1}{2} \sum_i \left(\sum_{j \neq i} u_{\text{att}}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \right) \simeq \frac{1}{2} \sum_i \mathcal{V}(\vec{r}_i) \quad (44a)$$

où

$$\mathcal{V}(\vec{r}_i) = \left\langle \sum_{j \neq i} u_{\text{att}}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \right\rangle = \int_{\|\vec{r} - \vec{r}_i\| > \sigma} u_{\text{att}}(\vec{r}_i, \vec{r}) n g(\vec{r}_i, \vec{r}) d^3r \simeq n \int_{\sigma}^{\infty} u_{\text{att}}(r) d^3r = -2na. \quad (44b)$$

On a utilisé au passage l'hypothèse $\beta u_{\text{att}}(r) \ll 1$ pour négliger le terme correctif apporté par la fonction de corrélation, à l'identique de l'approximation faire en (32). Il vient donc

$$Z_{\text{conf}} = \frac{1}{V^N} \int_{\|\vec{r}_i - \vec{r}_j\| > \sigma} e^{-\frac{1}{2}\beta N(-2na)} d^{3N}r = e^{\beta a N^2/V} \frac{1}{V^N} \int_{\|\vec{r}_i - \vec{r}_j\| > \sigma} d^{3N}r. \quad (45)$$

Dans l'intégrale multiple restante, chaque particule i peut se déplacer dans le volume accessible en évitant les $N - 1$ autres, à savoir $V - (N - 1)\frac{4}{3}\pi\sigma^3 \simeq V - 2Nb$. Mais, pour éviter de compter deux fois l'interaction de sphères dures, on doit en fait retenir le volume $V - Nb$ pour chaque particule,⁸ ce qui donne

$$Z_{\text{conf}} = e^{\beta a N^2/V} \frac{1}{V^N} (V - Nb)^N = \left(1 - \frac{Nb}{V}\right)^N e^{\beta a N^2/V}. \quad (47)$$

La fonction de partition complète du gaz est finalement, d'après (2a),

$$Z = Z_0 Z_{\text{conf}} = \frac{1}{N!} \left(\frac{V - Nb}{\lambda^3} \right)^N e^{\beta a N^2/V}. \quad (48)$$

On en déduit toutes les grandeurs thermodynamiques, ou aussi à l'aide de (3) :

$$F = -k_B T \ln Z = -Nk_B T \left(1 - \ln \left(\frac{N\lambda^3}{V - Nb} \right) \right) - \frac{N^2 a}{V}, \quad (49a)$$

8. En réalité, la raison pour laquelle on doit retenir le volume $V - Nb$ n'est pas évidente. Au plus simple, on peut concevoir qu'il faut retenir un volume $V - Nb'$, où $b' \sim \sigma^3$, et ajuster *a posteriori* b' pour retrouver l'équation d'état (33), ce qui donne alors $b' = b$. Plus compliqué, mais plus rigoureux, on calcule exactement Z_{conf} d'après (45) : la particule 1 a accès à tout le volume V , la particule 2 au volume $V - \frac{4}{3}\pi\sigma^3 = V - 2b$, la particule 3 au volume $V - 4b$, ..., la particule N au volume $V - 2(N - 1)b$. D'où

$$Z_{\text{conf}} = \frac{1}{V^N} V(V - 2b)(V - 4b) \cdots (V - 2(N - 1)b) e^{\beta a N^2/V} = \left(1 - \frac{2b}{V}\right) \left(1 - \frac{4b}{V}\right) \cdots \left(1 - \frac{2(N - 1)b}{V}\right) e^{\beta a N^2/V}.$$

Mais c'est la valeur de $\ln Z_{\text{conf}}$ qui importe dans le calcul des grandeurs thermodynamique. Considérant $Nb \ll V$, on écrit

$$\begin{aligned} \ln \left[\left(1 - \frac{2b}{V}\right) \left(1 - \frac{4b}{V}\right) \cdots \left(1 - \frac{2(N - 1)b}{V}\right) \right] &\simeq - \left(\frac{2b}{V} + \frac{4b}{V} + \cdots + \frac{2(N - 1)b}{V} \right) \\ &= - \frac{2b}{V} (1 + 2 + \cdots + N - 1) \\ &= - \frac{2b}{V} \frac{N(N - 1)}{2} \\ &\simeq - N \times \frac{Nb}{V} \simeq N \ln \left(1 - \frac{Nb}{V}\right) = \ln \left(1 - \frac{Nb}{V}\right)^N. \end{aligned} \quad (46)$$

On en déduit la valeur retenue (47) de Z_{conf} , valable en fait au travers du logarithme.

$$U = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{3}{2} N k_B T - \frac{N^2 a}{V}, \quad (49b)$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} N k_B, \quad (49c)$$

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = \frac{U - F}{T} = N k_B \left(\frac{5}{2} - \ln \left(\frac{N \lambda^3}{V - N b} \right) \right). \quad (49d)$$

On peut comparer ces expressions à celles obtenues pour le gaz parfait. Pour l'énergie interne U , on remarque que la correction fait seulement intervenir la constante a associée au décalage d'énergie dû à la moyenne du potentiel attractif. Cette correction ne dépend pas de la température, donc il n'y a pas de correction à la capacité calorifique à volume constant C_V (il n'en va pas de même pour la capacité calorifique à pression constante). Pour l'entropie, on remarque que la correction fait seulement intervenir la constante b associée à la correction dû au volume exclu. Pour la pression, on obtient

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \frac{N k_B T}{V - N b} - \frac{N^2 a}{V^2},$$

soit l'équation d'état de van der Waals attendue

$$\left(P + \frac{N^2 a}{V^2} \right) (V - N b) = N k_B T. \quad (42)$$

On a enfin accès au potentiel chimique

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = k_B T \ln \left(\frac{N \lambda^3}{V - N b} \right) + \frac{N b k_B T}{V - N b} - \frac{2 N a}{V} \quad (49e)$$

et on peut vérifier la relation d'Euler sur l'enthalpie libre

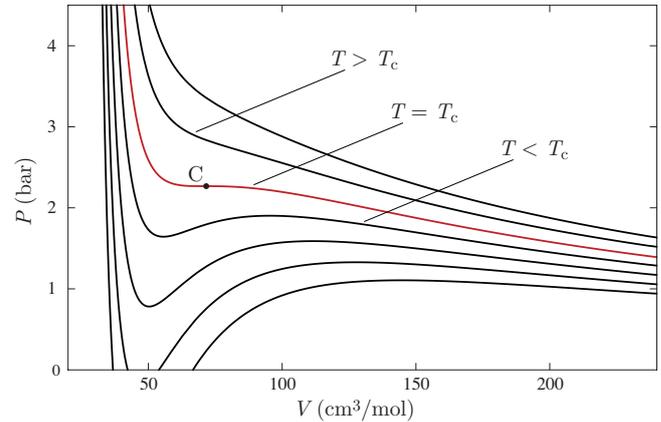
$$G = U - T S + P V = N \mu. \quad (49f)$$

C. Quelques propriétés du gaz de van der Waals

L'équation d'état de van der Waals permet de rendre compte de certaines propriétés des gaz, qui ne sont pas décrites dans l'approximation des gaz parfaits.

- L'effet Joule-Thomson, où la capacité d'un gaz à se refroidir lors d'une détente isenthalpique. Cet effet est utilisé dans les liquéfacteurs. On se reportera à un cours de thermodynamique pour une étude exhaustive.
- La transition liquide/gaz et le point critique, au-delà duquel on observe le fluide surcritique. Dans ce chapitre, on repère le point critique, la transition sera abordée dans le chapitre consacré aux transitions de phase.

Si on trace les isothermes du gaz de van der Waals dans le diagramme de Clapeyron (P, V), on voit apparaître des états qui ne vérifient pas les conditions de stabilité d'un équilibre thermodynamique. Ces états sont présents dans une certaine gamme de densité pour $T < T_c$, où T_c est la température critique.



Isothermes de l'hélium. Les mesures par interpolation donnent $a = 0,0593 \text{ eV} \cdot \text{Å}^3$, $b = 39,3 \text{ Å}^3$, soit théoriquement $T_c = 5,17 \text{ K}$, $P_c = 2,27 \text{ bar}$ et $V_c = 71,1 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

Précisément, l'isotherme critique à $T = T_c$ est le seul qui présente un point d'inflexion C, qui sera le point critique. Ses coordonnées T_c , P_c et V_c s'obtiennent en résolvant le système constitué des trois équations que sont l'équation d'état (42) et l'annulation des dérivées première et seconde :

$$\begin{cases} P_c = \frac{N k_B T_c}{V_c - N b} - \frac{N^2 a}{V_c^2} \\ \frac{\partial P}{\partial V} = - \frac{N k_B T_c}{(V_c - N b)^2} + \frac{2 N^2 a}{V_c^3} = 0 \\ \frac{\partial^2 P}{\partial V^2} = \frac{2 N k_B T_c}{(V_c - N b)^3} - \frac{6 N^2 a}{V_c^4} = 0 \end{cases} \implies \begin{cases} k_B T_c = \frac{8 a}{27 b} \\ P_c = \frac{1 a}{27 b^2} \\ V_c = 3 N b \end{cases}. \quad (50)$$

Pour $T > T_c$, aucune instabilité n'apparaît, on décrit le fluide surcritique. Pour $T < T_c$, une partie des isothermes présente une pente positive, ce qui est contraire aux critères de stabilité de l'équilibre thermodynamique qui veut que la compressibilité isotherme soit toujours positive :

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \geq 0.$$

On résout cette instabilité en imaginant que le fluide homogène se sépare en deux phases. De fait, l'équation d'état de van der Waals est construite pour décrire les états du fluide de la phase gazeuse (faible densité $n = N/V \ll 1/b$) à la phase liquide (forte densité $n \lesssim 1/b$). Elle est donc habilitée à rendre compte de la transition liquide-gaz : on peut ainsi calculer la position de la courbe de saturation du fluide, dont le sommet dans le diagramme de Clapeyron est forcément le point critique C.

Si on définit les variables réduites

$$\theta = \frac{T}{T_c}, \quad \pi = \frac{P}{P_c}, \quad \varphi = \frac{V}{V_c}, \quad (51a)$$

l'équation d'état (42) prend la forme adimensionnée

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2} \right) \left(\varphi - \frac{1}{3} \right) = \frac{\theta}{z_c}, \quad \text{où } z_c = \frac{P_c V_c}{N k_B T_c} = \frac{3}{8} = 0,375. \quad (51b)$$

L'équation d'état (51b) reflète la *loi des états correspondants* : dans les variables réduites définies par (51a), tous les gaz ont la même équation d'état, à l'identique de ce qu'on prévoit pour le gaz parfait dans les variables normales. En particulier, tous les gaz devraient avoir la même valeur du paramètre z_c : expérimentalement, les gaz peuvent présenter une grande variété des paramètres critiques, mais les valeurs de z_c restent en effet voisines de la valeur théorique prévue ici. Le tableau suivant donne les valeurs expérimentales des paramètres critiques de certains gaz.

	T_c (K)	P_c (bar)	V_c (cm ³ /mol)	z_c
He	5,19	2,274	57,5	0,303
Ar	150,7	48,65	74,7	0,290
O ₂	154,6	50,43	73,4	0,288
CO ₂	304,1	73,75	94,1	0,274
H ₂ O	647,1	220,6	55,9	0,229

Annexe A : les interactions de van der Waals

Les interactions de van der Waals sont les interactions électromagnétiques qui s'exercent entre des particules neutres, atomes ou molécules, à des distances grandes devant la taille des particules. Ces interactions sont dues aux moments dipolaires électriques (permanents ou induits) des particules, et elles sont toujours attractives. Les forces qui en dérivent sont bien sûr appelées les forces de van der Waals. Leur généralité fait qu'elles sont très souvent invoquées en physique, dans les gaz, les liquides et même les solides moléculaires.

Explicitons ici le mécanisme de cette interaction. Soient \vec{r}_1 et \vec{r}_2 les positions des deux particules et $\vec{r} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1$. Soient \vec{P}_1 et \vec{P}_2 les moments dipolaires électriques de deux particules. La particule 1 crée au niveau de la particule 2 un champ électrique $\vec{E}_1(\vec{r}_2)$, de même que la particule 2 crée au niveau de la particule 1 un champ électrique $\vec{E}_2(\vec{r}_1)$, respectivement donnés dans l'approximation dipolaire par

$$\vec{E}_1(\vec{r}_2) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\vec{\nabla}_2\left(\frac{\vec{P}_1\cdot\vec{r}}{r^3}\right) \quad \text{et} \quad \vec{E}_2(\vec{r}_1) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\vec{\nabla}_1\left(\frac{\vec{P}_2\cdot(-\vec{r})}{r^3}\right),$$

où $\vec{\nabla}_1$ et $\vec{\nabla}_2$ désignent les gradients par rapport aux coordonnées des particules 1 et 2. Pour des moments \vec{P}_1 et \vec{P}_2 donnés, ces champs électriques varient avec la distance en $1/r^3$, loi caractéristique d'un champ dipolaire, qui a toute son importance ici. L'énergie d'interaction entre les deux dipôles s'écrit

$$E_{\text{dd}}(\vec{r}) = -\vec{P}_1\cdot\vec{E}_2(\vec{r}_1) = -\vec{P}_2\cdot\vec{E}_1(\vec{r}_2) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}P_{1i}P_{2j}\partial_{1i}\partial_{2j}\frac{1}{\|\vec{r}_2 - \vec{r}_1\|} \quad (52)$$

(selon la convention sommatoire des notations tensorielles, la somme sur les indices i, j des trois directions de l'espace est implicite). On distingue alors trois mécanismes différents, selon que les moments dipolaires sont permanents ou induits.

Forces de London

Pour des atomes ou des molécules homopolaires, les deux moments dipolaires sont induits. Le dipôle \vec{P}_1 de la particule 1 est induit par le champ électrique créé par la particule 2, et réciproquement : ce sont donc les fluctuations des deux distributions de charge des particules qui créent l'interaction. Pour simplifier, on va supposer les deux particules identiques. Soit α leur polarisabilité, qui est un paramètre intrinsèque des particules, toujours positif. On a $\vec{P}_1 = \alpha\vec{E}_2(\vec{r}_1)$ et $\vec{P}_2 = \alpha\vec{E}_1(\vec{r}_2)$. L'énergie d'interaction s'écrit donc

$$E_{\text{dd}} = -\vec{P}_1\cdot\vec{E}_2(\vec{r}_1) = -\alpha\vec{E}_2^2(\vec{r}_1) \propto -\frac{1}{r^6} \quad (53)$$

(ou idem en écrivant $E_{\text{dd}} = -\vec{P}_2\cdot\vec{E}_1(\vec{r}_2)$).

Forces de Keesom

Dans les molécules hétéropolaires, la différence d'électronégativité des atomes qui la constitue crée un moment dipolaire permanent. Dans ce cas, l'interaction tend à aligner entre eux les dipôles des deux molécules. Toutefois, dans un gaz ou un liquide, on peut montrer que l'énergie moyenne de rotation (de l'ordre de $k_B T$ dès que $T \gg \theta_r$, température de rotation) est largement supérieure à l'énergie d'interaction E_{dd} , de sorte que l'agitation thermique l'emporte : chaque dipôle tourne en étant seulement influencé dans sa rotation par le dipôle voisin. Il ne subsiste à l'échelle de temps des collisions que la valeur moyenne de l'interaction, dont on peut montrer qu'elle devient

$$\langle E_{\text{dd}} \rangle \propto \sum E_{\text{dd}} e^{-\beta E_{\text{dd}}} \propto -\frac{1}{r^6}. \quad (54)$$

Forces de Debye

La situation intermédiaire est celle de l'interaction entre une particule de moment permanent et une autre de moment induit, ce qui n'est possible qu'en envisageant un mélange de gaz. La conclusion sur la loi $E_{\text{dd}}(r)$ est la même.

Le résultat global est que l'interaction de van der Waals est dans tous les cas attractive et varie en $-1/r^6$.

Annexe B : autre présentation des densités et de la fonction de corrélation

Quand on veut calculer la valeur moyenne de la somme sur toutes les particules i d'une grandeur $A(\vec{r}_i)$, on écrit

$$\left\langle \sum_{i=1}^N A(\vec{r}_i) \right\rangle = \left\langle \int \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) A(\vec{r}) d^3r \right\rangle = \int \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \right\rangle A(\vec{r}) d^3r = \int n(\vec{r}) A(\vec{r}) d^3r \quad (55a)$$

où

$$n(\vec{r}) = \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \right\rangle. \quad (55b)$$

Cette expression est la définition générale de la densité de particules du gaz. Compte tenu de la factorisation (2a) de la fonction de partition, on trouve

$$n(\vec{r}) = \frac{\int \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) e^{-\beta\mathcal{U}} d^{3N}r}{\int e^{-\beta\mathcal{U}} d^{3N}r}. \quad (55c)$$

En l'absence de potentiel extérieur, le gaz est homogène donc ici $n(\vec{r}) = n = N/V$.⁹

Maintenant, quand on veut calculer la valeur moyenne de la somme sur toutes les paires (i, j) de particules d'une grandeur $B(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$, on écrit

$$\begin{aligned} \left\langle \sum_{i \neq j} B(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \right\rangle &= \left\langle \int \sum_{i \neq j} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \delta(\vec{r}' - \vec{r}_j) B(\vec{r}, \vec{r}') d^3r d^3r' \right\rangle \\ &= \int \left\langle \sum_{i \neq j} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \delta(\vec{r}' - \vec{r}_j) \right\rangle B(\vec{r}, \vec{r}') d^3r d^3r' \\ &= \int n(\vec{r}, \vec{r}') B(\vec{r}, \vec{r}') d^3r d^3r' \end{aligned} \quad (56a)$$

où

$$n(\vec{r}, \vec{r}') = \left\langle \sum_{i \neq j} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \delta(\vec{r}' - \vec{r}_j) \right\rangle. \quad (56b)$$

Cette expression (56b) est la définition générale de la densité de paires du gaz. Compte tenu de la factorisation (2a) de la fonction de partition, on trouve

$$n(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{\int \sum_{i \neq j} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \delta(\vec{r}' - \vec{r}_j) e^{-\beta\mathcal{U}} d^{3N}r}{\int e^{-\beta\mathcal{U}} d^{3N}r}. \quad (56c)$$

Mathématiquement, la symétrie du potentiel \mathcal{U} permet ainsi d'arriver à l'expression

$$n(\vec{r}, \vec{r}') = N(N-1) \frac{\int e^{-\beta\mathcal{U}(\vec{r}, \vec{r}', \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N)} d^{3(N-2)}r}{\int e^{-\beta\mathcal{U}} d^{3N}r}. \quad (16a)$$

9. Mathématiquement, c'est la symétrie et l'invariance par translation du potentiel \mathcal{U} qui permet de le vérifier. Comme le potentiel est symétrique, les N termes de la somme sont identiques au premier, écrit pour $i = 1$:

$$n(\vec{r}) = N \int \delta(\vec{r} - \vec{r}_1) e^{-\beta\mathcal{U}} d^{3N}r / \int e^{-\beta\mathcal{U}} d^{3N}r.$$

Dans le numérateur, on fait le changement de variables $\vec{r}_i \rightsquigarrow \vec{r}'_i = \vec{r}_i - \vec{r}$ et on écrit $\mathcal{U}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \mathcal{U}(\vec{r}'_1 + \vec{r}, \dots, \vec{r}'_N + \vec{r}) = \mathcal{U}(\vec{r}'_1, \dots, \vec{r}'_N)$ en invoquant l'invariance par translation. Dans le dénominateur, on fait le changement de variables $\vec{r}_j \rightsquigarrow \vec{r}''_j = \vec{r}_j - \vec{r}_1$ pour $j = 2$ à N (la variable \vec{r}_1 inchangée) et on écrit $\mathcal{U}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \mathcal{U}(\vec{r}_1, \vec{r}''_2 + \vec{r}_1, \dots, \vec{r}''_N + \vec{r}_1) = \mathcal{U}(0, \vec{r}''_2, \dots, \vec{r}''_N)$ en invoquant aussi l'invariance par translation. Les jacobiens de ces changements de variables sont égaux à l'unité, donc il vient

$$\begin{aligned} n(\vec{r}) &= N \int \delta(\vec{r}'_1) e^{-\beta\mathcal{U}(\vec{r}'_1, \dots, \vec{r}'_N)} d^{3N}r' / \int e^{-\beta\mathcal{U}(0, \vec{r}''_2, \dots, \vec{r}''_N)} d^{3N}r'' \\ &= N \int e^{-\beta\mathcal{U}(0, \vec{r}''_2, \dots, \vec{r}''_N)} d^{3(N-1)}r' / \underbrace{\int d^3r'_1}_{=V} \int e^{-\beta\mathcal{U}(0, \vec{r}''_2, \dots, \vec{r}''_N)} d^{3N}r'' \\ &= N/V. \end{aligned}$$

puisque la somme $\sum_{i \neq j}$ dans l'intégrale du numérateur de (16a) contient $N(N-1)$ termes identiques.

La densité de paires $n(\vec{r}, \vec{r}')$ est réécrite sous la forme

$$n(\vec{r}, \vec{r}') = n(\vec{r}) n(\vec{r}') g(\vec{r}, \vec{r}'), \quad (13)$$

où $g(\vec{r}, \vec{r}')$ est la *fonction de corrélation* de paires qui s'écrit donc

$$g(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{N-1}{N} \frac{V^2 \int e^{-\beta \mathcal{U}(\vec{r}, \vec{r}', \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N)} \mathbf{d}^{3(N-2)}_r}{\int e^{-\beta \mathcal{U}} \mathbf{d}^{3N}_r}. \quad (16b)$$

Sur cette expression, l'invariance par translation et l'isotropie permettent de montrer que la fonction de corrélation $g(\vec{r}, \vec{r}')$ dans un gaz homogène se réduit à une fonction d'un seul scalaire :

$$g(\vec{r}, \vec{r}') = g(\vec{r} - \vec{r}') = g(\|\vec{r} - \vec{r}'\|). \quad (14)$$

Les transitions de phase

I. RAPPELS DE THERMODYNAMIQUE

A. Équilibre des phases

Une phase est un arrangement des constituants d'un milieu au sein lequel les propriétés mécaniques, thermodynamiques ou encore électromagnétiques sont uniformes, ou varient continûment. Un milieu qui, par exemple à une température donnée, passe d'une phase à une autre subit une *transition de phase*. On observe et on étudie principalement les phases et les transitions suivantes.

- Les différents états de la matière : gaz, liquide et solide, ainsi que fluide surcritique. Les figures ci-dessous représentent le diagramme de phase et la surface typique d'un corps pur dans ses différents états.

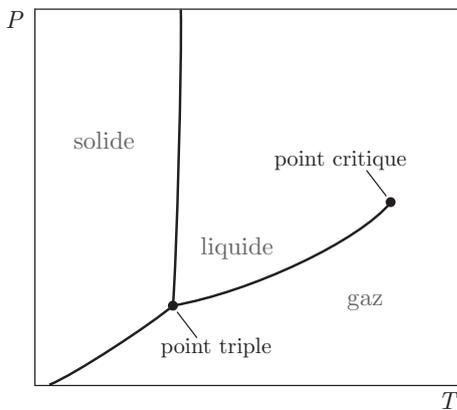
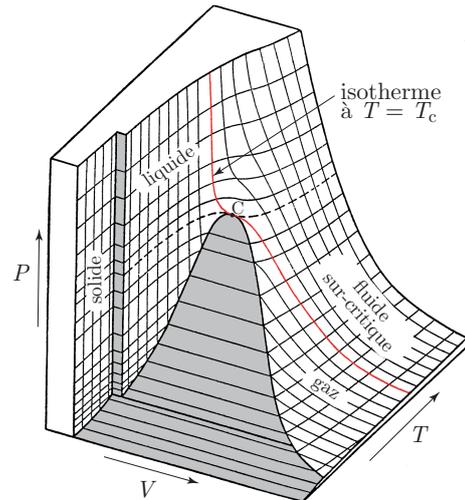


Diagramme de phase schématisé d'un corps pur, avec le point triple et le point critique.



Surface d'un corps pur dans les variables P, V, T . Les zones de coexistence (S/L, L/G, S/G) sont grisées. L'isotherme en rouge est l'isotherme critique pour $T = T_c$.

- Les états magnétiques dans certains matériaux (Fe, Co, Ni, oxydes de fer, ...) : ferromagnétique ou antiferromagnétique, paramagnétique
- les phases des cristaux liquides (matériaux organiques) : liquides présentant des propriétés anisotropes, observables sous trois phases : nématique, smectique, cholestérique.
- la transition état supraconducteur - état normal dans certains composés (PbIn, NbZr, cuprates, ...).
- la transition état superfluide - fluide normal dans l'hélium ^4He .
- les transitions d'ordre dans les cristaux : variétés allotropiques, ordre-désordre.

Si un corps pur se présente sous deux phases α et β , l'examen de la stabilité de ses phases passe par le potentiel chimique (cf. Annexe A, THERMODYNAMIQUE). Soient donc μ_α et μ_β les potentiels chimiques du corps dans les deux phases. Si $\mu_\alpha < \mu_\beta$, le corps se présente sous la phase α et, si $\mu_\beta < \mu_\alpha$, le corps se présente sous la phase β . Pour que les deux phases coexistent à l'équilibrethermodynamique, la condition est que les potentiels chimiques sous les deux phases soient égaux :

$$\mu_\alpha = \mu_\beta. \quad (1)$$

La connaissance des potentiels chimiques permet donc de déterminer les domaines où chaque phase est à l'équilibre, ainsi que le domaine de coexistence : c'est le diagramme de phase.

Nous allons supposer dans cette introduction qu'on peut décrire le système avec les deux variables intensives température T et pression P .¹ Nous ferons également les choix et les hypothèses suivantes :

- on s'intéresse au changement de phase d'un corps pur, non pas à un mélange ;
- le système est extensif, ainsi que chaque phase prise séparément.

Dans ces conditions, la relation (1) s'écrit $\mu_\alpha(T, P) = \mu_\beta(T, P)$ et montre que la coexistence des deux phases ne être obtenue que sur une courbe $P_c(T)$ du diagramme de phase (T, P) , appelée courbe de coexistence. De part et d'autre de cette courbe se situe les domaines de stabilité des deux phases.

1. Il convient d'adapter les écritures à suivre aux autres systèmes : dans les systèmes magnétiques par exemple, remplacer la pression par le champ magnétique.

Le système étant supposé extensif, les enthalpies libres dans chaque phase s'écrivent $G_\alpha = N_\alpha \mu_\alpha$ et $G_\beta = N_\beta \mu_\beta$ (relations d'Euler), où N_α , N_β sont les nombres de particules du corps pur dans chaque phase. L'égalité des potentiels chimiques à l'équilibre entre les deux phases implique une relation de *continuité* de l'enthalpie libre au cours de la transition : si les N particules du corps pur du système passent entièrement de la phase α à la phase β ,

$$\Delta G = N(\mu_\beta - \mu_\alpha) = 0. \quad (2)$$

Écrivant $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$, on relie ainsi la variation d'enthalpie ΔH à la variation d'entropie ΔS et on pose

$$mL_{\alpha\beta} = \Delta H = T\Delta S, \quad (3)$$

où $L_{\alpha\beta}$ est l'*enthalpie massique* (ou *chaleur latente massique*) de changement de phase, m étant la masse des N particules. L'enthalpie massique de changement de phase est une fonction de la température seulement. On peut observer plusieurs types de transition de phase : avec ou sans chaleur latente, avec ou sans interface entre les phases. Selon le point de vue adopté, il existe deux classifications (qui se rejoignent dans les principaux cas).

B. Classification d'Ehrenfest

La classification d'Ehrenfest repose sur l'examen de la continuité des dérivées successives de l'enthalpie libre.

Transition de première espèce

D'après l'identité thermodynamique $dG = -SdT + VdP$, les dérivées premières de l'enthalpie libre sont l'entropie et le volume :

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T.$$

Soit une transformation élémentaire le long de la courbe de coexistence, avec une variation de température dT et donc une variation de pression $dP = P'_c(T) dT$. Lorsque le système est entièrement dans la phase α , on écrit sa variation d'enthalpie libre $G_\alpha = N\mu_\alpha$

$$dG_\alpha = -S_\alpha dT + V_\alpha dP,$$

De même, lorsque le système est entièrement dans la phase β , on écrit sa variation d'enthalpie libre $G_\beta = N\mu_\beta$

$$dG_\beta = -S_\beta dT + V_\beta dP,$$

On a ainsi introduit les entropies S_α , S_β et les volumes V_α , V_β dans chaque phase. Compte tenu de la continuité de l'enthalpie libre pendant la transition, on a $dG_\alpha = dG_\beta$, donc

$$(S_\beta - S_\alpha) dT = (V_\beta - V_\alpha) dP \implies \Delta S dT = \Delta V dP. \quad (4)$$

Excluant *a priori* le cas particulier où $P'_c(T) = 0$, cette relation montre que les variations des dérivées premières de l'enthalpie libre au cours de la transition, à savoir les variations d'entropie ΔS et de volume ΔV , sont nulles ou non nulles ensembles. Par définition, une transition de première espèce au sens d'Ehrenfest est telle que ces variations sont non nulles :

$$\text{transition de première espèce : } \begin{cases} \Delta G = 0, \\ \Delta S \neq 0 \text{ et } \Delta V \neq 0. \end{cases}$$

Pour ces transitions, il y a donc une chaleur latente non nulle qui, d'après (4) vaut

$$mL_{\alpha\beta} = T\Delta S = T\Delta V \frac{dP_c}{dT}.$$

C'est la relation de Clapeyron.

Physiquement, les transitions de première espèce au sens d'Ehrenfest sont donc telles que :

- les deux phases sont de volumes différents, donc de masses volumiques différentes, de sorte qu'une interface se crée entre elles dans le système ;
- les deux phases sont d'entropies différentes, donc une chaleur (latente) est nécessaire pour accomplir toute la transformation, de sorte que la transition est progressive et se fait sur une durée non nulle.

Les changements d'état de la matière sont des transitions de première espèce, sauf au point critique.

Transition de deuxième espèce

Les transitions de *deuxième espèce* s'accompagnent de la continuité des grandeurs liées à la dérivée première de l'enthalpie libre, l'entropie et le volume, mais d'une discontinuité de toutes les grandeurs liées à la dérivée seconde, à savoir

- la capacité calorifique à pression constante $C_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = -T\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P$,

- la compressibilité isotherme $\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right)_T$,
- le coefficient de dilatation thermique $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} \right)$.

En transposant la méthode précédente à l'entropie et le volume, on peut établir des relations entre les variations ΔC_P , $\Delta\chi_T$ et $\Delta\alpha$ qui généralisent la relation de Clapeyron.

Physiquement, les transitions de deuxième espèce au sens d'Ehrenfest sont donc telles que :

- les deux phases sont de même volume, donc de même densité $n = N/V$, de sorte qu'il n'y a pas d'interface ;
- les deux phases sont de même entropie, donc aucune chaleur (latente) n'est nécessaire pour accomplir la transition qui a lieu instantanément.

Au cours d'une transition de deuxième espèce, le corps transite donc en bloc, quelle que soit sa taille. Ce comportement surprenant s'explique par l'importance des fluctuations au voisinage de la transition, et a motivé des études récentes (calcul d'exposants critiques, classe d'universalité, groupe de renormalisation, ...). Les exemples de transition de deuxième espèce sont nombreux : la plupart des transitions ferromagnétique-paramagnétique, transition vers la supraconductivité, la superfluidité, changement d'état au point critique, transition ordre-désordre, ... Il existe plus rarement des transitions de phase de troisième espèce (sans discontinuité de capacité calorifique par exemple), comme la transition ferromagnétique-paramagnétique pour le fer et comme le modèle théorique de la transition de Bose-Einstein.

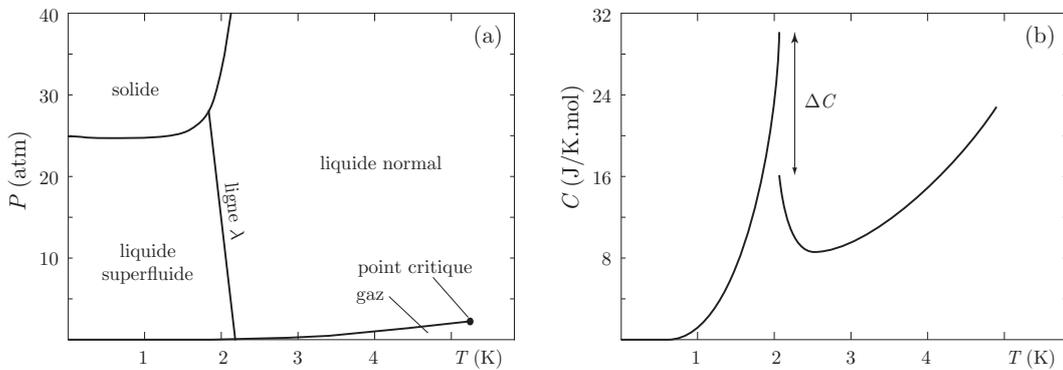


Figure (a) : Diagramme de phase de l'hélium ^4He , avec la phase du liquide superfluide à très basse température.
 Figure (b) : Capacité calorifique molaire au voisinage de la transition à l'état superfluide, avec la discontinuité ΔC .
 L'allure en λ de la courbe donne son nom à la transition.

Il n'est expérimentalement pas toujours facile de reconnaître sans ambiguïté l'ordre d'une transition sur des mesures calorimétriques (par exemple une courbe $C_P(T)$). En revanche, si le corps transite d'un bloc, sans apparition d'interface, on suspecte une transition de deuxième espèce. Ce comportement renvoie alors à la classification de Landau.

C. Classification de Landau

Pour Landau, les transitions du second ordre sont celles pour lesquelles on peut définir un *paramètre d'ordre* $\eta(T)$, grandeur physique (*a priori* tensorielle) telle que

- pour $T > T_c$, $\eta = 0$ pour des raisons de symétrie,
- pour $T < T_c$, $\eta \neq 0$ par « brisure de symétrie »,

avec T_c la température critique de la transition. Le choix du paramètre d'ordre est piloté par l'analyse des symétries sur problème ce qui, dans les cas les plus complexes peut passer par la théorie des groupes. Il doit ensuite être possible de développer l'énergie libre $F(T, \eta)$ au voisinage de la transition selon les puissances du paramètre d'ordre : au plus simple et de manière phénoménologique, on pose

$$F(T, \eta) = F_0(T) + A_1(T) \eta + A_2(T) \eta^2 + A_3(T) \eta^3 + A_4(T) \eta^4 + \dots \tag{5}$$

où les coefficients A_i sont eux aussi fixés à partir d'arguments généraux. Par exemple, si le système est invariant par changement de signe de η , les termes en puissance impaire sont nuls ($A_1 = 0$, $A_3 = 0$, ...). Dans le même cas, pour trouver le comportement attendu du paramètre d'ordre, on posera par exemple $A_2 = B(T - T_c)$ et $A_4 = \text{cste}$.

La classification de Landau est purement phénoménologique, mais elle est souvent retenue pour deux raisons : d'abord elle met l'accent sur les critères de symétrie, ensuite et surtout elle adopte un formalisme universel. En général, les deux classifications se rejoignent, à des cas litigieux près. Le plus connu est la transition au point critique d'un corps pur qui est de deuxième espèce au sens d'Ehrenfest, mais qui n'est pas du second ordre au sens de Landau (voir en fin de ce chapitre l'étude du modèle de van der Waals de la transition liquide/gaz).

D. Les apports de la physique statistique

On peut adopter deux approches pour décrire une transition de phase en physique statistique.

Au plus simple, on admet que les phases existent. On calcule alors dans chaque phase les fonctions de partition et les grandeurs dérivées comme le potentiel chimique, l'entropie, *etc.* Puis on raccorde les solutions par continuité du potentiel chimique. On peut alors prévoir l'ordre de la transition au sens d'Ehrenfest, calculer le cas échéant la chaleur latente. Mais la théorie n'a pas prévu l'existence de la transition. On traite ainsi par exemple de l'équilibre de sublimation, à la fois le gaz et le solide étant des états faciles à décrire.

Plus ambitieux : on calcule la fonction de partition Z du système en fonction de la température, sans présager au départ de l'existence d'une transition. Si le système présente une transition, on doit trouver, dans la limite thermodynamique, une température critique T_c telle que le système présente des propriétés différentes au dessous et au dessus de T_c .² On verra les exemple suivants :

- transition ferromagnétique/paramagnétique à l'aide du Hamiltonien de Heisenberg ou du modèle d'Ising ;
- gaz de van der Waals, ou l'on arrive à prévoir la transition liquide/gaz d'un corps pur ainsi que le point critique ;
- condensation de Bose-Einstein d'un gaz parfait de bosons (transition de deuxième espèce), qui sera présentée dans le chapitre consacré aux gaz quantiques.

II. ÉTUDE DE LA TRANSITION FERROMAGNÉTIQUE - PARAMAGNÉTIQUE

A. Description expérimentale

Certains matériaux peuvent présenter un moment magnétique spontané (*i.e.* non nul, même en l'absence de champ magnétique extérieur) : le fer, le cobalt, le nickel, le gadolinium, la magnétite (Fe_3O_4), ... Ces matériaux ferromagnétiques sont couramment appelés les aimants.

En présence d'un champ magnétique extérieur \vec{B}_0 , le comportement de la densité d'aimantation \vec{M} présente de l'hystérésis : l'état du système dépend de son histoire. Ceci s'interprète par la présence d'une variable interne qui ne relaxe pas vers l'équilibre, associée à la structure en domaines proposée par Weiss en 1910. Le matériau est divisé en petits domaines qui sont chacun le siège d'une aimantation uniforme. La taille de ces domaines varie en fonction du champ magnétique et de la forme du matériau, mais peut être de l'ordre de quelques microns. Entre les domaines se trouvent des « parois », appelées parois de Bloch, qui peuvent avoir une épaisseur de quelques centaines d'Angströms. L'aimantation de chaque domaine peut s'orienter dans le champ local \vec{B} (champ extérieur \vec{B}_0 perturbé par le champ des autres domaines), mais au pris d'une dissipation au niveau des parois. Ce sont les différentes aimantations des multiples domaines qui jouent le rôle de variables internes, leur mouvement pouvant être bloqués par des défauts de la structure.

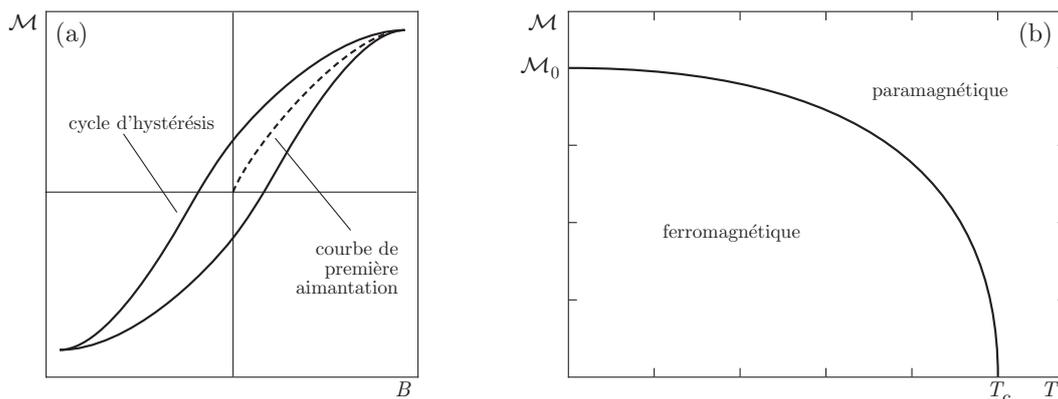


Figure (a) : schéma du cycle d'hystérésis d'un ferromagnétique. Figure (b) : diagramme de phase d'un monodomaine.

L'aimantation des domaines, et donc de tout un échantillon, est fonction de la température. Il existe une température critique T_c , qui ne dépend que de la nature du matériau (pas de sa forme, ...) telle que

- pour $T < T_c$, l'aimantation des domaines est non nulle, le matériau est ferromagnétique,
- pour $T > T_c$, l'aimantation des domaines est nulle, le matériau est paramagnétique.³

2. Une analyse plus systématique suppose l'usage de l'ensemble grand-canonique : une transition de phase se manifeste par un comportement singulier de la grande fonction de grande fonction de partition (théorème de Yang et Lee).

3. Pour les matériaux dont l'aimantation spontanée est nulle, on distingue
- les paramagnétiques, pour lesquels il existe des moments microscopiques non nuls (dûs au spin) qui peuvent s'orienter dans le champ extérieur : leur susceptibilité est positive ($\chi > 0$) ;

Cette transition est appelée le *point de Curie* du matériau (la température critique est aussi appelée la température de Curie). Elle est expérimentalement de deuxième espèce au sens d'Ehrenfest (pas de chaleur latente, le matériau transite en bloc) et aussi du second ordre au sens de Landau (le paramètre d'ordre est naturellement l'aimantation).

Il est possible d'isoler un seul domaine (un mono-domaine) si on choisit un monocristal de la taille de l'ordre du micron, ou moins. C'est précisément ce que l'on va étudier ici, afin de se concentrer sur la transition de phase et de s'affranchir de la structure en domaines. Pour un seul domaine, le comportement de l'aimantation \mathcal{M} en fonction de la température donne le diagramme de phase du monodomaine (voir figure). Des mesures précises près de $T = T_c$ fournissent les résultats suivants :

$$T \lesssim T_c : \begin{cases} \mathcal{M} \propto (T_c - T)^\beta \\ C \propto 1/(T_c - T)^{\alpha'} \\ \chi \propto 1/(T_c - T)^{\gamma'} \end{cases} \quad \text{et} \quad T \gtrsim T_c : \begin{cases} \mathcal{M} = 0 \\ C \propto 1/(T - T_c)^\alpha \\ \chi \propto 1/(T - T_c)^\gamma \end{cases} \quad (6a)$$

À $T = T_c$, l'aimantation suit une loi en fonction du champ magnétique extérieur de la forme

$$\mathcal{M} \propto B^{1/\delta}. \quad (6b)$$

Les valeurs des *exposants critiques* α , α' , β , δ , γ et γ' sont très comparables pour une grande classe de matériaux. Cette propriété d'« universalité » s'étend même à d'autres transitions du second ordre, ce qui rend crucial le calcul des exposants critiques.

Matériau	T_c (K)	$\alpha \simeq \alpha'$	β	δ	$\gamma \simeq \gamma'$
Fe	1043	- 0,14	0,34		1,33
Co	1388				1,21
Ni	627	- 0,091	0,39	4,22	1,315
Gd	293	- 0,2	0,399	4,0	1,3
Fe ₃ O ₄	858				

B. Hamiltonien de Heisenberg et modèle d'Ising

Le modèle microscopique est le suivant : sur les sites d'un réseau sont placés des atomes ou des ions ayant un moment magnétique de spin d'origine électronique. Ces atomes ou ions sont considérés discernables parce que localisés sur les sites du réseau. On ne s'intéresse qu'aux variables magnétiques en oubliant par exemple la composante cinétique du hamiltonien (vibration de réseau, supposée découplée des spins).

Si $\vec{S}_i = \hbar \vec{\sigma}_i$ désigne le spin électronique sur le site i , le moment magnétique associé vaut $\vec{m}_i = -g\mu_B \vec{\sigma}_i$, où g est le facteur de Landé et μ_B le magnéton de Bohr.⁴ Ces moments magnétiques interagissent entre eux et avec un éventuel champ magnétique extérieur.

- L'interaction entre les spins est complexe. On remarque d'abord que l'interaction magnétique est trop faible pour rendre compte des températures critiques mesurées.⁵ L'interaction est de nature purement électrostatique, mais elle n'apparaît qu'en mécanique quantique quand on invoque l'indiscernabilité des électrons entre deux atomes : ces interactions sont appelées « interactions d'échange » (voir annexe). Pour deux spins aux sites i et j , elle est de la forme $-J_{ij} \vec{\sigma}_i \cdot \vec{\sigma}_j$, avec $J_{ij} > 0$ pour les composés ferromagnétiques.
- Chaque moment interagit avec un champ magnétique extérieur \vec{B} , supposé ici uniforme, selon le terme habituel $-\vec{m}_i \cdot \vec{B} = g\mu_B \vec{\sigma}_i \cdot \vec{B}$.

Le hamiltonien qui rassemble ces contributions est le hamiltonien de Heisenberg :

$$H = g\mu_B \sum_i \vec{\sigma}_i \cdot \vec{B} - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} J_{ij} \vec{\sigma}_i \cdot \vec{\sigma}_j. \quad (7)$$

Dans ce hamiltonien, les variables $\vec{\sigma}_i$ sont des opérateurs vectoriels de spin. Il est clair que le terme d'interaction d'échange est essentiel au modèle, mais il rend le problème tout à fait insoluble. Des approximations sont nécessaires.

La principale difficulté posée par le hamiltonien de Heisenberg tient à la nature vectorielle et quantique des opérateurs $\vec{\sigma}_i$. On simplifie donc grandement le problème en ignorant cette nature vectorielle et quantique pour ne

- les diamagnétiques, pour lesquels chaque moment microscopique lui-même est créé par le champ extérieur (mise en mouvement orbital des charges) : leur susceptibilité est négative ($\chi < 0$).

4. L'usage veut qu'on désigne les opérateurs \vec{S}_i du hamiltonien de Heisenberg comme opérateurs de spin, alors qu'il peut s'agir plus généralement de moment cinétique total, spin et orbital, d'où l'usage du facteur de Landé.

5. L'énergie d'interaction magnétique entre deux spins distants de $r \sim 4 \text{ \AA}$ est de l'ordre de $\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{m^2}{r^3} \sim 10^{-6} \text{ eV}$, ce qui représente une température de l'ordre 10 mK.

garder que deux composantes du spin sur l'axe (Oz), porté par $\vec{B} = B\vec{e}_z$. Le hamiltonien de Heisenberg devient alors le hamiltonien du modèle d'Ising

$$H = g\mu_B \sum_i \sigma_i B - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} J_{ij} \sigma_i \sigma_j, \quad (8)$$

avec $\sigma_i = \pm 1$.⁶ Ce modèle est un compromis judicieux : malgré la simplification conséquente, on garde les principaux ingrédients physiques et on arrive ainsi à trouver des solutions manifestant une transition de phase.

Une autre approximation est de limiter les interactions aux spins plus proches voisins (ppv), en s'appuyant sur le fait que l'énergie de couplage J_{ij} décroît avec la distance entre les sites i, j selon les lois de l'électrostatique. Le hamiltonien devient

$$H = g\mu_B \sum_i \sigma_i B - \frac{1}{2} J \sum_{i \neq j \text{ ppv}} \sigma_i \sigma_j. \quad (9)$$

Enfin, une approximation d'une portée plus générale est celle dite du champ moyen, introduite par Pierre Weiss en 1907, et que nous allons détailler.

C. Approximation du champ moyen

Le *champ moyen* est une méthode d'approximation couramment utilisée dans de nombreux domaines. Elle consiste à remplacer dans le hamiltonien l'ensemble des interactions vues par une particule par la moyenne statistique des interactions. Les deux caractéristiques du champ moyen sont :

- l'introduction d'une valeur moyenne (résultat du calcul final) dans le hamiltonien (ingrédient initial du calcul) fait qu'on arrive à des équations auto-cohérentes, c'est-à-dire de la forme $\langle \mathcal{M} \rangle = f(\langle \mathcal{M} \rangle)$;
- cette approximation préserve les interactions mais tue les corrélations.

Dans le hamiltonien de Heisenberg, l'ensemble des termes faisant intervenir un spin donné $\vec{\sigma}_i$ est un hamiltonien

$$H_i = g\mu_B \vec{\sigma}_i \cdot \vec{B} - \sum_{j \neq i} J_{ij} \vec{\sigma}_i \cdot \vec{\sigma}_j = \vec{\sigma}_i \cdot \left(g\mu_B \vec{B} - \sum_{j \neq i} J_{ij} \vec{\sigma}_j \right) \quad (10)$$

L'approximation de champ moyen consiste à confondre l'ensemble des interactions vues par le spin $\vec{\sigma}_i$ avec leur valeur moyenne statistique, c'est-à-dire à écrire

$$H_i \simeq \vec{\sigma}_i \cdot \left(g\mu_B \vec{B} - \sum_{j \neq i} J_{ij} \langle \vec{\sigma}_j \rangle \right) \quad (11)$$

On voit que tout se passe comme si au champ extérieur \vec{B} s'ajoutait un « champ moléculaire » \vec{B}_{mol} défini au site du spin $\vec{\sigma}_i$ par

$$\vec{B}_{\text{mol}} = - \frac{1}{g\mu_B} \sum_{j \neq i} J_{ij} \langle \vec{\sigma}_j \rangle. \quad (12a)$$

De plus, on cherche ici une solution où l'aimantation $\langle \vec{m}_i \rangle$ est uniforme sur le cristal et vaut $\langle \vec{m}_i \rangle = -g\mu_B \langle \vec{\sigma} \rangle$, de sorte que le champ moléculaire prend une valeur uniforme

$$\vec{B}_{\text{mol}} = - \frac{1}{g\mu_B} \left(\sum_{j \neq i} J_{ij} \right) \langle \vec{\sigma} \rangle = - \frac{J}{g\mu_B} \langle \vec{\sigma} \rangle \quad \text{avec} \quad J = \sum_{j \neq i} J_{ij}. \quad (12b)$$

Dans cette approximation, le champ total vu par le spin $\vec{\sigma}_i$ est un « champ effectif » uniforme

$$\vec{B}_{\text{eff}} = \vec{B} + \vec{B}_{\text{mol}} = \vec{B} - \frac{J}{g\mu_B} \langle \vec{\sigma} \rangle. \quad (13)$$

Ce champ effectif est fonction de $\langle \vec{\sigma} \rangle$, lui-même en particulier fonction de la température. On peut maintenant écrire $H_i = g\mu_B \vec{\sigma}_i \cdot \vec{B}_{\text{eff}} = -\vec{m}_i \cdot \vec{B}_{\text{eff}}$. Comme $\langle \vec{\sigma} \rangle$ est une valeur moyenne, le hamiltonien H_i du spin $\vec{\sigma}_i$ ne dépend plus des autres spins $\vec{\sigma}_j$. Ce découplage des variables de spin va alors permettre la factorisation de la fonction de partition. Attention cependant, on a $\sum_i H_i \neq H$ pour ne pas compter deux fois les mêmes interactions.

Une autre façon de présenter cette approximation, en mettant l'accent sur l'abandon des corrélations, est la suivante. On écrit $\vec{\sigma}_i = \langle \vec{\sigma} \rangle + \delta\vec{\sigma}_i$ et, dans chaque terme du hamiltonien de Heisenberg,

$$\vec{\sigma}_i \cdot \vec{\sigma}_j = (\langle \vec{\sigma} \rangle + \delta\vec{\sigma}_i) \cdot (\langle \vec{\sigma} \rangle + \delta\vec{\sigma}_j) = \vec{\sigma}_i \cdot \langle \vec{\sigma} \rangle + \langle \vec{\sigma} \rangle \cdot \vec{\sigma}_j - \langle \vec{\sigma} \rangle^2 + \delta\vec{\sigma}_i \cdot \delta\vec{\sigma}_j. \quad (14a)$$

6. Une justification de cette approximation est l'influence de l'anisotropie magnétique. Dans certaines structures, le couplage spin-orbite favorise l'orientation des moments magnétiques \vec{m}_i sur des axes cristallographiques. Dans le modèle d'Ising, on suppose que ces directions de facile aimantation sont celle du champ magnétique extérieur \vec{B} .

L'approximation de champ moyen consiste à négliger la somme des termes quadratiques de fluctuation $\delta\vec{\sigma}_i \cdot \delta\vec{\sigma}_j$.⁷ Alors, le deuxième terme du hamiltonien de Heisenberg (7) s'écrit

$$\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} J_{ij} \vec{\sigma}_i \cdot \vec{\sigma}_j \simeq 2 \times \frac{1}{2} \left(\sum_i \left(\sum_{j \neq i} J_{ij} \right) \vec{\sigma}_i \right) \cdot \langle \vec{\sigma} \rangle - \frac{1}{2} \sum_i \left(\sum_{j \neq i} J_{ij} \right) \langle \vec{\sigma} \rangle^2 = J \sum_i \vec{\sigma}_i \cdot \langle \vec{\sigma} \rangle - \frac{1}{2} N J \langle \vec{\sigma} \rangle^2. \quad (14b)$$

Ainsi, le hamiltonien de Heisenberg devient

$$H \simeq \sum_i \vec{\sigma}_i \cdot (g\mu_B \vec{B} - J \langle \vec{\sigma} \rangle) + \frac{1}{2} N J \langle \vec{\sigma} \rangle^2 = g\mu_B \sum_i \vec{\sigma}_i \cdot \vec{B}_{\text{eff}} + \frac{1}{2} N J \langle \vec{\sigma} \rangle^2 = \sum_i H_i + \frac{1}{2} N J \langle \vec{\sigma} \rangle^2. \quad (15)$$

La propriété de ce hamiltonien, liée à l'approximation du champ moyen, est qu'il contient la valeur moyenne $\langle \vec{\sigma} \rangle$, fonction de la température, que l'on pourra calculer après la fonction de partition. L'équation sur cette valeur moyenne sera donc auto-cohérente.

D. Modèle d'Ising dans l'approximation du champ moyen

Dans le modèle d'Ising, on ne retient que l'axe (O, z) qui porte \vec{B} , \vec{B}_{eff} et on a $\sigma_i = \sigma_{iz} = \pm 1$. Alors le hamiltonien devient

$$H = g\mu_B \sum_i \sigma_i \cdot B_{\text{eff}} + \frac{1}{2} N J \langle \sigma \rangle^2 \quad \text{avec} \quad B_{\text{eff}} = B - \frac{J \langle \sigma \rangle}{g\mu_B}. \quad (16)$$

a. Équations canoniques

La fonction de partition se factorise sur les atomes

$$Z = \sum_{\{\sigma_i\}} e^{-\beta H} = z^N \quad (17a)$$

avec z la fonction de partition d'un atome,

$$z = \sum_{\sigma_i = \pm 1} e^{-\beta (g\mu_B \sigma_i B_{\text{eff}} + \frac{1}{2} J \langle \sigma \rangle^2)} = e^{-\frac{1}{2} \beta J \langle \sigma \rangle^2} \times 2 \text{ch}(\beta g\mu_B B_{\text{eff}}). \quad (17b)$$

On en déduit l'énergie libre⁸ et l'énergie interne :

$$F = -k_B T \ln Z = -N k_B T \ln z = \frac{1}{2} N J \langle \sigma \rangle^2 - N k_B T \ln(2 \text{ch} \beta g\mu_B B_{\text{eff}}), \quad (18a)$$

$$U = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -N \frac{\partial \ln z}{\partial \beta} = \frac{1}{2} N J \langle \sigma \rangle^2 - N g\mu_B B_{\text{eff}} \text{th}(\beta g\mu_B B_{\text{eff}}). \quad (18b)$$

Attention au calcul de l'énergie interne : en revenant à la définition statistique, on peut vérifier qu'il ne faut pas dériver $\langle \sigma \rangle$ par rapport à β . En revanche, il faut bien tenir compte de la dépendance en température dans $\langle \sigma \rangle$ au moment de calculer la capacité calorifique, mais nous expliciterons donc C après avoir déterminé la loi $\langle \sigma \rangle(T)$.

Pour calculer la moyenne $\langle \sigma \rangle$, on écrit

$$\langle \sigma \rangle = \frac{1}{N} \sum_i \langle \sigma_i \rangle = \frac{1}{N} \frac{1}{Z} \sum_{\{\sigma_i\}} \left(\sum_i \sigma_i \right) e^{-\beta H} = -\frac{1}{N} \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial (\beta g\mu_B B_{\text{eff}})} = -\frac{k_B T}{N g\mu_B} \frac{\partial \ln Z}{\partial B_{\text{eff}}} = -\frac{k_B T}{g\mu_B} \frac{\partial \ln z}{\partial B_{\text{eff}}}. \quad (19)$$

Ce résultat permet aussi d'exprimer le moment magnétique total de l'échantillon

$$\mathcal{M} = \sum_i \langle m_i \rangle = -g\mu_B \sum_i \langle \sigma_i \rangle = -N g\mu_B \langle \sigma \rangle = k_B T \frac{\partial \ln Z}{\partial B_{\text{eff}}} = -\left(\frac{\partial F}{\partial B_{\text{eff}}} \right)_T = -\left(\frac{\partial F}{\partial B} \right)_T. \quad (20)$$

À partir de (17b), on obtient facilement

$$\begin{aligned} \langle \sigma \rangle &= -\frac{k_B T}{g\mu_B} \frac{g\mu_B}{k_B T} \text{th}(\beta g\mu_B B_{\text{eff}}) = -\text{th} \left[\frac{g\mu_B}{k_B T} \left(B - \frac{J \langle \sigma \rangle}{g\mu_B} \right) \right] \\ &\implies \langle \sigma \rangle = \text{th} \left(\frac{T_c}{T} \langle \sigma \rangle - \frac{g\mu_B B}{k_B T} \right) \end{aligned} \quad (21a)$$

7. Plus le nombre de premiers voisins est élevé, plus la somme des termes quadratiques de fluctuation se moyenne naturellement à zéro : on dit que l'approximation du champ moyen est d'autant meilleure que la coordination est élevée. Ainsi, cette approximation peut être correcte à trois dimensions, mais elle est mauvaise à une dimension (voir II-E).

8. En toute rigueur, puisque le hamiltonien contient le terme $-\vec{\mathcal{M}} \cdot \vec{B}$, la grandeur thermodynamique F calculée ici n'est pas l'énergie libre mais l'*enthalpie libre magnétique*, qui tient compte de la présence du champ magnétique extérieur.

où l'on a défini la température critique T_c selon

$$J = k_B T_c. \quad (21b)$$

L'équation (21a) est auto-cohérente : $\langle \sigma \rangle$ est une fonction de $\langle \sigma \rangle$. Remarquons aussi que cette équation peut être obtenue en écrivant qu'à l'équilibre thermodynamique l'énergie libre F doit être minimale par rapport à la variable interne $\langle \sigma \rangle$. Avec (18b) et (21a), l'énergie interne prend la forme plus simple

$$U = \frac{1}{2} N J \langle \sigma \rangle^2 + N g \mu_B B_{\text{eff}} \langle \sigma \rangle = -\frac{1}{2} N J \langle \sigma \rangle^2 + N g \mu_B B \langle \sigma \rangle, \quad (22)$$

qui est clairement la moyenne du hamiltonien (16), compte tenu de la définition de B_{eff} .

b. Étude en champ extérieur nul ($B = 0$)

En champ extérieur nul, l'énergie interne devient très simplement

$$U = -\frac{1}{2} N J \langle \sigma \rangle^2 = -\frac{1}{2} N k_B T_c \langle \sigma \rangle^2 \quad (23)$$

et l'équation

$$\langle \sigma \rangle = \text{th} \left(\frac{T_c}{T} \langle \sigma \rangle \right) \quad (24)$$

reçoit une solution graphique, par intersection de la droite $y_1 = \langle \sigma \rangle$ et de la courbe $y_2 = \text{th} \left(\frac{T_c}{T} \langle \sigma \rangle \right)$.

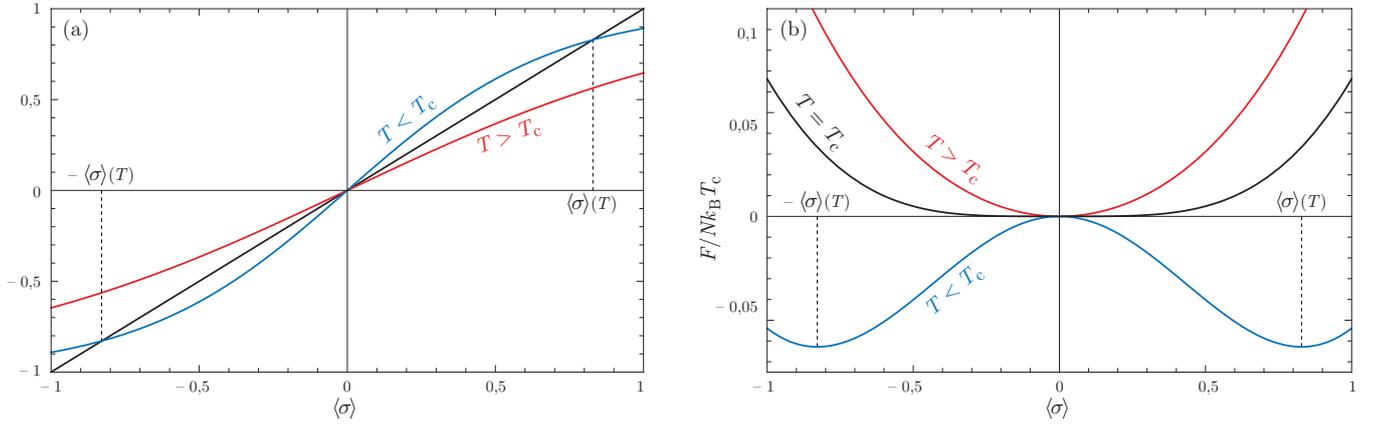


Figure (a) : résolution graphique de l'équation d'équilibre en champ extérieur nul,

avec le tracé des deux courbes $y_1 = \langle \sigma \rangle$ et $y_2 = \text{th} \left(\frac{T_c}{T} \langle \sigma \rangle \right)$, en rouge pour $T > T_c$ et en bleu pour $T < T_c$.

Figure (b) : énergie libre en fonction de $\langle \sigma \rangle$, en rouge pour $T > T_c$, en noir pour $T = T_c$ et en bleu pour $T < T_c$.

- Pour $T > T_c$, la seule solution est $\langle \sigma \rangle = 0$, pour laquelle $U = 0$, donc $C = 0$.
- Pour $T < T_c$, la solution $\langle \sigma \rangle = 0$ existe toujours mais elle est moins stable que les deux solutions non nulles opposées, comme le tracé de la courbe $F(\langle \sigma \rangle)$ le montre. Pour $T \lesssim T_c$, on peut trouver le comportement limite de $\langle \sigma \rangle(T)$ en développant la tangente hyperbolique en fonction de son argument $\frac{T_c}{T} \langle \sigma \rangle \ll 1$:

$$\langle \sigma \rangle \simeq \frac{T_c}{T} \langle \sigma \rangle - \frac{1}{3} \left(\frac{T_c}{T} \langle \sigma \rangle \right)^3 \quad \Longrightarrow \quad \langle \sigma \rangle \simeq \sqrt{3 \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)} \quad \Longrightarrow \quad \mathcal{M} \propto \sqrt{T_c - T} \quad (25)$$

ce qui correspond à un exposant critique $\beta = \frac{1}{2}$. Dans le même domaine de température, la capacité calorifique vaut

$$C = -\frac{1}{2} N k_B T_c \frac{d\langle \sigma \rangle^2}{dT} \simeq -\frac{1}{2} N k_B T_c \frac{-3}{T_c} = \frac{3}{2} N k_B \quad \text{pour } T \lesssim T_c. \quad (26)$$

On prévoit donc une transition de phase à la température critique T_c , avec une aimantation non nulle pour $T < T_c$ (ferromagnétisme) et nulle pour $T > T_c$ (paramagnétisme). Les fonctions énergétiques étant continues en fonction de la température, cette transition est de deuxième espèce, et on prévoit un saut de capacité calorifique à la transition

$$\Delta C = C(T = T_c^+) - C(T = T_c^-) = -\frac{3}{2} N k_B. \quad (27)$$

Il n'y a pas de comportement singulier de la capacité calorifique à la transition, ce qui est traduit par des exposants critiques $\alpha = \alpha' = 0$.

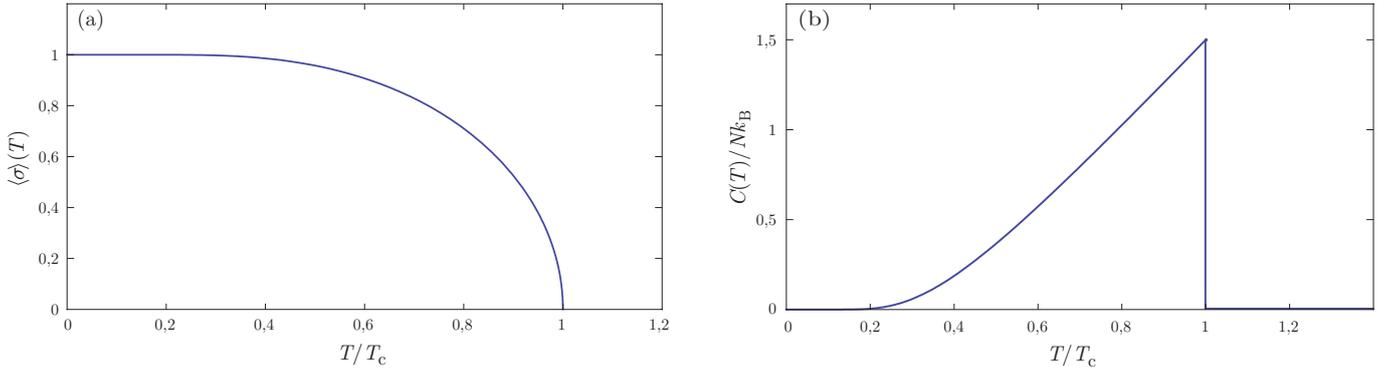

 Figure (a) : solution $\langle \sigma \rangle(T)$ en fonction de la température réduite T/T_c .

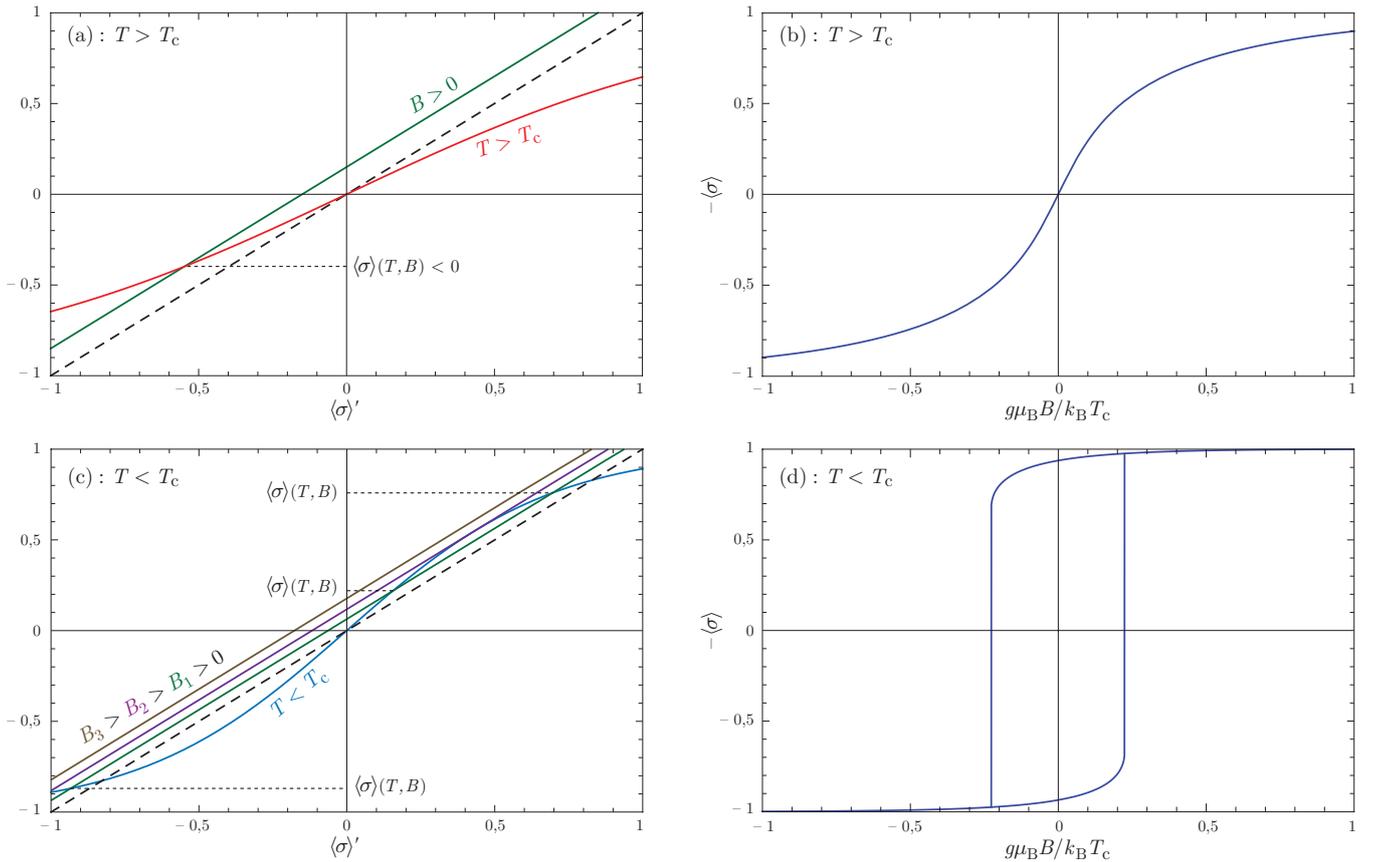
 Figure (b) : capacité calorifique C/Nk_B en champ extérieur nul en fonction de la température réduite T/T_c .

 c. Étude en champ extérieur non nul ($B \neq 0$)

En champ extérieur non nul, le problème reçoit aussi une solution graphique. Faisons le changement de variable $\langle \sigma \rangle' = \langle \sigma \rangle - \frac{g\mu_B B}{k_B T_c}$ pour récrire l'équation auto-cohérente (21a) sous la forme

$$\langle \sigma \rangle' + \frac{g\mu_B B}{k_B T} = \text{th} \left(\frac{T_c}{T} \langle \sigma \rangle' \right)$$

Les solutions sont obtenues par intersection de la droite $y_1 = \langle \sigma \rangle' + \frac{g\mu_B B}{k_B T}$ et de la courbe $y_2 = \text{th} \left(\frac{T_c}{T} \langle \sigma \rangle' \right)$, les valeurs de $\langle \sigma \rangle$ étant à lire en ordonnée. Selon les valeurs de T et de B , une ou plusieurs solutions peuvent apparaître.


 Figures (a) et (c) : résolution graphique de l'équation d'équilibre en champ extérieur B non nul,

avec le tracé des courbes $y_1 = \langle \sigma \rangle' + \frac{g\mu_B B}{k_B T}$ et $y_2 = \text{th} \left(\frac{T_c}{T} \langle \sigma \rangle' \right)$ en rouge pour $T > T_c$ (figure a) et en bleu pour $T < T_c$ (figure c).

Pour $T < T_c$, le nombre de solution est fonction de la valeur de B : pour des valeurs croissantes de B , on a successivement trois solutions (stable, métastable et instable), deux solutions (stable et métastable) et enfin une seule (stable).
Figure (b) et (d) : aimantation $\langle m \rangle / g\mu_B = -\langle \sigma \rangle$ en fonction de B , pour $T > T_c$ (figure b) et $T < T_c$ (figure d) avec la bistabilité.

- Pour $T > T_c$, on voit apparaître une solution $\langle \sigma \rangle \neq 0$ fonction de B . À faible champ ($g\mu_B B \ll k_B T_c$), on peut calculer la susceptibilité près de la transition ($T \gtrsim T_c$) en développant la relation (21a) : on arrive à

$$\langle \sigma \rangle \simeq \frac{T_c}{T} \langle \sigma \rangle - \frac{g\mu_B B}{k_B T} \quad \Rightarrow \quad \langle \sigma \rangle \simeq -\frac{g\mu_B B}{k_B(T - T_c)} \quad \Rightarrow \quad \langle m \rangle = -g\mu_B \langle \sigma \rangle \simeq \frac{(g\mu_B)^2 B}{k_B(T - T_c)}$$

$$\implies \chi = \frac{\mu_0 n \langle m \rangle}{B} = \frac{n \mu_0 (g \mu_B)^2}{k_B (T - T_c)}. \quad (28)$$

La loi $\chi \propto \frac{1}{T - T_c}$ est la loi de Curie-Weiss. Elle rend compte d'un exposant critique $\gamma = 1$.

- Pour $T > T_c$, on trouve une ou deux solutions $\langle \sigma \rangle \neq 0$, stable ou métastable, selon la valeur de B , ce qui mène à un comportement bistable du système.⁹ Un calcul de la susceptibilité mène au même exposant critique $\gamma' = 1$.
- Enfin, pour $T = T_c$, on peut calculer le comportement de l'aimantation en fonction du champ, toujours en développant la tangente hyperbolique : on trouve

$$\langle \sigma \rangle \simeq - \left(\frac{3g\mu_B B}{k_B T_c} \right)^{1/3} \implies \mathcal{M} \propto B^{1/3} \quad (29)$$

ce qui prévoit donc un exposant critique $\delta = 3$.

E. Autres solutions du modèle d'Ising

Le modèle d'ising reçoit des solutions exactes en basse dimension.

- En dimension 1, on ne prévoit pas de transition de phase. Ce résultat exact invalide l'approximation du champ moyen en basse dimension, les corrélations et les fluctuations y étant donc sont primordiales.
- En dimension 2, Lars Onsager a obtenu une solution exacte en 1944 en champ extérieur nul. Cette solution, mathématiquement très complexe, montre une transition de phase de deuxième espèce, à une température critique T_c telle que $\text{sh}(2J/k_B T_c) = 1$ (pour un réseau carré), avec une divergence logarithmique de la capacité calorifique (conventionnellement, $\alpha = \alpha' = 0$), $\beta = \frac{1}{8}$, $\delta = 15$ et $\gamma = \gamma' = \frac{7}{4}$.

Une autre approche des transitions du second ordre, qui privilégie au contraire les corrélations, est celle du *groupe de renormalisation*, introduite par Kenneth G. Wilson au début des années 1970. On calcule ici la fonction de partition par étapes successives, chaque étape étant une resommation des blocs de spins de l'étape précédente. Cette méthode a permis de calculer numériquement les exposants critiques (avec un excellent accord avec l'expérience) et de comprendre les classes d'universalité (exposants critiques identiques). Les déterminations les plus précises des exposants critiques sont dues à Jean-Claude Le Guillou *et al.* en 1987 :

$$\alpha = -0,115 \quad \beta = 0,365 \quad \delta = 4,795 \quad \gamma = 1,386. \quad (30)$$

III. MODÈLE DE VAN DER WAALS DE LA TRANSITION LIQUIDE-GAZ

A. La transition liquide/gaz

Le gaz de van der Waals a été étudié dans le chapitre consacré aux gaz réels. On décrit l'état d'un fluide de N particules en interaction dans un volume V à la température T , en tenant compte des interactions sous couvert de l'approximation du champ moyen (pour la partie attractive). On obtient l'énergie libre et l'entropie

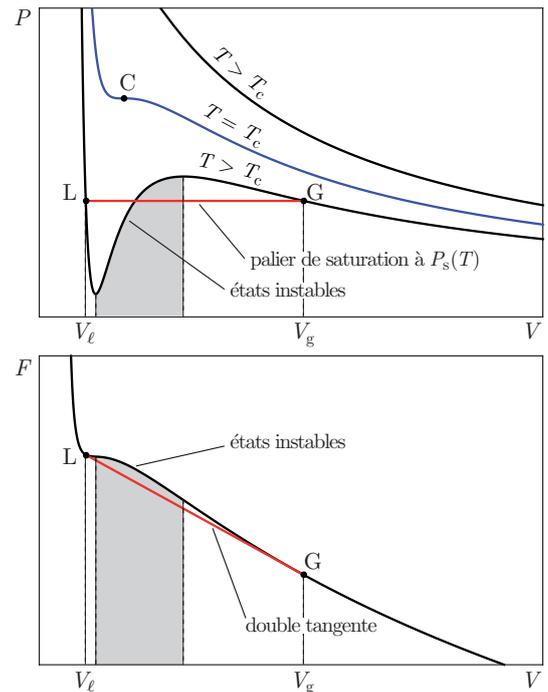
$$F = - N k_B T \left(1 - \ln \left(\frac{N \lambda^3}{V - Nb} \right) \right) - \frac{N^2 a}{V}, \quad (31)$$

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = N k_B \left(\frac{5}{2} - \ln \left(\frac{N \lambda^3}{V - Nb} \right) \right) \quad (32)$$

(λ est la longueur d'onde thermique de de Broglie), ainsi que l'équation d'état qui exprime la pression P ,

$$\left(P + \frac{N^2 a}{V^2} \right) (V - Nb) = N k_B T. \quad (33)$$

Le paramètre a traduit l'attraction à longue distance, le paramètre b (covolume) traduit la répulsion à très courte distance en sphères dures. Cette équation est construite pour décrire les états du fluide de la phase gazeuse (faible densité $n = N/V \ll 1/b$) à la phase liquide (forte densité $n \lesssim 1/b$). Elle est donc habilitée à rendre compte de la transition liquide-gaz, qui est du premier ordre.



9. À champ fort, l'équation (21a) n'a plus de solution mathématique $|\langle \sigma \rangle| < 1$, mais il subsiste une solution physique au problème donnée par le minimum de l'énergie libre (plus petite valeur accessible, sans annuler la dérivée).

Si le fluide *a priori* homogène décrit par l'équation (33) doit manifester une transition du premier ordre (dans certaines condition de température ou de pression), il doit présenter une instabilité qui se résout par une séparation de phase. De fait, si on trace les isothermes dans le diagramme de Clapeyron, on voit apparaître des états qui ne vérifient pas les conditions de stabilité d'un équilibre thermodynamique.¹⁰ Ces états apparaissent dans une certaine gamme de densité pour $T < T_c$, où T_c est la température critique.

- L'isotherme critique à $T = T_c$ est le seul qui présente un point d'inflexion C, qui est le point critique. Ses coordonnées T_c , P_c et V_c ont été obtenues au cours du chapitre consacré aux gaz réels, et on rappelle ici que :

$$k_B T_c = \frac{8}{27} \frac{a}{b}, \quad P_c = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2}, \quad V_c = 3Nb. \tag{34}$$

- Pour $T > T_c$, on décrit le fluide surcritique : tous les états sont stables, il n'y a aucune séparation de phase.
- Pour $T < T_c$, une partie des isothermes présentent un pente positive, donc une compressibilité négative, ce qui est contraire au critère de stabilité de l'équilibre thermodynamique qui veut que

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \geq 0 \iff \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T = - \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \geq 0. \tag{35}$$

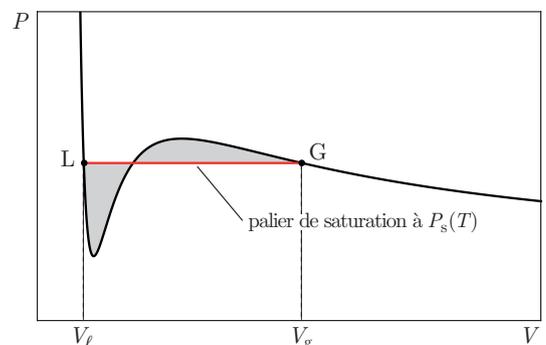
En terme d'énergie libre, la courbe isotherme $F(T, V)$, tracée en fonction du volume, doit toujours être convexe, et non pas concave comme on le constate pour certains états pour $T < T_c$. La zone d'états instables est grisée sur les figures.

Pour $T < T_c$, une partie des isothermes doit donc être remplacée par ce qu'il en advient dans des états stables que doit leur préférer le système. On note que, de part et d'autre du domaine de l'instabilité, se situent le fluide de forte densité (liquide) et de faible densité (gaz), chacun de ces deux états étant séparément stable : on conçoit donc que le fluide instable se sépare en ces deux phases liquide et gaz. Or, dans le domaine de coexistence liquide/gaz, la pression vaut la pression de vapeur saturante $P_s(T)$; donc, pour une température $T < T_c$ donnée :

- une partie de l'isotherme dans le diagramme de Clapeyron doit être remplacée par le palier de saturation à $P = P_s(T)$. Comme il ne peut y avoir de discontinuité de la pression, ce palier doit remplacer une partie de l'isotherme plus large que la zone instable,¹¹ ainsi que le montre la figure. Soit L et G les points d'intersection de l'isotherme avec le palier, respectivement côté liquide et gaz.
- puisque $(\partial F / \partial V)_T = -P$, une partie de la courbe de l'énergie libre doit être remplacée par une droite de pente négative $-P = -P_s(T)$. La continuité de la pression implique la continuité de la pente de la courbe de l'énergie libre, ce qui oblige cette droite à être deux fois tangente à la courbe aux deux points L et G. Le fait que cette même droite se place, entre L et G, en-dessous de la courbe, montre que le système diminue bien son énergie libre (soit aussi son potentiel thermodynamique) en séparant les deux phases.

La position du palier de saturation est pilotée par la condition d'équilibre des phases, à savoir l'égalité des potentiels chimiques ou, ce qui est équivalent d'après (2), la conservation de l'enthalpie libre entre les points L et G, soit $\Delta G = 0$. Or on peut écrire $\Delta G = \Delta(F + PV) = \Delta F + P_s(T)(V_g - V_\ell)$, où V_ℓ et V_g sont les volumes correspondants aux points L et G, c'est-à-dire en phase liquide et gazeuse aux extrémités du palier. L'énergie libre étant une fonction d'état, sa variation ΔF peut être calculée mathématiquement en suivant l'isotherme théorique, même passant par les états instables, le long duquel $dF = -P dV$. Il vient donc

$$\Delta G = 0 \implies \int_L^G (P - P_s(T)) dV = 0. \tag{36}$$



Construction de Maxwell :
les deux aires grisées sont égales.

10. Il apparaît même des états de pression négative, mais ces états absurdes disparaissent lorsqu'on résout l'instabilité qui mène à la transition de phase.

11. Les états stables ainsi abandonnés sont des états métastables, ils rendent compte des retards au changement d'états.

Dans le diagramme de Clapeyron, cette condition reçoit une interprétation géométrique simple : les deux aires de part et d'autre du palier doivent être égales (construction de Maxwell). Le système des trois équations que sont $\Delta G = 0$, exprimé selon (36), et les deux équations d'état en L et G permet de calculer (numériquement) à toute température les trois inconnues que sont volumes V_ℓ , V_g et la pression de vapeur saturante $P_s(T)$. On peut ainsi calculer toutes les caractéristiques de la transition. En particulier, la transition liquide/gaz est du premier ordre, donc présente une variation d'entropie ΔS qu'on peut obtenir à l'aide de l'expression (32) de l'entropie du gaz de van der Waals. On obtient ainsi ΔS entre les points L et G et, par suite, la chaleur latente de vaporisation

$$L = T \Delta S = Nk_B T \ln \frac{V_g - Nb}{V_\ell - Nb}. \quad (37)$$

L'ensemble des points L forme la *courbe d'ébullition* et l'ensemble des points G forme la *courbe de rosée* ; la réunion de ces deux courbes est la *courbe de saturation* dont le sommet dans le diagramme de Clapeyron est le point critique où $V_\ell = V_g = V_c$.

B. Développement au voisinage du point critique

D'après (37), la chaleur latente est nulle lorsque $V_\ell = V_g$. Donc, au point critique C, la transition est localement de seconde espèce au sens d'Ehrenfest.¹² Ensuite, il est remarquable qu'au voisinage du point critique, on observe des propriétés en lois de puissance qui ne dépendent pas de la nature du fluide.

- Pour $T < T_c$, les volumes V_ℓ et V_g des phases liquide et gazeuse tendent vers la même valeur V_c du point critique et on a $V_g - V_\ell \propto (T_c - T)^\beta$, avec $\beta \sim 0,35$.
- Pour $T = T_c$, le volume est fonction de la pression selon $|V - V_c| \propto |P - P_c|^{1/\delta}$, avec $\delta \sim 4,4$.
- Pour $T > T_c$, la compressibilité isotherme et la capacité calorifique isochore divergent selon $\chi_T \propto 1/(T - T_c)^\gamma$ et $C_V \propto 1/(T - T_c)^\alpha$, avec $\gamma \sim 1,2$ et $\alpha \sim 0,1$ (ou $\alpha = 0$, divergence logarithmique).

Ces lois sont très similaires à ce qui est observé au voisinage du point de Curie d'un matériau magnétique, la définition et la valeur des exposants critiques étant aussi comparables (voir (6a)).¹³ Il est donc important d'étudier dans quelle mesure le modèle de van der Waals peut rendre compte de ces observations. On commence par définir des variables réduites

$$t = \frac{T - T_c}{T_c}, \quad p = \frac{P - P_c}{P_c}, \quad v = \frac{V - V_c}{V_c}. \quad (38)$$

Dans ces nouvelles variables, l'équation d'état (33) prend la forme

$$p = -1 + \frac{8(t+1)}{3v+2} - \frac{3}{(v+1)^2}. \quad (39)$$

Près du point critique, $|v| \ll 1$ et on peut faire le développement poussé jusqu'à l'ordre trois

$$p \simeq 4t - 6tv + 9tv^2 - \frac{3}{2}(9t+1)v^3 \quad (40)$$

(exact en fonction de t) qui ouvre la voie au calcul des exposants critiques, selon les valeurs de la température.

(i) Pour $T > T_c$, soit $t > 1$.

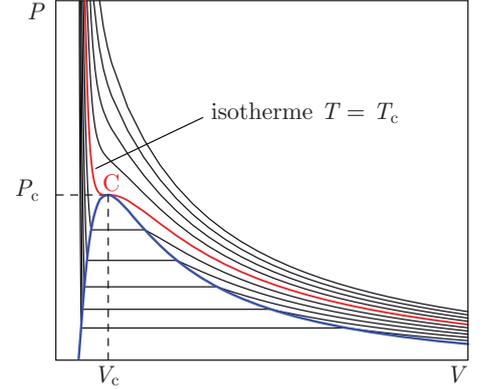
Comme la capacité calorifique isochore du gaz de van der Waals est identique à celle du gaz parfait, on ne trouve pas d'exposant critique α . En revanche, la compressibilité isotherme s'obtient facilement avec le terme d'ordre un en v dans (40) :

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \simeq -\frac{1}{P_c} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \simeq \frac{1}{P_c} \frac{1}{6t} \propto \frac{1}{T - T_c}, \quad (41)$$

donc on trouve $\gamma = 1$.

(ii) Pour $T = T_c$, soit $t = 0$.

Le développement (40) devient $p \simeq -\frac{3}{2}v^3$, donc $|P - P_c| \propto |V - V_c|^3$ et on trouve directement $\delta = 3$.



Isothermes du corps pur calculé à partir de la construction de Maxwell. La courbe de saturation est représentée en bleu.

12. Une question est de savoir s'il elle est aussi du second ordre au sens de Landau, c'est-à-dire si on peut définir un paramètre d'ordre en fonction duquel l'énergie libre se développe. On peut proposer le paramètre $V_g - V_\ell$, car il est non nul pour $T < T_c$ et peut être considéré comme nul pour $T > T_c$. C'est d'ailleurs bien ce paramètre qui sert à définir l'exposant critique β pour $T < T_c$. Mais, en réalité, $V_g - V_\ell$ n'a aucun sens physique pour $T > T_c$ et ne permet pas un développement général de l'énergie libre exprimée selon (31).

13. On ne définit cependant pas d'exposants α' et γ' comme en (6a) puisque, pour $T < T_c$, la transition est de première espèce et le fluide se sépare en deux phases.

(iii) Pour $T < T_c$, soit $t < 0$.

Le calcul de l'exposant critique β est de loin le plus compliqué, parce qu'il faut en passer par la construction de Maxwell, soit plus précisément résoudre un système de trois équations pour obtenir les valeurs des trois paramètres V_ℓ , V_g et P_s . Dans les variables réduites introduites en (38), la règle (36) s'écrit

$$\int_{v_\ell}^{v_g} (p - p_s(t)) dv = 0 \quad \text{avec} \quad v_\ell = \frac{V_\ell - V_c}{V_c}, \quad v_g = \frac{V_g - V_c}{V_c}, \quad p_s = \frac{P_s - P_c}{P_c}.$$

Le développement (40) de l'équation d'état inséré dans cette intégrale fournit la première équation. Ce même développement, appliqué aux extrémités L et G du palier de saturation, fournit les deux autres. Le système s'écrit

$$\begin{cases} p_s(v_g - v_\ell) = 4t(v_g - v_\ell) - 3t(v_g^2 - v_\ell^2) + 3t(v_g^3 - v_\ell^3) - \frac{3}{8}(9t + 1)(v_g^4 - v_\ell^4) \\ p_s = 4t - 6tv_\ell + 9tv_\ell^2 - \frac{3}{2}(9t + 1)v_\ell^3 \\ p_s = 4t - 6tv_g + 9tv_g^2 - \frac{3}{2}(9t + 1)v_g^3 \end{cases} . \quad (42)$$

Pour résoudre ces équations, il est commode de poser $x = v_g + v_\ell$ et $y = v_g - v_\ell$. Non sans mal, on obtient, au premier ordre significatif en t ,

$$p_s \simeq 4t, \quad x \simeq 4t, \quad y \simeq 4\sqrt{-t}. \quad (43)$$

En revenant aux variables normales, il vient $V_g - V_\ell \propto \sqrt{T_c - T}$, donc on trouve $\beta = 1/2$.

Une remarque s'impose : la valeur des exposants critiques dans le modèle de van der Waals est identique à celle qui a été obtenue pour le modèle la transition ferromagnétique/paramagnétique en II-D. La raison est que ces deux modèles reposent sur l'approximation du champ moyen.

Annexe : l'interaction d'échange

L'interaction d'échange est une contribution à l'énergie d'un solide qui apparaît lorsqu'on prend en compte à la fois les interactions électrostatiques et l'indiscernabilité des électrons. Pour simplifier, on se limite ici au cas de deux atomes 1 et 2, possédant chacun un seul électron. Le hamiltonien du système est écrit

$$H = H_{01} + H_{02} + V,$$

où H_{01} , H_{02} sont les hamiltoniens des atomes seuls et V le potentiel de Coulomb qui intervient lorsque les atomes sont approchés. On va commencer par écrire les états propres électroniques des deux atomes en l'absence du potentiel V pour ensuite traiter ce dernier en perturbation.

Les états propres électroniques du hamiltonien H_{0i} de l'atome i sont écrits $|\vec{s}_i, \varphi_i\rangle$, où \vec{s}_i est le spin et φ_i l'état orbital. En l'absence du potentiel, les états quantiques des deux électrons sont les produits $|\vec{s}_1, \varphi_1\rangle \otimes |\vec{s}_2, \varphi_2\rangle = |\vec{s}_1, \vec{s}_2\rangle \otimes |\varphi_1, \varphi_2\rangle$ que l'on doit antisymétriser pour respecter l'indiscernabilité. Il alors commode d'écrire les états de spin de deux électrons dans la base $|s, m\rangle$ des états propres associée au spin total $\vec{s} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2$, ce qui amène à distinguer les états triplets et l'état singulet. Lorsque les électrons sont dans l'état singulet $|0, 0\rangle$, antisymétrique, l'état orbital doit être symétrique. Lorsque les électrons sont dans l'un des états triplets $|1, m\rangle$, symétriques, l'état orbital doit être antisymétrique. De manière synthétique, l'état non perturbé des deux électrons peut donc être écrit

$$|\psi\rangle = |s, m\rangle \otimes \frac{1}{\sqrt{2}}(|\varphi_1, \varphi_2\rangle + \varepsilon |\varphi_2, \varphi_1\rangle), \quad (44)$$

avec $\varepsilon = 1$ dans l'état singulet et $\varepsilon = -1$ dans les états triplets. On peut vérifier que $\varepsilon = 1 - s(s+1)$.

Au premier ordre en perturbation, la contribution à l'énergie du potentiel coulombien V vaut $E_{\text{int}} = \langle \psi | V | \psi \rangle$. Comme le spin n'intervient pas dans V , il vient

$$\begin{aligned} E_{\text{int}} &= \frac{1}{2} (\langle \varphi_1, \varphi_2 | + \varepsilon \langle \varphi_2, \varphi_1 |) V (|\varphi_1, \varphi_2\rangle + \varepsilon |\varphi_2, \varphi_1\rangle) \\ &= \frac{1}{2} (\langle \varphi_1, \varphi_2 | V | \varphi_1, \varphi_2\rangle + \langle \varphi_2, \varphi_1 | V | \varphi_2, \varphi_1\rangle) + \frac{1}{2} \varepsilon (\langle \varphi_1, \varphi_2 | V | \varphi_2, \varphi_1\rangle + \langle \varphi_2, \varphi_1 | V | \varphi_1, \varphi_2\rangle). \end{aligned}$$

Par symétrie, les deux termes entre chaque couple de parenthèses sont identiques, si bien qu'on a

$$E_{\text{int}} = K + \varepsilon J \quad \text{avec} \quad \begin{cases} K = \langle \varphi_1, \varphi_2 | V | \varphi_1, \varphi_2\rangle \\ J = \langle \varphi_2, \varphi_1 | V | \varphi_1, \varphi_2\rangle \end{cases}. \quad (45)$$

On peut alors montrer que cette énergie se met sous la forme d'un terme de couplage effectif entre les spins des deux électrons. Il suffit d'écrire

$$s(s+1) = \vec{s}^2 = (\vec{s}_1 + \vec{s}_2)^2 = \vec{s}_1^2 + \vec{s}_2^2 + 2\vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2 = \frac{3}{2} + 2\vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2 \quad \implies \quad \varepsilon = 1 - s(s+1) = -\frac{1}{2} - 2\vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2.$$

L'énergie E_{int} prend alors la forme

$$E_{\text{int}} = K - \frac{J}{2} - 2J \vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2. \quad (46)$$

Les deux premiers termes sont omis en redéfinissant l'origine des énergies, il reste le terme $-2J \vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2$ qui évoque un couplage magnétique, mais qui est en fait de nature électrostatique. L'énergie J est appelée *intégrale d'échange* parce qu'elle fait intervenir un mécanisme qui revient à échanger les électrons sur les atomes. Dans l'écriture du hamiltonien de Heisenberg, on généralise cette notation.

Pour des ions ponctuels de charge $+e$ aux positions \vec{R}_1 , \vec{R}_2 et des électrons aux positions \vec{r}_1 , \vec{r}_2 , le potentiel coulombien V s'écrit

$$V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{e^2}{\|\vec{R}_2 - \vec{R}_1\|} - \frac{e^2}{\|\vec{r}_1 - \vec{R}_2\|} - \frac{e^2}{\|\vec{r}_2 - \vec{R}_1\|} + \frac{e^2}{\|\vec{r}_2 - \vec{r}_1\|} \right] \quad (47)$$

et l'intégrale d'échange vaut

$$J = \int \varphi_2^*(\vec{r}_1) \varphi_1^*(\vec{r}_2) V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \varphi_1(\vec{r}_1) \varphi_2(\vec{r}_2) d^3r_1 d^3r_2. \quad (48)$$

Si on se permet de négliger les intégrales de recouvrement, $\langle \varphi_2 | \varphi_1 \rangle \simeq 0$, et il ne reste dans l'intégrale précédente que le terme du potentiel couplant les positions des deux électrons, soit

$$J \simeq \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \varphi_2^*(\vec{r}_1) \varphi_1^*(\vec{r}_2) \frac{e^2}{\|\vec{r}_2 - \vec{r}_1\|} \varphi_1(\vec{r}_1) \varphi_2(\vec{r}_2) d^3r_1 d^3r_2. \quad (49)$$

Signalons enfin que d'autres mécanismes faisant intervenir l'indiscernabilité des électrons existent : par exemple, dans les métaux, l'échange fait intervenir les électrons de conduction (mécanisme RKKY).

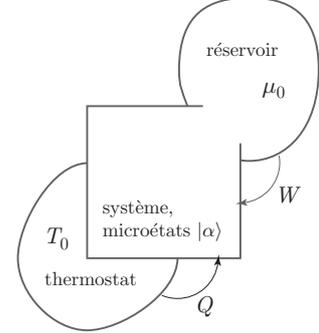
L'ensemble grand-canonique

I. LA DISTRIBUTION GRAND-CANONIQUE

L'ensemble grand-canonique est l'ensemble statistique de Gibbs pour un système en contact avec

- un thermostat de température T_0 , fournissant au système la chaleur $Q = -T_0 \Delta S_{\text{therm}}$, où S_{therm} est l'entropie du thermostat,
- un réservoir de particules de potentiel chimique μ_0 , fournissant au système le travail chimique $W = -\mu_0 \Delta N_{\text{rés}} = \mu_0 \Delta N$, où $N_{\text{rés}}$ est le nombre de particules du réservoir et N le nombre de particules du système ($N_{\text{rés}} + N = \text{cste}$).

On peut généraliser sans difficulté au cas où l'on a plusieurs types de particules, avec plusieurs réservoirs associés. La loi de probabilité des microétats est la distribution grand-canonique.



A. Dérivation de la loi de distribution

L'espace des microétats du système doit être généralisé pour tenir compte d'un nombre variable de particules : c'est l'*espace de Fock*. Si \mathcal{H}_N est l'espace de Hilbert pour un nombre N de particules, l'espace de Fock est construit par la somme des espaces de Hilbert \mathcal{H}_N pour $N = 0$ à $+\infty$.¹ Soient $|\alpha\rangle$ les microétats d'une base de l'espace de Fock du système, d'énergie E_α et de nombre de particules N_α , et soient p_α leurs probabilités lorsque le système est en contact avec le thermostat et le réservoir. On cherche la distribution des valeurs de p_α à l'équilibre, c'est-à-dire celle assurant le minimum du potentiel thermodynamique $\Phi = U - T_0 S - \mu_0 \langle N \rangle$ avec

$$U = \sum_{|\alpha\rangle} p_\alpha E_\alpha \quad \text{énergie interne du système,} \quad (1a)$$

$$S = -k_B \sum_{|\alpha\rangle} p_\alpha \ln p_\alpha \quad \text{entropie du système,} \quad (1b)$$

$$\langle N \rangle = \sum_{|\alpha\rangle} p_\alpha N_\alpha \quad \text{nombre moyen de particules du système,} \quad (1c)$$

moyennant la contrainte $\sum_{|\alpha\rangle} p_\alpha = 1$. En introduisant un multiplicateur de Lagrange λ associé à cette contrainte, on est amené à écrire

$$0 = d\left(\Phi - \lambda \sum_{|\alpha\rangle} p_\alpha\right) = d\left(\sum_{|\alpha\rangle} p_\alpha E_\alpha + k_B T_0 \sum_{|\alpha\rangle} p_\alpha \ln p_\alpha - \mu_0 \sum_{|\alpha\rangle} p_\alpha N_\alpha - \lambda \sum_{|\alpha\rangle} p_\alpha\right) = \sum_{|\alpha\rangle} \underbrace{(E_\alpha + k_B T_0 (1 + \ln p_\alpha) - \mu_0 N_\alpha - \lambda)}_{=0} dp_\alpha$$

$$\implies \ln p_\alpha = -\beta_0 (E_\alpha - \mu_0 N_\alpha) - 1 + \beta_0 \lambda \quad \implies p_\alpha = A e^{-\beta_0 (E_\alpha - \mu_0 N_\alpha)},$$

avec $\beta_0 = \frac{1}{k_B T_0}$. La constante $A = e^{\beta_0 \lambda - 1}$, reliée au multiplicateur de Lagrange, est déterminée par la contrainte

$$\sum_{|\alpha\rangle} p_\alpha = 1 \quad \implies \quad \frac{1}{A} = \sum_{|\alpha\rangle} e^{-\beta_0 (E_\alpha - \mu_0 N_\alpha)}.$$

B. Grande fonction de partition

Puisque la distribution grand-canonique est établie lorsque le système est en équilibre avec le thermostat et le réservoir, on peut substituer à la température T_0 du thermostat la température du système $T = T_0$ et au potentiel chimique μ_0 du réservoir le potentiel chimique $\mu = \mu_0$ du système. Alors, la probabilité d'observer un microétat $|\alpha\rangle$, d'énergie E_α et de nombre de particules N_α est

$$p_\alpha = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta(E_\alpha - \mu N_\alpha)} \quad \text{avec} \quad \beta = \frac{1}{k_B T}, \quad (2)$$

où Ξ est la fonction de partition grand-canonique, appelée aussi *grande fonction de partition*, et qui est le facteur de normalisation de la densité de probabilité :

$$\Xi = \sum_{|\alpha\rangle} e^{-\beta(E_\alpha - \mu N_\alpha)}. \quad (3)$$

1. L'espace sans particules existe, il est engendré par un état appelé état vide, noté souvent $|0\rangle$.

Insistons bien sur un point : la probabilité p_α est la probabilité d'observer un microétat d'énergie E_α et de nombre de particules N_α , non pas la probabilité d'observer un niveau d'énergie E_α et/ou un nombre de particules N_α , la différence apparaissant en cas de dégénérescence, comme en canonique.

On peut exprimer la grande fonction de partition $\Xi(T, V, \mu)$ à l'aide de la fonction de partition canonique $Z(T, V, N)$. Dans la somme exprimant Ξ , il suffit de classer les microétats par nombre de particules N_α croissant :

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \left(\sum_{|\alpha\rangle, N_\alpha=N} e^{-\beta E_\alpha} \right) e^{\beta \mu N} = \sum_{N=0}^{\infty} Z(T, V, N) e^{\beta \mu N}. \quad (4)$$

La probabilité d'observer N particules dans le système s'écrit donc

$$p(N) = \frac{Z(T, V, N) e^{\beta \mu N}}{\Xi}, \quad (5)$$

comme on peut l'obtenir aussi directement en sommant les probabilités p_α des microétats ayant un nombre de particules $N_\alpha = N$.

C. Formulaire

La grande fonction de partition est la « cheville ouvrière » des calculs dans l'ensemble grand-canonique, car elle permet d'exprimer facilement presque toutes les grandeurs thermodynamiques.

- Grand potentiel

$$\begin{aligned} J &= U - TS - \mu \langle N \rangle = \sum_{|\alpha\rangle} p_\alpha E_\alpha + k_B T \sum_{|\alpha\rangle} p_\alpha \ln p_\alpha - \mu \sum_{|\alpha\rangle} p_\alpha N_\alpha \\ &= \sum_{|\alpha\rangle} [p_\alpha E_\alpha - k_B T p_\alpha (\ln \Xi + \beta(E_\alpha - \mu N_\alpha)) - \mu p_\alpha N_\alpha] = -k_B T \underbrace{\sum_{|\alpha\rangle} p_\alpha \ln \Xi}_{=1}, \end{aligned}$$

d'où

$$J = -k_B T \ln \Xi. \quad (6)$$

- Nombre moyen de particules

Le nombre moyen de particules s'exprime directement à l'aide de la loi de probabilité.

$$\langle N \rangle = \frac{1}{\Xi} \sum_{|\alpha\rangle} N_\alpha e^{-\beta(E_\alpha - \mu N_\alpha)} = \frac{1}{\beta} \frac{1}{\Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial \mu},$$

d'où

$$\langle N \rangle = k_B T \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right)_{T, V} = - \left(\frac{\partial J}{\partial \mu} \right)_{T, V}, \quad (7)$$

en accord avec l'identité thermodynamique $dJ = -S dT - P dV - \langle N \rangle d\mu$.

- Énergie interne

Attention, la formule de l'ensemble canonique ne se transpose pas à l'ensemble grand-canonique. Calculons

$$- \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} = \frac{1}{\Xi} \sum_{|\alpha\rangle} (E_\alpha - \mu N_\alpha) e^{-\beta(E_\alpha - \mu N_\alpha)} = U - \mu \langle N \rangle.$$

On a donc

$$U = - \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} + \mu \langle N \rangle = \left(\frac{\mu}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} - \frac{\partial}{\partial \beta} \right) \ln \Xi. \quad (8)$$

Cette formule n'est pas souvent employée.

- Capacité calorifique à volume constant

Pour calculer la capacité calorifique à volume constant C_V , il faut prêter la plus grande attention aux dérivées. En effet, alors que la grande fonction de partition s'exprime en fonction de T , V et μ , la dérivée exprimant C_V

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, N} \quad (9)$$

suppose qu'on exprime l'énergie interne en fonction de T , V et N .

- Entropie

La formule de Shanon permet de retrouver les formules de thermodynamique

$$S = \frac{U - J - \mu \langle N \rangle}{T} = - \left(\frac{\partial J}{\partial T} \right)_{V, \mu}. \quad (10)$$

- Fluctuations du nombre de particules

On a $\langle N \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{1}{\Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial \mu}$ et, de même, $\langle N^2 \rangle = \frac{1}{\beta^2} \frac{1}{\Xi} \frac{\partial^2 \Xi}{\partial \mu^2}$, donc l'écart type des fluctuations du nombre de particules s'écrit

$$\Delta N^2 = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = \frac{1}{\beta^2} \frac{1}{\Xi} \frac{\partial^2 \Xi}{\partial \mu^2} - \left(\frac{1}{\beta} \frac{1}{\Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial \mu} \right)^2$$

et on peut vérifier que la formule se condense en

$$\Delta N^2 = \frac{1}{\beta^2} \left(\frac{\partial^2 \ln \Xi}{\partial \mu^2} \right)_{T, V}. \quad (11)$$

- Fluctuations d'énergie interne

On peut montrer que l'écart type des fluctuations d'énergie interne s'écrit

$$\Delta U^2 = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = \left(\frac{\mu}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} - \frac{\partial}{\partial \beta} \right)^2 \ln \Xi. \quad (12)$$

D. Calcul de la grande fonction de partition

Les différentes situations rencontrées sont les mêmes que dans les ensembles microcanonique et canonique, selon que le système est décrit en mécanique quantique (somme discrète) ou en mécanique classique (intégrale sur l'espace des phases). Dans ce dernier cas, mentionnons quand même que la sommation discrète sur les nombres de particules ne reçoit pas en général de représentation intégrale.

La grande fonction de partition peut se factoriser si le système est composé de deux sous-systèmes indépendants, à savoir tels que

- les microétats du système complet s'écrivent $|\alpha\rangle = |\alpha_A\rangle \otimes |\alpha_B\rangle$ avec les énergies $E_\alpha = E_{\alpha_A} + E_{\alpha_B}$ et des nombres de particules $N_\alpha = N_{\alpha_A} + N_{\alpha_B}$,
- les probabilités des microétats se factorisent : $p_\alpha = p_{\alpha_A} p_{\alpha_B}$.

On a alors le même résultat qu'on canonique : $\Xi = \Xi_A \Xi_B$.

Ceci étant, quand on peut faire le calcul dans l'ensemble canonique, il n'y a pas souvent pas grand intérêt à le reprendre dans l'ensemble grand-canonique. On aborde en général un problème dans l'ensemble grand-canonique – et donc le calcul de la grande fonction de partition – quand des difficultés apparaissent dans l'ensemble canonique, qui entravent le calcul de la fonction de partition. Le fait de lever la contrainte sur le nombre de particules permet en effet quelquefois de factoriser les sommes. Le meilleur exemple est celui du gaz parfait quantique, où l'indiscernabilité des particules complique énormément l'inventaire des microétats en canonique : dans l'ensemble grand-canonique, l'espace des microétats est l'espace de Fock où il est possible de trouver une base telle que la grande fonction de partition se factorise.

II. PREMIÈRES APPLICATIONS

A. Système de particules discernables et sans interaction (cas où $Z = z^N$)

Pour un système de N particules discernables et sans interaction, la fonction partition canonique se factorise sur les N particules sous la forme $Z = z^N$, où $z = z(T)$ est la fonction de partition canonique d'une particule. Il est alors apparemment facile de calculer le grande fonction de partition Ξ . Toutefois, calculons d'abord le potentiel chimique canonique des particules,

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V} = -k_B T \ln z. \quad (13)$$

Ce potentiel chimique ne dépend que de la température, pas du nombre de particules. De ce fait, lorsque le système est mis en contact avec le réservoir de potentiel chimique μ_0 , l'équilibre s'avère impossible, car μ ne peut pas s'ajuster sur la valeur μ_0 à la faveur d'une variation de N . Si $\mu < \mu_0$, toutes les particules du réservoir vont dans le système, si $\mu > \mu_0$, toutes les particules du système vont dans le réservoir.

Essayons tout de même de calculer la grande fonction de partition Ξ , en laissant le potentiel chimique du réservoir noté μ_0 : d'après (4),

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} z^N e^{\beta\mu_0 N} = \sum_{N=0}^{\infty} (z e^{\beta\mu_0})^N = \frac{1}{1 - z e^{\beta\mu_0}} = \frac{1}{1 - e^{-\beta(\mu - \mu_0)}} \quad \text{si } z e^{\beta\mu_0} = e^{-\beta(\mu - \mu_0)} < 1. \quad (14)$$

On voit que la condition d'équilibre $\mu = \mu_0$ fait diverger la grande fonction de partition. Donc l'utilisation de l'ensemble grand-canonique pour un système de particules discernables et sans interaction est impossible.

B. Gaz parfait classique

La fonction de partition canonique s'écrit $Z = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3}\right)^N \xi^N$, où λ est la longueur d'onde thermique de de Broglie et ξ la fonction de partition des degrés de liberté interne d'une particule. On calcule alors facilement le grande fonction de partition

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3}\right)^N \xi^N e^{\beta\mu N} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3} \xi e^{\beta\mu}\right)^N = \exp\left(\frac{V}{\lambda^3} \xi e^{\beta\mu}\right). \quad (15)$$

On en déduit les fonctions thermodynamiques : en posant $n = \langle N \rangle / V$,

$$J(T, V, \mu) = -k_B T \ln \Xi = -\frac{k_B T V}{\lambda^3} \xi e^{\beta\mu}, \quad (16a)$$

$$\langle N \rangle = -\left(\frac{\partial J}{\partial \mu}\right)_{T, V} = \frac{V}{\lambda^3} \xi e^{\beta\mu} \implies \mu = k_B T \ln n \lambda^3 - k_B T \ln \xi, \quad (16b)$$

$$P = -\left(\frac{\partial J}{\partial V}\right)_{T, \mu} = \frac{k_B T}{\lambda^3} \xi e^{\beta\mu} = n k_B T. \quad (16c)$$

On retrouve l'équation d'état des gaz parfaits ainsi que la relation d'Euler $J = -PV$ liée à l'extensivité du gaz. On peut aussi calculer l'énergie interne

$$U = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} + \mu \langle N \rangle = \frac{3}{2} \frac{1}{\beta} \underbrace{\frac{V}{\lambda^3} \xi e^{\beta\mu}}_{\langle N \rangle} - \mu \underbrace{\frac{V}{\lambda^3} \xi e^{\beta\mu}}_{\langle N \rangle} - \underbrace{\frac{V}{\lambda^3} e^{\beta\mu}}_{\langle N \rangle / \xi} \frac{\partial \xi}{\partial \beta} + \mu \langle N \rangle = \frac{3}{2} \langle N \rangle k_B T - \langle N \rangle \frac{\partial \ln \xi}{\partial \beta}. \quad (16d)$$

Tous ces résultats sont identiques à ceux de l'ensemble canonique, à condition bien sûr de remplacer N par $\langle N \rangle$. En revanche, les écarts types des fluctuations vont être différents. D'abord pour le nombre de particules,

$$\Delta N^2 = \frac{1}{\beta^2} \left(\frac{\partial^2 \ln \Xi}{\partial \mu^2}\right)_{T, V} = \langle N \rangle \implies \frac{\Delta N}{\langle N \rangle} = \frac{1}{\sqrt{\langle N \rangle}}. \quad (17a)$$

au lieu $\Delta N = 0$ en canonique. Pour l'énergie interne, dans le cas d'un gaz monoatomique pour simplifier ($\xi = 1$),

$$\Delta U^2 = \left(\frac{\mu}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} - \frac{\partial}{\partial \beta}\right)^2 \ln \Xi = \frac{15}{4} \langle N \rangle (k_B T)^2 \implies \frac{\Delta U}{U} = \sqrt{\frac{5}{3}} \frac{1}{\sqrt{\langle N \rangle}} \quad (17b)$$

qui diffère juste d'un facteur numérique en canonique ($\sqrt{2/3}$ au lieu de $\sqrt{5/3}$ ici).

C. Adsorption d'un gaz sur un substrat

On considère un substrat solide en contact avec un gaz parfait (monoatomique) classique. Le substrat présente des sites pouvant accueillir chacun un atome d'un gaz, avec une énergie de liaison $-\varepsilon_0 < 0$. On distingue deux cas, selon la force de la liaison de l'atome au substrat.

- la *chimisorption*, avec une liaison chimique : dans ce cas, les atomes adsorbés sur le substrat sont fixes. Seul un nombre fini d'atomes peuvent s'adsorber, en fonction du nombre de sites du substrat.
- La *physisorption*, avec une liaison de type van der Waals : dans ce cas, les atomes restent mobiles sur le substrat. Les atomes peuvent s'adsorber en plusieurs couches et former un film liquide sur le substrat.

Il est parfois difficile de faire la différence entre ces deux situations, selon la valeur de l'énergie de liaison ε_0 et la température. Mais on choisit ici de se placer dans le cas de la chimisorption, avec un substrat présentant $M \gg 1$ sites. On veut calculer le nombre moyen \bar{Q} d'atomes adsorbés à une température T ainsi que le taux d'occupation $\theta = \bar{Q}/M$ du substrat. Nous allons faire le calcul dans l'ensemble canonique, puis dans l'ensemble grand-canonique, pour montrer les différences.

a. Calcul dans l'ensemble canonique.

Le substrat avec le gaz sont enfermés dans une enceinte en contact avec un thermostat. Il y a N atomes qui peuvent être adsorbés (en nombre Q) ou libres dans le gaz (en nombre $N - Q$). Une valeur de Q représente une configuration du système : nous allons calculer l'énergie libre de configuration pour prendre son minimum à l'équilibre. Pour une valeur de Q donnée, le système est composé :

- du substrat avec Q atomes adsorbés, qui a pour fonction de partition

$$Z_s = C_M^Q e^{\beta Q \varepsilon_0}, \quad (18a)$$

car il suffit de choisir les Q sites à occuper sur les M disponibles, et pour énergie libre

$$F_s = -k_B T \ln Z_s = -Q \varepsilon_0 - k_B T (M \ln M - Q \ln Q - (M - Q) \ln(M - Q)). \quad (18b)$$

- du gaz parfait de $N - Q$ particules libres, qui a pour fonction de partition et pour énergie libre

$$Z_g = \frac{1}{(N - Q)!} \left(\frac{V}{\lambda^3} \right)^{N - Q}, \quad (19a)$$

$$F_g = -k_B T \ln Z_g = -(N - Q) k_B T \left(1 - \ln \frac{N - Q}{V} \lambda^3 \right), \quad (19b)$$

avec toujours λ la longueur d'onde de de Broglie.

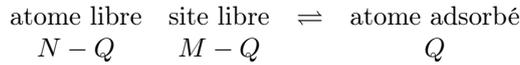
L'énergie libre totale du système est $F = F_s + F_g$. On calcule alors

$$\left(\frac{\partial F}{\partial Q} \right)_{T,V} = -\varepsilon_0 - k_B T \ln \left(\frac{(N - Q)(M - Q)}{Q} \frac{\lambda^3}{V} \right).$$

En annulant cette dérivée, on trouve l'équation sur la valeur à l'équilibre \bar{Q} de Q :

$$\frac{\bar{Q}}{(N - \bar{Q})(M - \bar{Q})} = \frac{\lambda^3}{V} e^{\beta \varepsilon_0}. \quad (20)$$

Cette équation est la *loi d'action des masses* de l'équilibre chimique



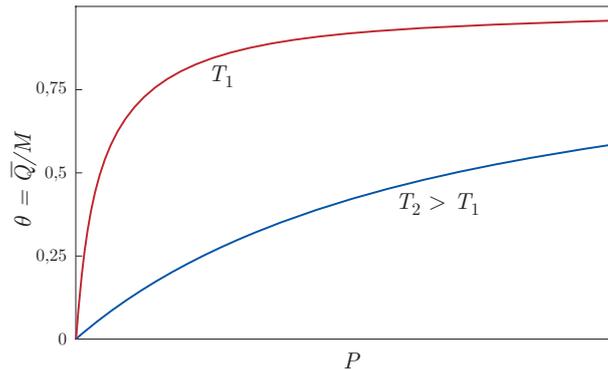
On peut relier θ à la température et à la pression $P = (N - \bar{Q})k_B T/V$ du gaz en notant que

$$\frac{\bar{Q}}{M - \bar{Q}} = \frac{\theta}{1 - \theta} = \frac{N - \bar{Q}}{V} \lambda^3 e^{\beta \varepsilon_0} = \frac{P}{k_B T} \lambda^3 e^{\beta \varepsilon_0}.$$

On obtient

$$\theta = \frac{P}{P + P_0(T)} \quad \text{où} \quad P_0(T) = \frac{k_B T}{\lambda^3} e^{-\beta \varepsilon_0}. \quad (21)$$

La pression $P_0(T)$ est la pression pour laquelle $\theta = 0,5$. Les courbes $\theta(P)$ à une température donnée sont appelées les isothermes de Langmuir et sont souvent utilisées en chimie des surfaces.



Allure des isothermes de Langmuir
Sous pression donnée, on voit qu'il faut chauffer le substrat pour le dégazer.

Pour exprimer le taux d'occupation θ en fonction plutôt de la densité globale $n = N/V$, il est intéressant de distinguer deux cas limites.

- (i) Dans le cas où il y a beaucoup plus d'atomes à adsorber que de sites d'adsorption, $N \gg M \geq \bar{Q}$, une solution approchée est

$$\bar{Q} = \frac{M}{1 + \frac{e^{-\beta\varepsilon_0}}{n\lambda^3}} \quad \Longrightarrow \quad \theta = \frac{1}{1 + \frac{e^{-\beta\varepsilon_0}}{n\lambda^3}}. \quad (22a)$$

- (ii) Dans le cas où il y a beaucoup plus de sites d'adsorption que d'atomes à adsorber, $M \gg N \geq \bar{Q}$, une autre solution approchée est

$$\bar{Q} = \frac{M}{\frac{M}{N} + \frac{e^{-\beta\varepsilon_0}}{n\lambda^3}} \quad \Longrightarrow \quad \theta = \frac{1}{\frac{M}{N} + \frac{e^{-\beta\varepsilon_0}}{n\lambda^3}}. \quad (22b)$$

Ce deuxième cas correspond par exemple à la procédure du cryopompage.

b. Calcul dans l'ensemble grand-canonique.

Le substrat est en contact avec un thermostat et un réservoir de particules de potentiel chimique μ . On calcule alors la grande fonction de partition du substrat, en prenant garde au fait que le nombre de particules adsorbées ne peut dépasser le nombre de sites d'adsorption :

$$\Xi_s = \sum_{Q=0}^M Z_s e^{\beta Q \mu} = \sum_{Q=0}^M C_M^Q (e^{\beta(\varepsilon_0 + \mu)})^Q = [1 + e^{\beta(\varepsilon_0 + \mu)}]^M \quad (23)$$

Le grand potentiel vaut $J_s = -k_B T \ln \Xi_s = -M k_B T \ln [1 + e^{\beta(\varepsilon_0 + \mu)}]$ et le nombre moyen de particules adsorbées

$$\langle Q \rangle = - \left(\frac{\partial J_s}{\partial \mu} \right)_T = \frac{M}{1 + e^{-\beta(\varepsilon_0 + \mu)}} \quad \Longrightarrow \quad \theta = \frac{\langle Q \rangle}{M} = \frac{1}{1 + e^{-\beta(\varepsilon_0 + \mu)}}. \quad (24)$$

En écrivant que pour le gaz parfait $\mu = k_B T \ln n \lambda^3$, on retrouve le résultat (22a) de l'ensemble canonique. On voit que le calcul dans l'ensemble grand-canonique est plus direct, mais il ne couvre que le cas limite où il y a beaucoup plus d'atomes à adsorber que de sites d'adsorption, par définition même du réservoir.

Les gaz parfaits quantiques

I. RÉSULTATS GÉNÉRAUX

A. États individuels

On considère un système de N particules indiscernables sans interaction, dont le hamiltonien doit pouvoir s'écrire

$$H = \sum_{i=1}^N h_i, \quad (1a)$$

où h_i est le hamiltonien individuel de la particule i . Les particules étant identiques, tous les hamiltoniens h_i doivent être identiques. Les particules étant sans interaction, les hamiltoniens h_i sont indépendants (leurs commutateurs sont nuls : $[h_i, h_j] = 0$). Si les particules sont ponctuelles, chaque hamiltonien h_i est fonction des opérateurs position \vec{R}_i , impulsion \vec{P}_i et éventuellement spin \vec{S}_i de la particule i :

$$h_i = h(\vec{R}_i, \vec{P}_i, \vec{S}_i) \quad (1b)$$

Par exemple, le hamiltonien individuel d'un électron dans un champ magnétique \vec{B} sera écrit

$$h = \frac{\vec{P}^2}{2m_e} + \mu_B \vec{B} \cdot \vec{\sigma} \quad (2a)$$

avec m_e la masse d'un électron, μ_B le magnéton de Bohr et $\vec{S} = \frac{\hbar}{2} \vec{\sigma}$.

On peut alors chercher une base des microétats de chaque particule individuelle, en cherchant les états propres du hamiltonien h . Nous désignerons par $|\ell\rangle$ les éléments d'une telle base et par ε_ℓ leurs énergies, avec donc $h|\ell\rangle = \varepsilon_\ell|\ell\rangle$. Pour le hamiltonien (2a) des électrons, ces états sont le produit tensoriel d'un état orbital décrit par un vecteur d'onde \vec{k} (dont les valeurs sont fixées par les conditions aux limites) et d'un état de spin $\sigma = \pm 1$, ce qu'on note $|\ell\rangle = |\vec{k}, \sigma\rangle$ et l'énergie vaut

$$\varepsilon_\sigma(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} + \sigma \mu_B B. \quad (2b)$$

La nature quantique des particules, c'est-à-dire la dégénérescence du gaz, se manifeste lorsque la distance moyenne qui les sépare devient de l'ordre de la longueur d'onde de de Broglie. Pour des particules libres de masse m , en densité n , le gaz devient quantique lorsque $n\lambda^3$ devient supérieur ou de l'ordre de l'unité, avec $\lambda = h/\sqrt{2\pi m k_B T}$ la longueur d'onde thermique de de Broglie, ce qui se produit lorsque la température T est inférieure ou de l'ordre de la température de dégénérescence θ_d donnée par

$$n\lambda^3(\theta_d) = 1 \quad \implies \quad k_B \theta_d = \frac{\hbar^2}{2m} 4\pi n^{2/3}. \quad (3)$$

La température de dégénérescence est plus d'autant plus élevée (donc le critère de dégénérescence est d'autant plus facilement atteint à une température donnée) que le gaz est dense et léger. Nous examinerons numériquement ce critère dans les sections suivantes.

B. Indiscernabilité

En mécanique quantique, des particules strictement identiques sont indiscernables : aucune expérience ne doit permettre de les distinguer. Toute opération de permutation des particules doit donc laisser invariant l'état quantique, à un facteur de phase près. Le « septième postulat » stipule alors qu'il y a par nature deux types de particules :

- les bosons dont les états quantiques sont symétriques par rapport à une opération de permutation des particules,
- les fermions dont les états quantiques sont antisymétriques par rapport à une opération de permutation des particules.

Par état quantique, on entend l'état collectif de l'ensemble des particules, orbital et spin. Connaissant la nature des particules, la procédure pour appliquer le postulat est donc de construire les états comme si les particules étaient discernables, puis de ne retenir que les états soit symétriques soit antisymétriques.

En théorie quantique des champs, on établit, à partir d'hypothèses plus générales, le *théorème spin-statistique* :

- les particules de spin entier sont des bosons (photon de spin 1, méson de spin 0, ...),
- les particules de spin demi-entier sont des fermions (électrons, protons, neutrons de spin $\frac{1}{2}$, ...)

Ce théorème s'étend aux particules composées de particules élémentaires, sous réserve qu'elles soient traitées elles-mêmes comme des entités particulières, c'est-à-dire qu'on renonce à décrire leurs degrés de liberté interne, c'est-à-dire qu'on n'applique pas de perturbations susceptibles d'exciter ces degrés de liberté internes. Ainsi, un noyau atomique ou un atome pourra être considéré comme un boson ou un fermion tant qu'on n'excite pas des niveaux d'énergie respectivement atomiques ou nucléaires. Par exemple, à basse température ou à température ambiante,

- l'atome d'hélium ${}^4\text{He}$, composé de deux protons, deux neutrons et deux électrons, est un boson,
- l'atome d'hélium ${}^3\text{He}$, composé de deux protons, un neutron et deux électrons, est un fermion.

Essayons d'écrire un microétat de N particules indiscernables d'un gaz parfait ayant les états individuels $|\ell_j\rangle$. Considérant d'abord les particules discernables, on met les N particules dans les états individuels, ce qu'on peut noter

$$|(1 : \ell_1); (2 : \ell_1); (3 : \ell_1); (4 : \ell_2); (5 : \ell_2); (6 : \ell_4); (7 : \ell_5); (8 : \ell_5); (9 : \ell_6); \dots (i : \ell_j); \dots\rangle.$$

Dans cet exemple, les trois premières particules sont dans l'état $|\ell_1\rangle$, les deux suivantes dans l'état $|\ell_2\rangle$, aucune n'est dans l'état $|\ell_3\rangle$, etc. Ensuite, suivant la nature des particules, on doit appliquer un opérateur de symétrisation ou d'antisymétrisation (et éventuellement normer le ket). S'il s'agit de fermions, l'opérateur d'antisymétrisation annule le ket donné ici en exemple, car plusieurs particules y occupent le même état individuel : on retrouve le principe de Pauli.

En procédant de cette manière, il est difficile d'accéder à la collection des microétats d'une base de l'espace des états. Mais on montre qu'on peut construire plus simplement une telle base en listant seulement les nombres n_ℓ de particules dans chaque état individuel $|\ell\rangle$, ce qui s'écrit

$$|n_1, n_2, n_3, \dots, n_\ell, \dots\rangle = |\{n_\ell\}\rangle$$

avec $n_\ell = 0$ ou 1 si s'agit de fermions et $n_\ell = 0$ à N s'il s'agit de bosons, et en respectant la contrainte sur le nombre de particules

$$\sum_{|\ell\rangle} n_\ell = N.$$

Cette contrainte vient compliquer le calcul des sommes statistiques (fonction de partition), mais elle est levée si on se place dans l'ensemble grand-canonique où l'espace des états est l'espace de Fock. Dans ce cas, la base est connue sous le nom de base de Fock et elle s'écrit

$$|\{n_\ell\}\rangle \quad \text{avec} \quad \begin{cases} n_\ell = 0 \text{ ou } 1 & \text{si s'agit de fermions,} \\ n_\ell = 0 \text{ à } +\infty & \text{s'il s'agit de bosons.} \end{cases} \quad (4)$$

Dans un microétat de cette base, l'énergie et le nombre de particules sont

$$E = \sum_{|\ell\rangle} \varepsilon_\ell n_\ell \quad \text{avec} \quad h|\ell\rangle = \varepsilon_\ell |\ell\rangle \quad (5a)$$

$$N = \sum_{|\ell\rangle} n_\ell. \quad (5b)$$

C. Statistique dans l'ensemble grand canonique

Si le calcul de la fonction de partition Z est rendu difficile par la contrainte sur le nombre de particules, le calcul de la grande fonction de partition est en revanche facile, la factorisation pouvant se faire sur les états individuels.

$$\Xi = \sum_{\{n_\ell\}} \exp \left[-\beta \sum_{|\ell\rangle} (\varepsilon_\ell - \mu) n_\ell \right] = \prod_{|\ell\rangle} \sum_{n_\ell} e^{-\beta(\varepsilon_\ell - \mu)n_\ell} = \prod_{|\ell\rangle} \xi_\ell \quad (6a)$$

où ξ_ℓ est la grande fonction de partition associée à l'état individuel $|\ell\rangle$,

$$\xi_\ell = \sum_{n_\ell} e^{-\beta(\varepsilon_\ell - \mu)n_\ell}. \quad (6b)$$

Selon la nature des particules, les valeurs accessibles des nombres n_ℓ sont données par (4) et on obtient

$$\xi_\ell = \begin{cases} \sum_{n_\ell=0}^1 e^{-\beta(\varepsilon_\ell - \mu)n_\ell} = 1 + e^{-\beta(\varepsilon_\ell - \mu)} & \text{pour des fermions,} \\ \sum_{n_\ell=0}^{\infty} e^{-\beta(\varepsilon_\ell - \mu)n_\ell} = \frac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_\ell - \mu)}} & \text{pour des bosons.} \end{cases} \quad (7)$$

On peut alors calculer les fonctions thermodynamiques, à commencer par le grand potentiel

$$J = -k_B T \ln \Xi = -k_B T \sum_{|\ell\rangle} \ln \xi_\ell. \quad (8)$$

Puis on accède au nombre moyen de particules

$$\langle N \rangle = - \left(\frac{\partial J}{\partial \mu} \right)_{T,V} = \sum_{|\ell\rangle} \langle n_\ell \rangle \quad (9a)$$

où $\langle n_\ell \rangle$ est le nombre moyen d'occupation d'un état quantique individuel, donné par

$$\langle n_\ell \rangle = k_B T \left(\frac{\partial \ln \xi_\ell}{\partial \mu} \right)_{T,V} = \begin{cases} \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_\ell - \mu)} + 1} & \text{pour des fermions,} \\ \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_\ell - \mu)} - 1} & \text{pour des bosons.} \end{cases} \quad (9b)$$

On obtient aussi l'énergie interne

$$U = \langle E \rangle = \sum_{|\ell\rangle} \langle n_\ell \rangle \varepsilon_\ell. \quad (10)$$

On peut unifier l'écriture de l'ensemble de ces formules en définissant un index $\eta = \begin{cases} +1 & \text{pour des fermions} \\ -1 & \text{pour des bosons} \end{cases}$:

$$\xi_\ell = (1 + \eta e^{-\beta(\varepsilon_\ell - \mu)})^\eta, \quad (11a)$$

$$\langle n_\ell \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_\ell - \mu)} + \eta}. \quad (11b)$$

On peut montrer (cf. Annexe C) qu'on a aussi

$$S = \frac{U - J - \mu \langle N \rangle}{T} = -k_B \sum_{|\ell\rangle} [\langle n_\ell \rangle \ln \langle n_\ell \rangle + \eta (1 - \langle n_\ell \rangle) \ln (1 - \langle n_\ell \rangle)]. \quad (11c)$$

Pour des fermions, $\eta = 1$ et cette expression devient

$$S = -k_B \sum_{|\ell\rangle} [\langle n_\ell \rangle \ln \langle n_\ell \rangle + (1 - \langle n_\ell \rangle) \ln (1 - \langle n_\ell \rangle)] \quad (\text{fermions})$$

qui se lit comme la formule de Shannon. En effet, d'après le principe de Pauli, chaque état individuel $|\ell\rangle$ n'a que deux possibilités, être occupé avec une probabilité $\langle n_\ell \rangle$ ou inoccupé avec une probabilité complémentaire $1 - \langle n_\ell \rangle$. Cette circonstance ne se reproduit pas pour les bosons où la formule (11c) n'a pas d'interprétation simple.

D. Méthodes et difficultés

Le nombre moyen d'occupation d'un état quantique individuel $\langle n_\ell \rangle$ est le résultat central de la statistique grand-canonique des gaz parfaits quantiques. Pour simplifier les écritures, on va définir une distribution $n(\varepsilon)$ telle que $\langle n_\ell \rangle = n(\varepsilon_\ell)$, c'est-à-dire qui vaut, selon la nature des particules,

$$n(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + \eta} = \begin{cases} \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1} & \text{pour des fermions (distribution de Fermi-Dirac),} \\ \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} - 1} & \text{pour des bosons (distribution de Bose-Einstein).} \end{cases} \quad (12)$$

On définit de même une distribution $\xi(\varepsilon)$ telle que $\xi_\ell = \xi(\varepsilon_\ell)$. Ces distributions permettent d'exprimer le grand potentiel $J(T, V, \mu)$, le nombre moyen de particules $\langle N \rangle(T, V, \mu)$ et l'énergie interne $U(T, V, \mu)$. La première difficulté consiste évidemment à calculer les sommes sur les états individuels $|\ell\rangle$. Cette difficulté sera résolue par l'utilisation des densités d'états.

La deuxième difficulté, inhérente à l'utilisation de l'ensemble grand-canonique, survient quand on veut obtenir une équation d'état $P(T, V, \langle N \rangle)$ ou calculer la capacité calorifique à volume constant $C_V(T, V, \langle N \rangle)$, car on doit alors remplacer dans les expressions obtenues le potentiel chimique μ par le nombre moyen de particules $\langle N \rangle$, c'est-à-dire inverser la relation exprimant $\langle N \rangle$ en fonction de μ .

II. DENSITÉS D'ÉTATS

A. Définition

Dans la plupart des cas, les états individuels sont repérés par les valeurs d'un vecteur d'onde \vec{k} appartenant à l'espace réciproque et d'un spin σ , ce qu'on note $|\ell\rangle = |\vec{k}, \sigma\rangle$. Dans un système macroscopique, les valeurs de \vec{k} , fixées par les conditions aux limites, forment un quasi-continuum. On définit alors la densité d'états individuels par spin dans l'espace réciproque $\rho_\sigma(\vec{k})$ par

$$\rho_\sigma(\vec{k}) d^3k = \text{nombre d'états individuels de vecteur d'onde } \vec{k}, \text{ à } d^3k \text{ près, avec le spin } \sigma \quad (13a)$$

et la densité d'états individuels (complète) dans l'espace réciproque

$$\rho(\vec{k}) = \sum_{\sigma} \rho_{\sigma}(\vec{k}). \quad (13b)$$

L'approximation du continuum consiste à confondre les sommes discrètes avec des intégrales dans l'espace réciproque. Soit à sommer une grandeur $A(\vec{k})$: on écrit

$$\sum_{|\ell\rangle} A(\vec{k}) = \sum_{\vec{k}, \sigma} A(\vec{k}) = \sum_{\sigma} \int A(\vec{k}) \rho_{\sigma}(\vec{k}) d^3k = \int A(\vec{k}) \rho(\vec{k}) d^3k. \quad (13c)$$

Cette approximation est correcte si $A(\vec{k})$ ne varie pas trop vite à l'échelle du pas de quantification du vecteur d'onde.

L'énergie ε_{ℓ} des états individuels est une fonction $\varepsilon_{\sigma}(\vec{k})$ qu'on appelle « relation de dispersion ». Le continuum spatial des valeurs de \vec{k} implique un continuum sur les valeurs de l'énergie. On définit alors la densité d'états individuels par spin en énergie $\rho_{\sigma}(\varepsilon)$ par

$$\rho_{\sigma}(\varepsilon) d\varepsilon = \text{nombre d'états individuels d'énergie comprise entre } \varepsilon \text{ et } \varepsilon + d\varepsilon \text{ avec le spin } \sigma \quad (14a)$$

et la densité d'états individuels (complète) en énergie

$$\rho(\varepsilon) = \sum_{\sigma} \rho_{\sigma}(\varepsilon). \quad (14b)$$

L'approximation du continuum consiste à confondre les sommes discrètes avec des intégrales sur le spectre d'énergie. Soit à sommer une grandeur $A(\varepsilon)$: on écrit

$$\sum_{|\ell\rangle} A(\varepsilon_{\ell}) = \sum_{\vec{k}, \sigma} A(\varepsilon_{\sigma}(\vec{k})) = \sum_{\sigma} \int A(\varepsilon) \rho_{\sigma}(\varepsilon) d\varepsilon = \int A(\varepsilon) \rho(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (14c)$$

Cette approximation est correcte si $A(\varepsilon)$ ne varie pas trop vite à l'échelle du pas de quantification de l'énergie.

On passe de la densité d'états dans l'espace réciproque $\rho_{\sigma}(\vec{k})$ à la densité d'états en énergie $\rho_{\sigma}(\varepsilon)$ grâce à la relation de dispersion $\varepsilon_{\sigma}(\vec{k})$. Si l'énergie ne dépend pas du spin, la somme \sum_{σ} revient simplement à un facteur multiplicatif qui rend compte de la dégénérescence du spin, à savoir $2s + 1$, où s est le spin des particules.

B. Exemple : gaz libre de particules de spin s à 3D

On considère des particules de masse m et de spin s . Les particules sont libres (sans potentiel extérieur), indépendantes (sans interaction) et le hamiltonien de chaque particule s'écrit $h = \frac{\vec{P}^2}{2m}$. Les kets des états individuels sont $|\vec{k}, \sigma\rangle$, d'énergie

$$\varepsilon(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m}. \quad (15)$$

Dans toute la suite de ce chapitre, on désignera par « particules libres » des particules obéissant à cette relation de dispersion (15).

Si les particules sont à 3D dans un volume $V = L_x L_y L_z$, l'état orbital en représentation $|\vec{r}\rangle$ est une onde plane qui s'écrit $\langle \vec{r} | \vec{k} \rangle = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$, le vecteur d'onde \vec{k} étant fixé par les conditions aux limites périodiques :

$$\vec{k} = \left(\frac{2n\pi}{L_x}, \frac{2m\pi}{L_y}, \frac{2p\pi}{L_z} \right), \quad \text{avec } n, m, p \in \mathbb{Z}. \quad (16)$$

Par ailleurs, l'état de spin σ peut prendre $2s + 1$ valeurs.

Dans la limite thermodynamique, L_x, L_y et $L_z \rightarrow \infty$, donc le pas de quantification du vecteur d'onde tend vers zéro et les états individuels forment un quasi-continuum dans l'espace réciproque. Dans un élément de volume d^3k , le nombre d'états individuels de spin σ est donné par le nombre de valeurs de \vec{k} , soit

$$\frac{dk_x}{2\pi/L_x} \frac{dk_y}{2\pi/L_y} \frac{dk_z}{2\pi/L_z} = \frac{V}{(2\pi)^3} d^3k$$

donc la densité d'états dans l'espace réciproque vaut

$$\rho_{\sigma}(\vec{k}) = \frac{V}{8\pi^3} \quad (17a)$$

et, en sommant sur le spin,

$$\rho(\vec{k}) = (2s + 1) \frac{V}{8\pi^3}. \tag{17b}$$

La propriété importante (et non triviale) est que la densité d'états dans l'espace réciproque est *uniforme*. On retrouvera cette propriété chaque fois que les conditions aux limites périodiques s'appliqueront.

Pour trouver la densité d'états en énergie, on peut utiliser deux méthodes qui s'appuient toutes deux sur la relation de dispersion (15). Première méthode : comme cette relation de dispersion est isotrope, les surfaces d'énergie constante dans l'espace réciproque sont des sphères. Par suite,

$$\rho(\varepsilon) d\varepsilon = \rho(\vec{k}) 4\pi k^2 dk \quad \text{avec} \quad \frac{d\varepsilon}{dk} = \frac{\hbar^2 k}{m}$$

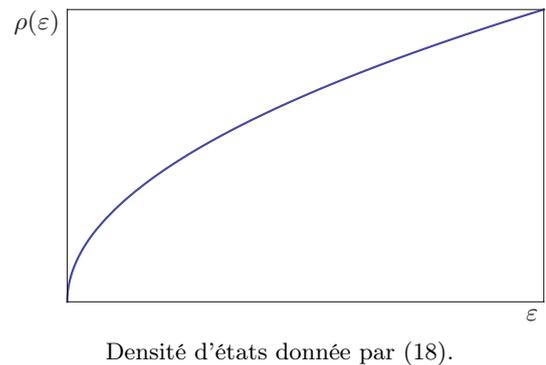
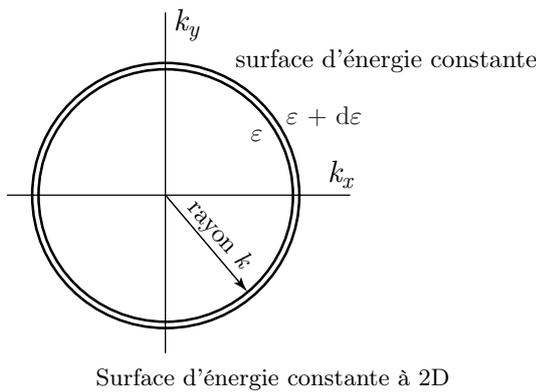
donc

$$\rho(\varepsilon) = \rho(\vec{k}) 4\pi k^2 \frac{dk}{d\varepsilon} = \rho(\vec{k}) \frac{4\pi k^2}{\frac{\hbar^2 k}{m}} = 2\pi \rho(\vec{k}) \frac{2m}{\hbar^2} \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \varepsilon} = 2\pi \rho(\vec{k}) \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon}.$$

En reportant (17b), on obtient

$$\rho(\varepsilon) = (2s + 1) \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon}. \tag{18}$$

La loi $\rho(\varepsilon) \propto \sqrt{\varepsilon}$ pour des particules libres et indépendantes à 3D est un résultat important. Après, concernant le préfacteur, il y a forcément plusieurs façons de l'écrire ; la forme retenue ici privilégie le groupement $2m/\hbar^2$ de la relation de dispersion, parce qu'on va le retrouver ultérieurement.



Deuxième méthode : on définit la fonction

$$\phi(\varepsilon) = \text{nombre d'états individuels d'énergie inférieure à } \varepsilon \tag{19a}$$

qui est par définition une primitive de la densité d'états :

$$\rho(\varepsilon) = \frac{d\phi(\varepsilon)}{d\varepsilon}. \tag{19b}$$

Comme la densité d'états dans l'espace réciproque est uniforme, $\phi(\varepsilon)$ est proportionnel au volume de la sphère dans l'espace réciproque de rayon $k = \sqrt{2m\varepsilon}/\hbar$. Précisément,

$$\begin{aligned} \phi(\varepsilon) &= \rho(\vec{k}) \times \frac{4\pi}{3} \left(\frac{\sqrt{2m\varepsilon}}{\hbar}\right)^3 = \frac{4\pi}{3} \rho(\vec{k}) \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \varepsilon^{3/2} = (2s + 1) \frac{4\pi}{3} \frac{V}{8\pi^3} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \varepsilon^{3/2} \\ &= (2s + 1) \frac{V}{6\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \varepsilon^{3/2} \end{aligned} \tag{20}$$

et on retrouve

$$\rho(\varepsilon) = \frac{d\phi(\varepsilon)}{d\varepsilon} = (2s + 1) \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon}.$$

Dans cet exemple simple, les deux méthodes se valent. Lorsque la relation de dispersion est plus compliquée, on peut avoir intérêt à appliquer l'une ou l'autre.

C. Autres exemples

On considère toujours des particules libres et indépendantes de spin s , d'états individuels $|\vec{k}, \sigma\rangle$, avec application des conditions aux limites périodiques. Mais on envisage d'autres dimensions et d'autres relations de dispersion.

(i) Particules où $\varepsilon(\vec{k}) = \hbar^2 \vec{k}^2 / 2m$ à 2D (sur une surface S), par exemple un film d'hélium sur un substrat :

$$\rho(\vec{k}) = (2s + 1) \frac{S}{4\pi^2} \quad \text{et} \quad \rho(\varepsilon) = (2s + 1) \frac{S}{4\pi} \frac{2m}{\hbar^2} = \text{cste.} \quad (21)$$

(ii) Particules où $\varepsilon(\vec{k}) = \hbar^2 \vec{k}^2 / 2m$ à 1D (sur une longueur L), par exemple des charges libres dans un canal :

$$\rho(\vec{k}) = (2s + 1) \frac{L}{2\pi} \quad \text{et} \quad \rho(\varepsilon) = (2s + 1) \frac{L}{2\pi} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{1/2} \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} \propto \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}}. \quad (22)$$

(iii) Particules où $\varepsilon(\vec{k}) = \hbar kc$, où c est une célérité, à 3D (dans un volume V), par exemple des photons, des phonons acoustiques ou des particules ultra-relativistes :

$$\rho(\vec{k}) = (2s + 1) \frac{V}{8\pi^3} \quad \text{et} \quad \rho(\varepsilon) = (2s + 1) \frac{V}{2\pi^2} \frac{\varepsilon^2}{(\hbar c)^3} \propto \varepsilon^2. \quad (23)$$

(iv) Particules où $\varepsilon(\vec{k}) = \sqrt{(\hbar kc)^2 + (mc^2)^2} - mc^2$, où c est une célérité, à 3D (dans un volume V), pour des particules relativistes :

$$\rho(\vec{k}) = (2s + 1) \frac{V}{8\pi^3} \quad \text{et} \quad \rho(\varepsilon) = (2s + 1) \frac{V}{2\pi^2} \frac{(\varepsilon + mc^2) \sqrt{(\varepsilon + mc^2)^2 - (mc^2)^2}}{(\hbar c)^3}. \quad (24)$$

D. Utilisation des densités d'états

Les expressions du grand potentiel et des grandeurs dérivées reçoivent, dans l'approximation d'un continuum d'états individuels, une représentation intégrale. Nous allons écrire ces intégrales à l'aide de la densité d'états en énergie. À partir des formules (8), (9a), (10) et de la règle (14c), on obtient

$$\text{grand potentiel : } J = -k_B T \int \ln(\xi(\varepsilon)) \rho(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (25a)$$

$$\text{nombre de particules : } \langle N \rangle = \int n(\varepsilon) \rho(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (25b)$$

$$\text{énergie interne : } U = \int \varepsilon n(\varepsilon) \rho(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (25c)$$

Faisons ici une remarque sur la convergence de ces intégrales. Qu'il s'agisse de fermions ou de bosons, pour $\varepsilon \rightarrow \infty$, on trouve $n(\varepsilon) \simeq \ln \xi(\varepsilon) \simeq e^{-\beta(\varepsilon - \mu)} \rightarrow 0$. Donc, si le spectre d'énergie n'est pas borné, la densité d'états $\rho(\varepsilon)$ et sa primitive $\phi(\varepsilon)$ peuvent diverger à l'infini, mais pas plus vite que $e^{\beta\varepsilon}$. On doit avoir

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow \infty} \phi(\varepsilon) e^{-\beta\varepsilon} = 0 \quad \text{et} \quad \lim_{\varepsilon \rightarrow \infty} \rho(\varepsilon) e^{-\beta\varepsilon} = 0. \quad (26)$$

Le grand potentiel peut être exprimé différemment quand le spectre d'énergie n'est pas borné. Comme $\phi(\varepsilon)$ définie en (19a) est une primitive de la densité d'états, on peut faire une intégration par parties.

$$J = -k_B T [\phi(\varepsilon) \ln \xi(\varepsilon)]_{\varepsilon_{\min}}^{\infty} + k_B T \int \frac{d \ln \xi(\varepsilon)}{d\varepsilon} \phi(\varepsilon) d\varepsilon$$

où ε_{\min} est la valeur minimale du spectre. Le terme tout intégré est nul d'après (26) d'une part et car $\phi(\varepsilon_{\min}) = 0$ par définition d'autre part. De plus, d'après (9b), qu'on soit en présence de fermions ou de bosons, on a

$$n(\varepsilon) = k_B T \frac{\partial \ln \xi}{\partial \mu} = -k_B T \frac{d \ln \xi}{d\varepsilon}. \quad (27)$$

Il vient donc

$$J = - \int n(\varepsilon) \phi(\varepsilon) d\varepsilon \quad (28)$$

Si on considère de plus que la densité d'états en énergie est une puissance de l'énergie, avec $\varepsilon_{\min} = 0$, on écrit

$$\rho(\varepsilon) \propto \varepsilon^p \quad \Longrightarrow \quad \phi(\varepsilon) = \frac{\varepsilon}{p+1} \rho(\varepsilon),$$

d'où

$$J = - \frac{1}{p+1} \int \varepsilon n(\varepsilon) \rho(\varepsilon) d\varepsilon = - \frac{U}{p+1}. \quad (29)$$

Pour les particules libres et indépendantes à 3D, on trouve ainsi

- si $\varepsilon(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m}$, $\rho(\varepsilon) \propto \sqrt{\varepsilon}$ ($p = 1/2$), donc $J = -\frac{2}{3}U$.
- si $\varepsilon(\vec{k}) = \hbar kc$, $\rho(\varepsilon) \propto \varepsilon^2$ ($p = 2$), donc $J = -\frac{1}{3}U$.

III. GAZ PARFAIT DE FERMIONS

On considère ici un gaz parfait de fermions de spin s (demi-entier), à trois dimensions, avec une relation de dispersion $\varepsilon(\vec{k})$ indépendante du spin (jusqu'à mention du contraire).

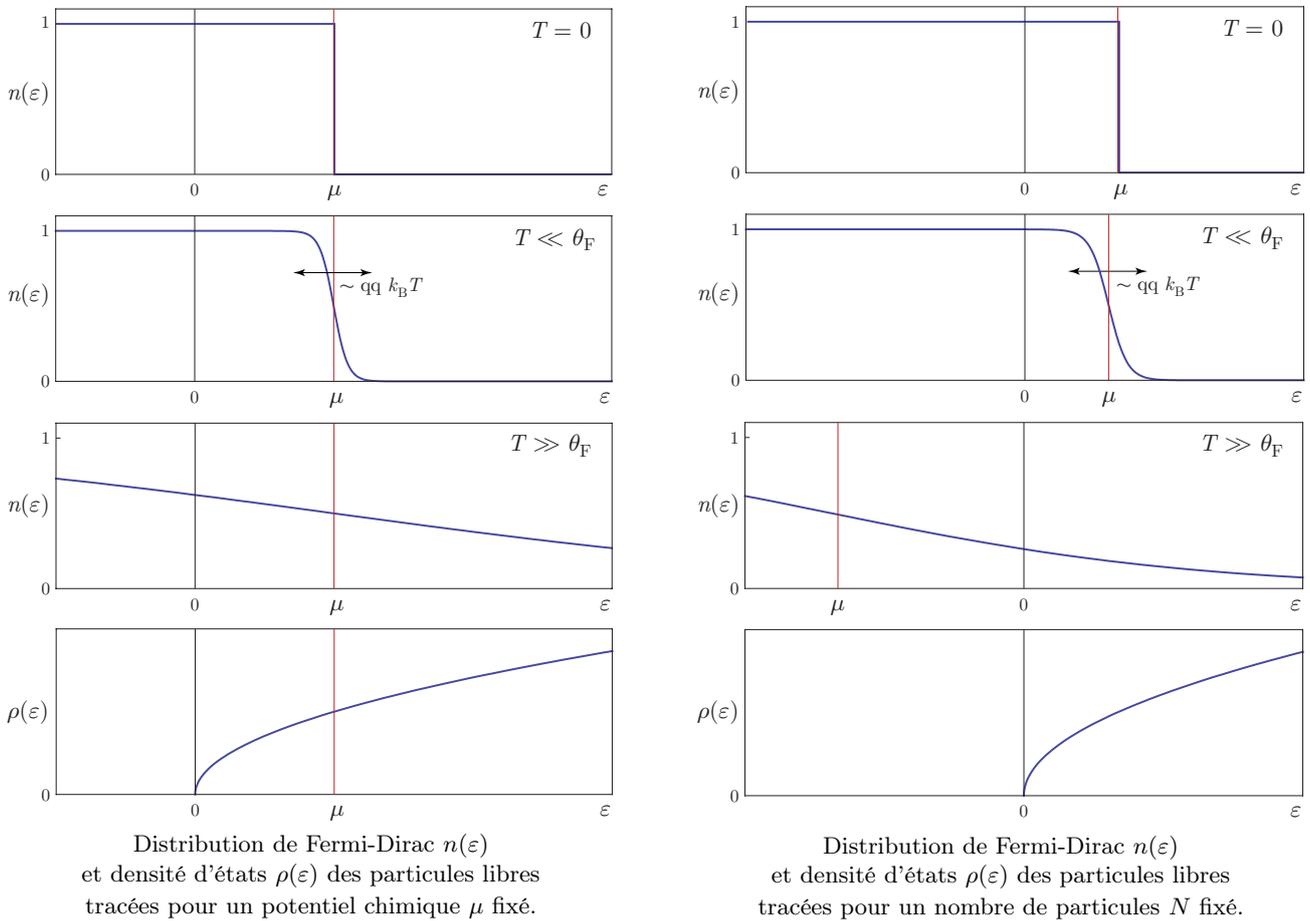
Le principal exemple est celui du gaz des électrons de conduction dans un métal. Si on accepte la relation de dispersion (15) des particules libres, on peut calculer la température de dégénérescence θ_d d'après (3). Dans un réseau de paramètre de maille $a \sim 4 \text{ \AA}$, si on estime que chaque atome du métal libère un électron dans la structure, on obtient une densité $n \sim 1/a^3 \sim 1,6 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$, soit une température de dégénérescence $\theta_d \sim 30\,000 \text{ K}$. À température ambiante, le gaz d'électrons de conduction dans un métal est fortement dégénéré.

A. Propriétés de la fonction de Fermi-Dirac

Dans l'ensemble grand-canonique, le nombre moyen d'occupation par des fermions d'un état individuel d'énergie ε est donné par la distribution de Fermi-Dirac

$$n(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1}. \tag{30}$$

La courbe $n(\varepsilon)$ est symétrique par rapport au point $\varepsilon = \mu$, $n(\mu) = \frac{1}{2}$. Il est important d'examiner son comportement à différentes températures.



(i) À $T = 0$, la distribution de Fermi-Dirac est une fonction de Heaviside :

$$n(\varepsilon) = H(\mu - \varepsilon) = \begin{cases} 1 & \text{si } \varepsilon < \mu, \\ 0 & \text{si } \varepsilon > \mu. \end{cases} \tag{31}$$

Sa représentation graphique est une marche qui passe discontinûment de la valeur 1 à la valeur 0 à $\varepsilon = \mu$.

(ii) Pour $T \ll \theta_d$, la marche s'adoucit et passe de la valeur 1 à la valeur 0 à $\varepsilon = \mu$ sur une largeur de quelques $k_B T$.

(iii) Pour $T \gg \theta_d$, la distribution s'étale sur un large domaine du spectre.

Si le potentiel chimique μ est fixé, la distribution de Fermi-Dirac s'étale symétriquement autour de μ lorsque la température croît (figures de gauche). Mais si en réalité c'est le nombre moyen de particules qui est fixé à une valeur N , le potentiel chimique doit évoluer en fonction de la température pour assurer que $\langle N \rangle = N$. Avec une densité

d'états $\rho(\varepsilon)$ croissante, on s'aperçoit facilement que le potentiel chimique doit reculer (figures de droite). Dans ce cas, pour $T \gg \theta_d$, on trouve ainsi $\varepsilon - \mu \gg k_B T$ pour tout le spectre d'énergie, et la distribution de Fermi-Dirac rejoint la distribution de Maxwell-Boltzmann : $n(\varepsilon) \simeq e^{-\beta(\varepsilon - \mu)} \ll 1$.

B. Calculs à $T = 0$

Comme on est souvent dans le cas $T \ll \theta_d$, l'approximation $T = 0$ est parfois suffisante. Le potentiel chimique obtenu en fixant le nombre moyen de particules $\langle N \rangle = N$ à température nulle est appelé le *niveau de Fermi* et noté

$$\mu(T = 0) = \varepsilon_F = k_B \theta_F, \quad (32)$$

où θ_F est la *température de Fermi*. On appelle *surface de Fermi* la surface d'énergie constante $\varepsilon(\vec{k}) = \varepsilon_F$ dans l'espace réciproque. Si la relation de dispersion est isotrope, la surface de Fermi est celle d'une sphère, appelée *sphère de Fermi* (ou *mer de Fermi*) et son rayon définit le *vecteur d'onde de Fermi* k_F , donc tel que $\varepsilon(k_F) = \varepsilon_F$.

Puisque, à température nulle, la fonction de Fermi-Dirac est la fonction d'Heaviside $n(\varepsilon) = H(\mu - \varepsilon)$, on a d'après (28), (25b) et (25c)

$$J = - \int_{\varepsilon_{\min}}^{\varepsilon_F} \phi(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (33a)$$

$$\langle N \rangle = \int_{\varepsilon_{\min}}^{\varepsilon_F} \rho(\varepsilon) d\varepsilon = \phi(\varepsilon_F), \quad (33b)$$

$$U = \int_{\varepsilon_{\min}}^{\varepsilon_F} \varepsilon \rho(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (33c)$$

où ε_{\min} est la valeur minimale du spectre d'énergie.

Pour des particules libres, on utilise la densité d'états $\rho(\varepsilon)$ et la fonction $\phi(\varepsilon)$ données par (18) et (20). Commençons par exprimer $\langle N \rangle$ pour déterminer le niveau de Fermi :

$$\langle N \rangle = \phi(\varepsilon_F) = (2s + 1) \frac{V}{6\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \varepsilon_F^{3/2} \quad (34)$$

d'où, on posant naturellement $n = \langle N \rangle / V$

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{6\pi^2}{2s + 1} n \right)^{2/3} = k_B \theta_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}, \quad \text{avec} \quad k_F = \left(\frac{6\pi^2 n}{2s + 1} \right)^{1/3}. \quad (35)$$

De par son expression, la température de Fermi θ_F est du même ordre que la température de dégénérescence θ_d donnée par (3) : en pratique, pour un gaz de fermions, on fait plutôt référence à la température de Fermi. Pour des électrons dans un métal, où $n \sim 1/a^3$ avec $a \sim 4 \text{ \AA}$, on trouve $k_F \sim 3/a \sim 1 \text{ \AA}^{-1}$, $\varepsilon_F \sim 1 \text{ eV}$ et $\theta_F \sim 20\,000 \text{ K}$.¹ Il est utile de retenir ces ordres de grandeur en physique des solides. On peut aussi calculer

$$J = - (2s + 1) \frac{V}{15\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \varepsilon_F^{5/2} = - \frac{2}{5} \langle N \rangle \varepsilon_F, \quad (36a)$$

$$U = (2s + 1) \frac{V}{10\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \varepsilon_F^{5/2} = \frac{3}{5} \langle N \rangle \varepsilon_F, \quad (36b)$$

$$P = - \left(\frac{\partial J}{\partial V} \right)_{T, \mu} = - \frac{J}{V} = \frac{2}{5} n \varepsilon_F. \quad (36c)$$

On vérifie la formule (29).² La pression est une conséquence du principe de Pauli : même à température nulle, les électrons ne peuvent se regrouper ensemble dans l'état fondamental (celui d'impulsion nulle) et il subsiste donc de l'agitation qui crée une pression. Numériquement, dans un métal, on trouve $P \sim 10^4 \text{ bar}$.

1. On peut ici aussi définir la vitesse de Fermi v_F en posant $\varepsilon_F = \frac{1}{2} m v_F^2$. Dans un métal, $v_F \sim 10^6 \text{ m/s}$, les électrons de conduction ne sont pas loin d'être relativistes.

2. Certaines expressions peuvent être retrouvées plus facilement en écrivant $\rho(\varepsilon) = \frac{3}{2} \langle N \rangle \frac{\sqrt{\varepsilon}}{\varepsilon_F^{3/2}}$ et $\phi(\varepsilon) = \langle N \rangle \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_F} \right)^{3/2}$.

C. Calculs à $T \ll \theta_F$

Dans la plupart des matériaux à 3D, même à température ambiante, on reste dans le domaine $T \ll \theta_F$. Dans ce cas, la distribution de Fermi-Dirac est très peu déformée par rapport à son profil en marche observé à $T = 0$ et seuls les fermions situés à quelques $k_B T$ autour du niveau de Fermi sont concernés. Cette propriété est une conséquence du principe de Pauli : pour créer dans le système une excitation d'énergie $\Delta\varepsilon \sim k_B T \ll \varepsilon_F$, il est impossible de solliciter les fermions situés dans le cœur de la sphère de Fermi, car tous les états voisins sont occupés. On a coutume de dire que, dans les métaux, seuls les électrons situés près de la surface de Fermi sont concernés par les excitations thermiques.³

On peut estimer grossièrement la capacité calorifique C_V du gaz : en montant la température de $T = 0$ à la valeur $T \ll \theta_F$, les fermions situés près de la surface de Fermi sur une largeur d'énergie $k_B T$, donc en nombre $\rho(\varepsilon_F) \times k_B T$, ont augmenté leur énergie de $k_B T$. Donc l'augmentation depuis $T = 0$ de l'énergie interne du gaz est de l'ordre de $\rho(\varepsilon_F)(k_B T)^2$ et la capacité calorifique vaut

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} \sim \rho(\varepsilon_F) k_B^2 T, \tag{37}$$

linéaire avec la température. Pour obtenir un résultat plus précis, on doit utiliser le développement de Sommerfeld.

a. Développement de Sommerfeld

Pour obtenir des expressions en fonction de la température dans le domaine $T \ll \theta_F$, on cherche à faire un développement de la fonction de Fermi-Dirac : $n(\varepsilon) = H(\mu - \varepsilon) + \text{termes correctifs}$. Si $f(\varepsilon)$ est une fonction de l'énergie ayant un comportement régulier au voisinage du niveau de Fermi, nous allons montrer qu'on peut écrire

$$\mathcal{I} = \int_{-\infty}^{+\infty} f(\varepsilon) n(\varepsilon) d\varepsilon = \int_{-\infty}^{\mu} f(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 f'(\mu) + \dots \tag{38}$$

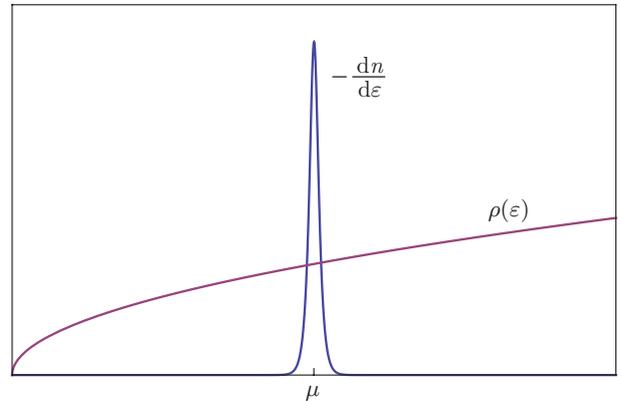
(développement de Sommerfeld).⁴ L'intégrale \mathcal{I} est *a priori* définie sur tout le domaine réel, charge à la fonction $f(\varepsilon)$ d'en limiter le domaine d'intégration (par exemple à $\varepsilon \geq 0$ pour des fermions libres). Pour $\varepsilon \rightarrow +\infty$, la fonction $f(\varepsilon)$ ne diverge pas plus vite que $e^{\beta\varepsilon}$, pour assurer la convergence de l'intégrale \mathcal{I} . Nous allons voir deux méthodes pour arriver au résultat (38).

1. Première méthode : puisque $n(\varepsilon)$ varie très vite autour du potentiel chimique, la dérivée $dn(\varepsilon)/d\varepsilon$ présente un extremum très prononcé en $\varepsilon = \mu$, autour duquel un développement de la fonction en facteur est légitime. On exprime donc d'abord

$$\frac{dn(\varepsilon)}{d\varepsilon} = -\beta \frac{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}}{(e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1)^2} = -\frac{\beta}{4 \operatorname{ch}^2 \frac{x}{2}},$$

où $x = \beta(\varepsilon - \mu)$, soit $\varepsilon = \mu + k_B T x$. Introduisons ensuite la primitive de la fonction $f(\varepsilon)$

$$F(\varepsilon) = \int_{-\infty}^{\varepsilon} f(\varepsilon') d\varepsilon'.$$



Densité d'états en $\sqrt{\varepsilon}$ et dérivée $-dn/d\varepsilon$ pour $T \ll \theta_F$.

On fait alors une intégration par parties de \mathcal{I} :

$$\mathcal{I} = \int_{-\infty}^{+\infty} f(\varepsilon) n(\varepsilon) d\varepsilon = \underbrace{[F(\varepsilon) n(\varepsilon)]_{-\infty}^{+\infty}}_{=0} - \int_{-\infty}^{+\infty} F(\varepsilon) \frac{dn(\varepsilon)}{d\varepsilon} d\varepsilon = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{F(\mu + k_B T x)}{4 \operatorname{ch}^2 \frac{x}{2}} dx.$$

Le terme intégré est nul parce que d'une part $F(-\infty) = 0$ et d'autre part $F(\varepsilon)n(\varepsilon) \rightarrow 0$ pour $\varepsilon \rightarrow +\infty$ (car la primitive f de F ne diverge pas plus vite que $e^{\beta\varepsilon}$). Si on suppose que $f(\varepsilon)$ (et donc $F(\varepsilon)$) ne varie pas trop vite au

3. On peut généraliser cette remarque à toutes les excitations en énergie telle que $\Delta\varepsilon \ll \varepsilon_F \sim 1 \text{ eV}$. C'est le cas par exemple de l'énergie liée au degré de liberté de spin sous un champ $B \sim 1 \text{ T}$ puisqu'alors $\Delta\varepsilon = \mu_B B \sim 0,05 \text{ meV}$.

4. On utilise très rarement le développement de Sommerfeld au delà du premier terme correctif présenté ici. Il est néanmoins possible d'écrire ce développement à tout ordre sous la forme

$$\mathcal{I} = \int_{-\infty}^{+\infty} f(\varepsilon) n(\varepsilon) d\varepsilon = \int_{-\infty}^{\mu} f(\varepsilon) d\varepsilon + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(2^{2n} - 2)\pi^{2n}}{(2n)!} |B_{2n}| f^{(2n-1)}(\mu) (k_B T)^{2n}, \tag{39}$$

où B_{2n} sont les nombres de Bernoulli ($B_2 = \frac{1}{6}$, $B_4 = -\frac{1}{30}$, $B_6 = \frac{1}{42}$, ...).

voisinage du niveau de Fermi, on peut développer la fonction F sous l'intégrale.

$$\begin{aligned}
\mathcal{I} &= \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{F(\mu) + F'(\mu)k_{\text{B}}Tx + \frac{1}{2}(k_{\text{B}}Tx)^2 F''(\mu) + \dots}{4 \operatorname{ch}^2 \frac{x}{2}} dx \\
&= F(\mu) \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dx}{4 \operatorname{ch}^2 \frac{x}{2}}}_{=1} + k_{\text{B}}TF'(\mu) \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{x dx}{4 \operatorname{ch}^2 \frac{x}{2}}}_{=0} + \frac{1}{2}(k_{\text{B}}T)^2 F''(\mu) \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{x^2 dx}{4 \operatorname{ch}^2 \frac{x}{2}}}_{=\pi^2/3} + \dots \\
&= F(\mu) + \frac{\pi^2}{6}(k_{\text{B}}T)^2 F''(\mu) + \dots
\end{aligned}$$

ce qui donne bien (38) puisque $F' = f$.

1. Deuxième méthode : à partir de l'identité mathématique $1 - \frac{1}{e^x + 1} = \frac{1}{e^{-x} + 1}$, on écrit

$$1 - n(\varepsilon) = 1 - \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1} = \frac{1}{e^{\beta(-\varepsilon + \mu)} + 1}. \quad (40)$$

Puisque $n(\varepsilon)$ est la population moyenne en particules d'un état individuel d'énergie ε et de potentiel chimique μ , $1 - n(\varepsilon)$ est la population moyenne en trou (absence de particule) du même état compté avec l'énergie opposée $-\varepsilon$ et donc de potentiel chimique $-\mu$. La relation (40) établit ce qu'on désigne sous le nom de « symétrie trou-particule ». On utilise cette relation en remarquant que les électrons portés au-dessus du niveau de Fermi par les excitations thermiques font apparaître des trous au dessous du niveau de Fermi.

$$\begin{aligned}
\Delta \mathcal{I} &= \int_{-\infty}^{+\infty} f(\varepsilon) n(\varepsilon) d\varepsilon - \int_{-\infty}^{\mu} f(\varepsilon) d\varepsilon \\
&= k_{\text{B}}T \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{f(\mu + k_{\text{B}}Tx)}{e^x + 1} dx - \int_{-\infty}^0 f(\mu + k_{\text{B}}Tx) dx \right] \\
&= k_{\text{B}}T \left[\int_0^{+\infty} \frac{f(\mu + k_{\text{B}}Tx)}{e^x + 1} dx - \int_{-\infty}^0 \left(1 - \frac{1}{e^x + 1}\right) f(\mu + k_{\text{B}}Tx) dx \right] \\
&= k_{\text{B}}T \left[\int_0^{+\infty} \frac{f(\mu + k_{\text{B}}Tx)}{e^x + 1} dx - \int_{-\infty}^0 \frac{f(\mu + k_{\text{B}}Tx)}{e^{-x} + 1} dx \right] \\
&= k_{\text{B}}T \left[\int_0^{+\infty} \frac{f(\mu + k_{\text{B}}Tx)}{e^x + 1} dx - \int_0^{+\infty} \frac{f(\mu - k_{\text{B}}Tx)}{e^x + 1} dx \right] \\
&= k_{\text{B}}T \int_0^{+\infty} \frac{f(\mu + k_{\text{B}}Tx) - f(\mu - k_{\text{B}}Tx)}{e^x + 1} dx
\end{aligned}$$

De même que pour la première méthode, la fonction $1/e^x + 1$ a un maximum pour $x = 0$: il suffit de développer la fonction f en écrivant $f(\mu + k_{\text{B}}Tx) - f(\mu - k_{\text{B}}Tx) = 2k_{\text{B}}Tx f'(\mu) + \dots$ pour obtenir

$$\Delta \mathcal{I} = k_{\text{B}}T \int_0^{+\infty} \frac{2k_{\text{B}}Tx f'(\mu) + \dots}{e^x + 1} dx = (k_{\text{B}}T)^2 f'(\mu) \underbrace{\int_0^{+\infty} \frac{2x}{e^x + 1} dx}_{=\pi^2/6} + \dots$$

qui établit le résultat.

Attention : le développement de Sommerfeld est un développement en fonction de la température dans l'ensemble grand-canonique, donc à potentiel chimique fixé. Pour obtenir un développement en fonction de la température à nombre de particules fixé, il faut commencer par inverser la relation exprimant $\langle N \rangle$ en fonction de T et μ .

b. Applications : calcul de J et des grandeurs dérivées

Pour appliquer le développement de Sommerfeld (38) à l'expression intégrale (28) du grand potentiel J , on choisit $f(\varepsilon) = -\phi(\varepsilon)$ en remarquant qu'alors $f'(\varepsilon) = -\rho(\varepsilon)$. On a alors directement

$$J = - \int \phi(\varepsilon) n(\varepsilon) d\varepsilon \simeq - \int^{\mu} \phi(\varepsilon) d\varepsilon - \frac{\pi^2}{6} (k_{\text{B}}T)^2 \rho(\mu). \quad (41)$$

On en déduit immédiatement le nombre moyen de particules

$$\langle N \rangle = - \left(\frac{\partial J}{\partial \mu} \right)_{T,V} \simeq \phi(\mu) + \frac{\pi^2}{6} (k_{\text{B}}T)^2 \rho'(\mu). \quad (42)$$

Dans l'objectif de déterminer la capacité calorifique et l'équation d'état, on doit inverser la relation entre $\langle N \rangle$ et μ , ce qui revient à considérer que le nombre moyen de particules est fixé et que potentiel chimique peut varier. On pose $\langle N \rangle = N$ et $\mu = \varepsilon_F(1 + \zeta(T))$, où on cherche $|\zeta(T)| \ll 1$ pour valider le développement de Sommerfeld. Écrivant alors $\phi(\mu) \simeq \phi(\varepsilon_F) + \phi'(\varepsilon_F)\varepsilon_F\zeta = \phi(\varepsilon_F) + \rho(\varepsilon_F)\varepsilon_F\zeta$ et $\rho'(\mu) \simeq \rho'(\varepsilon_F) + \rho''(\varepsilon_F)\varepsilon_F\zeta$, on a

$$\langle N \rangle \simeq \phi(\varepsilon_F) + \rho(\varepsilon_F)\varepsilon_F\zeta + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2[\rho'(\varepsilon_F) + \rho''(\varepsilon_F)\varepsilon_F\zeta].$$

Comme $\phi(\varepsilon_F) = \langle N \rangle$ (par définition du niveau de Fermi à $T = 0$, cf. (33b)), il vient

$$\zeta(T) \simeq -\frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 \frac{\rho'(\varepsilon_F)}{\varepsilon_F \rho(\varepsilon_F)} \frac{1}{1 + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 \frac{\rho''(\varepsilon_F)}{\rho(\varepsilon_F)}}.$$

La correction $\zeta(T)$ est donc en T^2 et la dernière fraction de cette expression introduit un ordre supérieur en T^4 , terme qui n'est pas cohérent avec l'approximation au premier ordre du développement de Sommerfeld. On doit donc garder

$$\mu = \varepsilon_F(1 + \zeta(T)) \quad \text{avec} \quad \zeta(T) \simeq -\frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 \frac{\rho'(\varepsilon_F)}{\varepsilon_F \rho(\varepsilon_F)}. \quad (43)$$

On vérifie que, si la densité d'états est croissante au voisinage du niveau de Fermi ($\rho'(\varepsilon_F) > 0$), le potentiel chimique « recule » quand la température augmente (comme attendu). Calculons maintenant l'énergie interne, en ne gardant que les termes en T^2 .

$$\begin{aligned} U &= \int \varepsilon \rho(\varepsilon) n(\varepsilon) d\varepsilon \\ &\simeq \int^\mu \varepsilon \rho(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 [\mu \rho'(\mu) + \rho(\mu)] \\ &\simeq \int^{\varepsilon_F} \varepsilon \rho(\varepsilon) d\varepsilon + \varepsilon_F \rho(\varepsilon_F) \times \zeta_{\varepsilon_F} + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 [\varepsilon_F \rho'(\varepsilon_F) + \rho(\varepsilon_F)] \\ &\simeq U(T=0) + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 \rho(\varepsilon_F). \end{aligned} \quad (44)$$

On a développé par rapport à la borne supérieure de l'intégrale et on a utilisé (43). On en déduit immédiatement la capacité calorifique :

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} \simeq \frac{\pi^2}{3} k_B^2 T \rho(\varepsilon_F) = \gamma T \quad \text{avec} \quad \gamma = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 \rho(\varepsilon_F) \quad (45)$$

appelé constante de Sommerfeld. La capacité calorifique d'un gaz parfait de fermions dégénéré à $T \ll \theta_F$ est donc proportionnelle à la température et à la densité d'états au niveau de Fermi. Ce résultat avait été obtenu à un facteur numérique près en (37).

Enfin il est possible de calculer la pression. Si on suppose le système extensif, on a $J = -PV$, donc

$$\begin{aligned} P &= -\frac{J}{V} \\ &\simeq \frac{1}{V} \left(\int^\mu \phi(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 \rho(\mu) \right) \\ &\simeq \frac{1}{V} \left(\int^{\varepsilon_F} \phi(\varepsilon) d\varepsilon + \phi(\varepsilon_F) \times \varepsilon_F \zeta + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 \rho(\varepsilon_F) \right) \\ &\simeq P(T=0) + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 \frac{\rho(\varepsilon_F)}{V} \left(1 - \langle N \rangle \frac{\rho'(\varepsilon_F)}{\rho(\varepsilon_F)} \right). \end{aligned} \quad (46)$$

c. Application à un gaz de fermions libres à 3D

Pour un gaz de fermions libres à 3D, la relation de dispersion $\varepsilon(\vec{k}) = \hbar^2 \vec{k}^2 / 2m$ conduit à une densité d'états en $\sqrt{\varepsilon}$, donnée précisément par (18). On peut écrire

$$\phi(\varepsilon_F) = \langle N \rangle, \quad \rho(\varepsilon_F) = \frac{3}{2} \frac{\langle N \rangle}{\varepsilon_F}, \quad \rho'(\varepsilon_F) = \frac{3}{4} \frac{\langle N \rangle}{\varepsilon_F^2} \quad \text{et} \quad \rho''(\varepsilon_F) = -\frac{3}{8} \frac{\langle N \rangle}{\varepsilon_F^3}. \quad (47)$$

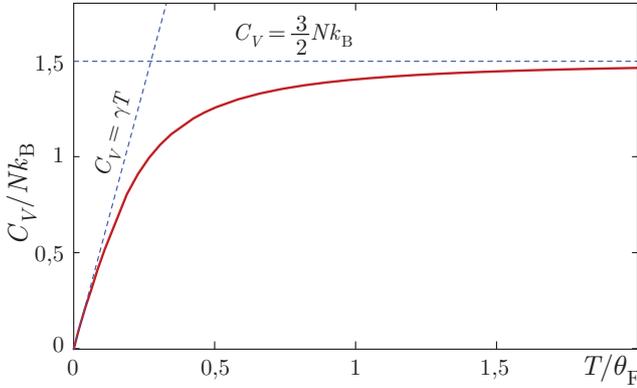
Ces formules reportées dans les résultats précédents donnent

$$\mu(T) \simeq \varepsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{\theta_F} \right)^2 \right], \quad (48a)$$

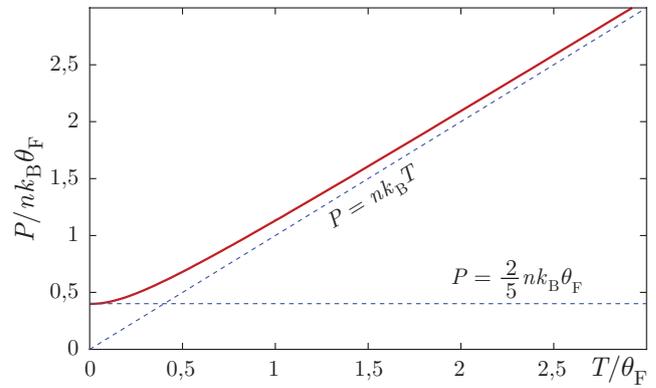
$$C_V \simeq \frac{\pi^2}{2} \langle N \rangle k_B \frac{T}{\theta_F}, \quad (48b)$$

$$P \simeq \frac{2}{5} n \varepsilon_F \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{T}{\theta_F} \right)^2 \right]. \quad (48c)$$

Tous ces résultats sont valables pour $T \ll \theta_F$. On trouve donc $C_V \ll \frac{3}{2} \langle N \rangle k_B$ (valeur pour le gaz non dégénéré), ce qui est une conséquence du fait que seule une faible proportion des électrons, ceux situés près de la surface de Fermi, peuvent subir l'excitation thermique.



Capacité calorifique $C_V(T)$ du gaz parfait de fermions.
Pour $T \ll \theta_F$ on trouve $C_V = \gamma T$;
pour $T \gg \theta_F$ on retrouve la loi classique $C_V = \frac{3}{2} N k_B$.



Pression $P(T)$ du gaz parfait de fermions.
Pour $T = 0$ on trouve $P = \frac{2}{5} n k_B \theta_F$;
pour $T \gg \theta_F$ on retrouve la loi classique $P = n k_B T$.

IV. GAZ PARFAIT DE BOSONS

On considère ici un gaz parfait de bosons de spin s (entier), à trois dimensions, avec une relation de dispersion $\varepsilon(\vec{k})$ indépendante du spin (jusqu'à mention du contraire).

Le principal exemple est celui de l'hélium IV (boson de spin nul) à très basse température. La dégénérescence apparaît en phase liquide, c'est-à-dire en dessous de la température de liquéfaction (qui vaut 4,2 K à pression atmosphérique). Bien qu'en phase liquide l'approximation du gaz parfait puisse paraître inadaptée, il se trouve que certaines propriétés de l'hélium liquide doivent plus à la statistique quantique qu'aux interactions. Si on accepte la relation de dispersion (15) des particules libres, on peut calculer la température de dégénérescence θ_d d'après (3). À partir de la masse volumique de l'hélium liquide, de l'ordre de 0,145 g/cm³, on calcule une densité d'atomes $n \simeq 2 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$, soit une température de dégénérescence $\theta_d \simeq 5,4 \text{ K}$. L'hélium ⁴He liquide est donc un fluide quantique.

A. Propriétés de la fonction de Bose-Einstein

Dans l'ensemble grand-canonique, le nombre moyen d'occupation par des bosons d'un état individuel d'énergie ε est donné par la distribution de Bose-Einstein

$$n(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} - 1}. \quad (49)$$

Pour que $n(\varepsilon) \geq 0$, il faut que $\varepsilon - \mu \geq 0$ pour tout niveau d'énergie. Si ε_{\min} désigne le minimum du spectre d'énergie, on doit avoir $\mu \leq \varepsilon_{\min}$. Pour des particules libres où $\varepsilon_{\min} = 0$, le potentiel chimique est donc négatif. Il est important d'examiner son comportement à différentes températures.

(i) À $T = 0$, la distribution de Bose-Einstein est proportionnelle à une fonction Dirac :

$$n(\varepsilon) \propto \delta(\varepsilon - \mu) = \begin{cases} \infty & \text{si } \varepsilon = \mu, \\ 0 & \text{si } \varepsilon > \mu. \end{cases} \quad (50)$$

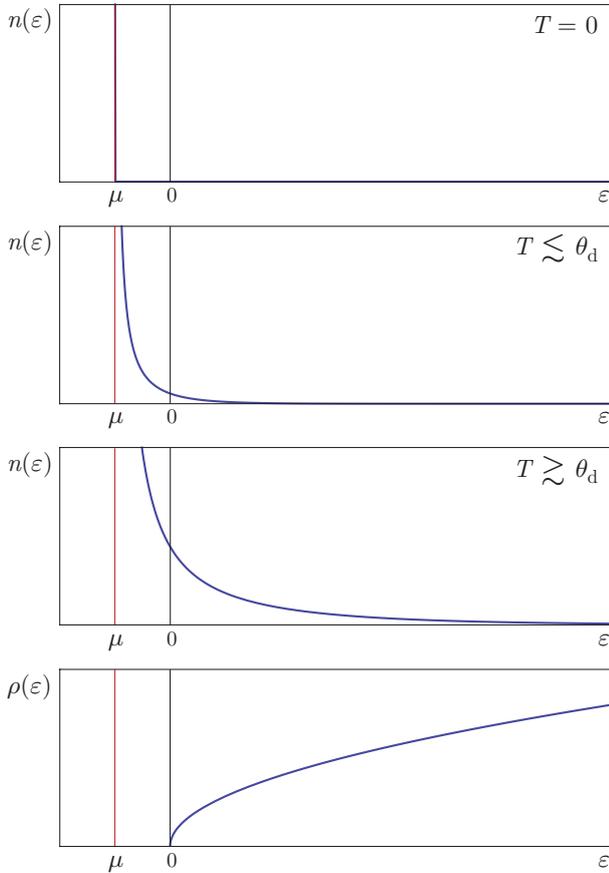
Sa représentation graphique passe de la valeur ∞ à la valeur 0 à $\varepsilon = \mu$.

(ii) Pour $T \ll \theta_d$, la distribution garde une asymptote verticale en $\varepsilon = \mu$ et décroît vers la valeur 0 sur une largeur de quelques $k_B T$.

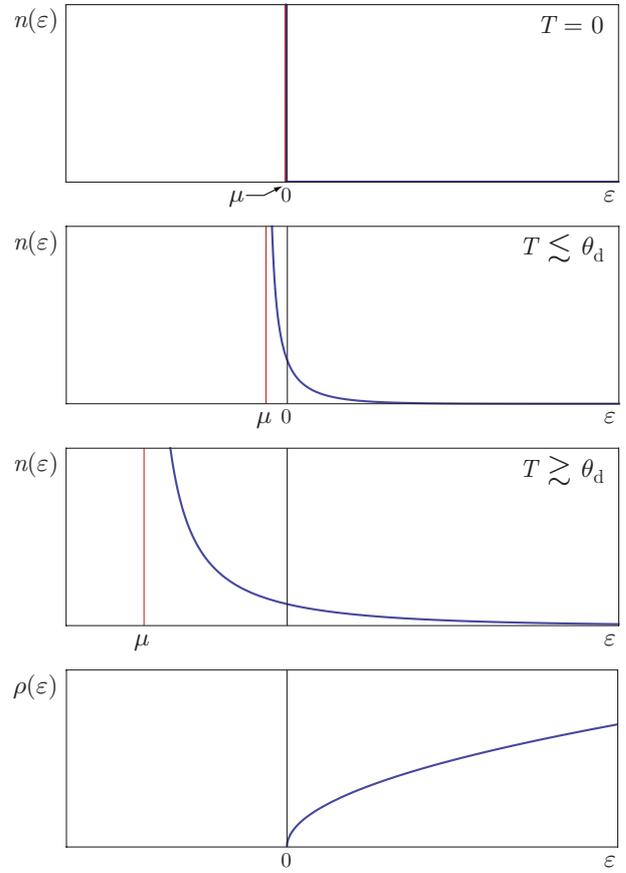
(iii) Pour $T \gg \theta_d$, la distribution s'étale sur un large domaine du spectre.

Si le potentiel chimique μ est fixé, la valeur $n(\varepsilon)$ (pour une valeur d'énergie ε donnée) de la distribution de Bose-Einstein croît avec la température (figures de gauche). Mais si en réalité c'est le nombre moyen de particules qui est fixé à une valeur N , le potentiel chimique doit évoluer en fonction de la température pour assurer que $\langle N \rangle = N$.

On peut montrer que, quelle que soit la densité d'états, le potentiel chimique doit reculer (figures de droite). Dans ce cas, pour $T \gg \theta_d$, on trouve ainsi $\varepsilon - \mu \gg k_B T$ pour tout le spectre d'énergie, et la distribution de Bose-Einstein rejoint la distribution de Maxwell-Boltzmann : $n(\varepsilon) \simeq e^{-\beta(\varepsilon-\mu)} \ll 1$.



Distribution de Bose-Einstein $n(\varepsilon)$ et densité d'états $\rho(\varepsilon)$ des particules libres tracées pour un potentiel chimique μ fixé.



Distribution de Bose-Einstein $n(\varepsilon)$ et densité d'états $\rho(\varepsilon)$ des particules libres tracées pour un nombre de particules N fixé.

Le comportement d'un gaz dégénéré dépend de la forme de la densité d'états. Mais la situation est très particulière pour les bosons : les bosons massifs (hélium) ont la propriété spectaculaire de se condenser, propriété que ne présentent pas les bosons sans masse (photons, phonons). Dans ce chapitre, nous allons étudier le cas des bosons massifs, réservant l'étude des phonons et des photons aux chapitres suivants.

B. Gaz de bosons massifs : la condensation de Bose-Einstein

a. Calcul du potentiel chimique

Nous considérons un gaz de particules libres à 3D, de spin nul ($s = 0$) pour simplifier. La relation de dispersion (15) mène à la densité d'états (18). Calculons d'abord le nombre moyen de particules, selon la formule intégrale (25b) :

$$\begin{aligned}
 \langle N \rangle &= \int_0^\infty n(\varepsilon) \rho(\varepsilon) d\varepsilon \\
 &= \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon}}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1} d\varepsilon \\
 &= \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} (k_B T)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\sqrt{x}}{f^{-1}e^x - 1} dx \\
 &= \frac{V}{\lambda^3} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{\sqrt{x}}{f^{-1}e^x - 1} dx \\
 &= \frac{V}{\lambda^3} g_{3/2}(f).
 \end{aligned}
 \tag{51}$$

On a utilisé la longueur d'onde thermique de de Broglie $\lambda = h/\sqrt{2\pi mk_B T}$, on a introduit la fonction polylogarithmique d'ordre 3/2 (cf. annexe A) et la fugacité $f = e^{\beta\mu}$. En posant comme d'habitude $n = \langle N \rangle / V$, on obtient

$$n\lambda^3 = g_{3/2}(f).
 \tag{52}$$

Pour des particules libres $\mu \leq \varepsilon_{\min} = 0$ et la fugacité $f = e^{\beta\mu}$ est comprise entre 0 et 1. Dans cet intervalle, la fonction $g_{3/2}(f)$ est croissante de 0 à $g_{3/2}(1) = \zeta(3/2) \simeq 2,612$. L'équation (52) implique donc que $n\lambda^3 \leq 2,612$. Mais, quand la densité n augmente ou quand la température T diminue (λ augmente), $n\lambda^3$ peut dépasser arbitrairement cette valeur critique 2,612. On définit une température critique T_c telle que

$$n\lambda^3(T_c) = \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \iff k_B T_c = \frac{\hbar^2}{2m} 4\pi \left(\frac{n}{\zeta(3/2)}\right)^{2/3}. \quad (53)$$

Pour $T > T_c$, $n\lambda^3 < 2,612$ et l'équation (52) admet une solution $0 < f < 1$. Pour $T < T_c$, $n\lambda^3 > 2,612$ et l'équation (52) n'a pas de solution réelle en f , elle est donc forcément fautive. De part son expression, la température critique T_c est du même ordre que la température de dégénérescence θ_d donnée par (3), c'est une valeur *a priori* accessible en dessous de laquelle il faut pouvoir trouver une solution au problème.

La seule approximation commise lors de la dérivation de l'équation (52) réside dans l'approximation de la somme discrète (9a) en une intégrale (25b). On remarque alors que, puisque la densité d'états $\rho(\varepsilon) \propto \sqrt{\varepsilon}$ est nulle pour $\varepsilon = 0$, la population de l'état fondamental est oubliée dans la représentation intégrale du nombre moyen de particules. Cette population de l'état fondamental vaut

$$N_0 = n(0) = \frac{1}{e^{-\beta\mu} - 1} = \frac{f}{1 - f}. \quad (54)$$

Il est possible que cette population devienne conséquente si le potentiel chimique $\mu < 0$ s'approche de la valeur 0 (car f s'approche alors de la valeur 1). Il est donc plus correct d'écrire

$$\langle N \rangle = N_0 + \int_0^\infty n(\varepsilon) \rho(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{f}{1 - f} + \frac{V}{\lambda^3} g_{3/2}(f) \implies n\lambda^3 = \frac{\lambda^3}{V} \frac{f}{1 - f} + g_{3/2}(f). \quad (55)$$

Dans cette équation, on note bien sûr que $\lambda^3/V \ll 1$. On peut alors discuter la solution en f selon la valeur de la température, en s'aidant de la représentation graphique (voir figure).

- Pour $T \geq T_c$, $n\lambda^3 < 2,612$, la solution de l'équation $n\lambda^3 = g_{3/2}(f)$ est une valeur de f suffisamment éloignée de 1 pour que $\frac{\lambda^3}{V} \frac{f}{1-f} \ll 1$. On peut donc oublier la population du niveau fondamental.
- Pour $T \leq T_c$, $n\lambda^3 > 2,612$, on obtient une solution $f \simeq 1$, si proche de l'unité que $\frac{\lambda^3}{V} \frac{f}{1-f} \sim 1$ et $g_{3/2}(f) \simeq g_{3/2}(1) = \zeta(3/2) \simeq 2,612$. On peut alors écrire

$$n\lambda^3 = \frac{\lambda^3}{V} \frac{f}{1 - f} + \zeta(3/2) \implies n\lambda^3 = n_0 \lambda^3 + n\lambda^3(T_c), \quad (56)$$

où $n_0 = N_0/V$. La population N_0 de l'état fondamental en fonction de la température est donc donnée par

$$N_0 = \langle N \rangle \left(1 - \frac{\lambda^3(T_c)}{\lambda^3}\right) = \langle N \rangle \left(1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}\right). \quad (57)$$

On prévoit donc que, pour $T \leq T_c$, un nombre macroscopique de bosons se rassemblent dans l'état fondamental pour lequel $\varepsilon = 0$ et $k = 0$. On parle de « condensation » dans le spectre d'énergie ou dans l'espace réciproque. On peut achever la détermination du potentiel chimique : on a exactement

$$N_0 = \frac{f}{1 - f} \implies f = e^{\beta\mu} = \frac{N_0}{N_0 + 1} \quad (58)$$

d'où, tant que $T < T_c$ pour que $N_0 \gg 1$,

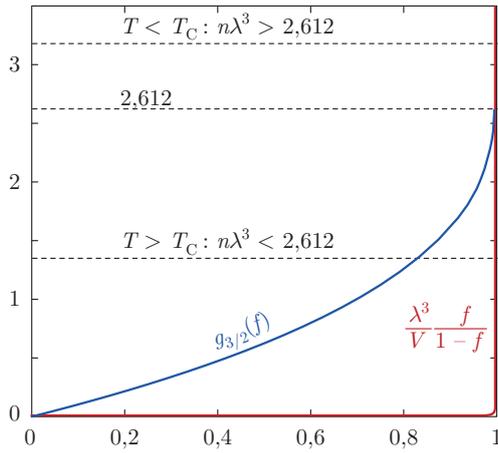
$$\mu \simeq -\frac{k_B T}{N_0} = -\frac{k_B T}{\langle N \rangle} \frac{1}{1 - (T/T_c)^{3/2}}. \quad (59)$$

Schématiquement, comme N_0 est macroscopique, on peut considérer que le potentiel chimique s'annule pour $T < T_c$.

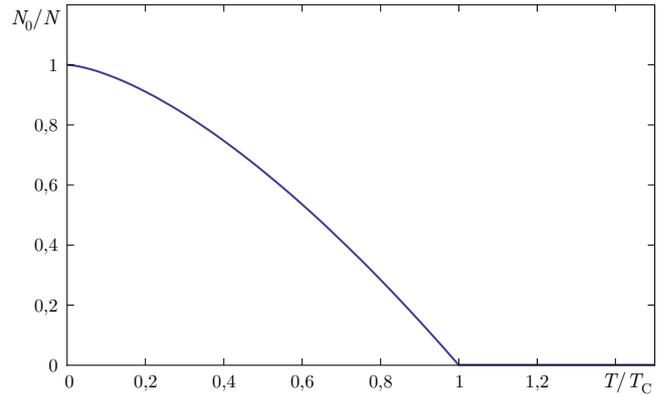
La théorie du gaz parfait de bosons (libres) massifs prévoit donc une transition de phase à la température critique T_c donnée par (53). Le fluide présente des propriétés différentes en dessous et au dessus de cette température, comme nous allons le montrer en calculant la capacité calorifique et la pression. Cette transition est du second ordre au sens de Landau, le nombre de bosons dans l'état fondamental étant le paramètre d'ordre. Comme l'entropie est continue à la transition, cette transition est au moins de deuxième espèce au sens d'Ehrenfest.

On peut faire quelques remarques importantes, qu'il faut vérifier de manière numérique.

1. La population du premier niveau excité au-dessus du fondamental reste non macroscopique, même pour $T < T_c$. Seule la population N_0 du niveau fondamental a cette propriété. Ceci valide l'équation (55).



Représentation graphique des deux fonctions $g_{3/2}(f)$ et $\frac{\lambda^3}{V} \frac{f}{1-f}$.



Nombre de particules N_0 dans l'état fondamental en fonction de la température.

- Un changement des conditions aux limites affectant la valeur de l'énergie du niveau fondamental ne change pas les conclusions.
- Pour des particules qui obéiraient par nature à la statistique de Maxwell-Boltzmann, la population N_0 du fondamental augmente si $T \rightarrow 0$. Mais la température à laquelle N_0 deviendrait macroscopique est extrêmement faible, sans ordre de grandeur commun avec T_c . De plus, aucune discontinuité n'est prévue, à l'inverse de ce qu'on observe sur $C_V(T)$ pour le gaz de bosons.

b. Calcul de U et de C_V .

Pour calculer l'énergie interne U , on va utiliser la formule intégrale (25c). On doit forcément se poser la question de la contribution du niveau fondamental. La réponse est simple : comme les particules condensées dans l'état fondamental ont une énergie nulle, elles ne contribuent pas à l'énergie interne. On peut donc écrire en toute confiance

$$\begin{aligned}
 U &= \int_0^\infty \varepsilon n(\varepsilon) \rho(\varepsilon) d\varepsilon \\
 &= \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon \sqrt{\varepsilon}}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1} d\varepsilon \\
 &= \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} (k_B T)^{5/2} \int_0^\infty \frac{x^{3/2}}{f^{-1} e^x - 1} dx \\
 &= \frac{k_B T V}{\lambda^3} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{x^{3/2}}{f^{-1} e^x - 1} dx \\
 &= \frac{3}{2} \frac{k_B T V}{\lambda^3} g_{5/2}(f).
 \end{aligned} \tag{60}$$

On a utilisé la fonction polylogarithmique d'ordre $5/2$ (voir annexe A) avec la relation $\Gamma(\frac{5}{2}) = \frac{3}{2} \Gamma(\frac{3}{2}) = \frac{3}{2} \frac{\sqrt{\pi}}{2}$. Discutons à présent des valeurs de U et C_V selon la température.

- Pour $T \leq T_c$, $f = 1$ et $g_{5/2}(1) = \zeta(5/2) \simeq 1,341$. On a donc

$$U = \frac{3}{2} \zeta\left(\frac{5}{2}\right) \frac{k_B T V}{\lambda^3} = \frac{3}{2} \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} \langle N \rangle k_B T. \tag{61a}$$

Comme $U \propto T^{5/2}$, la capacité calorifique est donc en $T^{3/2}$. Précisément,

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{15}{4} \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} \langle N \rangle k_B. \tag{61b}$$

Pour $T = T_c^-$, on trouve numériquement $C_V(T_c^-) = 1,926 \langle N \rangle k_B > \frac{3}{2} \langle N \rangle k_B$, valeur du gaz parfait classique.

- Pour $T \geq T_c$, la fugacité f est donnée par la solution de $n\lambda^3 = g_{3/2}(f)$. En dérivant cette équation par rapport à la température, on trouve

$$\frac{df}{dT} = -\frac{3}{2} \frac{n\lambda^3}{T} \frac{f}{g_{1/2}(f)}. \tag{62a}$$

On se sert de cette expression pour déterminer la capacité calorifique C_V , et on en déduit

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} = \left(\frac{15}{4} \frac{g_{5/2}(f)}{g_{3/2}(f)} - \frac{9}{4} \frac{g_{3/2}(f)}{g_{1/2}(f)} \right) \langle N \rangle k_B. \quad (62b)$$

Pour $T = T_c^+$, on trouve la même valeur $C_V(T_c^+) = C_V(T_c^-)$: il n'y a pas de discontinuité sur la courbe $C_V(T)$ à la transition, mais il y a un point anguleux comme le montre la figure plus loin. La capacité calorifique étant une dérivée seconde de l'enthalpie libre, la condensation de Bose-Einstein est théoriquement de troisième espèce au sens d'Ehrenfest.

c. Calcul de J et de P

Pour calculer le grand potentiel J , on va utiliser la formule intégrale (25a) ou (28). On doit à nouveau se poser la question de la contribution du niveau fondamental dont la contribution à J est, d'après (8)

$$-k_B T \ln \xi(0) = -k_B T \ln \frac{1}{1 - e^{\beta\mu}} = k_B T \ln(1 - f) = -k_B T \ln(N_0 + 1)$$

d'après (58). Quelle que soit la valeur de la population N_0 du niveau fondamental, ce terme reste négligeable devant la contribution de tous les autres termes qui forment une grandeur extensive (car proportionnelle au volume qui figure dans la densité d'états). Quelle que soit la température, la contribution du niveau fondamental au grand potentiel est donc toujours négligeable.⁵ On peut donc ici aussi utiliser en toute confiance les formules intégrales.

Comme $\rho(\varepsilon) \propto \sqrt{\varepsilon}$, on a directement d'après (29)

$$J = -\frac{2}{3}U = -\frac{k_B T V}{\lambda^3} g_{5/2}(f) \quad (63)$$

et la pression vaut

$$P = -\left(\frac{\partial J}{\partial V} \right)_{T,N} = -\frac{J}{V} = \frac{k_B T}{\lambda^3} g_{5/2}(f) \quad (64)$$

Discutons à présent des valeurs de P et de la forme de l'équation d'état selon la température.

1. Pour $T \leq T_c$, $f = 1$ et $g_{5/2}(1) = \zeta(5/2) \simeq 1,341$ et

$$P = \zeta\left(\frac{5}{2}\right) \frac{k_B T}{\lambda^3} \propto T^{5/2} \quad (65a)$$

Le résultat très remarquable est que la pression ne dépend que de la température, pas de la densité n .⁶ Une autre façon d'écrire l'équation d'état est d'utiliser la relation (56) : il vient

$$PV = \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} (\langle N \rangle - N_0) k_B T. \quad (65b)$$

On peut interpréter cette formule en remarquant que seuls les bosons non condensés, en nombre $\langle N \rangle - N_0$, pour lesquels $\vec{p} = \hbar \vec{k} \neq 0$, contribuent à la pression. Notons que la présence du nombre de particules et du volume est cependant ici artificielle (elle disparaît si on écrit $\langle N \rangle - N_0 \propto \langle N \rangle T_c^{-3/2} \propto V$).

2. Pour $T \geq T_c$, la fugacité f est donnée par la solution de $n\lambda^3 = g_{3/2}(f)$ et l'équation d'état est formellement compliquée :

$$P = \frac{k_B T}{\lambda^3} g_{5/2} [g_{3/2}^{-1}(n\lambda^3)]. \quad (66)$$

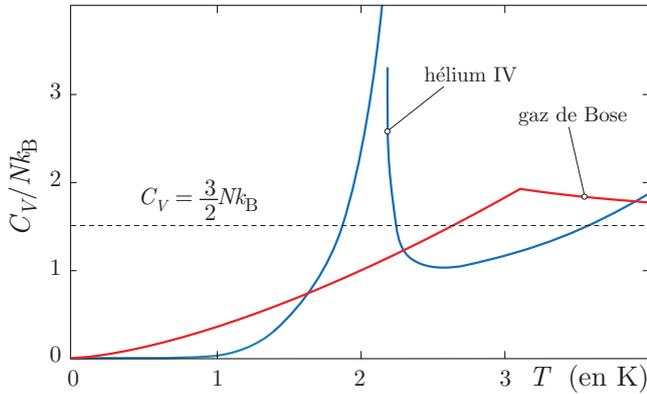
Il est nécessaire de comparer tout ces calculs avec les résultats expérimentaux. Le premier exemple est celui de l'hélium IV, dont les atomes ${}^4\text{He}$ sont des bosons. En dessous de 4,2 K, l'hélium est liquide avec une masse volumique $n \simeq 2 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$; on prévoit ainsi $T_c \simeq 3,2$ K. Expérimentalement, on observe bien une transition du second ordre dans l'hélium liquide, à une température $T_c = 2,17$ K, ce qui est un succès remarquable pour la théorie. Le comportement de la capacité calorifique est cependant différent, l'approximation du gaz parfait étant forcément abusive pour un

5. Attention cependant : la contribution du fondamental est négligeable *numériquement*. Si on dérive J par rapport à μ , la contribution du fondamental est importante, puisqu'elle redonne la population N_0 . Ce problème ne se pose pas pour calculer la pression.

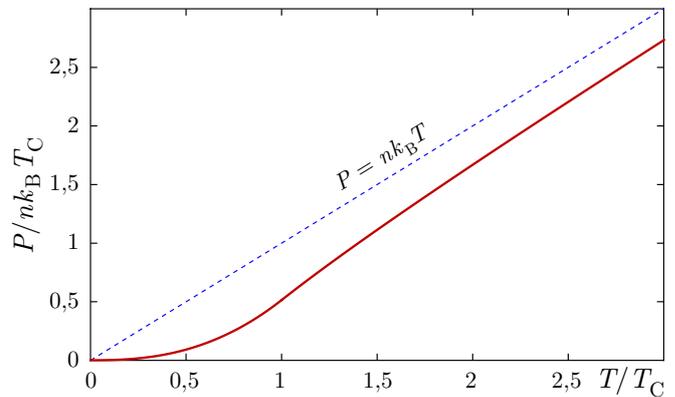
6. Certains auteurs (comme Bernard Diu) interprètent cette propriété en imaginant, pour $T \leq T_c$, la coexistence dans le fluide de deux phases, celles des bosons condensés (d'entropie nulle) et celle des bosons occupant les niveaux supérieurs (d'entropie non nulle). La condition d'équilibre des deux phases (égalité des potentiels chimiques) implique en effet que la pression ne dépend plus que de la température. En ces termes, seuls les bosons qui se rassemblent dans l'état fondamental subissent une transition, et cette transition est alors de première espèce au sens d'Ehrenfest (discontinuité de l'entropie). L'inconvénient de ce point de vue est qu'en réalité le fluide reste homogène : même pour $T \leq T_c$, on ne peut pas voir apparaître une séparation de deux fluides de densités différentes, et ce d'autant plus que les bosons condensés ont une fonction d'onde uniforme sur tout le volume V du système (car pour eux $\vec{k} = 0$).

liquide. À très basse température, on observe $C_V(T) \propto T^3$ (au lieu de $T^{3/2}$ calculé ici) : cette loi en T^3 est interprétée en invoquant les excitations sonores dans le liquide (phonons). De plus, au voisinage de la transition, on observe une discontinuité dans la courbe $C_V(T)$ qui n'est pas prévue dans le calcul.

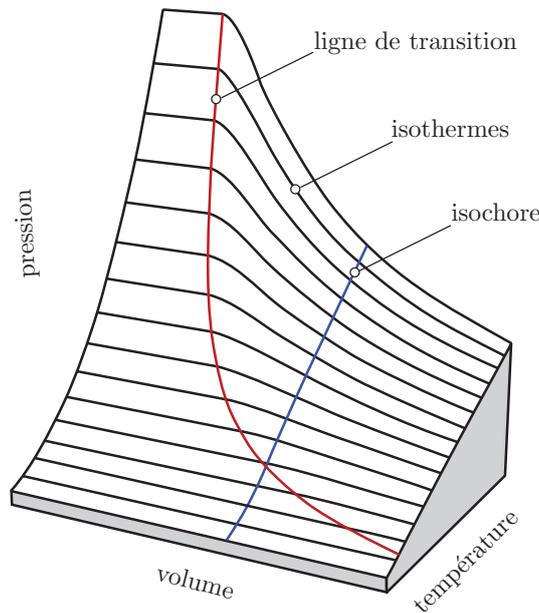
La condensation de Bose-Einstein a été prévue en 1925 par Einstein. Elle a d'abord été considérée comme une curiosité mathématique.⁷ La superfluidité a été découverte ensuite dans l'hélium en 1937, et c'est en 1938 que Fritz London suggéra que ce calcul pouvait expliquer la transition de phase observée. En 1995, les techniques modernes de refroidissement et de piégeage des atomes ont permis de fabriquer des systèmes très proches du gaz parfait à très basse température. Sur un échantillon de rubidium gazeux (l'atome ^{87}Rb est un boson) contenant $N \sim 10^4$ atomes dans un volume $V \sim (10 \mu\text{m})^3$, il est prévu et observé une condensation de Bose-Einstein à une température $T_C \sim 100 \text{ nK}$.



Capacité calorifique C_V de l'hélium IV : prévision théorique (gaz parfait de bosons) et résultat expérimentaux.



Pression $P(T)$ du gaz parfait de bosons. Pour $T \gg T_C$ on retrouve la loi classique $P = n k_B T$.



Prévision théorique de la surface du corps pur du gaz de Bose.

7. Einstein lui-même disait de son calcul : *l'idée est belle, mais contient-elle une part de vérité ?*

Annexe A : fonctions spéciales des gaz parfaits quantiques

Fonction transcendantale de Lerch

Pour les fermions ($\eta = 1$) comme pour les bosons ($\eta = -1$) libres ayant un spectre d'énergie $0 \leq \varepsilon < \infty$, les expressions à calculer mènent souvent aux intégrales

$$\int_0^\infty \frac{\varepsilon^{n-1} d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + \eta} = (k_B T)^n \int_0^\infty \frac{x^{n-1} dx}{f^{-1}e^x + \eta}$$

avec $x = \beta\varepsilon$ et où $f = e^{\beta\mu} > 0$ est la fugacité. Il est donc utile de définir et d'étudier la fonction mathématique associée à cette intégrale. On pose

$$L_n^\eta(f) = \frac{1}{\Gamma(n)} \int_0^\infty \frac{x^{n-1} dx}{f^{-1}e^x + \eta}, \quad (67)$$

où Γ est la fonction gamma qui interpole la factorielle (on a $\Gamma(n+1) = n\Gamma(n)$).⁸ On peut développer en série la fonction à intégrer :

$$\frac{x^{n-1}}{f^{-1}e^x + \eta} = \frac{f x^{n-1}}{e^x(1 + \eta f e^{-x})} = f x^{n-1} e^{-x} \sum_{p=0}^\infty (-\eta f e^{-x})^p = x^{n-1} \sum_{p=1}^\infty (-\eta)^{p-1} (f e^{-x})^p$$

et alors il vient

$$L_n^\eta(f) = \frac{1}{\Gamma(n)} \sum_{p=1}^\infty (-\eta)^{p-1} f^p \int_0^\infty x^{n-1} e^{-px} dx = \frac{1}{\Gamma(n)} \sum_{p=1}^\infty (-\eta)^{p-1} \frac{f^p}{p^n} \int_0^\infty t^{n-1} e^{-t} dt \quad (\text{où } t = px).$$

La dernière intégrale représente $\Gamma(n)$, donc la fonction $L_n^\eta(z)$ admet le développement en série

$$L_n^\eta(f) = \sum_{p=1}^\infty (-\eta)^{p-1} \frac{f^p}{p^n}. \quad (68)$$

Avec ce développement, on vérifie facilement que la dérivée de $L_n^\eta(f)$ est donnée par

$$L_n^{\eta'}(f) = \frac{L_{n-1}^\eta(f)}{f}. \quad (69)$$

La fonction $L_n^\eta(f)$ est associée en mathématique à la *fonction transcendantale de Lerch*⁹

$$\Phi(z, n, \alpha) = \sum_{p=0}^\infty \frac{z^p}{(p + \alpha)^n} \quad (70)$$

avec précisément :

$$\text{pour les fermions } (\eta = 1) \quad L_n^+(f) = f \Phi(-f, p, 1) = \sum_{p=1}^\infty (-1)^{p-1} \frac{f^p}{p^n}, \quad (71a)$$

$$\text{pour les bosons } (\eta = -1) \quad L_n^-(f) = f \Phi(f, p, 1) = \sum_{p=1}^\infty \frac{f^p}{p^n}. \quad (71b)$$

Fonction polylogarithmique

Pour des bosons libres ayant un spectre d'énergie $0 \leq \varepsilon < \infty$, le potentiel chimique μ est négatif ou nul, donc $0 \leq f \leq 1$. La fonction $L_n^-(f)$ est appelée en mathématique la fonction polylogarithmique d'ordre n (ou fonction de Jonquières) et notée ici $g_n(f)$ ¹⁰

$$g_n(f) = L_n^-(f) = \frac{1}{\Gamma(n)} \int_0^\infty \frac{x^{n-1} dx}{f^{-1}e^x - 1} = \sum_{p=1}^\infty \frac{f^p}{p^n}. \quad (72)$$

Pour un potentiel chimique nul, soit $f = 1$, on a

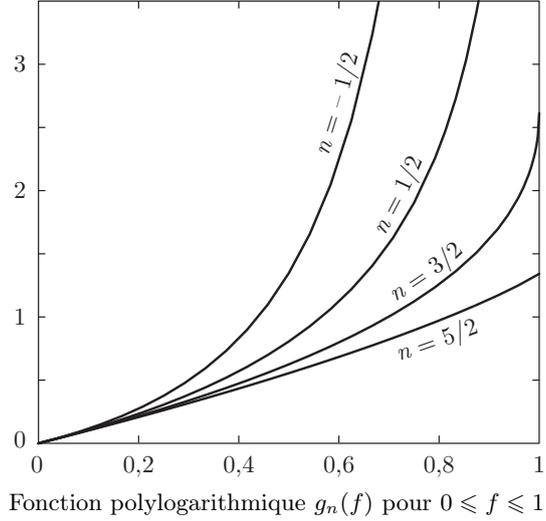
$$g_n(1) = \sum_{p=1}^\infty \frac{1}{p^n} = \zeta(n) \quad (73)$$

où ζ est la fonction zêta de Riemann. On utilise en particulier $g_{3/2}(1) = \zeta(3/2) \simeq 2,612$ et $g_{5/2}(1) = \zeta(5/2) \simeq 1,341$.

8. On rappelle que $\Gamma(n) = (n-1)!$ pour $n \in \mathbb{N}^*$ et, pour des valeurs demi-entières, $\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}$, $\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$ et $\Gamma\left(\frac{5}{2}\right) = \frac{3\sqrt{\pi}}{4}$.

9. Dans le logiciel *Mathematica*, la fonction transcendantale de Lerch $\Phi(z, n, \alpha)$ est donnée par `LerchPhi[z, n, alpha]`.

10. Dans le logiciel *Mathematica*, la fonction polylogarithmique $g_n(z)$ est donnée par `PolyLog[n, z]`.



Annexe B : Étude analytique d'un gaz parfait de particules libres

Formules générales

Nous considérons un gaz parfait de particules libres à 3D, pour lesquelles $\varepsilon(\vec{k}) = \hbar^2 \vec{k}^2 / 2m$. La densité d'états $\rho(\varepsilon) \propto \sqrt{\varepsilon}$ et la fonction $\phi(\varepsilon)$ sont respectivement données par (18) et (20). On admet que la représentation intégrale des sommes est correcte, moyennant quoi on peut établir avec les fonctions spéciales introduites à l'annexe A des formules générales pour des fermions ($\eta = 1$) comme pour des bosons ($\eta = -1$), de spin s . Le grand potentiel s'écrit

$$\begin{aligned}
 J &= - \int_0^\infty \phi(\varepsilon) n(\varepsilon) d\varepsilon \\
 &= - (2s+1) \frac{V}{6\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + \eta} \\
 &= - (2s+1) \frac{V}{6\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} (k_B T)^{5/2} \int_0^\infty \frac{x^{3/2} dx}{f^{-1} e^x + \eta} \\
 &= - (2s+1) \frac{V}{6\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} (k_B T)^{5/2} \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) L_{5/2}^\eta(f) \\
 &= - (2s+1) \frac{k_B T V}{\lambda^3} L_{5/2}^\eta(f), \tag{74}
 \end{aligned}$$

avec λ la longueur d'onde thermique de de Broglie. On en déduit le nombre moyen de particules

$$\langle N \rangle = - \left(\frac{\partial J}{\partial \mu} \right)_{T,V} = - \frac{f}{k_B T} \left(\frac{\partial J}{\partial f} \right)_{T,V} = (2s+1) \frac{fV}{\lambda^3} L_{5/2}^{\eta'}(f) = (2s+1) \frac{V}{\lambda^3} L_{3/2}^\eta(f) \tag{75}$$

(à l'aide de (69)), ainsi que la pression

$$P = - \left(\frac{\partial J}{\partial V} \right)_{V,\mu} = - \frac{J}{V} = (2s+1) \frac{k_B T}{\lambda^3} L_{5/2}^\eta(f). \tag{76}$$

On a aussi l'énergie l'interne, très facilement d'après (29)

$$U = - \frac{3}{2} J = (2s+1) \frac{3}{2} \frac{k_B T V}{\lambda^3} L_{5/2}^\eta(f). \tag{77}$$

Étude du cas haute température ($T \gg \theta_d$)

Les formules précédentes permettent de déterminer les premières corrections quantiques aux lois des gaz parfait classiques (non dégénérés). Pour un gaz de particules libres et dans la limite $T \gg \theta_d$, le potentiel chimique canonique tenant compte du spin est $\mu = k_B T \ln(n\lambda^3 / (2s+1))$ avec $n = N/V = \langle N \rangle / V$. Le critère de non-dégénérescence $n\lambda^3 \ll 1$ conduit à $\mu \sim -$ quelques $k_B T < 0$. On vérifie ainsi que tout le spectre d'énergie ($\varepsilon > 0$) relève de la statistique de Maxwell-Boltzmann où $n(\varepsilon) \ll 1$ (soit $e^{\beta(\varepsilon-\mu)} \gg 1$). Mais on a surtout

$$f = e^{\beta\mu} = \frac{n\lambda^3}{2s+1} \ll 1 \quad (\text{cas classique}). \tag{78}$$

On se sert de cette propriété pour calculer les corrections quantiques selon la méthode suivante. Pour $T \gg \theta_d$, on suppose que $f = e^{\beta\mu} \ll 1$ et on développe la distribution $n(\varepsilon)$ en puissance de f :

$$n(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + \eta} = \frac{f}{e^{\beta\varepsilon}(1 + \eta f e^{-\beta\varepsilon})} \simeq f e^{-\beta\varepsilon} (1 - \eta f e^{-\beta\varepsilon} + \dots). \quad (79)$$

Ceci revient à utiliser les premiers termes du développement en série (68) de la fonction $L_n^\eta(f)$. D'abord le grand potentiel :

$$J = - (2s + 1) \frac{k_B T V}{\lambda^3} L_{5/2}^\eta(f) \simeq - (2s + 1) \frac{k_B T V}{\lambda^3} f \left(1 - \frac{\eta f}{4\sqrt{2}} + \dots \right). \quad (80)$$

Ensuite le nombre moyen de particules et la pression :

$$\langle N \rangle = (2s + 1) \frac{V}{\lambda^3} L_{3/2}^\eta(f) \simeq (2s + 1) \frac{V}{\lambda^3} f \left(1 - \frac{\eta f}{2\sqrt{2}} + \dots \right), \quad (81)$$

$$P = - \frac{J}{V} = (2s + 1) \frac{k_B T}{\lambda^3} f \left(1 - \frac{\eta f}{4\sqrt{2}} + \dots \right). \quad (82)$$

La solution pour la fugacité, solution de (81), est

$$f = \frac{n\lambda^3}{2s + 1} \left(1 + \frac{\eta}{2\sqrt{2}} \frac{n\lambda^3}{2s + 1} + \dots \right). \quad (83)$$

Par définition (3) de la température de dégénérescence, la correction quantique est en $\left(\frac{\theta_d}{T}\right)^{3/2} \ll 1$. D'autre part, en faisant les simplifications,

$$\frac{PV}{\langle N \rangle k_B T} = \frac{1 - \frac{\eta f}{4\sqrt{2}} + \dots}{1 - \frac{\eta f}{2\sqrt{2}} + \dots} = 1 + \frac{\eta f}{4\sqrt{2}} + \dots$$

En injectant la solution obtenue pour f (identique au premier ordre à (78)), l'équation d'état corrigée s'écrit

$$P = nk_B T \left(1 + \frac{\eta}{4\sqrt{2}} \frac{n\lambda^3}{2s + 1} + \dots \right). \quad (84)$$

Par analogie avec les gaz réels, la correction à l'équation d'état $P = nk_B T$ est parfois désignée sous le nom de *viriel quantique*. On trouve que la pression d'un gaz de fermions est plus importante que la pression d'un gaz de particules classiques, elle-même plus importante que la pression d'un gaz de bosons. Tout se passe comme si les fermions subissaient une répulsion effective et les bosons une attraction effective.

On peut aussi calculer l'énergie interne : d'après (29) et (84)

$$U = - \frac{3}{2} J = \frac{3}{2} \langle N \rangle k_B T \left(1 + \frac{\eta}{4\sqrt{2}} \frac{n\lambda^3}{2s + 1} + \dots \right) \quad (85)$$

et la capacité calorifique

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{3}{2} \langle N \rangle k_B \left(1 - \frac{\eta}{8\sqrt{2}} \frac{n\lambda^3}{2s + 1} + \dots \right). \quad (86)$$

La correction quantique donne à la capacité calorifique d'un gaz de bosons une valeur supérieure à la valeur classique $\frac{3}{2} \langle N \rangle k_B$. Comme par ailleurs $C_V \rightarrow 0$ pour $T \rightarrow 0$, la courbe $C_V(T)$ des bosons doit présenter un maximum, qu'on trouve situé pour $T \sim \theta_d$.

Annexe C : Formule pour l'entropie

On établit l'expression générale de l'entropie (11c), valable pour les fermions ou les bosons avec l'index η . D'après (8), (9a) et (10), on a

$$S = \frac{U - J - \mu \langle N \rangle}{T} = \frac{1}{T} \sum_{|\ell\rangle} [\varepsilon_\ell \langle n_\ell \rangle + k_B T \ln \xi_\ell - \mu \langle n_\ell \rangle] = k_B \sum_{|\ell\rangle} [\ln \xi_\ell + \beta(\varepsilon_\ell - \mu) \langle n_\ell \rangle].$$

Utilisant (11b), on exprime $e^{\beta(\varepsilon_\ell - \mu)} = \frac{1}{\langle n_\ell \rangle} - \eta$, d'où

$$\ln \xi_\ell = \eta \ln(1 + \eta e^{-\beta(\varepsilon_\ell - \mu)}) = \eta \ln \left(1 + \frac{\eta}{\frac{1}{\langle n_\ell \rangle} - \eta} \right) = -\eta \ln(1 - \eta \langle n_\ell \rangle)$$

et

$$\beta(\varepsilon_\ell - \mu) = \ln \left(\frac{1}{\langle n_\ell \rangle} - \eta \right) = \ln(1 - \eta \langle n_\ell \rangle) - \ln \langle n_\ell \rangle.$$

Reportant dans l'expression obtenue précédemment pour l'entropie,

$$\begin{aligned} S &= k_B \sum_{|\ell\rangle} \left[-\eta \ln(1 - \eta \langle n_\ell \rangle) + (\ln(1 - \eta \langle n_\ell \rangle) - \ln \langle n_\ell \rangle) \langle n_\ell \rangle \right] \\ &= -k_B \sum_{|\ell\rangle} \left[\langle n_\ell \rangle \ln \langle n_\ell \rangle + \eta(1 - \eta \langle n_\ell \rangle) \ln(1 - \eta \langle n_\ell \rangle) \right] \end{aligned}$$

car $\eta^2 = 1$, ce qui prouve (11c).

Vibrations d'un solide

Ce chapitre est consacré à l'étude statistique des vibrations dans un solide cristallin. Nous allons montrer que, dans l'approximation harmonique, les quanta des modes de vibration se comportent comme des particules de type boson. Ces quasi-particules sont appelées les *phonons*.

I. MODES DE VIBRATION DANS UN SOLIDE CRISTALLIN

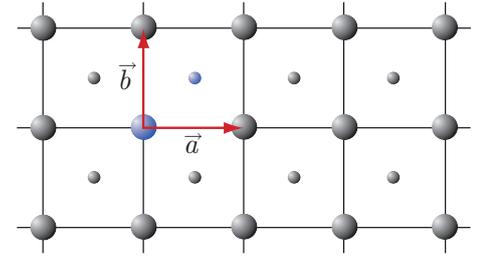
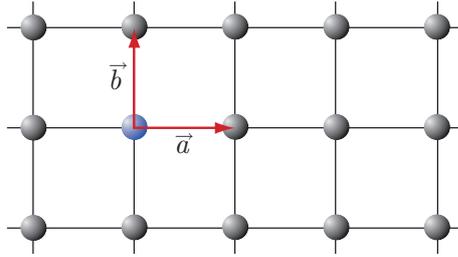
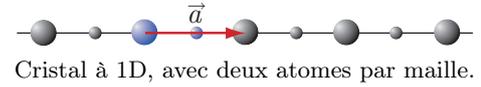
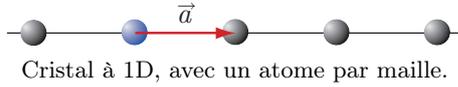
A. Description d'un solide cristallin : éléments de cristallographie

Un cristal est un arrangement périodique d'atomes. Plus précisément, on définit :

- le *réseau*, qui est un ensemble périodique de points, appelés *nœuds* du réseau, obtenus à partir d'une origine par répétition de vecteurs de base notés souvent $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ à 3D. Le parallélépipède engendré par les trois vecteurs de base est la *maille élémentaire*.
- le *motif* qui est un groupement de quelques atomes (ou ions, molécules) placés dans chaque maille élémentaire (c'est-à-dire sur chaque nœud du réseau ou à son voisinage).
- le *cristal* qui est l'ensemble d'atomes obtenu par la répétition du motif dans chaque maille.

Formellement, on peut écrire

$$\text{cristal} = \text{réseau} + \text{motif.}$$



Soient $\vec{R}_i = n\vec{a} + m\vec{b} + p\vec{c}$ les nœuds d'un réseau, avec $(n, m, p) \in \mathbb{Z}$ et $i = 1$ à N , nombre de mailles dans le réseau. Les longueurs $a = \|\vec{a}\|$, $b = \|\vec{b}\|$ et $c = \|\vec{c}\|$ sont les paramètres de maille du réseau. Dans une maille élémentaire, soient $\vec{\rho}_j$ les positions des atomes du motif avec $j = 1$ à q , nombre d'atomes dans le motif. Les positions au repos des qN atomes du cristal sont $\vec{R}_{ij} = \vec{R}_i + \vec{\rho}_j$. Chaque atome peut osciller, sa position instantanée pouvant être écrite

$$\vec{r}_{ij}(t) = \vec{R}_{ij} + \vec{u}_{ij}(t) \quad (i = 1 \text{ à } N \text{ et } j = 1 \text{ à } q) \quad (1)$$

où $\vec{u}_{ij}(t)$ désigne l'écart par rapport à la position à l'équilibre. Par hypothèse, $\|\vec{u}_{ij}(t)\| < a, b, c$. Le hamiltonien du cristal est

$$H = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^q \frac{\vec{p}_{ij}^2}{2m_j} + V(\{\vec{r}_{ij}\}), \quad (2)$$

où \vec{p}_{ij} est l'impulsion de l'atome de masse m_j situé en \vec{r}_{ij} . On fait l'approximation harmonique du potentiel V d'interaction entre les atomes en limitant son développement au second ordre autour des positions d'équilibre :

$$V(\{\vec{r}_{ij}\}) = -V_0 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j,\alpha \\ i',j',\alpha'}} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial r_{ij}^\alpha \partial r_{i'j'}^{\alpha'}} \right)_{\text{éq.}} u_{ij}^\alpha u_{i'j'}^{\alpha'}, \quad (3)$$

les indices $\alpha, \alpha' = 1, 2, 3$ représentant les trois directions du réseau. Le hamiltonien devient alors celui de $3qN \gg 1$ oscillateurs harmoniques couplés, chacun des qN atomes pouvant vibrer dans les trois directions. Pour étudier la dynamique des vibrations, il faut obtenir les $3qN$ modes propres de vibration, ce qui passe par la diagonalisation de la matrice des dérivées partielles apparaissant dans le développement (3) du potentiel. Cette énorme matrice $3qN \times 3qN$ a des propriétés générales :

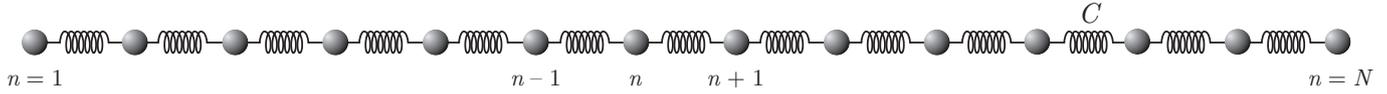
- elle est positive, puisque le développement est fait autour du minimum du potentiel,
- elle est symétrique, puisque ses éléments sont des dérivées secondes,
- elle présente des blocs identiques, en raison de l'invariance par translation dans le cristal.

Ces propriétés donnent aux modes propres des vibrations dans le solide leur forme particulière. Le calcul général est très technique, nous allons voir comment on l'aborde sur des exemples simplifiés à une dimension.

B. Étude des modes de vibration d'une chaîne linéaire d'atomes

À une dimension, sur un axe (O, x) de vecteur unitaire \vec{e}_x , un réseau est une succession de points régulièrement espacés d'une distance a , paramètre de maille du réseau. Les positions des nœuds sont $X_n = na$, avec $n \in \mathbb{Z}$. Nous supposons que le mouvement des atomes placés sur ce réseau se fait uniquement selon l'axe (O, x) , c'est-à-dire qu'on étudie que les modes longitudinaux.

a. Chaîne monoatomique avec interactions limitées aux premiers voisins



Plaçons N atomes de masse m sur les nœuds du réseau, aux positions de repos $X_n = na$ et aux positions instantanées $x_n(t) = na + u_n(t)$, avec $n = 1$ à N . On suppose ici que l'interaction entre les atomes est limitée aux plus proches voisins. Dans l'approximation harmonique, le couplage entre deux atomes consécutifs est alors équivalent à celui d'un ressort, tous les ressorts de la chaîne ayant la même raideur notée C . L'élongation du ressort situé entre les atomes n et $n + 1$ vaut $x_{n+1} - x_n - a = u_{n+1} - u_n$. Le hamiltonien de la chaîne s'écrit

$$H = \sum_{n=1}^N \frac{p_n^2}{2m} + \sum_{n=1}^N \frac{1}{2} C (u_{n+1} - u_n)^2 \quad (4)$$

où p_n est l'impulsion de l'atome n (on a omis la constante $-V_0$). Les équations de Hamilton fournissent les équations du mouvement, mais on peut aussi obtenir ces dernières en termes de forces. L'atome n est soumis à deux forces :

- celle du ressort qui le couple à l'atome $n - 1$ qui s'écrit $-C(u_n - u_{n-1}) \vec{e}_x$,
- celle du ressort qui le couple à l'atome $n + 1$ qui s'écrit $+C(u_{n+1} - u_n) \vec{e}_x$.

L'équation du mouvement de l'atome n est donc

$$m\ddot{u}_n = -C(u_n - u_{n-1}) + C(u_{n+1} - u_n) \implies \ddot{u}_n + 2\omega_0^2 u_n = \omega_0^2 (u_{n-1} + u_{n+1}), \quad \text{avec } \omega_0 = \sqrt{\frac{C}{m}}. \quad (5)$$

On obtient donc N équations différentielles linéaires couplées pour les N variables $u_n(t)$.¹ La recherche des modes propres consiste à découpler ces équations ou, ce qui revient au même, à diagonaliser le hamiltonien (4). Nous allons présenter trois méthodes, de la plus déductive à la plus efficace (le lecteur pressé peut ne lire que la troisième).

Première méthode : diagonalisation de la matrice

Les N équations du mouvement peuvent être mise sous la forme matricielle compacte

$$\ddot{\vec{U}} + \Omega^2 \vec{U} = 0, \quad (6a)$$

avec $\vec{U}(t)$ le vecteur colonne de composantes $u_n(t)$ et Ω^2 la matrice $N \times N$, explicitement

$$\begin{pmatrix} \ddot{u}_1 \\ \ddot{u}_2 \\ \ddot{u}_3 \\ \vdots \\ \ddot{u}_{N-1} \\ \ddot{u}_N \end{pmatrix} + \underbrace{\begin{pmatrix} 2\omega_0^2 & -\omega_0^2 & 0 & \dots & 0 \\ -\omega_0^2 & 2\omega_0^2 & -\omega_0^2 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & -\omega_0^2 & 2\omega_0^2 & -\omega_0^2 & \dots & 0 \\ \vdots & & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & & & \ddots & \ddots & \ddots \\ 0 & \dots & 0 & -\omega_0^2 & 2\omega_0^2 & -\omega_0^2 \\ 0 & \dots & \dots & 0 & -\omega_0^2 & 2\omega_0^2 \end{pmatrix}}_{\Omega^2} \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \\ \vdots \\ u_{N-1} \\ u_N \end{pmatrix} = 0. \quad (6b)$$

$$\vec{\ddot{U}} + \Omega^2 \vec{U} = 0$$

La recherche des modes propres revient à la diagonalisation de la matrice Ω^2 , qui est symétrique et positive. Ce problème mathématique se résout par récurrence. Le polynôme caractéristique est un polynôme de Tchebychev de seconde espèce et les valeurs propres sont le carré des pulsations ω_p , avec

$$\omega_p = 2\omega_0 \sin\left(\frac{p}{N+1} \frac{\pi}{2}\right), \quad p = 1 \text{ à } N. \quad (7)$$

1. Signalons cependant que les atomes $n = 1$ et $n = N$ situés en bout de chaîne sont des cas particuliers, car ils n'ont qu'un seul voisin : pour eux, le terme d'énergie potentielle correspondant dans le hamiltonien est différent et, dans le second membre de l'équation du mouvement, il n'y a qu'un seul terme de couplage. Pour ces deux atomes, on a $m\ddot{u}_1 + 2\omega_0^2 u_1 = \omega_0^2 u_2$ et $m\ddot{u}_N + 2\omega_0^2 u_N = \omega_0^2 u_{N-1}$.

Deuxième méthode : condition aux limites en puits de potentiel

Les équations du mouvement (5) peuvent être étendues à tous les atomes $n = 1$ à N à condition de prolonger la variables dynamique $u_n(t)$ aux indices $n = 0$ et $n = N + 1$ moyennant la contrainte

$$u_0(t) = u_{N+1}(t) = 0. \quad (8)$$

Cette contrainte apparaît comme une condition aux limites de type « puits de potentiel » (ou de Dirichlet). On sait qu'un mode de vibration est une solution particulière monochromatique et, étant donnée la condition aux limites retenue, on s'oriente naturellement vers des solutions en onde stationnaire de la forme

$$u_n(t) = \Re\{A \sin(kna) e^{i\omega t}\}. \quad (9)$$

Cette solution, reportée dans l'équation matricielle (6a), montre immédiatement que les pulsations au carré seront les valeurs propres de la matrice Ω^2 , les vecteurs \vec{U} de composantes $\sin(kna)$ en étant les vecteurs propres. L'espace des valeurs du nombre d'onde k est appelé l'espace réciproque. Pour décrire l'ensemble des solutions possibles,

- en raison de la périodicité du sinus, il suffit de prendre $-\frac{\pi}{a} < k \leq \frac{\pi}{a}$,
- les valeurs positives de k suffisent car les valeurs négatives représentent le même vecteur propre, donc $0 \leq k \leq \frac{\pi}{a}$,
- enfin on évite $k = 0$ et $k = \frac{\pi}{a}$ (car alors $u_n(t) = 0$).

L'ensemble des solutions est donc décrit en prenant $0 < k < \frac{\pi}{a}$. En appliquant la condition aux limites (8), on arrive à $\sin[k(N+1)a] = 0$ et trouve ainsi les valeurs de k :

$$k = \frac{p\pi}{(N+1)a} \quad \text{avec } p = 1 \text{ à } N. \quad (10)$$

Ensuite, en reportant la solution (9) dans (5), il vient

$$\begin{aligned} (-\omega^2 + 2\omega_0^2) \sin(kna) &= \omega_0^2 \{\sin[k(n-1)a] + \sin[k(n+1)a]\} = 2\omega_0^2 \sin(kna) \cos(ka) \\ \implies \omega^2 &= 2\omega_0^2 [1 - \cos(ka)] = 4\omega_0^2 \sin^2 \frac{ka}{2} \\ \implies \omega(k) &= 2\omega_0 \sin \frac{ka}{2}. \end{aligned} \quad (11)$$

La relation $\omega(k)$ est la relation de dispersion. Les équations (10) et (11) redonnent exactement la même solution que celle obtenue en (7) en diagonalisant la matrice Ω^2 . Chaque valeur de k correspond à un vecteur propre de Ω^2 , c'est-à-dire à un mode propre de vibration de la chaîne d'atomes. Les N valeurs de k sont régulièrement espacées de $\frac{\pi}{(N+1)a}$. Dans la limite thermodynamique, elles forment un continuum sur l'intervalle $]0, \frac{\pi}{a}[$ dont la densité dans ce segment de l'espace réciproque vaut

$$\rho(k) = \frac{(N+1)a}{\pi} \quad \text{pour } 0 < k < \frac{\pi}{a}. \quad (12)$$

Troisième méthode : condition aux limites périodiques

À la solution exacte précédente, on préfère souvent une solution approchée qui permet de travailler dans un intervalle centré sur l'origine de l'espace réciproque. On remplace la condition aux limites en puits de potentiel par la condition aux limites périodique (ou de Born - von Karman)

$$u_{N+1}(t) = u_1(t). \quad (13)$$

Cette condition correspond à une situation où l'on prolonge la chaîne de N atomes en imposant une périodicité sur la longueur initiale $L = Na$. On s'oriente donc maintenant vers des solutions en onde progressive de la forme

$$u_n(t) = \Re\{A e^{i(kna - \omega t)}\} \quad (14)$$

dont les pulsations au carré seront aussi les valeurs propres de la matrice Ω^2 . Pour décrire l'ensemble des solutions possibles,

- en raison de la périodicité de l'exponentielle complexe, il suffit de prendre $-\frac{\pi}{a} < k \leq \frac{\pi}{a}$,
- les valeurs positives et négatives de k sont des solutions différentes, on doit garder les deux,
- les valeurs $k = 0$ et $k = \frac{\pi}{a}$ sont des solutions non nulles, on doit aussi les garder.

L'ensemble des solutions est donc décrit en prenant $-\frac{\pi}{a} < k \leq \frac{\pi}{a}$. Cet intervalle $]-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}]$ de l'espace réciproque est désigné sous le nom de *première zone de Brillouin* (PZB). En appliquant la condition aux limites (13), on arrive à $e^{ikNa} = 1$ et trouve ainsi les valeurs de k :

$$k = \frac{2p\pi}{Na} = \frac{2p\pi}{L} \quad \text{avec} \quad -\frac{N}{2} < p \leq \frac{N}{2}. \quad (15)$$

Ensuite, en reportant la solution (14) dans (5), il vient

$$\begin{aligned} -\omega^2 + 2\omega_0^2 &= \omega_0^2(e^{-ika} + e^{ika}) = 2\omega_0^2 \cos(ka) \quad \Longrightarrow \quad \omega^2 = 2\omega_0^2[1 - \cos(ka)] = 4\omega_0^2 \sin^2 \frac{ka}{2} \\ \Longrightarrow \quad \omega(k) &= 2\omega_0 \left| \sin \frac{ka}{2} \right|. \end{aligned} \quad (16)$$

Le relation de dispersion $\omega(k)$ est donc la même que celle de la solution exacte. Mais les équations (15) et (16) ne redonnent pas exactement la même solution : on ne trouve qu'une valeur propre sur deux. Cependant, le nombre de modes est conservé car les N valeurs de k sont ici réparties sur toute la première zone de Brillouin. Ces valeurs N sont régulièrement espacées de $\frac{2\pi}{Na} = \frac{2\pi}{L}$. Dans la limite thermodynamique, elles forment un continuum dont la densité sur la première zone de Brillouin vaut

$$\rho(k) = \frac{Na}{2\pi} = \frac{L}{2\pi} \quad \text{pour} \quad -\frac{\pi}{a} < k \leq \frac{\pi}{a}. \quad (17)$$

On choisit toujours de garder la conditions aux limites périodiques, généralisée par la suite dans les trois directions d'un solide.

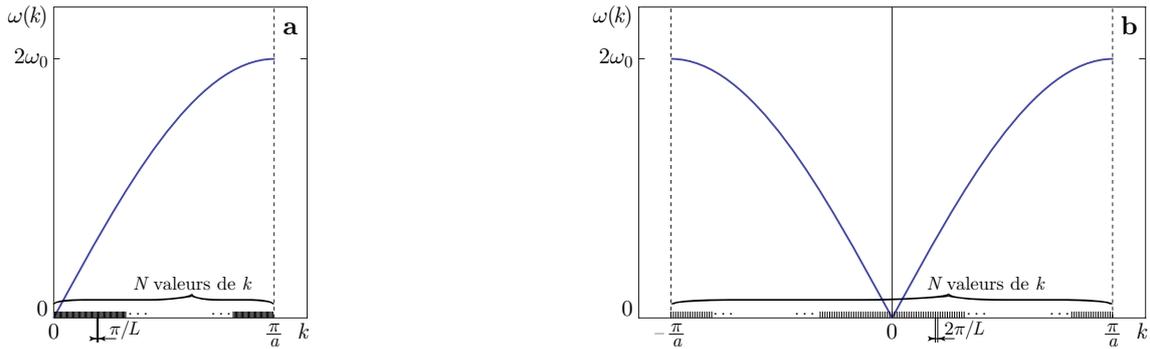


Schéma de la relation de dispersion dans une chaîne monoatomique.

En **a**, la solution exacte, obtenue aussi par l'application de la condition aux limites en puits de potentiel.

En **b**, la solution obtenue aussi par l'application de la condition aux limites périodique.

En centre de première zone de Brillouin, pour $|ka| \ll 1$, c'est-à-dire pour les longueurs d'onde grandes devant le paramètre de maille ($\lambda = \frac{2\pi}{k} \gg a$), la relation de dispersion est approchée par

$$\omega(k) \simeq \omega_0 ka = kc \quad (|ka| \ll 1) \quad (18)$$

avec $c = \omega_0 a$. Cette relation de dispersion est celle qu'on trouve en assimilant la chaîne d'atomes à un milieu continu, c'est celle de l'onde sonore de célérité c . Cette approximation sera à la base du modèle de Debye pour la capacité calorifique.

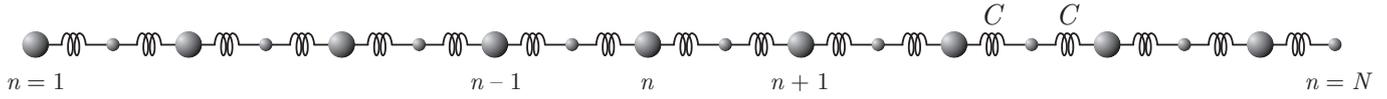
Les modes propres obtenus doivent diagonaliser le hamiltonien, donc il existe un changement de variables qui permet de passer des variables canoniques $\{u_n, p_n\}$ à des variables canoniques $\{q_k, p_k\}$ telles que

$$H = \sum_{k \in \text{PZB}} \left(\frac{p_k^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2(k) q_k^2 \right) \quad (19)$$

La somme est étendue aux N valeurs de k de la première zone de Brillouin. Les N modes permettent donc de représenter la chaîne d'atomes par N oscillateurs harmoniques indépendants, chacun étant associé à un nombre d'onde k et ayant une pulsation $\omega(k)$ donnée par (15) et (16). La quantification de ces oscillateurs est immédiate en introduisant les opérateurs Q_k et P_k , puis l'opérateur \hat{n}_k nombre d'occupation de l'oscillateur de nombre d'onde k :

$$H = \sum_{k \in \text{PZB}} \left(\frac{P_k^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2(k) Q_k^2 \right) = \sum_{k \in \text{PZB}} \left(\hat{n}_k + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega(k). \quad (20)$$

b. Chaîne diatomique avec interactions aux premiers voisins



Le réseau de la chaîne contient toujours N nœuds, avec un paramètre de maille a . Le motif est maintenant constitué de deux atomes différents, de masses m_1 et m_2 . Chaque atome est entouré d’un environnement symétrique : d’une part les distances à l’équilibre entre plus proches voisins sont toujours $\frac{a}{2}$, d’autre part les raideurs de tous les ressorts modélisant les interactions sont les mêmes, notées C . Les positions instantanées des deux espèces d’atomes sont $x_n(t) = na + u_n(t)$ et $y_n(t) = (n + \frac{1}{2})a + v_n(t)$, où $u_n(t)$ et $v_n(t)$ désignent les écarts par rapport à l’équilibre. Généralisant (5), les équations du mouvement sont

$$\begin{cases} m_1 \ddot{u}_n = C(v_{n-1} + v_n - 2u_n) \\ m_2 \ddot{v}_n = C(u_n + u_{n+1} - 2v_n) \end{cases} \quad (21)$$

Adoptons directement la résolution dans la condition aux limites périodiques. On cherche des solutions de la forme $u_n(t) = \Re\{A e^{i(kna - \omega t)}\}$ et $v_n(t) = \Re\{B e^{i(kna - \omega t)}\}$, ce qui aboutit au système

$$\begin{cases} (\omega^2 - \omega_1^2)A + \omega_1^2 \cos \frac{ka}{2} e^{-ika/2} B = 0 \\ \omega_2^2 \cos \frac{ka}{2} e^{ika/2} A + (\omega^2 - \omega_2^2)B = 0 \end{cases} \quad \text{avec} \quad \omega_1 = \sqrt{\frac{2C}{m_1}}, \quad \omega_2 = \sqrt{\frac{2C}{m_2}}. \quad (22)$$

Pour éviter la solution triviale $A = B = 0$, on annule le déterminant du système précédent, ce qui conduit aux valeurs de la pulsation dont il existe deux valeurs positives données par

$$\omega_{\pm}^2(k) = \frac{1}{2} \left(\omega_1^2 + \omega_2^2 \pm \sqrt{(\omega_1^2 + \omega_2^2)^2 - 4\omega_1^2 \omega_2^2 \sin^2 \frac{ka}{2}} \right). \quad (23)$$

La condition aux limites périodique s’applique sur la longueur $L = Na$ de la chaîne, donc on obtient toujours N valeurs de k données par (15). Cependant, comme il y a $2N$ atomes, il y a $2N$ oscillateurs, donc $2N$ modes propres. De fait, pour chaque valeur de k , il y a deux modes :

- un mode dit *acoustique* de pulsation $\omega_a(k) = \omega_-(k)$,
- un mode dit *optique* de pulsation $\omega_o(k) = \omega_+(k) > \omega_a(k)$.

Les deux relations $\omega_a(k)$ et $\omega_o(k)$ définissent les deux branches de la relation de dispersion. Pour chacune des deux branches indexées s ($s = a$ ou o), la densité $\rho_s(k)$ reste celle donnée par (17). Ces deux branches ont des comportements différents et correspondent à des mouvements différents des atomes (que l’on peut analyser par résolution du système (22)). En particulier, en centre de première zone de Brillouin, pour $ka \ll 1$.

- Pour la branche acoustique, $\omega_a(k) \simeq kc$ avec $u_n \simeq v_n$: le déplacement en bloc des deux atomes de la maille est celui qu’on obtient pour une excitation mécanique, ces modes correspondent à la propagation d’une onde acoustique.
- Pour la branche optique, $\omega_o(k) \simeq \omega_o(0) + \mathcal{O}(ka)^2$ avec $m_1 u_n + m_2 v_n \simeq 0$: le déplacement en opposition de phase des deux atomes de la maille (avec un centre de masse immobile) est celui qu’on obtient pour une excitation électromagnétique si les atomes sont en fait des ions de charges opposées (d’où le nom attribué à cette branche). Sur l’ensemble de la PZB, $\omega_o(k)$ varie peu avec k .

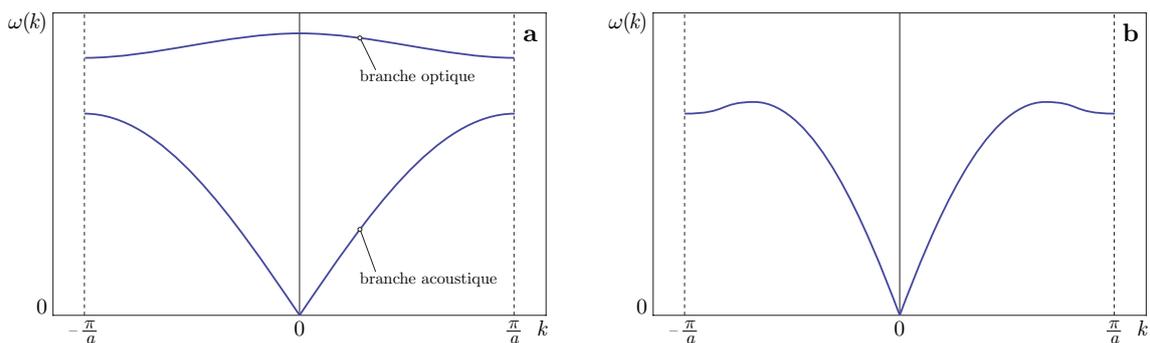


Schéma de la relation de dispersion dans une chaîne monoatomique. En **a**, le cas d’une chaîne diatomique. En **b**, le cas d’une chaîne monoatomique avec interactions étendues aux seconds voisins.

c. Généralisation à 1D : chaîne avec q atomes par maille et interactions aux seconds voisins

La prise en compte des interactions entre seconds voisins (de l'atome n aux atomes $n-2$ et $n+2$), voire au-delà, complique les équations, donc la relation de dispersion $\omega(k)$ est modifiée (voir figure). Avec N nœuds dans le réseau et q atomes par maille, on obtient N valeurs de k avec q branches, soit qN modes, autant que d'oscillateurs, c'est-à-dire ici que d'atomes dans la chaîne. Par ailleurs, si on choisit la condition aux limites périodiques, les N valeurs de k dans chaque branche sont toujours fixées par (15) avec la densité de modes (17). Le hamiltonien quantique des vibrations est donné par

$$H = \sum_{s=1}^q \sum_{k \in \text{PZB}} \left(\hat{n}_{sk} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_s(k). \quad (24)$$

C. Étude des modes de vibration d'un cristal à 3D

À trois dimensions, la diversité des réseaux (cubique, orthorombique, triclinique, ...) complique la discussion. De même qu'à une dimension, la périodicité des modes propres permet de restreindre le domaine des valeurs du vecteur d'onde \vec{k} à la première zone de Brillouin, celle-ci étant un volume centré sur l'origine de l'espace réciproque.² Ensuite, s'il y a N nœuds dans le réseau, l'application de la condition aux limites périodique dans chaque direction fournit toujours N valeurs du vecteur d'onde \vec{k} , quel que soit le nombre d'atomes par maille élémentaire.

a. Cristal à un atome par maille

Il y a N atomes, donc $3N$ oscillateurs, car chaque atome peut se déplacer indépendamment dans les trois directions, donc $3N$ modes propres. Pour chaque valeur de \vec{k} il y a trois modes de type acoustique indexées $s = 1, 2, 3$ par valeur croissante de $\omega_s(\vec{k})$. Selon les symétries du cristal et la direction du vecteur d'onde, on peut observer certaines polarisations, le plus souvent

- deux modes transverses (le déplacement des atomes est orthogonal au vecteur d'onde), de pulsations $\omega_1(\vec{k})$ et $\omega_2(\vec{k})$.
- un mode longitudinal (le déplacement des atomes est colinéaire au vecteur d'onde), de pulsation $\omega_3(\vec{k})$.

Pour chacune des trois branches, la densité $\rho_s(\vec{k})$ est celle donnée par la condition aux limites périodiques, à savoir

$$\rho_s(\vec{k}) = \frac{V}{8\pi^3}, \quad (25)$$

où V est le volume du cristal. En centre de zone de Brillouin, pour $||\vec{k}||a \ll 1$, les relations de dispersion sont linéaires et on obtient

$$\omega_s(\vec{k}) = \begin{cases} c_t ||\vec{k}|| & \text{pour } s = 1, 2 \text{ (modes transverses),} \\ c_\ell ||\vec{k}|| & \text{pour } s = 3 \text{ (mode longitudinal),} \end{cases} \quad (26)$$

où c_t et c_ℓ sont les vitesses du son dans le solide, qu'on obtient dans le cadre de la théorie de l'élasticité.³

b. Cristal à plusieurs atomes par maille

Nous abordons enfin le cas général où nous allons résumer tous les résultats précédents, celui d'un cristal à 3D avec q atomes par mailles. Avec N nœuds dans le cristal, il y a toujours N valeurs de \vec{k} régulièrement réparties sur la première zone de Brillouin. Il y a $\mathcal{N} = qN$ atomes, donc $3qN$ oscillateurs, donc $3qN$ modes propres. Il y a donc $3q$ branches $\omega_s(\vec{k})$, indexées s ($s = 1$ à $3q$) :

- trois branches acoustiques, deux transverses et une longitudinale. Pour ces modes, pour $||\vec{k}||a \ll 1$ (centre de PZB), on a $\omega_s(\vec{k}) \simeq c_s ||\vec{k}||$ avec $c_s = c_t$ ou c_ℓ selon (26).
- $3(q-1)$ branches optiques avec, en général, $2(q-1)$ transverses pour $q-1$ longitudinales. Pour ces modes, $\omega_s(\vec{k})$ varie peu avec \vec{k} (au second ordre pour $||\vec{k}||a \ll 1$).

Pour chacune des ces $3q$ branches, la densité $\rho_s(\vec{k})$ est celle donnée par la condition aux limites périodiques, à savoir toujours

$$\rho_s(\vec{k}) = \frac{V}{8\pi^3}. \quad (25)$$

On est théoriquement capable de calculer les $3q$ relations de dispersion $\omega_s(\vec{k})$. Le hamiltonien des vibrations du cristal va donc pouvoir s'écrire

$$H = \sum_{s=1}^{3q} \sum_{\vec{k} \in \text{PZB}} \left(\hat{n}_{s\vec{k}} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_s(\vec{k}) \quad (27)$$

2. Pour un réseau carré de paramètre de maille a , la première zone de Brillouin est un cube défini par $-\frac{\pi}{a} < k_x, k_y, k_z \leq \frac{\pi}{a}$.

3. En théorie de l'élasticité, pour un milieu isotrope, on trouve $c_t = \sqrt{\frac{E}{2(1+\sigma)\rho}}$ et $c_\ell = \sqrt{\frac{(1-\sigma)E}{(1+\sigma)(1-2\sigma)\rho}} > c_t$, où σ est le coefficient de Poisson, E le module d'Young et ρ la masse volumique du solide.

où $\hat{n}_{s\vec{k}}$ est l'opérateur nombre d'occupation de l'oscillateur du mode s, \vec{k} . La diagonalisation du hamiltonien ouvre la voie à la factorisation de la fonction de partition canonique.

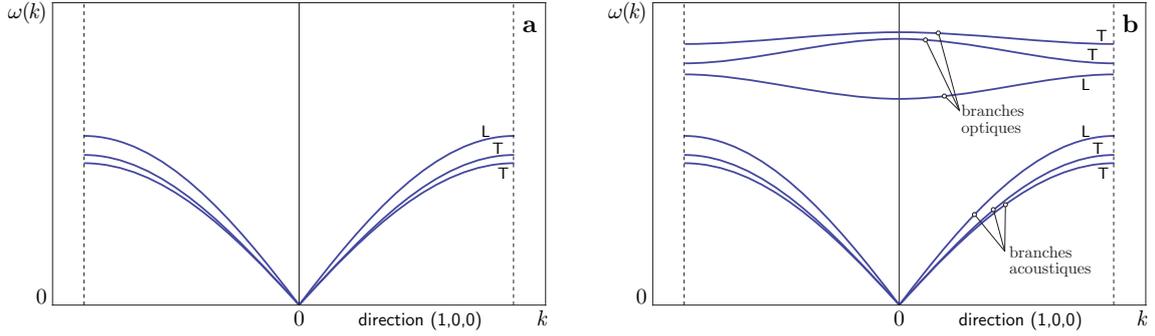


Schéma de la relation de dispersion dans un cristal, tracé dans une direction arbitraire de l'espace réciproque. Lorsque les symétries et la direction de \vec{k} le justifie, les polarisations sont L pour longitudinal et T pour transverse. En **a**, le cas d'un cristal monoatomique ; en **b**, le cas d'un cristal diatomique.

II. STATISTIQUE DES VIBRATIONS

A. Statistique canonique

On considère un solide cristallin, dont le réseau a N mailles, avec q atomes par maille, donc $\mathcal{N} = qN$ atomes. Dans l'approximation harmonique, le hamiltonien est donné par (27) et une base de l'espace des microétats de vibration par l'ensemble des valeurs des nombres d'occupation $n_{s\vec{k}}$ de chaque mode. La fonction de partition canonique se factorise sans difficulté sur les modes :

$$Z = \sum_{\{n_{s\vec{k}}\}} e^{-\beta \sum_{s\vec{k}} (n_{s\vec{k}} + \frac{1}{2}) \hbar \omega_s(\vec{k})} = \prod_{s,\vec{k}} z_{s\vec{k}}, \quad (28a)$$

où $z_{s\vec{k}}$ est la fonction de partition canonique du mode de la branche s et de vecteur d'onde \vec{k} ,

$$z_{s\vec{k}} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta (n + \frac{1}{2}) \hbar \omega_s(\vec{k})} = \frac{1}{2 \operatorname{sh} \left(\frac{\beta \hbar \omega_s(\vec{k})}{2} \right)}. \quad (28b)$$

On en déduit l'énergie libre et les grandeurs dérivées.

$$F = -k_B T \ln Z = k_B T \sum_{s=1}^{3q} \sum_{\vec{k} \in \text{PZB}} \ln \left(2 \operatorname{sh} \left(\frac{\beta \hbar \omega_s(\vec{k})}{2} \right) \right) \quad (29a)$$

$$U = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \sum_{s=1}^{3q} \sum_{\vec{k} \in \text{PZB}} \coth \left(\frac{\beta \hbar \omega_s(\vec{k})}{2} \right) \frac{\hbar \omega_s(\vec{k})}{2}. \quad (29b)$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = k_B \sum_{s=1}^{3q} \sum_{\vec{k} \in \text{PZB}} \left(\frac{\beta \hbar \omega_s(\vec{k})/2}{\operatorname{sh}(\beta \hbar \omega_s(\vec{k})/2)} \right)^2. \quad (29c)$$

Le potentiel chimique des atomes est en revanche difficile à exprimer, car il implique une dérivation par rapport au nombre d'atomes, lequel intervient dans le dénombrement des modes de vibration.

Pour obtenir des expressions analytiques exploitables, il va falloir remplacer la somme sur les vecteurs d'onde de la première zone de Brillouin par une intégrale, avec les densités d'états $\rho_s(\vec{k})$ données par (25). Mais nous allons d'abord interpréter les formules précédentes en termes de quasi-particules.

B. Les phonons

De l'identité mathématique $\frac{1}{2} \coth \frac{x}{2} = \frac{1}{e^x - 1} + \frac{1}{2}$, on déduit une autre formulation de l'énergie interne

$$U = \sum_{s=1}^{3q} \sum_{\vec{k} \in \text{PZB}} \left(\frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_s(\vec{k})} - 1} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_s(\vec{k}) = \sum_{s=1}^{3q} \sum_{\vec{k} \in \text{PZB}} \left(\bar{n}_{s\vec{k}} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_s(\vec{k}) \quad (30a)$$

où

$$\bar{n}_{s\vec{k}} = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_s(\vec{k})} - 1} \quad (30b)$$

est la valeur moyenne canonique du nombre d'occupation de l'oscillateur harmonique associé au mode de vibration de la branche s et de vecteur d'onde \vec{k} . La forme obtenue fait penser à la distribution de Bose-Einstein pour un état d'énergie $\hbar\omega_s(\vec{k})$ et sans potentiel chimique. Les vibrations harmoniques du solide cristallin peuvent donc être décrites de la façon suivante.

- Le système est composé d'un gaz parfait de particules appelées *phonons* qui peuvent être dans les états $|s, \vec{k}\rangle$ (avec $s = 1$ à $3q$ et \vec{k} dans la première zone de Brillouin), d'énergie $\varepsilon_s(\vec{k}) = \hbar\omega_s(\vec{k})$.
- Ces particules sont des bosons et elles ont, par nature, un potentiel chimique nul. Ainsi, le nombre moyen de phonons dans un état $|s, \vec{k}\rangle$, d'énergie $\varepsilon_s(\vec{k}) = \hbar\omega_s(\vec{k})$, est donné par la distribution de Bose-Einstein

$$\bar{n}(\varepsilon_s(\vec{k})) = \bar{n}_{s\vec{k}} = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_s(\vec{k})} - 1}. \quad (31)$$

- Même lorsqu'un état $|s, \vec{k}\rangle$ n'est pas occupé, il contribue à l'énergie totale par un terme $\frac{\hbar\omega_s(\vec{k})}{2}$ appelé *énergie du vide*.
- Puisque leur potentiel chimique est nul, le grand potentiel J des phonons se confond avec l'énergie libre F des atomes.

Les phonons ne sont pas des particules réelles, car leur existence est limitée au domaine de cristal et n'est justifiée, en toute rigueur, que dans le cadre de l'approximation harmonique. Les phonons sont davantage un langage ou un formalisme pour décrire les excitations dans un cristal, ce sont des *quasi-particules*. Ce formalisme se révèle très commode en physique des solides. Par exemple, les interactions entre les électrons et les vibrations des atomes d'un métal peuvent être interprétées comme des collisions entre des électrons et les phonons. On dit qu'un électron dans un état $|\vec{q}, \sigma\rangle$ et un phonon dans un état $|\vec{k}, s\rangle$ interagissent pour donner un électron dans l'état $|\vec{q}', \sigma\rangle$ et un phonon dans un état $|\vec{k}', s\rangle$, avec conservation de l'énergie et de l'impulsion :⁴

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\sigma\vec{q}} + \hbar\omega_s(\vec{k}) &= \varepsilon_{\sigma\vec{q}'} + \hbar\omega_s(\vec{k}') \\ \vec{q} + \vec{k} &= \vec{q}' + \vec{k}' \end{aligned} \quad (32)$$

C. Utilisation des densités de modes

En faisant intervenir le densité de modes $\rho_s(\vec{k})$ ou $\rho_s(\omega)$ pour chaque branche, on obtient

$$F = k_B T \sum_{s=1}^{3q} \int_{\text{PZB}} \rho_s(\vec{k}) \ln \left(2 \operatorname{sh} \frac{\beta\hbar\omega_s(\vec{k})}{2} \right) d^3k = k_B T \sum_{s=1}^{3q} \int \rho_s(\omega) \ln \left(2 \operatorname{sh} \frac{\beta\hbar\omega}{2} \right) d\omega, \quad (33a)$$

$$U = \sum_{s=1}^{3q} \int_{\text{PZB}} \rho_s(\vec{k}) \left(\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_s(\vec{k})} - 1} + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_s(\vec{k}) d^3k = \sum_{s=1}^{3q} \int \rho_s(\omega) \left(\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega d\omega, \quad (33b)$$

$$C_V = k_B \sum_{s=1}^{3q} \int_{\text{PZB}} \rho_s(\vec{k}) \left(\frac{\beta\hbar\omega_s(\vec{k})/2}{\operatorname{sh}(\beta\hbar\omega_s(\vec{k})/2)} \right)^2 d^3k = k_B \sum_{s=1}^{3q} \int \rho_s(\omega) \left(\frac{\beta\hbar\omega/2}{\operatorname{sh}(\beta\hbar\omega/2)} \right)^2 d\omega. \quad (33c)$$

La densité de mode $\rho_s(\omega)$ est compliquée, mais elle vérifie forcément

$$\int \rho_s(\omega) d\omega = \int_{\text{PZB}} \rho_s(\vec{k}) d^3k = N, \quad (34)$$

nombre de nœuds dans le réseau du cristal. Par ailleurs, le spectre de pulsation est borné, comme on l'a vu en calculant les relations de dispersion des modes. Si c désigne la vitesse du son dans le cristal (transverse ou longitudinale), la pulsation maximale ω_M du spectre peut être estimée en extrapolant les branches acoustiques aux limites de la première zone de Brillouin, soit pour $k \simeq \frac{\pi}{a}$, où a est un paramètre de maille du réseau. On obtient

$$\omega_M \sim c \times \frac{\pi}{a} \quad \Longrightarrow \quad k_B \theta_M = \hbar\omega_M \sim \hbar c \frac{\pi}{a}. \quad (35)$$

4. La conservation de l'impulsion est en réalité une conséquence de l'invariance par translation. Aussi, étant donné la périodicité du cristal, la relation prend la forme générale $\vec{q} + \vec{k} = \vec{q}' + \vec{k}' + \vec{K}$, où \vec{K} est un vecteur du réseau réciproque. Les collisions où $\vec{K} \neq 0$ sont appelés les processus *umklapp*.

La température θ_M ainsi définie est une température caractéristique du spectre de phonons. En fait, on peut définir de manière plus précise (voir (46) en III.C) une pulsation ω_D et une température θ_D , respectivement pulsation et température de Debye (avec $k_B\theta_D = \hbar\omega_D$), qui auront la même signification. La température θ_M , ou donc la température de Debye θ_D , va nous permettre de préciser les régimes haute température ($T \gg \theta_D$, cas classique) et basse température ($T \ll \theta_D$, cas dégénéré).

III. CAPACITÉ CALORIFIQUE

A. Historique

En vertu du théorème d'équipartition, qui attribue une énergie $2 \times \frac{1}{2}k_B T$ à chaque oscillateur (pour deux termes quadratiques dans le hamiltonien), la valeur classique de la capacité calorifique est simplement

$$C_V = 3qN \times k_B = 3\mathcal{N}k_B, \quad (36)$$

soit $C_V = 3R$ par mole d'atomes, où R est la constante des gaz parfaits ($C_V \simeq 25$ J/K.mol). Cette valeur est celle de la loi de Dulong et Petit (1819), et c'est bien celle qui est mesurée dans la plupart des solides à température ambiante ou plus haute température ($T \gg \theta_D$). Avec les progrès de la cryogénie au début de XX^{ème} siècle, des mesures à basse température ($T \lesssim \theta_D$ ou $T \ll \theta_D$) ont pu être faites : on s'est aperçu alors que la capacité calorifique décroît fortement à basse température. Les théories classiques se sont révélées incapables de rendre compte de cette observation. Le premier modèle qui a permis d'en rendre compte est dû à Einstein (1907).

Einstein considère que tous les atomes oscillent à la même pulsation ω_E , dite *pulsation d'Einstein*. Puis il montre qu'une quantification des niveaux d'énergie permet de rendre compte des résultats expérimentaux. Il s'agit d'un des premiers articles invoquant un argument de quantification, bien avant l'avènement de la mécanique quantique : son importance historique est considérable. Dans le langage moderne développé ici, on donne à tous les modes la même pulsation en écrivant $\rho_s(\omega) \propto \delta(\omega - \omega_E)$. Pour assurer la conservation du nombre de modes (34), on pose

$$\rho_s(\omega) = N\delta(\omega - \omega_E) \quad (\text{spectre d'Einstein}). \quad (37)$$

Cette densité de modes dans (33c) donne immédiatement

$$C_V = 3qNk_B \left(\frac{\beta\hbar\omega_E/2}{\text{sh}(\beta\hbar\omega_E/2)} \right)^2 = 3\mathcal{N}k_B \left(\frac{\theta_E/2T}{\text{sh}(\theta_E/2T)} \right)^2, \quad (38)$$

où θ_E est le température d'Einstein, évidemment définie par $k_B\theta_E = \hbar\omega_E$. Cette loi redonne normalement la valeur de Dulong et Petit à haute température ($T \gg \theta_E$), et tend exponentiellement vers zéro à basse température : pour $T \ll \theta_E$, on trouve

$$C_V \simeq 3\mathcal{N}k_B \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 e^{-\theta_E/T}. \quad (39)$$

Si la décroissance des valeurs de C_V à basse température est un succès indéniable du modèle, la loi exponentielle n'est cependant pas ce qui est observé dans les solides. La faute en revient à la simplification excessive du spectre : en refusant au système l'accès aux basses fréquences, on introduit artificiellement un *gap* d'énergie dont la signature est la loi exponentielle. En réalité, les très basses fréquences des modes acoustiques ($\omega = kc_s \rightarrow 0$) sont observables, et la loi $C_V(T)$ doit être différente.

Notons que, dans l'hypothèse de spectre d'Einstein, l'énergie libre (33a) prend la forme

$$F = 3qNk_B T \ln \left(2 \text{sh} \frac{\beta\hbar\omega_E}{2} \right) = 3\mathcal{N}k_B T \ln \left(2 \text{sh} \frac{\theta_E}{2T} \right). \quad (40a)$$

On accède ainsi au potentiel chimique des atomes (en supposant ici que les q atomes de la maille sont de même nature)

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = 3k_B T \ln \left(2 \text{sh} \frac{\theta_E}{2T} \right). \quad (40b)$$

B. Calculs à partir des modes

Nous allons maintenant prendre en compte la réalité du spectre des phonons fournie par les relations de dispersion $\omega_s(\vec{k})$ obtenue (du moins en principe) en I.Cb. La diversité et la complexité de ces relations est telle qu'un calcul général est peu abordable. Il est cependant possible de faire des prévisions à haute et basse température et le modèle de Debye fournit une forme d'interpolation valable à toute température.

a. Cas haute température : $T \gg \theta_D$

Lorsque $k_B T \gg k_B \theta_D \sim \hbar \omega_M > \hbar \omega_s(\vec{k})$, on a $\beta \hbar \omega_s(\vec{k}) \ll 1$ pour tous les modes. Par suite, tous les modes sont fortement peuplés :

$$\bar{n}_{s\vec{k}} = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_s(\vec{k})} - 1} \simeq \frac{1}{\beta \hbar \omega_s(\vec{k})} = \frac{k_B T}{\hbar \omega_s(\vec{k})} \gg 1. \quad (41)$$

La contribution à l'énergie interne de chaque mode est alors $\left(\bar{n}_{s\vec{k}} + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_s(\vec{k}) \simeq \frac{k_B T}{\hbar \omega_s(\vec{k})} \hbar \omega_s(\vec{k}) = k_B T$, quel que soit le mode. On retrouve ainsi le résultat du théorème d'équipartition et par suite, comme attendu, la valeur de Dulong et Petit pour la capacité calorifique.

b. Cas basse température : $T \ll \theta_D$

Pour $k_B T \ll k_B \theta_D \sim \hbar \omega_M$, on peut considérer que seul le bas des branches acoustiques est peuplé. Dans ce domaine du spectre, l'approximation linéaire $\omega_s(\vec{k}) = c_s k$ donnée en (26) est légitime et on peut calculer la densité de modes :

$$\rho_s(\omega) d\omega = \rho_s(\vec{k}) 4\pi k^2 dk = \frac{V}{8\pi^3} 4\pi \left(\frac{\omega}{c_s}\right)^2 \frac{d\omega}{c_s} \quad \Longrightarrow \quad \rho_s(\omega) = \frac{V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{c_s^3} \quad \text{pour } \omega \ll \omega_D. \quad (42)$$

Comme $\beta \hbar \omega_D \gg 1$, $\bar{n}_{s\vec{k}} \ll 1$ pour le haut des branches acoustiques et toutes les branches optiques. On calcule alors l'énergie interne, en ne comptabilisant que la contribution du bas des branches acoustiques ($s = 1, 2, 3$). D'après (33b),

$$U \simeq \sum_{s=1,2,3} \int \rho_s(\omega) \left(\frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega d\omega.$$

Le terme $\frac{1}{2}$ apporte une contribution constante U_0 à l'énergie interne, sans intérêt pour le calcul de la capacité calorifique. Ce terme étant sorti, le domaine d'intégration est en principe étendu de $\omega = 0$ à une pulsation de l'ordre de ω_D . Mais cette borne supérieure peut-être portée à l'infini, dans la mesure où les termes ajoutés sont forcément négligeables puisque $\beta \hbar \omega_D \gg 1$. Enfin, dans tout le domaine où la fonction à intégrer prend des valeurs significatives, on peut remplacer $\rho_s(\omega)$ par son expression (42). Il vient

$$U \simeq U_0 + \sum_{s=1,2,3} \frac{V}{2\pi^2} \int_0^\infty \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \frac{\omega^2}{c_s^3} d\omega = U_0 + \frac{V}{2\pi^2} \sum_{s=1,2,3} \frac{(k_B T)^4}{(\hbar c_s)^3} \underbrace{\int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1}}_{= \Gamma(4)\zeta(4) = \pi^4/15}$$

Comme les branches acoustiques se partagent en deux transverses ($c_s = c_t$) et longitudinale ($c_s = c_\ell$), on pose

$$\frac{3}{c^3} = \frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_\ell^3} \quad (43)$$

pour obtenir finalement

$$U \simeq U_0 + \frac{\pi^2 (k_B T)^4 V}{10 (\hbar c)^3}. \quad (44)$$

La contribution des vibrations du solide à la capacité calorifique à basse température ($T \ll \theta_D$) vaut donc

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \simeq \frac{2\pi^2}{5} \frac{k_B^4 T^3 V}{(\hbar c)^3}. \quad (45a)$$

En utilisant la définition (46) de la température de Debye θ_D , on obtient aussi

$$C_V \simeq \frac{12\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 N k_B. \quad (45b)$$

La loi $C_V \propto T^3$ est bien celle qu'on observe expérimentalement à basse température.

C. Modèle d'interpolation de Debye

Pour rendre compte de l'ensemble de la courbe $C_V(T)$, Debye a proposé un modèle d'interpolation : on extrapole la densité de modes en ω^2 obtenue en (42) à tout le domaine des branches acoustiques, en introduisant une fréquence de coupure pour respecter la conservation du nombre de modes (34).

a. Solides à un atome par maille

Les solides à un atome par maille n'ont que trois branches acoustiques ($s = 1, 2, 3$). Plutôt que de définir une fréquence de coupure pour chaque branche, on choisit de définir une fréquence de coupure globale (ce qui revient à conserver le nombre de modes sur l'ensemble des trois branches). Par définition, la pulsation de coupure alors introduite est la pulsation de Debye ω_D et elle est obtenue en écrivant

$$3N = \sum_{s=1,2,3} \int \rho_s(\omega) d\omega = \frac{V}{2\pi^2} \sum_{s=1,2,3} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^2 d\omega}{c_s^3} = \frac{V}{2\pi^2} \frac{3}{c^3} \frac{\omega_D^3}{3}$$

en ayant utilisé la célérité moyenne introduite en (43). Il vient donc

$$k_B \theta_D = \hbar \omega_D = \hbar c \left(6\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{1/3}, \quad (46)$$

ce qui définit la pulsation et la température de Debye. Cette définition sera la même pour les solides à plusieurs atomes par maille, N représentant toujours le nombre de mailles. Compte tenu de ce que $V \sim Na^3$, on vérifie bien que ω_D est de l'ordre de la pulsation ω_M introduite en (35). Les trois branches acoustiques ont alors une densité de mode globale

$$\rho(\omega) = \sum_{s=1,2,3} \rho_s(\omega) = \frac{3V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{c^3} = 9N \frac{\omega^2}{\omega_D^3} \quad (47)$$

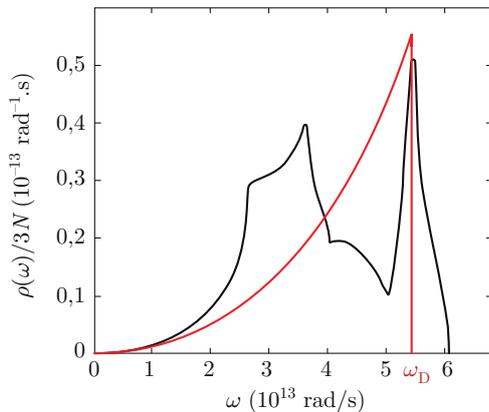
définie sur le domaine $0 \leq \omega \leq \omega_D$. Dans ce modèle, l'énergie interne s'écrit

$$\begin{aligned} U &= \int_0^{\omega_D} \rho(\omega) \left(\frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega d\omega \\ &\simeq U_0 + \frac{9N}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar \omega^3}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} d\omega \\ &= U_0 + 9N \frac{(k_B T)^4}{(\hbar \omega_D)^3} \int_0^{\beta \hbar \omega_D} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \\ &= U_0 + 9N k_B T \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}. \end{aligned} \quad (48)$$

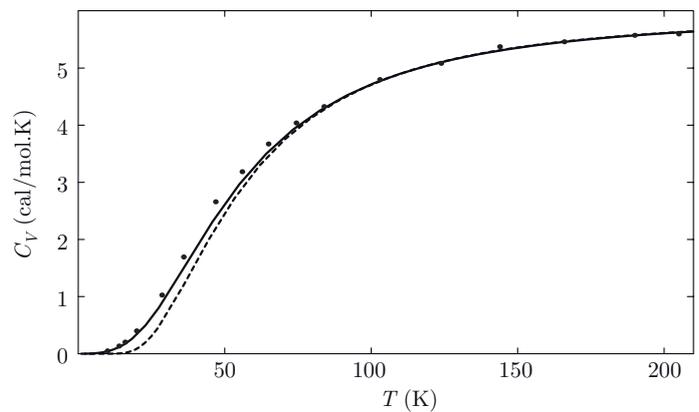
L'énergie interne dépend de la température par le facteur T^4 , déjà présent à basse température, et ici au travers de la borne supérieure de l'intégrale. Ceci complique un peu le calcul de la capacité calorifique : on obtient

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 36N k_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} - 9N k_B \frac{\theta_D}{T} \frac{1}{e^{\theta_D/T} - 1}. \quad (49)$$

Cette expression concorde forcément avec celles obtenues précédemment à haute et basse température. Mais elle fournit de plus une interpolation valable à toute température qui représente bien les données expérimentales.



Densité de modes $\rho(\omega)/3N$ dans l'aluminium. En noir, les valeurs mesurées par diffraction de neutrons, d'après R. Stedman *et al. Phys. Rev.* **162**, 549 (1967). En rouge, la densité (47) du modèle de Debye.



Capacité calorifique de vibration de l'argent, en cal/mol.K. Les points représentent les résultats expérimentaux. Ligne continue : modèle de Debye ($\theta_D = 210$ K). Ligne interrompue : modèle d'Einstein ($\theta_E = 170$ K).

Notons que, dans le modèle de Debye, l'énergie libre (33a) prend la forme

$$F = k_B T \int_0^{\omega_D} \rho(\omega) \ln \left(2 \operatorname{sh} \frac{\beta \hbar \omega}{2} \right) d\omega \quad (50a)$$

avec la densité de modes $\rho(\omega)$ donnée par (47). Cette énergie libre dépend du nombre d'atomes N au travers de la pulsation de Debye ω_D figurant dans la borne supérieure de l'intégrale. On a

$$\int_0^{\omega_D} \rho(\omega) d\omega = 3N \quad \Rightarrow \quad \rho(\omega_D) \frac{\partial \omega_D}{\partial N} = 3,$$

donc le potentiel chimique des atomes dans le modèle de Debye, pour un solide à un atome par maille, vaut

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = k_B T \rho(\omega_D) \frac{\partial \omega_D}{\partial N} \ln \left(2 \operatorname{sh} \frac{\beta \hbar \omega_D}{2} \right) = 3k_B T \ln \left(2 \operatorname{sh} \frac{\theta_D}{2T} \right). \quad (50b)$$

On note que cette expression est identique à celle obtenue en (40b) dans le modèle d'Einstein, la température de Debye θ_D étant substituée la température d'Einstein θ_E .

b. Solides à plusieurs atomes par maille

L'extrapolation de la densité de modes en ω^2 est toujours acceptable pour les branches acoustiques, mais elle serait abusive pour les branches optiques. En revanche, on sait que les branches optiques ont une faible dispersion en fréquence, donc l'approximation d'un spectre d'Einstein est envisageable. Pour un solide à N mailles et q atomes par mailles, la densité de modes peut donc être modélisée de la façon suivante :

$$\rho(\omega) = \rho_a(\omega) + \rho_o(\omega) \quad \text{avec} \quad \begin{cases} \rho_a(\omega) = \frac{3V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{c^3} & \text{pour } 0 \leq \omega \leq \omega_D, \\ \rho_o(\omega) = 3(q-1)N \delta(\omega - \omega_0). \end{cases} \quad (51)$$

La pulsation de Debye garde la même définition (46), fondée sur les modes acoustiques, ainsi que la célérité moyenne c définie en (43). La pulsation ω_0 qui rend compte des modes optiques est un paramètre d'ajustement supplémentaire du modèle. L'énergie interne s'écrit

$$U = U_0 + 9N \frac{(k_B T)^4}{(\hbar \omega_D)^3} \int_0^{\beta \hbar \omega_D} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} + 3(q-1)N \frac{\hbar \omega_0}{e^{\beta \hbar \omega_0} - 1} \quad (52)$$

d'où on déduit des expressions plus complexes de la capacité calorifique ou d'autres grandeurs.

Le rayonnement thermique

Ce chapitre est consacré à l'étude statistique des modes propres du champ électromagnétique dans le vide, ce qu'on appelle le *rayonnement du corps noir*. Nous allons d'abord rappeler les résultats utiles d'électromagnétisme, puis introduire les notions de rayonnement thermique. Nous présenterons ensuite les résultats de thermodynamique, de statistique classique, puis ceux de statistique quantique qui mènent à la notion de *photons*.

I. QUELQUES PROPRIÉTÉS DU RAYONNEMENT ÉLECTROMAGNÉTIQUE

A. Modes du rayonnement dans le vide

On s'intéresse au rayonnement électromagnétique dans le vide. La linéarité des équations de Maxwell permet montrer que les champs électrique $\vec{E}(\vec{r}, t)$ et magnétique $\vec{B}(\vec{r}, t)$ peuvent se décomposer sur un ensemble de modes, chaque mode étant repéré par un vecteur \vec{k} et une polarisation σ :

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \sum_{\vec{k}, \sigma} \vec{E}_{\vec{k}, \sigma}(\vec{r}, t), \quad \vec{B}(\vec{r}, t) = \sum_{\vec{k}, \sigma} \vec{B}_{\vec{k}, \sigma}(\vec{r}, t), \quad (1)$$

où la sommation est faite sur toutes les valeurs du vecteur \vec{k} permises par les conditions aux limites et sur les deux directions de polarisation σ . On montre aussi que chaque mode se comporte comme un oscillateur harmonique indépendant à une dimension, de pulsation $\omega = kc$ (voir Annexe A). Cette équivalence aura toute son importance dans l'analyse statistique des modes.

Si le rayonnement est confiné dans une cavité de volume $V = L_x L_y L_z$, il est commode de choisir pour les modes les ondes planes progressives, ce qui sera par la suite le choix par défaut. En ce cas, les conditions aux limites périodiques fournissent les valeurs habituelles pour le vecteur d'onde, $\vec{k} = (\frac{2\pi n}{L_x}, \frac{2\pi m}{L_y}, \frac{2\pi p}{L_z})$, avec $n, m, p \in \mathbb{Z}$. La densité de modes par polarisation $\rho_\sigma(\vec{k})$ est donc $V/8\pi^3$ et, en comptant les deux polarisations,

$$\rho(\vec{k}) = 2 \frac{V}{8\pi^3}. \quad (2)$$

Contrairement au cas du réseau dans un solide, il n'y a ici aucune périodicité interne dans la cavité pour borner le domaine de définition du vecteur d'onde : la densité de mode est donc définie sur tout l'espace réciproque.

De la densité de modes $\rho(\vec{k})$ et de la relation de dispersion $\omega = 2\pi\nu = kc$, on déduit la densité de modes $\rho(\nu)$ en fonction de la fréquence ν :

$$\rho(\nu) d\nu = \rho(\vec{k}) 4\pi k^2 dk \quad \implies \quad \rho(\nu) = \frac{8\pi V}{c^3} \nu^2. \quad (3)$$

B. Énergie et impulsion du champ

Le champ électromagnétique possède une énergie, une impulsion et aussi un moment cinétique. Le tableau suivant donne les densités par unité de volume et les densités de flux associés à un champ électromagnétique \vec{E}, \vec{B} dans le vide.

	densité volumique	densité de flux
énergie	$u = \varepsilon_0 \frac{\vec{E}^2}{2} + \frac{1}{\mu_0} \frac{\vec{B}^2}{2}$	$\vec{S} = \frac{\vec{E} \wedge \vec{B}}{\mu_0}$
impulsion	$\vec{g} = \varepsilon_0 (\vec{E} \wedge \vec{B}) = \frac{\vec{S}}{c^2}$	\vec{T} avec $T_{ij} = \varepsilon_0 E_i E_j + \frac{1}{\mu_0} B_i B_j - u \delta_{ij}$
moment cinétique	$\vec{r} \wedge \vec{g}$	$\vec{r} \wedge \vec{T}$

Le vecteur \vec{S} est le vecteur de Poynting : son flux à travers une surface est la puissance électromagnétique qui traverse cette surface. Le tenseur \vec{T} est le tenseur des contraintes de Maxwell : son flux à travers une surface est l'impulsion électromagnétique qui traverse cette surface par unité de temps. Dans le cas d'une surface matérielle, ce flux d'impulsion conduit à la force électromagnétique exercée sur cette surface. Cette force a deux composantes : une composante normale à la surface qui est la *pression de radiation* et une composante tangentielle qui est la *tension de radiation* (souvent, par isotropie, la tension de radiation totale est nulle). Nous n'aurons pas besoin de considérer ici le bilan de moment cinétique.

En théorie, on peut ainsi exprimer la puissance rayonnée et la pression de radiation. Mais la validité de ces calculs est limitée au vide : dès que le champ entre dans la matière, on doit distinguer, à l'échelle macroscopique, les charges et courants libres des charges et courants liés, ce qui amène à introduire les vecteurs \vec{D} et \vec{H} . Les bilans

d'énergie, d'impulsion et de moment cinétique sont alors beaucoup plus difficiles à établir, et il n'existe pas d'expression générale de la puissance rayonnée ou de la pression de radiation dans la matière. Pour contourner cette difficulté, on commence par calculer les flux d'énergie et d'impulsion dans le vide, ce qui constitue les flux incidents sur la matière, puis on fait une analyse phénoménologique sur ce que la matière absorbe, réfléchit et émet en retour.

C. Énergie et impulsion des modes du rayonnement

Le rayonnement électromagnétique dans le vide est décomposé sur les ondes planes, chacune caractérisée par son vecteur d'onde \vec{k} et sa polarisation σ . Soit $u(\vec{r})$ la densité volumique d'énergie électromagnétique point \vec{r} . Pour simplifier les écritures, on va omettre de mentionner cette dépendance en \vec{r} , qui sera donc implicite dans les expressions à suivre. Introduisons alors la *densité spectrale* en posant

$$u = \int u_{\vec{k}}(\vec{k}) d^3k. \quad (4a)$$

Par définition, en sommant sur les deux polarisations,

$$u_{\vec{k}}(\vec{k}) d^3r d^3k = \text{énergie électromagnétique contenue dans le volume } d^3r \text{ localisé en } \vec{r} \text{ pour les modes de vecteur d'onde } \vec{k} \text{ à } d^3k \text{ près.} \quad (4b)$$

Il est d'usage d'utiliser aussi la densité spectrale en fréquence ν , en utilisant la relation de dispersion $\omega = 2\pi\nu = kc$. Cependant, si le rayonnement n'est pas isotrope, on doit repérer aussi sa direction : choisissant arbitrairement un axe (Oz) pour définir les angles θ, φ des coordonnées sphériques du vecteur d'onde \vec{k} , on écrit $d^3k = k^2 dk d^2\Omega$, où $d^2\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$ est l'élément d'angle solide. On pose alors

$$u_{\nu}(\vec{r}, \Omega, \nu) \frac{d^2\Omega}{4\pi} d\nu = u_{\vec{k}}(\vec{r}, \vec{k}) k^2 dk d^2\Omega, \quad (5a)$$

où la direction Ω est donnée par les angles θ et φ . Si le rayonnement est isotrope (ce qui sera le cas du rayonnement thermique), la densité spectrale ne dépend pas de la direction, et on a plus simplement

$$u_{\nu}(\vec{r}, \nu) d\nu = u_{\vec{k}}(\vec{r}, \vec{k}) 4\pi k^2 dk. \quad (5b)$$

Lorsqu'on décompose le rayonnement sur les ondes planes, on peut aussi remplacer les expressions des densités de flux par une approche plus commode, utilisant des outils similaires à ceux de la théorie cinétique des gaz et préfigurant la dynamique des photons. Considérons un seul mode, une onde plane de vecteur d'onde $\vec{k} = k \vec{e}$, où \vec{e} est le vecteur unitaire de la direction de propagation. Dans le vide, d'après la relation de structure de l'onde $c\vec{B} = \vec{e} \wedge \vec{E}$, on a

$$u = \varepsilon_0 \vec{E}^2, \quad \vec{S} = uc\vec{e} \quad \text{et} \quad \vec{g} = \frac{u}{c} \vec{e}, \quad \vec{T} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & u \end{pmatrix}. \quad (6)$$

Ces formules montrent que tout se passe comme si l'énergie et l'impulsion étaient transportées par convection à la célérité c . Il est donc équivalent de considérer que l'énergie et l'impulsion de ce mode sont transportées par des particules (pour l'instant) fictives, contenues dans le volume d^3r , de célérité c , d'énergie $u d^3r$ et d'impulsion $\frac{u d^3r}{c} \vec{e}$.¹ Nous allons utiliser cette équivalence dans les calculs suivants.

D. Puissances reçue et émise par la matière

L'étude de l'intensité lumineuse reçue ou émise par la surface d'un corps est l'objet de la *photométrie*. C'est un domaine complexe où les définitions et le vocabulaire foisonnent. Nous ne présentons ici que les grandeurs utiles à l'étude ultérieure du rayonnement thermique.

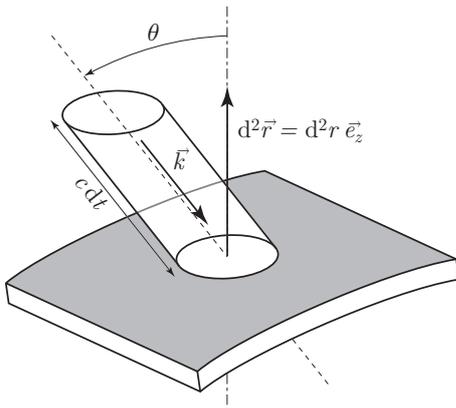


Schéma en théorie cinétique

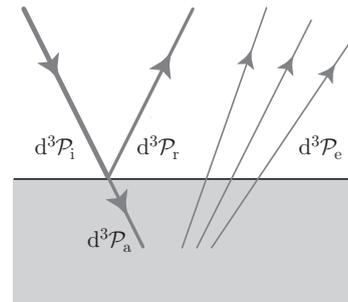


Schéma des puissances reçue et émise par la matière : incidente $d^3\mathcal{P}_i$, absorbée $d^3\mathcal{P}_a$, réfléchie $d^3\mathcal{P}_r = d^3\mathcal{P}_i - d^3\mathcal{P}_a$ et émise $d^3\mathcal{P}_e$.

1. Suite à la quantification des modes, ces particules seront bien sûr les photons, d'énergie $h\nu$ et d'impulsion $\frac{h\nu}{c} \vec{e}$.

Considérons un corps constitué d'une matière quelconque (métal ou isolant, milieu diélectrique ou magnétique), plongé dans le vide et recevant ou émettant un rayonnement électromagnétique. Soit un élément de surface d^2r de ce corps. Cherchons les puissances reçues et émises dans un angle solide $d^2\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$, les angles θ et φ étant ceux des coordonnées sphériques définis par rapport à la normale à la surface.

a. Puissance incidente

Comme en théorie cinétique, on considère que l'énergie reçue par un élément de surface d^2r pendant dt est celle contenue dans les cylindres de longueur $c dt$ qui s'appuient sur cette surface. Plus précisément, pour obtenir l'énergie reçue pendant dt sur d^2r , dans la gamme de fréquence $d\nu$ et l'angle solide $d^2\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$, on sélectionne les ondes planes de vecteur d'onde \vec{k} à $d^3k = k^2 dk d^2\Omega$ près et le cylindre de volume $d^3r = c dt \cos\theta d^2r$. La puissance incidente par unité de surface dans la gamme de fréquence $d\nu$ et l'angle solide $d^2\Omega$ vaut ainsi, d'après (4b) et (6),

$$d^3\mathcal{P}_i = \frac{u_{\vec{k}}(\vec{k}) d^3r d^3k}{d^2r dt} = u_{\vec{k}}(\vec{k}) c \cos\theta k^2 dk d^2\Omega. \quad (7a)$$

En utilisant la densité spectrale en fréquence, on peut écrire avec (5a)

$$d^3\mathcal{P}_i = K(\Omega, \nu) \frac{d^2\Omega}{4\pi} d\nu \quad \text{avec} \quad K_\nu(\Omega, \nu) = u_\nu(\Omega, \nu) c \cos\theta \quad (7b)$$

qui est l'*éclairement*. Par définition, l'éclairement ne dépend que des propriétés du rayonnement (pas du corps).

b. Puissances absorbée et réfléchie par le corps

L'énergie électromagnétique incidente arrivant sur la matière met en mouvement les charges libres ou liées. On distingue alors deux mécanismes qui se déroulent en parallèle.

- Ces charges animées rayonnent en retour un champ, cohérent avec le champ incident, de sorte qu'une partie de l'énergie électromagnétique incidente est directement renvoyée dans le vide : c'est le mécanisme de réflexion (qui suit les lois de Descartes). Dans ce mécanisme, seules les lois de l'électromagnétisme macroscopique sont impliquées, la phase de l'onde incidente est conservée.
- Ces charges animées échangent aussi avec les autres charges de la matière une partie de l'énergie reçue, qui est ainsi thermalisée : c'est le mécanisme d'absorption. Dans ce mécanisme, les lois de la thermodynamique sont aussi impliquées. Une partie de l'énergie absorbée (ou toute) sera émise en retour, mais sans cohérence de phase avec l'onde incidente.

Cette séparation des transferts d'énergie électromagnétique est à l'image du premier principe de la thermodynamique : le mécanisme de réflexion est de type mécanique, celui d'absorption de type thermique.

Pour un corps de température T , on introduit le coefficient d'absorption $a(\Omega, \nu, T)$ dans la direction Ω (donnée par les angles θ et φ) et à la fréquence ν en écrivant la puissance absorbée

$$d^3\mathcal{P}_{\text{abs}} = a(\Omega, \nu, T) d^3\mathcal{P}_i. \quad (8)$$

Par définition, $0 \leq a \leq 1$. En complément, le coefficient $1 - a$ est le coefficient de réflexion, ou *albédo* de la surface.

- Si $a = 1$, le corps absorbe toute l'énergie reçue : ce cas servira de référence pour définir ultérieurement le *corps noir*. Le coefficient d'absorption d'une surface recouverte de *noir de carbone* est proche de 0,98.
- Si $a = 0$, le corps réfléchit toute l'énergie reçue : c'est le cas d'un miroir parfait. Le coefficient d'absorption d'une surface métallique polie dans le domaine du visible est proche de 0,01.

La détermination du coefficient de réflexion est un problème complexe car il qui dépend de la nature électromagnétique du corps et de son état de surface. Dans les cas les plus simples, on peut le calculer : par exemple, pour un diélectrique linéaire homogène et isotrope, de surface plane, ce sont les formules de Fresnel.

c. Puissance émise par le corps

Pour un corps de température T , écrivons la puissance émise par unité de surface, dans la direction Ω et à la fréquence ν sous la forme

$$d^3\mathcal{P}_e = L_\nu(\Omega, \nu, T) \frac{d^2\Omega}{4\pi} d\nu \quad (9)$$

où $L_\nu(\Omega, \nu, T)$ ainsi définie est la *luminance*, qui ne dépend par définition que des propriétés du corps. On verra ultérieurement que la luminance d'un corps à l'équilibre thermodynamique est liée à son coefficient d'absorption.

E. Forces subies par la paroi

Reprenons le calcul inspiré de la théorie cinétique, en calculant d'abord le flux d'impulsion du rayonnement incident reçu sur un élément de surface $d^2\vec{r}$ du corps pendant dt . L'impulsion électromagnétique contenue dans le cylindre de volume $d^3r = c dt \cos\theta d^2r$ qui s'appuie sur d^2r et ayant un vecteur d'onde $\vec{k} = k\vec{e}$ à $d^3k = k^2 dk d^2\Omega$ près est, d'après (6),

$$\frac{u_{\vec{k}}(\vec{k}) \vec{e} d^3r d^3k}{c} = u_{\vec{k}}(\vec{k}) \vec{e} \cos\theta k^2 dk d^2\Omega d^2r dt = u_{\nu}(\Omega, \nu) \vec{e} \cos\theta \frac{d^2\Omega}{4\pi} d\nu d^2r dt,$$

en ayant utilisé (5a). En intégrant sur tout le spectre et toutes les directions du demi-espace extérieur à la matière ($0 \leq \theta \leq \frac{\pi}{2}$ et $0 \leq \varphi \leq 2\pi$), on obtient le flux d'impulsion puis, en divisant par dt , la force $d^2\vec{F}_i$ exercée par le rayonnement incident sur l'élément de surface. Limitons ici le calcul au cas d'un rayonnement isotrope, où on trouve naturellement que seule la composante normale de la force est non nulle : on trouve cette composante en intégrant le résultat précédent multiplié par $-\cos\theta$:

$$d^2F_i = - \underbrace{\int u_{\nu}(\nu) d\nu}_u \underbrace{\int_{\theta=0}^{\pi/2} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \cos^2\theta \frac{d^2\Omega}{4\pi} d^2r}_{1/6} \implies d^2\vec{F}_i = -\frac{u}{6} d^2\vec{r}.$$

Cette force normale est la force de pression de radiation P_i que le rayonnement incident isotrope exerce sur le corps :

$$P_i = \frac{u}{6}. \quad (10)$$

Mais le calcul de la force de pression subie par le corps n'est pas terminé : il reste à déterminer les pressions exercées par les rayonnements réfléchi et émis, ce qu'il n'est pas d'usage de faire, grâce la notion de corps noir que nous allons bientôt aborder.

II. LE RAYONNEMENT THERMIQUE DANS UNE CAVITÉ

A. Le rayonnement comme entité thermodynamique

La matière absorbe et émet en permanence un rayonnement électromagnétique, en raison de l'agitation des particules chargées qui la constituent. On ne traite ici que du *rayonnement thermique*, qui est le rayonnement électromagnétique émis par la matière en équilibre à une température T , c'est-à-dire précisément tel que toutes les charges en interaction avec le champ sont dans un microétat dont la probabilité est celle de l'équilibre.² On peut alors dire que toute l'énergie électromagnétique émise ou reçue par la matière l'est aux dépens ou au bénéfice de son énergie interne.

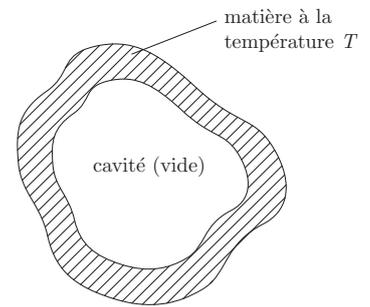
On se place dans la situation où le rayonnement est contenu dans une cavité vide, de volume V , dont les parois sont formées par la matière, elle-même en équilibre à la température T . Les propriétés du rayonnement thermique de la cavité sont les suivantes.

- Le rayonnement est homogène (indépendant du point \vec{r}) et isotrope (indépendant de la direction).
- Un très grand nombre de modes sont présents, le rayonnement est globalement non polarisé.
- Le système est extensif³ et l'énergie du rayonnement est donc écrite

$$U(T, V) = V u(T) \quad \text{avec} \quad u(T) = \int_0^{\infty} u_{\nu}(\nu, T) d\nu, \quad (11)$$

où $u(T)$ est la densité volumique d'énergie et $u_{\nu}(\nu, T)$ la densité spectrale.

- Cette densité spectrale $u_{\nu}(\nu, T)$ est une fonction universelle, c'est-à-dire indépendante de la forme ou de la nature des parois de la cavité. Ce résultat est la conséquence d'un raisonnement de thermodynamique : considérons deux cavités différentes, de même température. Si les densités spectrales des deux cavités étaient différentes pour une fréquence ν_0 , il en résulterait un transfert d'énergie entre elles lorsqu'elles sont mise en contact par l'intermédiaire d'un filtre spectral sélectionnant cette fréquence ν_0 , ce qui est contraire au second principe.



2. Il n'est donc pas question ici de prendre en compte le rayonnement dû à un arc électrique, une réaction chimique explosive, une réaction entre particules, une diode électroluminescente, etc.

3. Précisément, il faut que la taille de la cavité soit grande devant les longueurs d'ondes essentiellement présentes. On verra (loi de Wien) que cette condition porte sur la température : pour une cavité de taille 1 mètre, il faut $T \gg 10^{-2}$ K.

De ces propriétés, il ressort que le rayonnement thermique doit être considéré comme un système thermodynamique à part entière, avec des variables macroscopiques qui sont d’abord son volume V et son énergie interne U . Ce système a aussi

- une température T dont est fonction la distribution des fréquences des modes, et donc une entropie S ;
- une pression P qui est la pression de radiation (dont on connaît déjà une composante selon (10)).

On peut faire le rapprochement avec un gaz parfait : l’interaction des modes du rayonnement avec la matière étant l’analogie des collisions des particules du gaz avec des parois. Une particularité cependant : on conçoit difficilement le rayonnement sans interaction avec la matière,⁴ donc c’est un système qui est rarement isolé.

B. Équilibre du rayonnement avec la matière : lois de Kirchhoff

Dans la cavité, si la matière et le rayonnement sont en équilibre thermodynamique, il n’y a plus d’échange d’énergie entre eux : tout ce que reçoit la matière doit donc être réémis. On peut montrer que ce principe global peut s’appliquer en chaque point, dans chaque direction de l’espace et dans chaque gamme de fréquence (principe du bilan détaillé), donc $d^3\mathcal{P}_a = d^3\mathcal{P}_e$. De (7b), (8) et (9) on déduit

$$d^3\mathcal{P}_a = d^3\mathcal{P}_e \implies L_\nu(\Omega, \nu, T) = a(\Omega, \nu, T) K_\nu(\Omega, \nu, T) \tag{12a}$$

qui est la loi de Kirchhoff. Cette loi fait correspondre les propriétés intrinsèques du corps (sa luminance L_ν et son coefficient d’absorption a) à celle du rayonnement (l’éclairement K_ν) et montre qu’un corps à l’équilibre émet d’autant plus qu’il peut absorber. Avec (7b), l’éclairement $K_\nu(\Omega, \nu, T)$ du rayonnement thermique s’exprime en fonction de sa densité spectrale qui est isotrope, et on peut réécrire

$$L_\nu(\Omega, \nu, T) = a(\Omega, \nu, T) u_\nu(\nu, T) c \cos \theta. \tag{12b}$$

Dans le cas particulier où le coefficient d’absorption a ne dépend ni de la direction ni de la fréquence, on peut intégrer la luminance pour obtenir la puissance totale $\mathcal{P}_e(T)$ émise par unité de surface par le corps. En sommant sur toutes les directions du demi-espace extérieur à la matière ($0 \leq \theta \leq \frac{\pi}{2}$ et $0 \leq \varphi \leq 2\pi$) et tout le spectre de fréquence, il vient

$$\mathcal{P}_e(T) = ac \int_0^\infty u_\nu(\nu, T) d\nu \underbrace{\int_{\theta=0}^{\pi/2} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \cos \theta \frac{d^2\Omega}{4\pi}}_{1/4} = \frac{1}{4} ac u(T). \tag{13}$$

C. Définition du corps noir

On cherche à mesurer les grandeurs fondamentales associées au rayonnement thermique, la densité spectrale $u_\nu(\nu, T)$ et la densité d’énergie $u(T)$. Pour ce faire, Kirchhoff a introduit en 1862 la notion de *corps noir*. Par définition, un corps noir absorbe tout ce qu’il reçoit : il ne doit y avoir aucune partie du spectre qui se réfléchit, tout le rayonnement reçu est absorbé, transformé en énergie interne du corps, puis réémis. Pour un corps noir, on écrit donc

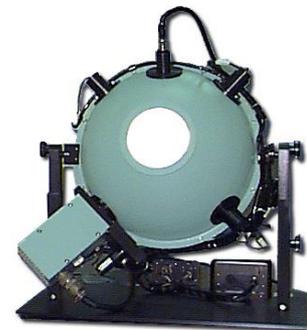
$$a(\Omega, \nu, T) = 1 \tag{14a}$$

(albédo nul). Ainsi, d’après la loi de Kirchhoff (12b), la luminance du corps noir est

$$L_\nu(\Omega, \nu, T) = u_\nu(\nu, T) c \cos \theta. \tag{14b}$$

Cette luminance ne dépend plus de la direction qu’en fonction du facteur géométrique $\cos \theta$, ce qui constitue la loi de Lambert. Ensuite et surtout, la mesure de la luminance du corps noir permet donc de mesurer la densité spectrale $u_\nu(\nu, T)$ du rayonnement thermique.

Expérimentalement, on réalise un corps noir avec ce qui ressemble à un four, plus précisément une *sphère intégratrice d’Ulbricht* (voir figure). Schématiquement, il s’agit d’une cavité percée d’un trou, dont la paroi interne a un albédo très faible : par réflexion et absorption successives, on peut considérer que toute l’énergie de rayonnement qui entre par le trou n’en sort quasiment plus. Il suffit de porter la paroi de la sphère à une température contrôlée et de mesurer ce qu’elle émet à l’aide d’un détecteur spectral pour accéder à la loi $u_\nu(\nu, T)$.



Modèle de sphère intégratrice d’Ulbricht

D’après (13), la puissance totale émise par unité de surface par le corps noir vaut simplement

$$\mathcal{P}_e(T) = \frac{1}{4} c u(T). \tag{15}$$

La mesure de cette grandeur intégrale permet donc de remonter à la loi universelle $u(T)$.

4. Le rayonnement fossile de l’univers peut toutefois être considéré comme isolé, son interaction avec la matière datant du *big bang*.

La notion de corps noir permet aussi d’achever sans difficulté le calcul de la pression du rayonnement thermique. La pression exercée par le rayonnement sur la matière est composée :

- de la pression du flux incident, calculée en (10), $P_i = \frac{u}{6}$;
- de la pression du flux réfléchi, absent dans le cas du corps noir, donc $P_r = 0$;
- et de la pression P_e du flux émis.

Puisque, par définition du corps noir, tout ce qui est absorbé est réémis, le rayonnement électromagnétique émis est identique à celui qui est absorbé (à la direction des vecteurs d’onde près), donc $P_e = P_i$. D’où la pression de radiation du rayonnement thermique est

$$P = P_i + P_e = \frac{u(T)}{3}. \tag{16}$$

Soulignons que cette pression, en tant que variable thermodynamique du rayonnement, ne dépend pas de la nature de la matière, et donc la relation (16) reste valable pour le rayonnement thermique même si le corps en présence n’est pas un corps noir. Cette relation est à la base des calculs de thermodynamique.

D. Résultats expérimentaux

À une température donnée, la loi $u_\nu(\nu, T)$ présente un maximum à une fréquence $\nu_m(T)$. Lorsqu’on fait varier la température, on constate que cette fréquence du maximum se déplace proportionnellement à T : $\nu_m(T) \propto T$ (loi du déplacement de Wien). À température ambiante, $\nu_m(T)$ se situe dans l’infra-rouge et le corps noir n’émet quasiment rien dans le visible, d’où justement son appellation. Pour qu’un corps émette dans le visible, il doit être porté à une température de l’ordre de 5000 à 6000 K.

Pour $\nu \ll \nu_m(T)$, la loi $u_\nu(\nu, T)$ est en $T\nu^2$. Pour $\nu \gg \nu_m(T)$, Wien a proposé en 1896 une forme d’interpolation en $\nu^3 e^{-C_1\nu/T}$, où C_1 est constante. Sur l’ensemble du spectre et en fonction de la température, la densité spectrale $u_\nu(\nu, T)$ obéit à une loi d’échelle

$$u_\nu(\nu, T) = T^3 g(\nu/T), \tag{17}$$

où g est une fonction universelle. Il en résulte que la densité volumique d’énergie s’écrit

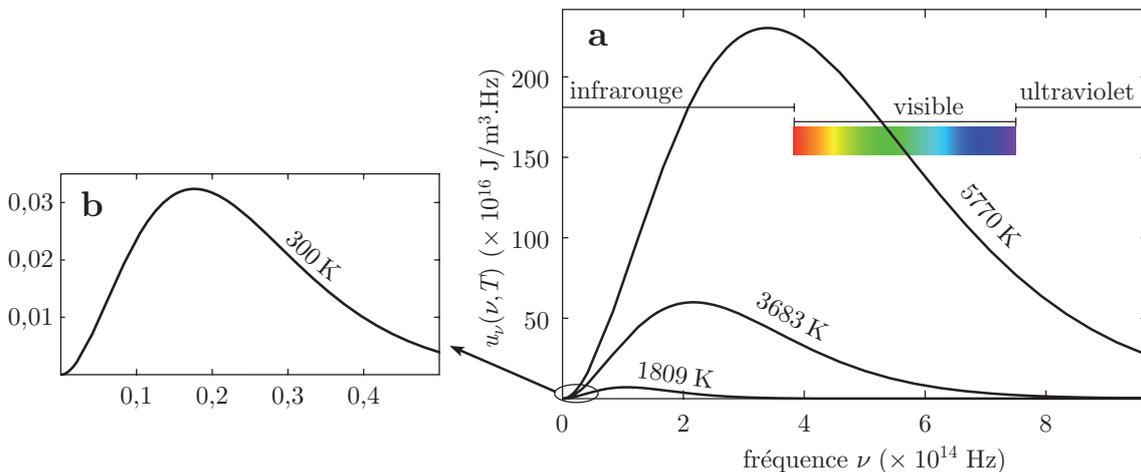
$$u(T) = \int_0^\infty u_\nu(\nu, T) d\nu = T^3 \int_0^\infty g(\nu/T) d\nu = \left(\underbrace{\int_0^\infty g(x) dx}_{4\sigma/c} \right) T^4 = \frac{4\sigma}{c} T^4. \tag{18}$$

Par suite, la puissance totale émise par unité de surface vaut, d’après (15),

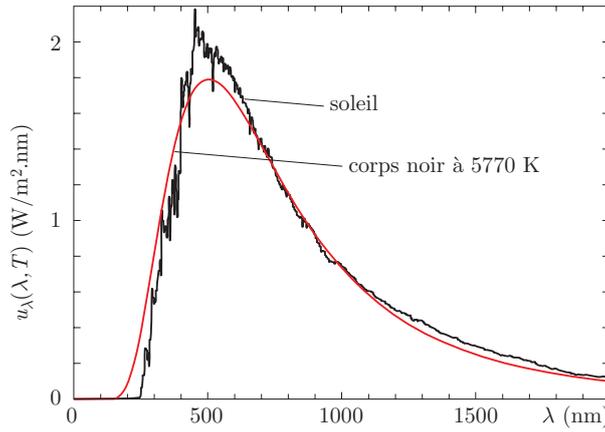
$$\mathcal{P}_e(T) = \sigma T^4 \tag{19}$$

(loi de Stefan). La constante universelle σ introduite ici est la constante de Stefan, qui est mesurable. Soulignons que cette puissance, en tant que variable thermodynamique du corps, ne dépend pas du rayonnement, et donc la loi de Stefan (19) reste valable pour un corps noir qui ne serait pas en l’équilibre avec le rayonnement qui l’environne.

Pour un corps quelconque, en tenant compte d’un albédo non nul ($a < 1$), on trouve $\mathcal{P}_e < \sigma T^4$, ce qui signifie qu’à une température donnée aucun corps n’émet autant qu’un corps noir. Si le coefficient d’absorption varie peu dans le domaine du visible, le spectre de la lumière émise y est semblable à celui de la lumière reçue, d’après la loi de Kirchoff (12a), et on dit que le corps est *gris*.



Densité spectrale du corps noir à différentes températures. En **a**, à la température de surface du soleil ($T = 5770$ K), les températures de fusion du tungstène ($T = 3683$ K) et du fer ($T = 1809$ K). En **b**, à température ambiante ($T = 300$ K).



Densité spectrale en longueur d’onde du soleil (mesurée au-dessus de l’atmosphère terrestre) et d’un corps noir à la température de 5770 K.

III. RÉSULTATS CLASSIQUES

A. Thermodynamique du rayonnement

Le rayonnement électromagnétique contenu dans la cavité est un système thermodynamique dont on admet l’extensivité en écrivant son énergie interne $U(T, V) = u(T)V$. On sait aussi que sa pression s’écrit $P = u(T)/3$. Ces deux résultats permettent, par intégration, d’obtenir toutes les fonctions thermodynamiques du rayonnement. La constante d’intégration est déterminée par une condition : dans le calcul qui suit, ce sera l’extensivité appliquée à l’énergie libre.⁵

Dans les variables (T, V) , il est naturel de chercher l’énergie libre dont la différentielle vaut

$$dF = -S dT - P dV,$$

où S est l’entropie du rayonnement. Comme on connaît la pression, on écrit

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P = -\frac{u(T)}{3} \implies F(T, V) = -\frac{1}{3}u(T)V + f(T).$$

Pour que l’énergie libre $F(T, V)$ soit extensive, il faut qu’elle soit proportionnelle au volume : la fonction $f(T)$ est donc forcément nulle :

$$F(T, V) = -\frac{1}{3}u(T)V. \tag{20}$$

Par suite,

$$S(T, V) = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{3}\frac{du}{dT}V. \tag{21}$$

On peut alors reformuler l’énergie interne

$$U(T, V) = F + TS = -\frac{1}{3}\left(u - T\frac{du}{dT}\right)V,$$

5. Un autre raisonnement est possible. Partant de l’énergie interne $U = Vu(T)$, on a $dU = Vu' dT + u dV$. Puis, comme $P = u/3$, l’identité thermodynamique s’écrit

$$T dS = dU + P dV = Vu' dT + (u + P) dV = Vu' dT + \frac{4u}{3} dV.$$

Utilisant à présent la relation de Maxwell (égalité des dérivées croisées) sur la différentielle dS , on arrive à

$$u' = \frac{4u}{T} \implies u(T) = AT^4,$$

et on pose $A = 4\sigma/c$ pour retrouver la loi de Stefan (18). Utilisons maintenant la relation de Gibbs-Helmholtz :

$$\left(\frac{\partial(F/T)}{\partial T}\right)_V = -\frac{U}{T^2} = -\frac{4\sigma}{c}VT^2 \implies F = -\frac{4\sigma}{3c}VT^4 + T\varphi(V),$$

où $\varphi(V)$ est une fonction inconnue du volume. L’entropie

$$S = \frac{U - F}{T} = \frac{16\sigma}{3c}VT^3 - \varphi(V)$$

présente la même fonction. On invoque ici le *troisième principe* (ou principe de Nernst-Planck) qui stipule que l’entropie doit s’annuler lorsque $T \rightarrow 0$: il vient $\varphi(V) = 0$. On obtient donc

$$S = \frac{16\sigma}{3c}VT^3, \quad F = -\frac{4\sigma}{3c}VT^4.$$

d'où il vient, en identifiant à $U(T, V) = Vu(T)$,

$$\frac{du}{dT} = \frac{4u}{T} \implies u(T) = AT^4,$$

où A est une constante. On rejoint donc le résultat expérimental (18) lié à la loi de Stefan, qui suggère de poser $A = 4\sigma/c$, afin de retrouver

$$u(T) = \frac{4\sigma}{c}T^4. \quad (18)$$

On a ainsi les expressions complètes de U , S et F :

$$U = \frac{4\sigma}{c}T^4V, \quad S = \frac{16}{3} \frac{\sigma}{c}T^3V \quad \text{et} \quad F = -\frac{4}{3} \frac{\sigma}{c}T^4V. \quad (22)$$

On trouve aussi que $G = U - TS + PV = F + PV = 0$, l'enthalpie libre du rayonnement électromagnétique est nulle.⁶ Tous ces résultats sont forcément exacts, mais la thermodynamique ne renseigne pas sur la densité spectrale $u_\nu(\nu, T)$, qui ne peut être obtenue qu'en physique statistique.

Faisons une remarque partant de l'expression de l'entropie : on trouve $S(T, V) \propto VT^3 \propto (LT)^3$, où L est la taille du système ($V \propto L^3$). Si on réalise une compression adiabatique du rayonnement, il s'agit d'une transformation réversible et isentropique, donc telle que $LT = \text{cste}$. Si on invoque la loi expérimentale de Wien, la fréquence $\nu_m(T)$ est proportionnelle à T , d'où il vient aussi $L\nu_m = \text{cste}$: l'ensemble du spectre se déplace dans la compression. Physiquement, c'est l'effet Doppler sur les parois mobiles lors de la compression qui explique la variation des fréquences. La relation $L\nu_m = \text{cste}$ est à la base de l'analyse du rayonnement qui baigne l'univers comme étant celui émis lors de sa création (rayonnement fossile).

B. Statistique classique : loi de Rayleigh-Jeans

Chaque mode se comporte comme un oscillateur harmonique à une dimension. En statistique classique, le théorème d'équipartition s'applique, et il en résulte que l'énergie moyenne de chaque mode est $k_B T$. L'énergie par unité de volume contenue dans la gamme de fréquence ν à $\nu + d\nu$ est donc $u_\nu(\nu, T) d\nu = \frac{1}{V} \rho(\nu) d\nu \times k_B T$, d'où

$$u_\nu(\nu, T) = \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 k_B T \quad (23)$$

qui est la loi de Rayleigh-Jeans. Cette loi est correcte pour les basses fréquences $\nu \ll \nu_m(T)$. Mais elle ne prévoit pas le maximum $\nu_m(T)$ de la densité spectrale et, surtout, $u(T)$ diverge :

$$u(T) = \int_0^\infty u_\nu(\nu, T) d\nu \rightarrow \infty.$$

Puisque ce sont les hautes fréquences qui font diverger l'intégrale, ce résultat aberrant a été baptisé « catastrophe ultraviolette ». Examinons où peut se situer l'erreur. Si on croit à l'électromagnétisme, la densité de mode $\rho(\nu)$ est correcte. C'est donc l'expression de l'énergie moyenne de chaque mode qui est fautive, en particulier le fait qu'elle soit indépendante de la fréquence. C'est donc l'application du théorème classique d'équipartition qui est en cause.

IV. LA LOI DE PLANCK

À fin du XIX^{ème} siècle, le corps noir constituait une difficulté théorique majeure, car la physique classique se révélait incapable d'interpréter les propriétés du rayonnement thermique, de résoudre la catastrophe ultraviolette et de rendre compte du maximum de la loi de densité spectrale $u_\nu(\nu, T)$. L'existence d'une répartition thermique des modes du rayonnement suggère que les fréquences jouent le même rôle que les énergies dans un système matériel mais, pour expliciter la correspondance, les physiciens se sont aperçus qu'il leur manquait une constante.

A. La démarche historique de Planck

En 1900, Planck propose une forme d'interpolation

$$u_\nu(\nu, T) = \frac{C_2 \nu^3}{e^{C_1 \nu/T} - 1}.$$

Dans une première approche, cette fonction était empirique, mathématiquement construite afin

- de coïncider avec la loi de Rayleigh-Jeans à basse fréquence ($\nu \ll \nu_m(T)$ ou $C_1 \nu/T \ll 1$),
- de coïncider avec la forme proposée par Wien en $\nu^3 e^{-C_1 \nu/T}$ à haute fréquence ($\nu \gg \nu_m(T)$ ou $C_1 \nu/T \gg 1$).

6. Ce résultat préfigure celui des photons, dont le potentiel chimique est nul.

Le raccord à la loi de Rayleigh-Jeans (23) impose $C_2/C_1 = 8\pi k_B/c^3$. Par ailleurs, la présence d'un terme en $e^{-C_1\nu/T}$ à haute fréquence, de la forme $e^{-\varepsilon/k_B T}$, suggère de poser $C_1\nu/T = h\nu/k_B T$ où $h\nu = \varepsilon$ serait une énergie associée au mode de fréquence ν du rayonnement. La constante h est la seule à rester dans l'expression : on obtient $C_1 = h/k_B$, $C_2 = 8\pi h/c^3$, donc

$$u_\nu(\nu, T) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{h\nu/k_B T} - 1} \quad (24)$$

qui est la forme finale de la loi de Planck. Cette loi interpole remarquablement bien les données expérimentales.

Quelques mois plus tard, Planck tente une interprétation physique de sa formule avec deux idées : d'une part il applique les idées statistiques de Boltzmann, d'autre part il admet que les charges oscillantes de la matière ne peuvent céder au rayonnement que des paquets d'énergie $\varepsilon = h\nu$. Pour Planck, cette dernière relation était un artifice sans fondement, et n'était d'ailleurs pas associée aux propriétés du rayonnement lui-même. Autrement dit, Planck n'avait pas d'idée de quantification et ne considérait pas sa constante h comme fondamentale. Quelques années plus tard, en 1905, Einstein propose pour la première fois une idée de quantification du rayonnement afin d'expliquer les données expérimentales de l'effet photoélectrique. Il donne alors un contenu physique à la formule $\varepsilon = h\nu$ et, par suite, à la constante h qui est maintenant connue sous le nom de *constante de Planck-Einstein*.

B. Coefficients d'Einstein

Quelle que soit la nature de la matière constituant le corps noir, le rayonnement émis est celui donné par la loi de Planck. Pour expliquer cette surprenante propriété, Einstein propose en 1917 un tout autre raisonnement, basé sur l'absorption et l'émission du rayonnement par les atomes. Ce raisonnement introduit des probabilités de transition entre les niveaux d'énergie des atomes ainsi que le processus d'*émission induite*, notions qui seront reprises et confirmées par la suite en mécanique quantique.

Pour simplifier, Einstein considère une population d'atomes à deux états notés 1 et 2, d'énergie ε_1 et ε_2 non dégénérées, séparés par $\varepsilon_2 - \varepsilon_1 = h\nu$. Dans la réalité, la matière est plus complexe et doit présenter beaucoup plus de niveaux d'énergie accessibles. Mais le principe du bilan détaillé, qui montre que l'équilibre doit être vérifié pour chaque fréquence, permet de se limiter à une telle population d'atomes simplifiés. Cette modélisation ne limite en rien la généralité du raisonnement, les atomes à deux niveaux jouent uniquement le rôle d'une sonde de mesure de la densité spectrale du rayonnement à la fréquence ν . À l'équilibre à la température T , les populations $N_1(T)$ et $N_2(T)$ d'atomes dans les deux niveaux sont données par une loi de distribution canonique, d'où

$$\frac{N_2(T)}{N_1(T)} = e^{-\beta h\nu} \quad (25)$$

avec $\beta = 1/k_B T$. Il y a plusieurs processus d'échange d'énergie entre les atomes et le rayonnement.

- (i) *l'absorption induite* : les atomes du niveau 1, couplés au champ électromagnétique, passent au niveau 2 en absorbant le rayonnement à la fréquence ν . Le nombre d'atomes dans le niveau 1 qui transitent pendant dt selon ce mécanisme est proportionnel à $N_1(T)$ et à $u_\nu(\nu, T)$, on pose

$$dN_{1 \rightarrow 2}^{\text{ind}} = B_{12}(\nu) N_1(T) u_\nu(\nu, T) dt. \quad (26)$$

- (ii) *l'émission spontanée* : les atomes du niveau 2 se désexcitent spontanément vers le niveau 1 en émettant un rayonnement à la fréquence ν . Le nombre d'atomes dans le niveau 2 qui transitent pendant dt selon ce mécanisme pendant dt est proportionnel à $N_2(T)$ seulement, on pose

$$dN_{2 \rightarrow 1}^{\text{spt}} = A(\nu) N_2(T) dt. \quad (27)$$

- (iii) *l'émission induite* : les atomes du niveau 2, couplés au champ électromagnétique, se désexcitent vers le niveau 1 en émettant un rayonnement à la fréquence ν . Le nombre d'atomes dans le niveau 2 qui transitent pendant dt selon ce mécanisme pendant dt est proportionnel à $N_2(T)$ et à $u_\nu(\nu, T)$, on pose

$$dN_{2 \rightarrow 1}^{\text{ind}} = B_{21}(\nu) N_2(T) u_\nu(\nu, T) dt. \quad (28)$$

Les paramètres $B_{12}(\nu)$, $B_{21}(\nu)$ et $A(\nu)$ sont associés à des probabilités de transitions atomiques, raison pour laquelle ils sont indépendants de la température. À l'équilibre, compte tenu des trois processus, il faut que $dN_{1 \rightarrow 2}^{\text{ind}} = dN_{2 \rightarrow 1}^{\text{spt}} + dN_{2 \rightarrow 1}^{\text{ind}}$, ce qui mène compte tenu de (25), à

$$[e^{\beta h\nu} B_{12}(\nu) - B_{21}(\nu)] u_\nu(\nu, T) = A(\nu). \quad (29)$$

On voit que les deux processus d'émission sont indispensables. En effet, si on omet l'émission spontanée ($A = 0$), on trouve le résultat absurde $u_\nu(\nu, T) = 0$. Si on omet l'émission induite ($B_{21} = 0$), on trouve $u_\nu(\nu, T) = \frac{A(\nu)}{B_{12}(\nu)} e^{-\beta h\nu}$ qui

ne convient pas non plus sur l'ensemble du spectre. Einstein a introduit la notion d'émission induite pour assurer la cohérence du résultat.

On applique à présent le principe de correspondance : à haute température, c'est-à-dire $\beta h\nu \ll 1$, la densité spectrale $u_\nu(\nu, T)$ vérifie la loi classique de Rayleigh-Jeans (23). Il vient donc

$$[(1 + \beta h\nu + \mathcal{O}(\beta h\nu)^2)B_{12}(\nu) - B_{21}(\nu)] \frac{8\pi \nu^2}{c^3} \frac{1}{\beta} (1 + \mathcal{O}(\beta h\nu)) = A(\nu)$$

En identifiant les termes du même ordre en température, on trouve d'abord

$$B_{12}(\nu) = B_{21}(\nu) = B(\nu), \quad (30a)$$

donc les probabilités d'émission et d'absorption induites doivent être égales. Puis

$$\frac{A(\nu)}{B(\nu)} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}. \quad (30b)$$

Ces deux résultats dans (29) redonnent immédiatement la loi de Planck

$$u_\nu(\nu, T) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{h\nu/k_B T} - 1}. \quad (24)$$

Ainsi, si les probabilités d'émission et d'absorption dans la matière vérifient (30a) et (30b), le rayonnement émis est bien celui du corps noir. En mécanique quantique, la théorie des perturbations dépendantes du temps confirme bien ces relations.

C. Quantification du rayonnement : les photons

Chaque mode du champ électromagnétique de la cavité, repéré par un vecteur d'onde \vec{k} et une polarisation σ , suit la dynamique d'un oscillateur harmonique. La quantification de ces oscillateurs mène à écrire le hamiltonien total du champ rayonné sous la forme

$$H = \sum_{\vec{k}, \sigma} \left(\hat{n}_{\vec{k}\sigma} + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega, \quad (31)$$

avec $\omega = kc$ et $\hat{n}_{\vec{k}\sigma}$ l'opérateur nombre d'occupation de chaque oscillateur. À l'identique de ce qui a été vu pour les modes de vibration dans les solides, le rayonnement thermique est donc décrit comme un ensemble de quasi-particules indépendantes. On peuple ainsi la cavité du corps noir d'un gaz parfait de particules qui sont appelées les *photons*. Ces particules ont les propriétés suivantes.

- L'état d'un photon est fixé par son vecteur d'onde \vec{k} et son spin s . Son énergie est $\varepsilon = \hbar\omega = h\nu$ avec $\omega = 2\pi\nu = kc$.
- Les vecteurs d'onde sont les mêmes que ceux des modes du champ électromagnétique et le spin est relié à la polarisation. Toutefois, malgré le fait qu'il y ait deux directions de polarisation (ce qui pourrait suggérer un spin 1/2), le spin des photons est entier et vaut $S = 1$, l'état $S_z = 0$ ne pouvant être observé.⁷
- Les photons sont des bosons de potentiel chimique nul. La nullité du potentiel chimique se comprend soit de la même manière que pour les phonons (résultats de la quantification des oscillateurs), soit en remarquant que le nombre de photons n'est pas une variable du système (voir les formules de thermodynamique, $G = 0$).
- Le nombre de photons dans un état d'énergie $\varepsilon = h\nu$ est donné par la distribution de Bose-Einstein

$$\bar{n}(\nu) = \frac{1}{e^{h\nu/k_B T} - 1}. \quad (32)$$

Ainsi que l'a suggéré Einstein dans le cadre de l'analyse de l'effet photoélectrique, et ainsi qu'il a été confirmé par l'expérience de la diffusion Compton (1923), les photons sont vus comme des particules réelles, contrairement aux phonons dans les solides. Un problème subsiste dans cette théorie : le hamiltonien contient un terme divergent lié à l'énergie de point zéro des oscillateurs, la somme de tous les facteurs $\frac{\hbar\omega}{2}$. Comme ce terme divergent est une constante, et dans la mesure où seules les variations d'énergie sont significatives, on peut envisager de l'oublier et l'existence des photons n'est pas remise en cause.⁸

7. La raison est liée au fait que le photon a une masse nulle, donc une vitesse constante c et une impulsion jamais nulle. La direction de l'impulsion est l'axe de quantification privilégié et joue donc un rôle particulier.

8. L'énergie de point zéro du rayonnement n'est pas qu'une constante mathématique, elle est liée aux fluctuations du vide et par exemple à l'effet Casimir. Cette constante divergente est donc bien une réelle difficulté de la théorie. La formulation la plus aboutie de la quantification du rayonnement fait l'objet de l'*électrodynamique quantique* (QED, *Quantum ElectroDynamics*), qui est largement en dehors du programme de ce cours.

L'analyse en statistique quantique du gaz parfait de photons permet de retrouver immédiatement tous les résultats du corps noir. La densité de modes est toujours donnée par (3). L'énergie par unité de volume contenue dans la gamme de fréquence ν à $\nu + d\nu$ s'écrit $u_\nu(\nu, T) d\nu = \frac{1}{V} \rho(\nu) d\nu \times \bar{n}(\nu) h\nu$, d'où on retrouve la loi de Planck

$$u_\nu(\nu, T) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{h\nu/k_B T} - 1}. \quad (24)$$

L'énergie interne est ainsi

$$U = V \int_0^\infty u_\nu(\nu, T) d\nu = 8\pi V \frac{(k_B T)^4}{(hc)^3} \underbrace{\int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1}}_{= 6\zeta(4) = \pi^4/15} = \frac{\pi^2}{15} \frac{V (k_B T)^4}{(\hbar c)^3}, \quad (33)$$

ce qui donne, par comparaison à (18), la valeur de la constante de Stefan

$$\sigma = \frac{\pi^2}{60} \frac{k_B^4}{\hbar^3 c^2} \simeq 5,67 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}^4. \quad (34)$$

On peut aussi calculer le nombre total moyen de photons

$$\langle N \rangle = \int_0^\infty \rho(\nu) \bar{n}(\nu) d\nu = \frac{8\pi V}{c^3} \int_0^\infty \frac{\nu^2 d\nu}{e^{\beta h\nu} - 1} = 8\pi V \left(\frac{k_B T}{hc} \right)^3 \underbrace{\int_0^\infty \frac{x^2 dx}{e^x - 1}}_{= 2\zeta(3)} = \frac{2\zeta(3)V}{\pi^2} \left(\frac{k_B T}{\hbar c} \right)^3. \quad (35)$$

Toutes les lois de la thermodynamique sont également retrouvées, par exemple l'entropie où l'on trouve un résultat identique à (22), soit

$$S = \frac{4\pi^2 V}{45} \left(\frac{k_B T}{\hbar c} \right)^3 k_B. \quad (36)$$

On note que

$$S = \frac{2\pi^4}{45\zeta(3)} \langle N \rangle k_B, \quad (37)$$

c'est-à-dire que l'entropie est exactement proportionnelle au nombre moyen de photons. Une transformation isentropique est donc aussi une transformation à nombre de photons constant.

Annexe A : équivalence du rayonnement avec un ensemble d'oscillateurs

Préliminaires mathématiques

Pour un champ vectoriel intégrable $\vec{A}(\vec{r}, t)$, on définit sa transformée de Fourier $\vec{A}(\vec{k}, t)$ en écrivant

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \iiint \vec{A}(\vec{k}, t) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} d^3k \iff \vec{A}(\vec{k}, t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \iiint \vec{A}(\vec{r}, t) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} d^3r.$$

On distingue deux types de champ vectoriel :

- les champs transverses : $\text{div } \vec{A} = 0 \iff \vec{k} \cdot \vec{A} = 0$;
- les champs longitudinaux : $\vec{r}\partial t \vec{A} = 0 \iff \vec{k} \wedge \vec{A} = 0$.

Dans l'espace réciproque, tout vecteur peut se décomposer géométriquement en deux composantes, l'une longitudinale et l'autre transverse à tout vecteur \vec{k} . Ceci montre que tout champ vectoriel \vec{A} peut s'écrire comme la somme d'une composante transverse \vec{A}_T et d'une composante longitudinale \vec{A}_L :⁹

$$\vec{A} = \vec{A}_T + \vec{A}_L \quad \text{avec} \quad \text{div } \vec{A}_T = 0 \quad \text{et} \quad \vec{r}\partial t \vec{A}_L = 0.$$

On notera que le rotationnel d'un champ vectoriel est un vecteur transverse et que le gradient d'un champ scalaire est un vecteur longitudinal.

Décomposition du champ

Écrivons les équations de Maxwell impliquant les champs électrique \vec{E} et magnétique \vec{B} , les densités de charge ρ et de courant \vec{j} , en décomposant chaque vecteur en ses composantes transverses et longitudinales :

$$\begin{aligned} \text{div } \vec{B} = 0 &\iff \vec{B}_L = 0, \\ \vec{r}\partial t \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} &\iff \vec{r}\partial t \vec{E}_T = -\frac{\partial \vec{B}_T}{\partial t}, \\ \text{div } \vec{E} = \frac{\rho}{\varepsilon_0} &\iff \text{div } \vec{E}_L = \frac{\rho}{\varepsilon_0}, \\ \vec{r}\partial t \vec{B} = \mu_0 \left(\vec{j} + \varepsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \right) &\iff \begin{cases} \vec{r}\partial t \vec{B}_T = \mu_0 \left(\vec{j}_T + \varepsilon_0 \frac{\partial \vec{E}_T}{\partial t} \right), \\ 0 = \vec{j}_L + \varepsilon_0 \frac{\partial \vec{E}_L}{\partial t}. \end{cases} \end{aligned}$$

Le champ magnétique est toujours transverse. On peut noter aussi que la dernière équation de la liste exprime seulement la conservation de la charge. Introduisons les potentiels V et \vec{A} et décomposons à son tour le potentiel vecteur en ses composantes transverse et longitudinale : il vient

$$\begin{aligned} \vec{B} &= \vec{r}\partial t \vec{A}_T, \\ \vec{E}_T &= -\frac{\partial \vec{A}_T}{\partial t}, \\ \vec{E}_L &= -\vec{g}\vec{r}\partial d V - \frac{\partial \vec{A}_L}{\partial t}. \end{aligned}$$

Le problème se simplifie si on adopte la condition de jauge de Coulomb, c'est-à-dire si on choisit un potentiel vecteur transverse :

$$\text{div } \vec{A} = 0 \iff \vec{A}_L = 0.$$

Il reste alors $\vec{E}_L = -\vec{g}\vec{r}\partial d V$, d'où l'équation de Poisson $\Delta V + \frac{\rho}{\varepsilon_0} = 0$ qui fournit, compte tenu des conditions aux limites, la solution

$$\vec{E}_L(\vec{r}, t) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \iiint \rho(\vec{r}', t) \frac{\vec{r} - \vec{r}'}{\|\vec{r} - \vec{r}'\|^3} d^3r'.$$

Le champ longitudinal est donc une fonction instantanée de la densité de charge, sans propagation : ce n'est pas une composante du rayonnement, dont les seules variables dynamiques sont donc transverses. De ce fait, le potentiel scalaire sort du problème et il reste à déterminer seulement le potentiel vecteur, réduit à sa composante transverse : il obéit à l'équation d'onde

$$\vec{\Delta} \vec{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial t^2} = -\mu_0 \vec{j}_T.$$

9. La décomposition n'est pas unique, elle est définie au gradient d'une fonction harmonique près.

Décomposition du rayonnement en modes

On s'intéresse uniquement au rayonnement dans la cavité, c'est-à-dire dans le vide où $\vec{j} = 0$: on annule donc le terme source de l'équation d'onde précédente.¹⁰ En d'autres termes, on s'intéresse aux modes propres de la cavité contenant le champ, c'est-à-dire aux solutions de l'équation d'onde sans second membre :

$$\Delta \vec{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial t^2} = 0.$$

La méthode de résolution est standard : on cherche d'abord une solution ondulatoire avec variables séparées, du type $\vec{A} = q(t) \vec{u}(\vec{r})$. Dans ce problème, compte tenu de la nature des conditions aux limites imposées par les équations de Maxwell, on montre plus précisément que la solution générale peut s'écrire comme une somme sur les modes :

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0}} \sum_{\ell} q_{\ell}(t) \vec{u}_{\ell}(\vec{r}),$$

où l'indice de mode est $\ell = (\vec{k}, \sigma)$ avec \vec{k} un vecteur et σ l'indice de polarisation.¹¹ Pour chaque mode, les fonctions vérifient d'une part l'équation d'Helmholtz $\Delta \vec{u}_{\ell} + k^2 \vec{u}_{\ell} = 0$ qui fixe la géométrie du mode, et d'autre part l'équation dynamique $\ddot{q}_{\ell} + \omega_{\ell}^2 q_{\ell} = 0$, avec $\omega_{\ell} = kc$. Les champs électrique transverse et magnétique s'écrivent ainsi

$$\begin{aligned} \vec{E}_{\text{T}} &= -\frac{\partial \vec{A}_{\text{T}}}{\partial t} = \sum_{\ell} \vec{E}_{\ell} & \text{avec} & \quad \vec{E}_{\ell}(\vec{r}, t) = -\frac{\dot{q}_{\ell}(t)}{\sqrt{\varepsilon_0}} \vec{u}_{\ell}(\vec{r}), \\ \vec{B} &= \text{rot} \vec{A}_{\text{T}} = \sum_{\ell} \vec{B}_{\ell} & \text{avec} & \quad \vec{B}_{\ell}(\vec{r}, t) = \frac{q_{\ell}(t)}{\sqrt{\varepsilon_0}} \text{rot} \vec{u}_{\ell}(\vec{r}). \end{aligned}$$

Les modes forment une base orthonormée de l'espace des champs, donc on a

$$\iiint \vec{u}_{\ell} \cdot \vec{u}_{\ell'} d^3r = \delta_{\ell\ell'} \quad \implies \quad \iiint \vec{E}_{\ell} \cdot \vec{E}_{\ell'} d^3r = \frac{q_{\ell}^2}{\varepsilon_0} \delta_{\ell\ell'},$$

ce qui montre que les différents modes \vec{E}_{ℓ} du champ électrique sont orthogonaux. En même temps, on peut montrer à l'aide de l'équation d'Helmholtz et des théorèmes d'analyse vectorielle qu'on a aussi

$$\iiint \text{rot} \vec{u}_{\ell} \cdot \text{rot} \vec{u}_{\ell'} d^3r = k^2 \delta_{\ell\ell'} \quad \implies \quad \iiint \vec{B}_{\ell} \cdot \vec{B}_{\ell'} d^3r = \frac{k^2 q_{\ell}^2}{\varepsilon_0} \delta_{\ell\ell'},$$

ce qui montre que les différents modes \vec{B}_{ℓ} du champ magnétique sont aussi orthogonaux.

Lagrangien et hamiltonien du rayonnement

Le lagrangien du champ dans le vide s'écrit

$$\mathcal{L} = \frac{\varepsilon_0}{2} \iiint (\vec{E}^2 - c^2 \vec{B}^2) d^3r = \frac{\varepsilon_0}{2} \iiint \vec{E}_{\text{L}}^2 d^3r + \underbrace{\frac{\varepsilon_0}{2} \iiint (\vec{E}_{\text{T}}^2 - c^2 \vec{B}^2) d^3r}_{\mathcal{L}_{\text{T}}}.$$

On s'intéresse uniquement ici au lagrangien du rayonnement, c'est-à-dire à la composante \mathcal{L}_{T} écrite avec le champ transverse. Grâce aux expressions précédentes, on obtient facilement

$$\mathcal{L}_{\text{T}} = \mathcal{L}_{\text{T}}(\{q_{\ell}, \dot{q}_{\ell}\}) = \frac{1}{2} \sum_{\ell} (\dot{q}_{\ell}^2 - \omega_{\ell}^2 q_{\ell}^2).$$

En définissant l'impulsion $p_{\ell} = \partial \mathcal{L}_{\text{T}} / \partial \dot{q}_{\ell} = \dot{q}_{\ell}$, on aboutit au hamiltonien

$$\mathcal{H}_{\text{T}}(\{q_{\ell}, p_{\ell}\}) = -\mathcal{L}_{\text{T}} + \sum_{\ell} p_{\ell} \dot{q}_{\ell} = \frac{1}{2} \sum_{\ell} (p_{\ell}^2 + \omega_{\ell}^2 q_{\ell}^2).$$

Ce lagrangien et ce hamiltonien sont la somme de lagrangiens et de hamiltoniens d'oscillateurs harmoniques. Ce calcul montre donc que le rayonnement peut être analysé comme un ensemble d'oscillateurs harmoniques à une dimension, indépendants, représentant les modes.

10. Le terme source traduit l'interaction avec la matière. Dans ce problème, cette interaction est analysée en termes d'absorption, de réflexion et d'émission par la paroi. La situation est exactement la même pour les particules d'un gaz qui n'interagissent avec la paroi qu'au moment des collisions.

11. Les deux directions de polarisation sont associées à la décomposition du champ transverse dans le plan perpendiculaire au vecteur d'onde : ce sont par exemple deux polarisations rectilignes orthogonales ou deux polarisations circulaires de sens opposés.

Annexe A

Mémorandum de thermodynamique à l'usage de la physique statistique

L'objet de la physique statistique est d'obtenir les lois observables dans un système macroscopique en partant d'une analyse de sa constitution microscopique. Ces lois liant les variables macroscopiques doivent forcément vérifier les principes généraux de la thermodynamique. Il est donc impensable d'aborder l'étude de la physique statistique sans une solide connaissance de la thermodynamique.

La thermodynamique permet de savoir quoi calculer, de deviner la forme des relations, de donner des règles de cohérence et donc aussi de servir de garde-fou.

On va donc rappeler ici les quelques résultats de thermodynamique en insistant sur les quelques notions qui ont des prolongements dans le cours de physique statistique.

Système et variables

Il faut toujours définir avec soin le système et son environnement. Les situations standards les plus courantes sont les suivantes.

- Système isolé : aucun échange avec l'extérieur, le nombre de particules, le volume et l'énergie sont fixés.
- Système en contact avec un thermostat. Le thermostat est un système de très grande taille pouvant échanger de l'énergie sous forme de chaleur sans modification de sa température T_0 : la chaleur communiquée au système est $Q = -T_0 \Delta S_{\text{therm}}$, où ΔS_{therm} est la variation d'entropie du thermostat.
- Système en contact avec un thermostat et un pressostat. Le pressostat est un système pouvant échanger de l'énergie sous forme de travail sans modification de sa pression P_0 . Le travail communiqué au système par le pressostat est $W = -P_0 \Delta V$, où ΔV est la variation de volume du système.
- Système ouvert en contact avec un thermostat et un réservoir de particules. Un réservoir de particules est un système pouvant échanger des particules (d'un certain type) sans modification de son potentiel chimique associé μ_0 . L'énergie communiquée au système par le réservoir de particules est $\Delta E = -\mu_0 \Delta N$, où ΔN est la variation de nombre de particule du système.

Ces différentes situations correspondent en physique statistique aux ensembles microcanonique, canonique, (T, P) et grand-canonique.

Un système en état d'équilibre interne est décrit par un nombre réduit de variables macroscopiques. Certaines de ces variables sont reliées par une équation d'états ; le nombre maximum de variables qu'on peut manipuler de manière indépendante est la *variance* du système. Certaines variables peuvent être :

- fixées, si leur valeur est déterminée exactement, aucune fluctuation n'étant possible. Par exemple : le nombre N de particules dans un système fermé.
- contraintes, si leur valeur est déterminée à l'équilibre avec l'extérieur, mais une fluctuation autour de la valeur d'équilibre restant possible. Par exemple : la température T pour un système en contact avec un thermostat à la température T_0 , puisque $T = T_0$ à l'équilibre.
- internes, si elles sont libres de fluctuer sans aucune contrainte dans le système. Par exemple, le nombre n de particule dans un sous-volume arbitraire du système.

On distingue aussi les variables

- additive : si A et B sont deux parties disjointes d'un système, X est une grandeur additive si $X(A+B) = X(A)+X(B)$.
- extensive si elle est proportionnelle à la taille du système (*i.e.* à la quantité de matière).

Enfin, une fonction d'état est une variable qui n'est fonction que de l'état du système, pas de son passé (hystérésis) ou de l'extérieur. La variation infinitésimale d'une fonction d'état est une différentielle, au sens mathématique du terme.

Les transformations

Les transformations d'un système peuvent être

- isochore, isotherme, isobare, ... selon que le volume, la température, la pression du système sont constants.
- réversible ou irréversible. Pour qu'une transformation soit réversible, il faut qu'elle soit une suite continue d'états d'équilibre (système avec l'extérieur).
- quasistatique. Pour qu'une transformation soit quasistatique, il faut qu'elle soit une suite continue d'états d'équilibre interne du système (pas *a priori* avec l'extérieur).

Les principes

Le premier principe dit que, dans un système fermé, la variation d'énergie interne U est $\Delta U = Q + W$, où W est le travail reçu (qu'on devrait pouvoir calculer *a priori*) et Q la quantité de chaleur.

Le second principe définit la fonction entropie S : lors de l'évolution naturelle d'un système isolé, S croît et atteint son maximum à l'équilibre. Il faut préciser un peu la manière dont on utilise ce principe car, en thermodynamique, l'entropie S est une grandeur qu'on ne sait pas calculer en dehors de l'équilibre. Dans un système isolé, soit X une variable interne : on peut considérer qu'une contrainte (même imaginaire) oblige une certaine valeur de X pour définir et calculer alors l'entropie de configuration $S(X)$ qui est la valeur de l'entropie lorsque le système est dans une configuration d'équilibre interne où cette valeur de X est réalisée. Quand on relâxe la contrainte, le système évolue vers son équilibre global et, d'après le second principe, X prend une valeur $X_{\text{éq}}$ telle que la fonction $S(X)$ soit maximum, c'est-à-dire

$$\frac{\partial S}{\partial X} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial^2 S}{\partial X^2} \leq 0.$$

Pour illustrer, voyons l'exemple classique suivant : un système isolé, de volume V et d'énergie E , est divisé en deux parties 1 et 2. Dans une configuration donnée, la partie 1 a l'énergie E_1 et le volume V_1 , la partie 2 l'énergie $E_2 = E - E_1$ et le volume $V_2 = V - V_1$. L'entropie de configuration est

$$S = S_1 + S_2 = S_1(E_1, V_1) + S_2(E_2, V_2),$$

où S_1 et S_2 sont les entropies de 1 et 2 en équilibre interne. À l'équilibre global du système, l'entropie est maximale par rapport aux variations des variables internes E_1 et V_1 , donc

$$\begin{cases} 0 = \frac{\partial S}{\partial E_1} = \frac{\partial S_1}{\partial E_1} - \frac{\partial S_2}{\partial E_2} = \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \\ 0 = \frac{\partial S}{\partial V_1} = \frac{\partial S_1}{\partial V_1} - \frac{\partial S_2}{\partial V_2} = \frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} \end{cases} \implies \begin{cases} T_1 = T_2 \\ P_1 = P_2 \end{cases}$$

où T_1, T_2, P_1 et P_2 sont les températures et pressions de 1 et 2.

Identité thermodynamique

L'identité thermodynamique est un peu la « cheville ouvrière » d'un problème en thermodynamique. Pour l'établir, on est amené à définir clairement le système et les variables retenues. Elle permet ensuite d'écrire des relations entre les variables et d'établir les conditions d'équilibre. Pour un fluide en système fermé, l'identité thermodynamique prend la forme canonique

$$dU = T dS - P dV \quad \iff \quad dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV$$

pour une transformation quasistatique dans les notations habituelles.

Pour un système ouvert comprenant N particules, on écrit

$$dU = T dS - P dV + \mu dN \quad \iff \quad dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN.$$

où μ est le potentiel chimique. Ces égalités permettent d'exprimer les variables en tant que dérivées partielles : par exemple,

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

Pour obtenir d'autres relations, on définit d'autres fonctions d'états à l'aide de transformations de Legendre :

- enthalpie $H = U + PV$, de différentielle $dH = T dS + V dP + \mu dN$,
- énergie libre $F = U - TS$, de différentielle $dF = - S dT - P dV + \mu dN$,
- enthalpie libre $G = U - TS + PV$, de différentielle $dG = - S dT + V dP + \mu dN$,
- grand potentiel $J = U - TS - \mu N$, de différentielle $dJ = - S dT - P dV - N d\mu$.

L'égalité des dérivées croisées donne les relations de Maxwell : par exemple, à partir de la différentielle dS , on déduit

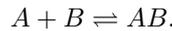
$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,N} = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{N,V}.$$

Potentiels thermodynamiques

Par extension de la notion d'énergie potentielle en mécanique, le *potentiel thermodynamique* Φ est la grandeur à minimiser pour trouver les conditions d'équilibre d'un système. Sa définition dépend de l'environnement du système. D'après le second principe, le potentiel thermodynamique est relié à l'opposé de l'entropie de l'univers S_{univ} qui l'entropie totale de système et de l'extérieur.

- Pour un système en contact avec un thermostat de température T_0 , on a $\Phi = U - T_0 S$.
En effet, on a $\Delta U = Q = -T_0 \Delta S_{\text{therm}}$, donc $\Delta \Phi = \Delta U - T_0 \Delta S = -T_0 \Delta S_{\text{univ}}$, car on a $S_{\text{univ}} = S + S_{\text{therm}}$. On évitera de confondre ce potentiel Φ avec l'énergie libre $F = U - TS$ (qui n'est définie qu'à l'équilibre interne du système).
- Pour un système en contact avec un thermostat de température T_0 et un pressostat imposant la pression P_0 , on a $\Phi = U - T_0 S + P_0 V$.
En effet, on a $\Delta U = Q + W = -T_0 \Delta S_{\text{therm}} - P_0 \Delta V$, donc $\Delta \Phi = \Delta U - T_0 \Delta S + P_0 \Delta V = -T_0 \Delta S_{\text{univ}}$, car on a aussi $S_{\text{univ}} = S + S_{\text{therm}}$. On évitera de confondre ce potentiel Φ avec l'enthalpie libre $G = U - TS + PV$ (qui n'est définie aussi qu'à l'équilibre interne du système).

Comme exemple d'application, prenons un système fermé siège d'une réaction chimique



La stœchiométrie impose $dN_{AB} = -dN_A = -dN_B = d\xi$, où ξ est le paramètre d'avancement de la réaction, qui est donc une variable interne. En introduisant les potentiels chimiques de chaque espèce, l'identité thermodynamique prend la forme

$$dU = T dS - P dV + \mu_A dN_A + \mu_B dN_B + \mu_{AB} dN_{AB} = T dS - P dV + (\mu_{AB} - \mu_A - \mu_B) d\xi.$$

Si le système est en contact avec un thermostat de température T_0 et un pressostat imposant la pression P_0 , la différentielle du potentiel $\Phi = U - T_0 S + P_0 V$ est nulle à l'équilibre et s'écrit

$$d\Phi = dU - T_0 dS + P_0 dV = (T - T_0) dS - (P - P_0) dV + (\mu_{AB} - \mu_A - \mu_B) d\xi = 0,$$

pour toute variation des variables S , V et de la variable interne ξ , ce qui impose $T = T_0$, $P = P_0$ (conditions connues) et surtout

$$\mu_{AB} = \mu_A + \mu_B.$$

Le troisième terme en $d\xi$ de l'identité thermodynamique est donc nul. D'une manière générale, aucune différentielle d'une variable interne ne doit apparaître dans l'identité thermodynamique d'un système. La condition d'équilibre obtenue est identique à celle qu'on écrit pour l'équilibre d'un corps pur A entre deux phases α et β :

$$\text{A en phase } \alpha \rightleftharpoons \text{A en phase } \beta \quad \implies \quad \mu_{A\alpha} = \mu_{A\beta}.$$

Ou encore, dans un corps noir où les photons sont créés ou annihilés par la paroi :

$$\text{photon} \rightleftharpoons (\text{rien}) \quad \implies \quad \mu_{\text{photon}} = 0.$$

Extensivité

Soit un système où l'entropie S est une fonction des variables d'état énergie interne U , volume V et nombres de particules N_i . Le système est extensif si, pour tout λ ,

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N_i) = \lambda S(U, V, N_i).$$

Les variables S , U , V et N_i sont dites extensives : elles sont proportionnelles à la taille du système. On peut alors vérifier que les variables température T , pression P et potentiels chimiques μ_i sont intensives, c'est-à-dire qu'elles ne dépendent pas de la taille du système. Par exemple, pour la température :

$$\frac{1}{T(\lambda U, \lambda V, \lambda N_i)} = \frac{\partial S(\lambda U, \lambda V, \lambda N_i)}{\partial(\lambda U)} = \frac{\partial(\lambda S(U, V, N_i))}{\partial(\lambda U)} = \frac{\partial S(U, V, N_i)}{\partial U} = \frac{1}{T(U, V, N_i)}.$$

La plupart des systèmes homogènes qu'on trouve à l'échelle du laboratoire sont extensifs. Pour qu'un système ne soit pas extensif, il faut par exemple

- qu'il ne soit pas homogène, comme une colonne d'air dans l'atmosphère,
- que les effets de surface contribuent à l'énergie totale, comme dans une bulle ou une goutte,
- que des interactions à longue portée contribuent à l'énergie totale, comme dans une étoile (énergie gravitationnelle).

En dérivant la relation de définition de l'extensivité par rapport à λ , puis en faisant $\lambda = 1$, on arrive facilement à la relation d'Euler :

$$\frac{1}{T} U + \frac{P}{T} V - \sum_i \frac{\mu_i}{T} N_i = S \quad \implies \quad U = TS - PV + \sum_i \mu_i N_i.$$

On en déduit immédiatement les autres relations :

$$\begin{aligned} F &= U - TS = -PV + \sum_i \mu_i N_i, \\ G &= U - TS + PV = \sum_i \mu_i N_i, \\ J &= U - TS - \sum_i \mu_i N_i = -PV. \end{aligned}$$

En comparant l'identité thermodynamique $dG = -S dT + V dP + \sum_i \mu_i dN_i$ à l'expression obtenue en différentiant $G = \sum_i \mu_i N_i$ on arrive à un résultat important connu sous le nom de relation de Gibbs-Duhem :

$$\sum_i N_i d\mu_i = -S dT + V dP.$$

Cette relation est utile en thermochimie ou dans l'étude des changements de phase.

Coefficients calorimétriques

Rappelons la définition des coefficients calorimétriques pour un fluide contenu dans un système fermé. Les capacités thermiques C_V et C_P , respectivement à volume et pression constants, sont définis par

$$T dS = C_V dT + \ell dV = C_P dT + h dP,$$

où les coefficients ℓ et h sont donnés par les relations de Clapeyron

$$\ell = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad \text{et} \quad h = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

(obtenues par exemple en utilisant les identités thermodynamique sur F et G).

Pour savoir comment varie le volume en fonction de la pression, on définit les coefficients de compressibilité χ_T et χ_S , respectivement à température et entropie constantes :

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad \text{et} \quad \chi_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S.$$

À partir du second principe, on peut montrer les inégalités $C_P \geq C_V \geq 0$ et $\chi_T \geq \chi_S \geq 0$. Le rapport des capacités calorifique vaut

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{\chi_T}{\chi_S} \geq 1.$$

Pour savoir comment varie le volume en fonction de la température, on définit coefficient de dilatation thermique

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P.$$

Contrairement à la compressibilité, le coefficient α peut être positif (gaz) ou négatif (élastique de caoutchouc).

Annexe B

Mémorandum de mécanique analytique à l'usage de la physique statistique

La mécanique analytique est une reformulation synthétique de la mécanique classique de Newton. Elle peut être prolongée dans le domaine relativiste et en électromagnétisme. Elle s'avère beaucoup plus puissante dans les systèmes complexes et ouvre la voie vers les mécaniques quantique et statistique. Cependant, la mécanique analytique ne permet pas de prendre en compte les forces dissipatives (frottements solide ou visqueux), mais cette limitation n'est pas rédhibitoire dans la mesure où ces forces sont absentes des processus fondamentaux microscopiques.

Formulation lagrangienne

La configuration instantanée d'un système est décrite par un ensemble de n variables indépendantes $q_i(t)$, avec $i = 1$ à n : ce sont des variables de position, qui peuvent être cartésiennes, angulaires, ou encore d'une autre nature. La cinématique du système est décrite par les n dérivées temporelles $\dot{q}_i(t)$: ce sont des variables de vitesse. La dynamique du système est pilotée par une fonctionnelle des variables q_i , \dot{q}_i et éventuellement du temps

$$L = L(q_1, \dots, q_n, \dot{q}_1, \dots, \dot{q}_n, t) = L(\{q_i, \dot{q}_i\}, t), \quad (1)$$

appelée *lagrangien* du système. La connaissance à un instant initial des $2n$ variables de position et de vitesse $\{q_i, \dot{q}_i\}$ doit permettre de déterminer l'évolution ultérieure du système par intégration des équations du mouvement, aussi le lagrangien ne peut pas dépendre de dérivées secondes (ou supérieures) des variables q_i . Les équations du mouvement sont les équations de Lagrange qui s'écrivent

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) = \frac{\partial L}{\partial q_i} \quad (i = 1 \text{ à } n). \quad (2)$$

On obtient ainsi n équations différentielles du second ordre en temps, équivalentes au principe fondamental de la dynamique.

La démonstration des équations de Lagrange repose sur le *principe de moindre action*. C'est ce principe qui, en théorie, guide le choix du lagrangien. La configuration du système, c'est-à-dire les n variables de position q_i , est supposée connue à un instant initial t_1 et à un instant final t_2 . Sur l'intervalle de temps $[t_1, t_2]$, on définit l'*action*

$$S = \int_{t_1}^{t_2} L(\{q_i(t), \dot{q}_i(t)\}, t) dt \quad (3)$$

qui prend ses valeurs en fonction du chemin choisi par le système entre t_1 et t_2 . Le principe de moindre action stipule que le système choisit le chemin qui minimise l'action S . Un chemin est paramétré par des lois horaires $q_i(t)$: soient donc des variations $\delta q_i(t)$ en fonction desquelles on calcule

$$\delta S = \int_{t_1}^{t_2} \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial L}{\partial q_i} \delta q_i + \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \delta \dot{q}_i \right) dt$$

avec $\delta \dot{q}_i = \delta \left(\frac{dq_i}{dt} \right) = \frac{d(\delta q_i)}{dt}$. On intègre par parties le second terme entre parenthèses dans l'intégrale :

$$\delta S = \sum_{i=1}^n \underbrace{\left[\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \delta q_i \right]_{t_1}^{t_2}}_{=0} + \int_{t_1}^{t_2} \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial L}{\partial q_i} \delta q_i - \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) \delta q_i \right) dt = \int_{t_1}^{t_2} \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial L}{\partial q_i} - \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) \right) \delta q_i dt.$$

Les termes entre crochets sont nuls car les configurations initiale et finale du système sont fixées ($\delta q_i(t_1) = \delta q_i(t_2) = 0$). Pour que l'action soit minimale en fonction du chemin suivi, il faut que $\delta S = 0$ quelles que soient les variations δq_i à chaque instant, ce qui donne les équations de Lagrange (2).

Quelques remarques.

- Pour que le lagrangien soit une fonction explicite du temps, il faut qu'une action extérieure variable agisse sur le système : excitation paramétrique ou champ de force extérieur appliqué. En général, en dehors de ces situations, le lagrangien ne dépend pas explicitement du temps, ce qu'on écrit $L = L(\{q_i, \dot{q}_i\})$.
- On peut ajouter au lagrangien n'importe quelle fonction de la forme $dF(\{q_i\}, t)/dt$. On peut vérifier cette assertion sur les équations de Lagrange ou, plus simplement, sur le principe de moindre action (l'action est inchangée).
- La valeur numérique du lagrangien ne dépend pas du choix du repère, galiléen ou non. En revanche, son écriture dépend des variables associées au choix du repère, ce qui permet de retrouver les expressions des forces d'inertie.

Formulation hamiltonienne

Dans la formulation hamiltonienne, on remplace des vitesses \dot{q}_i par les impulsions (généralisées)

$$p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \quad (4)$$

en fonction desquelles les équations de Lagrange se récrivent

$$\dot{p}_i = \frac{\partial L}{\partial q_i}. \tag{5}$$

Les $2n$ variables $\{q_i, p_i\}$ sont appelées les *variables canoniques*. Le changement de variables $\{\dot{q}_i\} \rightarrow \{p_i\}$ se fait non pas à l'aide d'une substitution, mais à l'aide d'une transformation de Legendre : on définit le *hamiltonien*

$$H = \sum_{i=1}^n \dot{q}_i p_i - L. \tag{6}$$

La différentielle du lagrangien

$$dL = \sum_{i=1}^n \frac{\partial L}{\partial q_i} dq_i + \sum_{i=1}^n \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} d\dot{q}_i + \frac{\partial L}{\partial t} dt = \sum_{i=1}^n \dot{p}_i dq_i + \sum_{i=1}^n p_i d\dot{q}_i + \frac{\partial L}{\partial t} dt \tag{7a}$$

(d'après (5) et (4)) mène à la différentielle du hamiltonien

$$dH = \sum_{i=1}^n (\dot{q}_i dp_i + p_i d\dot{q}_i) - dL = - \sum_{i=1}^n \dot{p}_i dq_i + \sum_{i=1}^n \dot{q}_i dp_i - \frac{\partial L}{\partial t} dt. \tag{7b}$$

La lecture de cette différentielle montre que les variables canoniques $\{q_i, p_i\}$ sont bien les variables naturelles du hamiltonien, et qu'on a des *équations de Hamilton*

$$\frac{\partial H}{\partial q_i} = - \dot{p}_i, \quad \frac{\partial H}{\partial p_i} = \dot{q}_i. \tag{8}$$

Aux n équations différentielles du second ordre que sont les équations de Lagrange, on substitue ainsi $2n$ équations différentielles du premier ordre. Les propriétés de l'ensemble des variables canoniques et la structure des équations de Hamilton rendent extraordinairement puissante la description hamiltonienne, qui est systématiquement adoptée en physique statistique.

Calculons la dérivée temporelle du hamiltonien : d'après (7b),

$$\frac{dH}{dt} = - \sum_{i=1}^n \dot{p}_i \dot{q}_i + \sum_{i=1}^n \dot{q}_i \dot{p}_i - \frac{\partial L}{\partial t} = - \frac{\partial L}{\partial t}. \tag{9}$$

Si aucune action extérieure variable n'agit sur le système, le lagrangien ne dépend pas explicitement du temps et le hamiltonien est une constante du mouvement, qui s'identifie alors à l'énergie totale.

Exemples

Soit une particule de masse m , dont on repère la position $\vec{r}(t)$ dans un repère galiléen, et de vitesse $\vec{v}(t) = \dot{\vec{r}}(t)$. Les variables $\{q_i, \dot{q}_i\}$ sont les composantes des vecteurs position et vitesse.

1. *Particule dans un champ de force*

La particule se déplace dans un champ de force dérivant d'une énergie potentielle $E_p(\vec{r})$. Son lagrangien est

$$L(\vec{r}, \vec{v}) = E_c(\vec{v}) - E_p(\vec{r}), \quad \text{avec} \quad E_c(\vec{v}) = \frac{1}{2} m \vec{v}^2 \tag{10}$$

l'énergie cinétique. On vérifie immédiatement que l'équation de Lagrange rend l'équation du mouvement :

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \vec{v}} \right) = \frac{\partial L}{\partial \vec{r}} \implies m \frac{d\vec{v}}{dt} = - \frac{\partial E_p}{\partial \vec{r}}.$$

Pour définir le hamiltonien, on calcule l'impulsion

$$\vec{p} = \frac{\partial L}{\partial \vec{v}} = m \vec{v}, \tag{11}$$

qui s'identifie ici à la quantité de mouvement. Puis on calcule

$$H(\vec{r}, \vec{p}) = \vec{p} \cdot \vec{v} - L = \frac{1}{2} m \vec{v}^2 + E_p(\vec{r}) = \frac{\vec{p}^2}{2m} + E_p(\vec{r}) \tag{12}$$

qui s'identifie à l'énergie totale. Les équations de Hamilton rendent aussi les équations du mouvement :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial H}{\partial \vec{r}} = - \dot{\vec{p}} \\ \frac{\partial H}{\partial \vec{p}} = \dot{\vec{r}} = \vec{v} \end{array} \right. \implies \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial E_p}{\partial \vec{r}} = - \dot{\vec{p}} \\ \frac{\vec{p}}{m} = \vec{v} \end{array} \right. \implies m \frac{d\vec{v}}{dt} = - \frac{\partial E_p}{\partial \vec{r}}.$$

2. Particule relativiste dans un champ de force

Dans le domaine relativiste, on peut vérifier que le lagrangien d'une particule s'écrit

$$L(\vec{r}, \vec{v}) = -\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} mc^2 - E_p(\vec{r}). \quad (13)$$

L'impulsion se confond aussi avec la quantité de mouvement :

$$\vec{p} = \frac{\partial L}{\partial \vec{r}} = \frac{m\vec{v}}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}. \quad (14)$$

On peut alors vérifier que le hamiltonien vaut

$$H(\vec{r}, \vec{p}) = \frac{mc^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} + E_p(\vec{r}) = \sqrt{(pc)^2 + (mc^2)^2} + E_p(\vec{r}). \quad (15)$$

3. Particule chargée dans un champ électromagnétique

La particule a une charge q et elle est soumise à l'action d'un champ électromagnétique. Les champs électrique $\vec{E}(\vec{r}, t)$ et magnétique $\vec{B}(\vec{r}, t)$ dérivent des potentiels scalaire $V(\vec{r}, t)$ et vecteur $\vec{A}(\vec{r}, t)$ selon

$$\vec{E} = -\text{grad} V - \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \quad \text{et} \quad \vec{B} = \text{rot} \vec{A}. \quad (16)$$

Le lagrangien de la charge q est

$$L(\vec{r}, \vec{v}, t) = E_c(\vec{v}) + q(\vec{v} \cdot \vec{A}(\vec{r}, t) - V(\vec{r}, t)), \quad \text{avec} \quad E_c(\vec{v}) = \frac{1}{2}m\vec{v}^2. \quad (17)$$

On vérifie cette expression du lagrangien en cherchant l'équation du mouvement qui en résulte. En notations tensorielles, on calcule

$$\frac{\partial L}{\partial x_i} = q\left(v_j \frac{\partial A_j}{\partial x_i} - \frac{\partial V}{\partial x_i}\right) \quad \text{et} \quad \frac{\partial L}{\partial v_i} = mv_i + qA_i \quad \implies \quad \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial v_i}\right) = m \frac{dv_i}{dt} + q\left(\frac{\partial A_i}{\partial t} + v_j \frac{\partial A_i}{\partial x_j}\right).$$

L'équation de Lagrange donne alors

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial v_i}\right) = \frac{\partial L}{\partial x_i} \quad \implies \quad m \frac{dv_i}{dt} = q\left[-\frac{\partial V}{\partial x_i} - \frac{\partial A_i}{\partial t} + v_j \left(\frac{\partial A_j}{\partial x_i} - \frac{\partial A_i}{\partial x_j}\right)\right].$$

Les deux premiers termes forment la composante selon i du champ électrique, les termes suivants la composante selon i du produit vectoriel $\vec{v} \wedge \vec{B}$, si bien qu'on retrouve la force de Lorentz, ce qui valide le lagrangien (17) :

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = q(\vec{E} + \vec{v} \wedge \vec{B}).$$

L'expression (17) du lagrangien dépend du choix des potentiels, mais on peut vérifier qu'un changement de jauge ne modifie le lagrangien que d'une fonction de la forme $dF(\vec{r}, t)/dt$ qui ne modifie pas les équations du mouvement.

L'impulsion de la charge

$$\vec{p} = \frac{\partial L}{\partial \vec{r}} = m\vec{v} + q\vec{A}(\vec{r}, t) \quad (18)$$

est ici différente de la quantité de mouvement $m\vec{v}$. On calcule alors le hamiltonien

$$H(\vec{r}, \vec{p}, t) = \vec{p} \cdot \vec{v} - L = \frac{1}{2}m\vec{v}^2 + qV(\vec{r}, t) = \frac{[\vec{p} - q\vec{A}(\vec{r}, t)]^2}{2m} + qV(\vec{r}, t). \quad (19)$$

La structure de ce hamiltonien est à la base des calculs de la dynamique des charges en mécanique statistique. En mécanique quantique, on doit le compléter pour prendre en compte le spin des particules.

Crochets de Poisson

Soit une grandeur A qui s'exprime en fonction des variables canoniques et du temps : $A = A(\{q_i, p_i\}, t)$. On calcule la dérivée temporelle

$$\frac{dA}{dt} = \frac{\partial A}{\partial t} + \sum_i \left(\frac{\partial A}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial A}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) = \frac{\partial A}{\partial t} + \sum_i \left(\frac{\partial A}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial A}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right),$$

en ayant utilisé les équations de Hamilton (8). La combinaison des dérivées partielles constituée par la dernière somme sert à définir le *crochet de Poisson* : pour deux grandeurs A et B , le crochet de Poisson est ¹

$$\{A, B\} = \sum_i \left(\frac{\partial A}{\partial q_i} \frac{\partial B}{\partial p_i} - \frac{\partial A}{\partial p_i} \frac{\partial B}{\partial q_i} \right). \quad (20)$$

1. Attention, selon les auteurs, la définition du crochet de Poisson varie d'un signe global.

On obtient alors l'équation d'évolution de la grandeur A :

$$\frac{dA}{dt} = \frac{\partial A}{\partial t} + \{A, H\}. \quad (21)$$

Pour que A soit une constante du mouvement ($dA/dt = 0$), il suffit qu'elle ne dépende pas explicitement du temps ($\partial A/\partial t = 0$) et que son crochet de Poisson avec le hamiltonien soit nul ($\{A, H\} = 0$).

Les crochets de Poisson vérifient des propriétés qui en font une algèbre performante : ils sont antisymétriques, linéaires et distributifs. De plus, on a

$$\{A, BC\} = \{A, B\}C + B\{A, C\}, \quad (22a)$$

$$\{A, \{B, C\}\} + \{B, \{C, A\}\} + \{C, \{A, B\}\} = 0. \quad (22b)$$

La deuxième égalité est l'*identité de Jacobi* : elle permet de montrer que, si A et B sont deux constantes du mouvement, le crochet de Poisson $\{A, B\}$ en est une autre (théorème de Poisson).

On calcule facilement les crochets de Poisson suivants :

$$\{q_i, q_j\} = 0, \quad \{p_i, p_j\} = 0, \quad \{q_i, p_j\} = \delta_{ij}. \quad (23)$$

Pour une particule ponctuelle de masse m , de position \vec{r} , de vitesse \vec{v} et d'impulsion $\vec{p} = m\vec{v}$, le moment cinétique (orbital) vaut $\vec{L} = \vec{r} \wedge m\vec{v} = \vec{r} \wedge \vec{p}$. Il vérifie les relations

$$\{L_x, L_y\} = L_z, \quad \{L_y, L_z\} = L_x, \quad \{L_z, L_x\} = L_y. \quad (24)$$

Les crochets de Poisson sont les précurseurs des commutateurs de la mécanique quantique.

Théorème de Liouville

L'espace mathématique constitué par l'ensemble des valeurs accessibles des variables canoniques $\{q_i, p_i\}$ est appelé l'*espace des phases* ; il est de dimension $2n$. À chaque instant, le système occupe un point de l'espace des phases. En raison de la continuité des variables canoniques en fonction du temps, on peut assimiler l'évolution temporelle du système au déplacement d'un point unique, dont la trajectoire reflète la succession des états.

En physique statistique, on imagine un très grand nombre N de répliques du système ($N \gg n$) sur lesquelles sont définies les moyennes (ensemble statistique de Gibbs). On remplit ainsi l'espace des phases d'un très grand nombre de points, chacun figurant une réplique du système. L'évolution temporelle moyenne du système est représentée par le mouvement de tous ces points, dont le comportement est assimilable à celui d'un fluide. Dans un volume élémentaire $d^n q d^n p$ de l'espace des phases, il y a encore un grand nombre de points et on pose

$$\begin{aligned} \omega(\{q_i, p_i\}, t) d^n q d^n p &= \frac{\text{nombre de points dans } d^n q d^n p \text{ à l'instant } t}{\text{nombre total de points}} \\ &= \text{probabilité de trouver le système dans } d^n q d^n p \text{ à l'instant } t. \end{aligned} \quad (25)$$

La densité de probabilité $\omega(\{q_i, p_i\}, t)$ permet en théorie de calculer toutes les grandeurs macroscopiques à l'aide d'une intégrale sur l'ensemble de l'espace des phases :

$$\langle A \rangle(t) = \int A(\{q_i, p_i\}, t) \omega(\{q_i, p_i\}, t) d^n q d^n p. \quad (26)$$

La dynamique moyenne du système est ainsi contenue dans la dépendance en temps de la densité de probabilité $\omega(\{q_i, p_i\}, t)$, laquelle est donnée par l'*équation de Liouville*

$$\frac{d\omega}{dt} = 0. \quad (27)$$

L'énoncé de ce résultat est très simple, mais sa démonstration est un peu technique. Comme une représentation du système ne saurait apparaître ou disparaître, on peut écrire une loi de conservation des points représentatifs dans l'espace des phases sous la forme $\omega(\{q_i, p_i\}, t) d^n q d^n p = \text{cste}$, où $d^n q d^n p$ est le volume qui suit les points dans leur mouvement. La variation de la densité de probabilité est donc liée à la variation du volume de l'espace des phases. Si à l'instant t les variables canoniques ont les valeurs $q_i = q_i(t)$ et $p_i = p_i(t)$ définissant un élément de volume $d^n q d^n p$, elles ont à l'instant $t + dt$ les valeurs $q'_i = q_i(t + dt) = q_i + \dot{q}_i dt$, $p'_i = p_i(t + dt) = p_i + \dot{p}_i dt$ définissant un élément de volume $d^n q' d^n p'$. Le rapport des deux éléments de volume entre les instants t et $t + dt$ est égal au jacobien J associé au changement de variables $\{q_i, p_i\} \rightarrow \{q'_i, p'_i\}$,

$$\frac{d^n q' d^n p'}{d^n q d^n p} = J = \frac{D(\{q'_i, p'_i\})}{D(\{q_i, p_i\})}.$$

En utilisant les équations de Hamilton (8), on peut calculer toutes les dérivées partielles intervenant dans le déterminant du jacobien :

$$\frac{\partial q'_i}{\partial q_j} = \delta_{ij} + \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_j} dt = \delta_{ij} + \frac{\partial^2 H}{\partial p_i \partial q_j} dt \quad \text{et} \quad \frac{\partial p'_i}{\partial p_j} = \delta_{ij} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_j} dt = \delta_{ij} - \frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_j} dt,$$

$$\frac{\partial q'_i}{\partial p_j} = \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial p_j} dt = \frac{\partial^2 H}{\partial p_i \partial p_j} dt \quad \text{et} \quad \frac{\partial p'_i}{\partial q_j} = \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial q_j} dt = - \frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial q_j} dt.$$

Au premier ordre en dt , seuls ne restent dans l'expression du déterminant exprimant le jacobien que le produit des éléments diagonaux, c'est-à-dire en développant

$$J = 1 + \sum_i \frac{\partial^2 H}{\partial p_i \partial q_j} dt - \sum_i \frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_j} dt = 1.$$

Puisque le jacobien vaut l'unité, le volume élémentaire de l'espace des phases se conserve : $d^n q' d^n p' = d^n q d^n p$. En d'autres termes, l'ensemble des points représentatifs dans l'espace des phases est assimilable à un fluide incompressible (théorème de Liouville). Par conséquent, la densité de probabilité $\omega(\{q_i, p_i\}, t)$ est une constante du mouvement.

Avec (21), l'équation de Liouville peut être réécrite

$$\frac{\partial \omega}{\partial t} + \{\omega, H\} = 0. \quad (28)$$

Sous une très grande simplicité, le théorème de Liouville (ou l'équation de Liouville) cache un résultat théorique fondamental qui n'a rien d'évident. Il est indispensable pour asseoir les fondements de la théorie en physique statistique. Il sert aussi à établir les équations de relaxation d'un système hors d'équilibre.

Annexe C

Quelques méthodes mathématiques à l'usage de la physique statistique

I. LA FONCTION GAMMA

On cherche une fonction qui interpole la factorielle pour des valeurs non entières. On peut démontrer qu'il existe une seule fonction $\Gamma(n)$ qui, dans le domaine $]0, +\infty[$ reste convexe et vérifie la formule de récurrence de la factorielle,

$$\Gamma(n+1) = n\Gamma(n). \quad (1)$$

Cette fonction est la fonction Gamma : elle est définie pour toute valeur réelle de n qui n'est pas un entier négatif ($n \neq 0, -1, -2, \dots$) et elle s'écrit

$$\Gamma(n) = \int_0^\infty u^{n-1} e^{-u} du. \quad (2)$$

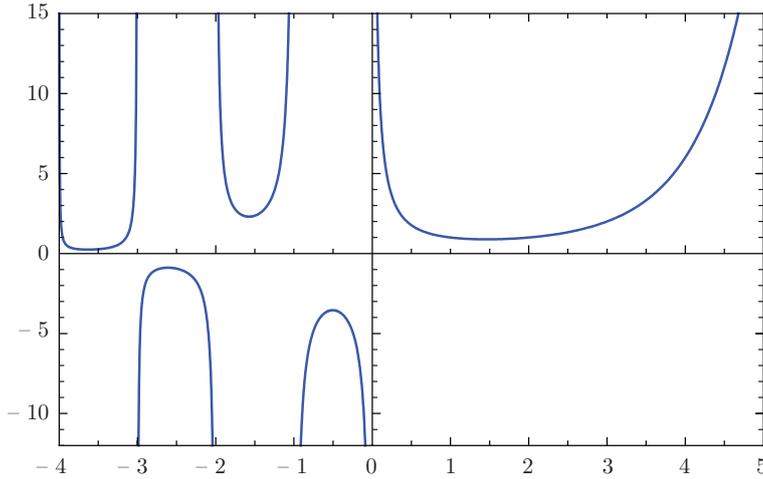
La fonction Gamma peut aussi être prolongée dans le plan complexe. À l'aide d'une intégration par parties, on vérifie facilement que la relation de récurrence (1) de la factorielle est vérifiée. Comme $\Gamma(1) = 1$, la correspondance avec la factorielle est précisément

$$n! = \Gamma(n+1) \quad \text{pour } n \in \mathbb{N}. \quad (3)$$

On calcule facilement

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \int_0^\infty u^{-1/2} e^{-u} du = 2 \int_0^\infty e^{-r^2} dr = \sqrt{\pi}$$

en ayant fait le changement de variables $u = r^2$. À l'aide de la relation de récurrence (1), on en déduit toutes les valeurs pour un argument demi-entier.



Fonction Gamma dans le domaine réel.

Pour $n \gg 1$, la fonction Gamma, et donc la factorielle, admet un développement asymptotique qui est la formule de Stirling :

$$n! = \Gamma(n+1) = \sqrt{2\pi n} n^n e^{-n} \left(1 + \frac{1}{12n} + \dots\right) \simeq \sqrt{2\pi n} n^n e^{-n} \quad \text{pour } n \gg 1. \quad (4)$$

On peut établir cette formule en utilisant une approximation gaussienne de la fonction $u^{n-1} e^{-u}$ à intégrer (cf. *infra*). En échelle logarithmique, cette formule prend une forme encore plus simple

$$\ln n! \simeq \ln \sqrt{2\pi n} + n \ln n - n \simeq n \ln n - n, \quad (5)$$

puisque $\ln n \ll n$.

II. AUTOUR DE LA GAUSSIENNE

Une gaussienne est une densité de probabilité de la forme

$$G(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-x^2/2\sigma^2}, \quad (6)$$

où $\sigma > 0$ est l'écart type. Avec ce préfacteur, la fonction est normée : $\int_{-\infty}^{+\infty} G(x) dx = 1$. D'une manière générale, les fonctions en $e^{-\alpha x^2}$ avec $\alpha > 0$ sont qualifiées de gaussiennes. Elles se présentent fréquemment en physique statistique, en raison du facteur de Boltzmann appliqué à l'énergie cinétique, $e^{-\vec{p}^2/2mk_B T}$.

A. Intégrales gaussiennes

Les intégrales suivantes se présentent souvent dans les expressions des valeurs moyennes : pour $\alpha > 0$ et $n \in \mathbb{N}$,

$$I_n = \int_0^\infty x^n e^{-\alpha x^2} dx \tag{7}$$

Ces intégrales sont toutes convergentes et positives. La dérivation par rapport à α fournit la relation de récurrence

$$I_{n+2} = - \frac{dI_n}{d\alpha}.$$

Il suffit donc de connaître I_0 et I_1 pour en déduire les expressions de toutes les I_n . L'intégrale I_1 se calcule directement :

$$I_1 = \int_0^\infty x e^{-\alpha x^2} dx = \left[- \frac{e^{-\alpha x^2}}{2\alpha} \right]_0^\infty = \frac{1}{2\alpha}.$$

L'intégrale I_0 s'obtient ensuite à l'aide d'un changement de variables dans le plan :

$$(2I_0)^2 = \left(\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx \right)^2 = \iint_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha(x^2+y^2)} dx dy = \int_0^\infty e^{-\alpha r^2} 2\pi r dr = 2\pi I_1 = \frac{\pi}{\alpha} \implies I_0 = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}.$$

Les premières valeurs des I_n sont données dans le tableau ci-dessous.

n	I_0	I_1	I_2	I_3	I_4	I_5
I_n	$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$	$\frac{1}{2\alpha}$	$\frac{1}{4\alpha} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$	$\frac{1}{2\alpha^2}$	$\frac{3}{8\alpha^2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$	$\frac{1}{\alpha^3}$

B. Approximation gaussienne

a. Critère

Voyons à quelle condition une fonction présentant un maximum peut être approchée par une gaussienne, à un facteur de normalisation près. Soit donc une fonction $f(x) > 0$ qui a un maximum $f(a) = A$ en $x = a$. Un développement de $\ln f(x)$ limité au second ordre au voisinage du maximum s'écrit

$$\ln f(x) = \ln A - c(x - a)^2 + R(x),$$

avec $c > 0$ et où $R(x) = o((x - a)^2)$ est le reste. Les conditions de validité de ce développement sont

- au second ordre, $c(x - a)^2 \ll |\ln A|$,
- au-delà, $|R(x)| \ll c(x - a)^2$ pour pouvoir négliger le reste.

En écrivant

$$f(x) = A e^{-c(x-a)^2} e^{R(x)} = A e^{-(x-a)^2/2\sigma^2} e^{R(x)},$$

où l'on a posé $\sigma = 1/\sqrt{2c}$ l'écart type, les conditions de validité peuvent être différentes. La gaussienne a des valeurs significatives (en poids relatif) dans un intervalle estimé à $|x - a| \leq 2\sigma$. Si, dans cet intervalle, on a $|R(x)| \ll 1$, l'approximation gaussienne

$$f(x) \simeq A e^{-(x-a)^2/2\sigma^2}$$

suffit. On retient donc le critère

$$|R(x)| \ll 1 \quad \text{pour} \quad |x - a| \leq 2\sigma.$$

b. Application : la formule de Stirling

La fonction $f(x) = x^n e^{-x}$ a un maximum en $x = n$. Si $n \gg 1$, ce maximum est très prononcé : vérifions que l'approximation gaussienne est valable. Le développement limité de $\ln f(x)$ au voisinage du maximum est

$$\ln f(x) = n \ln n - n - \frac{1}{2n}(x - n)^2 + \underbrace{\frac{1}{3n^2}(x - n)^3 + \dots}_{R(x)}$$

L'écart type est $\sigma = \sqrt{n}$. Pour $|x - n| = 2\sigma = 2\sqrt{n}$, le reste est estimé tel que $|R(x)| \simeq \frac{1}{3n^2} (2\sqrt{n})^3 = \frac{8}{3} \frac{1}{\sqrt{n}} \ll 1$ pour $n \gg 1$. Pour les valeurs numériquement appréciables, on a donc bien

$$x^n e^{-x} \simeq n^n e^{-n} e^{-(x-n)^2/2n}.$$

Cette approximation permet d'établir la formule de Stirling :

$$n! = \Gamma(n + 1) = \int_0^\infty x^n e^{-x} dx \simeq n^n e^{-n} \int_0^\infty e^{-(x-n)^2/2n} dx \simeq n^n e^{-n} \int_{-\infty}^\infty e^{-x^2/2n} dx = \sqrt{2\pi n} n^n e^{-n}.$$

III. L'HYPERSPHÈRE

Dans un espace de dimension n , muni d'une base orthonormée \vec{e}_i ($i = 1$ à n), les coordonnées d'un point sont notées x_i ($i = 1$ à n). L'hypersphère centrée à l'origine et de rayon r est l'ensemble des points tels que

$$\sum_{i=1}^n x_i^2 \leq r^2.$$

À l'aide d'un argument de dimension, il est facile de montrer que son volume s'écrit $\mathcal{V}_n(r) = \omega_n r^n$. Soit ensuite $\mathcal{S}_n(r)$ sa surface : en écrivant que le volume d'une couche infinitésimale comprise entre les rayons r et $r + dr$ vaut $d\mathcal{V}_n(r) = \mathcal{S}_n(r) dr$, on arrive à $\mathcal{S}_n(r) = d\mathcal{V}_n(r)/dr = n\omega_n r^{n-1}$.

A. Volume de l'hypersphère

Il y a plusieurs façons d'obtenir l'expression du volume de l'hypersphère : définir des coordonnées hypersphériques (comprenant $n - 1$ angles et le rayon r), procéder par récurrence sur la dimension ou encore utiliser l'astuce suivante. L'intégrale

$$\mathcal{I} = \int \text{Exp}\left(-\sum_{i=1}^n x_i^2\right) d^n x$$

(définie sur tout l'espace, $-\infty < x_i < \infty$) peut se calculer de deux façons. D'abord par factorisation :

$$\mathcal{I} = \prod_{i=1}^n \int e^{-x_i^2} dx_i = (\sqrt{\pi})^n.$$

Ensuite en utilisant la symétrie hypersphérique, c'est à dire en intégrant sur les couches concentriques de rayons croissants et d'épaisseur dr : écrivant l'élément de volume $d\mathcal{V}_n(r) = \mathcal{S}_n(r) dr = n\omega_n r^{n-1} dr$, on arrive à

$$\mathcal{I} = \int_0^\infty e^{-r^2} d\mathcal{V}_n = n\omega_n \int_0^\infty e^{-r^2} r^{n-1} dr = n\omega_n \int_0^\infty e^{-u} u^{(n-1)/2} \frac{du}{2\sqrt{u}} = \frac{n}{2} \omega_n \Gamma\left(\frac{n}{2}\right) = \omega_n \Gamma\left(\frac{n}{2} + 1\right),$$

où l'on a fait le changement de variables $u = r^2$ et utilisé la définition (2) de la fonction Gamma. De ces deux expressions de la même intégrale \mathcal{I} , on déduit ω_n et l'expression du volume de l'hypersphère est

$$\mathcal{V}_n(r) = \frac{\pi^{n/2}}{\Gamma\left(\frac{n}{2} + 1\right)} r^n = \frac{\pi^{n/2}}{\left(\frac{n}{2}\right)!} r^n. \tag{8}$$

B. Propriétés du volume en dimension élevée

En dimension élevée ($n \gg 1$), la plus importante contribution du volume de l'hypersphère est concentrée dans la dernière couche, proche de la surface. Pour montrer ce résultat, on calcule

$$\frac{\delta\mathcal{V}_n}{\mathcal{V}_n} = \frac{\mathcal{V}_n(r) - \mathcal{V}_n(r - \delta r)}{\mathcal{V}_n} = 1 - \left(\frac{r - \delta r}{r}\right)^n = 1 - e^{n \ln(1 - \frac{\delta r}{r})}$$

afin de montrer que cette expression est très proche de l'unité pour une large gamme de valeur de δr . Évidemment, si $\delta r = r$, $\delta\mathcal{V}_n = \mathcal{V}_n$. Inversement, si $\delta r \ll r$, on peut développer le logarithme :

$$\frac{\delta\mathcal{V}_n}{\mathcal{V}_n} = 1 - e^{-n \frac{\delta r}{r}} \leq 1.$$

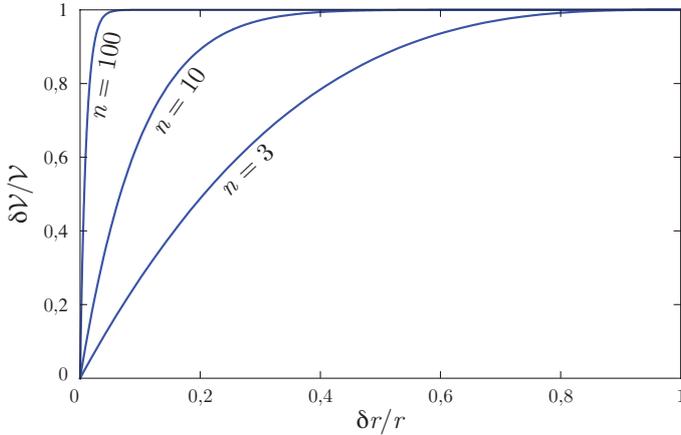
Pour que ce rapport diffère notablement de l'unité, il faut que $\delta r \sim \frac{r}{n} \ll r$, puisque $n \gg 1$. On en déduit que, pour une large gamme de valeur de δr excluant seulement les valeurs $\delta r \ll \frac{r}{n}$, on a $\delta\mathcal{V}_n \sim \mathcal{V}_n$, donc $\mathcal{V}_n(r - \delta r) \ll \mathcal{V}_n(r)$. Mais le résultat est encore plus remarquable si on ne s'intéresse qu'au logarithme du volume de l'hyperpsphère. Toujours pour $n \gg 1$, avec la formule de Stirling,

$$\ln \mathcal{V}_n(r) \simeq \frac{n}{2} \ln \pi - \frac{n}{2} \ln \frac{n}{2} + \frac{n}{2} + n \ln r = \frac{n}{2} \left(1 + \ln \frac{2\pi r^2}{n}\right) = \mathcal{O}(n).$$

En écrivant, pour $\delta r \ll r$, $\ln \delta\mathcal{V}_n = \ln \mathcal{V}_n + \ln(1 - e^{-n \frac{\delta r}{r}})$, la question est seulement de savoir si le terme correctif $\ln(1 - e^{-n \frac{\delta r}{r}}) < 0$ peut être aussi un $\mathcal{O}(n)$, c'est-à-dire de l'ordre de $-n$. Dans ce cas, on aurait forcément $n \frac{\delta r}{r} \simeq 0$ et il viendrait

$$\frac{\delta r}{r} \simeq \frac{e^{-n}}{n} \ll \frac{1}{n},$$

ce qui représente des valeurs extraordinairement petites. Dans les applications physiques, avec $n \sim N_A \sim 10^{23}$, la valeur correspondante est souvent inaccessible, de sorte qu'on arrive au résultat suivant. En échelle logarithmique, on peut confondre le volume total $\mathcal{V}_n(r)$ d'une hypersphère avec le volume de sa dernière couche $\mathcal{V}_n(r) - \mathcal{V}_n(r - \delta r)$, ce quelle que soit la valeur physiquement accessible de δr .



Rapport du volume de la dernière couche $\mathcal{V}_n(r) - \mathcal{V}_n(r - \delta r)$ sur le volume total $\mathcal{V}_n(r)$ d'une hypersphère en fonction du rapport $\delta r/r$ pour des dimensions $n = 3, 10$ et 100 .

IV. MULTIPLICATEURS DE LAGRANGE

Considérons le problème suivant : on cherche l'extremum d'une fonction $F(\{\eta_i\})$, où les n variables réelles η_i doivent vérifier une contrainte écrite $G(\{\eta_i\}) = 0$. Le respect de cette contrainte fait que ces variables η_i ne sont pas indépendantes, ce qui empêche d'annuler les n dérivées partielles de F . Pour résoudre le problème, une méthode consiste à se servir de la contrainte pour exprimer l'une des variables en fonction des autres, par exemple

$$G(\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_n) = 0 \implies \eta_n = \eta_n(\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_{n-1}),$$

et à récrire en conséquence la fonction F en une nouvelle fonction de $n - 1$ variables, cette fois-ci indépendantes, pour laquelle il devient correct d'annuler les $n - 1$ dérivées partielles. Mais cette méthode est inopérante s'il est impossible, ou très difficile, d'inverser la fonction G exprimant la contrainte. Une autre méthode, plus systématique et générale, repose sur l'utilisation des multiplicateurs de Lagrange ; nous allons en donner une justification géométrique.

L'ensemble des n valeurs $\{\eta_i\}$ définit un espace \mathcal{E} de dimension n . Dans cet espace, la contrainte $G(\{\eta_i\}) = 0$ définit une hypersurface \mathcal{S} de dimension $n - 1$. En se plaçant dans le plan tangent à cette hypersurface, on peut attribuer localement une nature vectorielle à la grandeur $\vec{\eta}$ de composantes $(\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_n)$. Chercher l'extremum de la fonction F en respectant la contrainte $G = 0$ revient à écrire

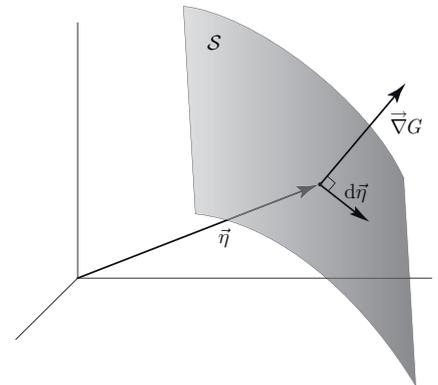
$$dF = F(\vec{\eta} + \delta\vec{\eta}) - F(\vec{\eta}) = \vec{\nabla}F \cdot \delta\vec{\eta} = 0$$

non pas pour toute variation $\delta\vec{\eta}$ dans l'espace \mathcal{E} , mais pour toute variation $\delta\vec{\eta}$ dans \mathcal{S} . On en déduit que F est extrémale en $\vec{\eta} \in \mathcal{S}$ si le vecteur $\vec{\nabla}F$ y est orthogonal à \mathcal{S} . Or, par construction, le vecteur $\vec{\nabla}G$ est orthogonal à \mathcal{S} , donc la condition est que $\vec{\nabla}F$ doit être colinéaire à $\vec{\nabla}G$. Ou encore, il doit exister un scalaire λ tel que $\vec{\nabla}F = \lambda\vec{\nabla}G$. On arrive au résultat suivant :

$$F \text{ est extrémale en } \vec{\eta} \in \mathcal{S} \iff \exists \lambda \in \mathbb{R} / \vec{\nabla}(F - \lambda G)(\vec{\eta}) = 0. \tag{9}$$

Ce résultat signifie que chercher l'extremum de la fonction F dans \mathcal{S} revient à chercher l'extremum de la fonction $F - \lambda G$ dans \mathcal{E} , où λ est une constante (à ne pas dériver) appelée *multiplicateur de Lagrange*. La résolution du système de n équations posé par la condition $\vec{\nabla}(F - \lambda G) = 0$ mène à une solution $\vec{\eta}(\lambda)$, ce qui fixe la « forme » de la solution – ce qui suffit bien souvent. Si on veut achever la résolution, il suffit de reporter : la contrainte $G(\vec{\eta}(\lambda)) = 0$ fixe la valeur de λ et, par suite, la position et la valeur de l'extremum.

La procédure se généralise sans peine à plusieurs contraintes $G_j(\vec{\eta}) = 0$ ($j = 1$ à p) : on introduit p multiplicateurs de Lagrange λ_j et on cherche les extremums de la fonction $F - \sum_{j=1}^p \lambda_j G_j$. La même procédure est applicable aussi dans le cas où les variables η_i sont des fonctions et où F est alors une fonctionnelle, ainsi que les contraintes.



Annexe D

Quelques méthodes de combinatoire et de statistique à l'usage de la physique

I. COMBINATOIRE

La combinatoire vise à dénombrer les permutations, arrangements ou combinaisons des éléments d'un ensemble. Par définition, les éléments d'un ensemble sont distincts et discernables. Soulignons donc ici qu'en physique quantique, des particules indiscernables ne sauraient être représentées par les éléments d'un ensemble. Dans un problème impliquant des particules indiscernables, il faut contourner cette difficulté en dénombrant des grandeurs discernables, comme des états ou des sites.

On considère deux ensembles : un premier \mathcal{E} de n éléments et un second \mathcal{F} de p éléments.

A. Permutation

Une permutation est un classement particulier des n éléments de \mathcal{E} . Le nombre de permutations sur \mathcal{E} est $n \times (n-1) \times (n-2) \times \dots \times 1 = n!$. C'est aussi le nombre d'applications bijectives de \mathcal{E} sur \mathcal{E} .

Exemple. Soit Ω_{dis} le nombre de microétats de n particules considérées comme *discernables*. Si on néglige la probabilité pour que plus qu'une particule soit dans le même état individuel (systèmes non dégénéré), le nombre Ω_{ind} de microétats de n particules considérées comme *indiscernables* est Ω_{dis} divisé par le nombre de permutations sur les n particules, soit $\Omega_{\text{ind}} \simeq \Omega_{\text{dis}}/n!$.

B. Arrangements

On obtient un arrangement quand on fait correspondre chacun des p éléments de \mathcal{F} sur un des n éléments de \mathcal{E} , c'est-à-dire qu'on construit une application de \mathcal{F} sur \mathcal{E} .

a. Arrangements avec répétition

Dans un arrangement avec répétition, plusieurs éléments de \mathcal{F} peuvent correspondre au même élément de \mathcal{E} . Le nombre d'arrangements avec répétition est

$$n \times n \times \dots \times n = n^p. \quad (1)$$

C'est aussi le nombre d'applications de \mathcal{F} sur \mathcal{E} .

Exemple. chaque spin $\frac{1}{2}$ ayant $n = 2$ états accessibles, le nombre de microétats de $p = N$ spins est 2^N .

b. Arrangements sans répétition ($p \leq n$)

Dans un arrangement sans répétition, chacun des p éléments de \mathcal{F} doit correspondre à un élément distinct de \mathcal{E} . Le nombre d'arrangements sans répétition est

$$A_n^p = n \times (n-1) \times (n-2) \times \dots \times (n-p+1) = \frac{n!}{(n-p)!}. \quad (2)$$

C'est aussi le nombre d'applications injectives de \mathcal{F} sur \mathcal{E} .

Il y a peu d'exemples en physique où l'on se sert du nombre d'arrangements sans répétition.

C. Combinaisons

Une combinaison est un choix p éléments parmi les n de \mathcal{E} , sans distinguer leur ordre.

a. Combinaisons sans répétition ($p \leq n$)

Une combinaison sans répétition est un choix p éléments *distincts* parmi les n de \mathcal{E} , sans distinguer leur ordre, c'est-à-dire un sous-ensemble de p éléments de \mathcal{E} . Le nombre de combinaisons sans répétition est

$$C_n^p = \binom{n}{p} = \frac{A_n^p}{p!} = \frac{n!}{p!(n-p)!}, \quad (3)$$

appelé aussi coefficient binomial car il intervient dans la formule du binôme de Newton :

$$(a+b)^n = \sum_{p=0}^n C_n^p a^p b^{n-p}.$$

Le coefficient binomial est d'un usage fréquent. Il obéit aux relations

$$\begin{aligned} C_n^p &= C_n^{n-p} \\ C_{n+1}^{p+1} &= C_n^p + C_n^{p+1} \end{aligned} \quad (4)$$

la seconde étant à la base de la construction du triangle de Pascal. En physique statistique, on est amené à calculer le logarithme du coefficient binomial : pour $n, p \gg 1$, utilisant la formule de Stirling,

$$\ln C_n^p \simeq n \ln n - p \ln p - (n - p) \ln(n - p). \tag{5}$$

Si on pose $p = nx$, avec $0 < x < 1$, il vient aussi

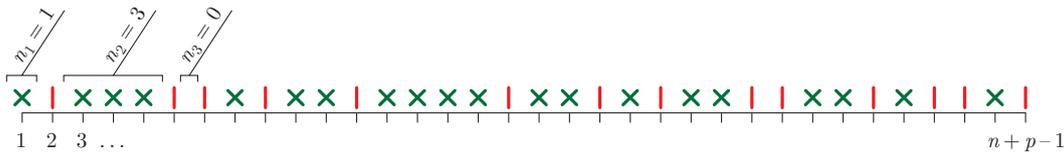
$$\ln C_n^p \simeq -n [x \ln x + (1 - x) \ln(1 - x)]. \tag{6}$$

Exemple. Le nombre de façons de choisir p sites distincts sur un réseau de n sites est C_n^p .

b. Combinaisons avec répétition

Une combinaison avec répétition est un choix de p éléments parmi les n de \mathcal{E} , pas forcément distincts, et toujours sans distinguer leur ordre. On la détermine en fixant, pour chaque élément de \mathcal{E} , son nombre n_i ($i = 1$ à n) d'apparitions dans la combinaison, avec donc $0 \leq n_i \leq p$ et la condition $\sum_{i=1}^n n_i = p$. Le nombre de combinaisons avec répétition est donc aussi le nombre de façon de choisir n entiers positifs n_i de somme égale à p . Si on définit $n + p - 1$ positions sur un axe, une combinaison avec répétition s'obtient en choisissant $n - 1$ positions qui seront des « cloisons », le nombre de positions entre chaque cloison déterminant les nombres n_i (voir figure). Le nombre de combinaisons avec répétition est donc

$$K_n^p = C_{n+p-1}^{n-1} = C_{n+p-1}^p = \frac{(n + p - 1)!}{p! (n - 1)!}. \tag{7}$$



Exemple. Soit un ensemble de n oscillateurs harmoniques quantiques (discernables) de même pulsation ω . La dégénérescence d'un niveau d'énergie $E = (p + \frac{n}{2})\hbar\omega$ est K_n^p .

II. PROBABILITÉ

On considère une expérience répétée un très grand nombre de fois, par exemple un lancé de dés ou un tir sur une cible. Chaque réalisation donne lieu à un résultat x , par exemple la somme des valeurs des dés ou la distance de l'impact du tir au centre de la cible. L'ensemble des expériences permet de définir et de mesurer une loi de probabilité de réalisation de la variable x .

A. Probabilités discrètes

Considérons le cas où toutes les valeurs de x sont discrètes, donc réparties en n valeurs x_i ($i = 1$ à n). Sur l'ensemble des expériences, la probabilité p_i d'observer la valeur x_i de x est

$$p_i = \frac{\text{nombre d'expériences réalisant la valeur } x_i}{\text{nombre total d'expériences}}.$$

Les valeurs x_i étant par définition distinctes, on a la condition de normalisation $\sum_{i=1}^n p_i = 1$.

La valeur moyenne des valeurs observées pour x est $\langle x \rangle = \sum_{i=1}^n p_i x_i$. La valeur moyenne de toute fonction $g(x)$

s'écrit de même $\langle g(x) \rangle = \sum_{i=1}^n p_i g(x_i)$, différent *a priori* de $g(\langle x \rangle)$.

B. Densité de probabilité

Si l'ensemble des valeurs de x est continu sur un intervalle \mathcal{I} donné, on est amené à définir une densité de probabilité $\omega(x)$ telle que $\omega(x) dx$ soit la probabilité d'observer au cours d'une expérience une valeur comprise entre x et $x + dx$:

$$\omega(x) dx = \frac{\text{nombre d'expériences réalisant une valeur comprise entre } x \text{ et } x + dx}{\text{nombre total d'expériences}}$$

Si x a une dimension physique, $\omega(x)$ a la dimension inverse. La condition de normalisation s'écrit ici $\int_{x \in \mathcal{I}} \omega(x) dx = 1$.

La valeur moyenne des valeurs observées pour x est $\langle x \rangle = \int_{x \in \mathcal{I}} x \omega(x) dx$. La valeur moyenne de toute fonction $g(x)$ s'écrit de même $\langle g(x) \rangle = \int_{x \in \mathcal{I}} g(x) \omega(x) dx$, différent *a priori* de $g(\langle x \rangle)$.

La densité de probabilité $\omega(x)$ peut avoir un maximum en x_m , qui est alors la valeur la plus probable. Cette valeur est *a priori* différente de la valeur moyenne $\langle x \rangle$, sauf si la fonction $\omega(x)$ est symétrique sur son intervalle de définition.

C. Variance et écart type

Pour avoir une idée de l'étalement de la distribution des valeurs de x , on définit la variance ϑ comme la valeur moyenne des écarts $x - \langle x \rangle$ au carré, c'est-à-dire $\vartheta = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \langle x^2 - 2x\langle x \rangle + \langle x \rangle^2 \rangle = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 \geq 0$. Ensuite, l'écart-type est la racine carré de la variance :

$$\sigma = \sqrt{\vartheta} = \sqrt{\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle} = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2}. \tag{8}$$

On note aussi souvent l'écart-type Δx , s'il n'y a pas d'ambiguïté possible avec une variation.

D. Statistique à plusieurs variables

Si chaque expérience donne lieu à deux résultats x et y , par exemple continus, on peut définir :

- une densité de probabilité $\omega(x)$ sur les réalisations de x quelle que soient les valeurs de y ,
- une densité de probabilité $\omega(y)$ sur les réalisations de y quelle que soient les valeurs de x ,
- une densité de probabilité $\omega(x, y)$ sur les réalisations d'un couple (x, y) .

La condition de normalisation sur la densité de probabilité $\omega(x, y)$ s'écrit $\int \omega(x, y) dx dy = 1$. Si les variables x et y sont corrélées, les résultats en x dépendent des résultats en y et réciproquement. On définit alors la fonction de corrélation $g(x, y)$ selon

$$\omega(x, y) = \omega(x) \omega(y) g(x, y).$$

Cette fonction est sans dimension. Dans le cas particulier où x et y sont des variables statistiquement indépendantes, on a $g(x, y) = 1$.

On peut définir les moyennes pour chaque variable x ou y indépendamment l'une de l'autre et, par suite, les variances et écarts-types selon $\sigma_x = \sqrt{\vartheta_x} = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2}$ et $\sigma_y = \sqrt{\vartheta_y} = \sqrt{\langle y^2 \rangle - \langle y \rangle^2}$. Pour l'ensemble des deux variables, on définit la covariance

$$\vartheta_{xy} = \langle (x - \langle x \rangle)(y - \langle y \rangle) \rangle = \langle xy \rangle - \langle x \rangle \langle y \rangle \tag{9}$$

Le coefficient de corrélation entre les deux variables est

$$\rho = \frac{\vartheta_{xy}}{\sigma_x \sigma_y}, \tag{10}$$

et on peut établir que $-1 \leq \rho \leq 1$. Lorsque les variables sont statistiquement indépendantes, on a $\langle xy \rangle = \langle x \rangle \langle y \rangle$, donc $\vartheta_{xy} = 0$ et $\rho = 0$.

III. LOIS REMARQUABLES

A. Loi binomiale

On considère une expérience pouvant mener à deux résultats complémentaires A et B de probabilités respectives a et $b = 1 - a$. On répète cette expérience n fois de manière identique, en supposant d'une part que les n essais sont statistiquement indépendants, d'autre part que les probabilités a et b restent constantes. L'expérience globale des n tirages est l'épreuve de Bernoulli. L'exemple standard est celui d'un sac de boules rouges et vertes, dans lequel on tire au hasard une boule qui sera rouge (avec la probabilité a) ou verte (avec la probabilité b) : les n tirages successifs seront indépendants si, à l'issue de chaque tirage, on replace la boule dans le sac, pour ne pas perturber les probabilités du tirage suivant.

La probabilité pour que, sur les n expériences, le résultat A soit sorti m fois est

$$\mathcal{P}_A(m) = C_n^m a^m b^{n-m} = C_n^m a^m (1 - a)^{n-m}. \tag{11}$$

(loi binomiale). En effet, la probabilité d'une configuration donnée où A est sorti m fois (donc où B est sorti $n - m$ fois) est $a^m b^{n-m}$, et on obtient la probabilité cherchée en multipliant par le nombre de combinaisons sans répétition

de m éléments sur n , soit C_n^m . On respecte bien la condition de normalisation :

$$\sum_{m=0}^n \mathcal{P}_A(m) = \sum_{m=0}^n C_n^m a^m b^{n-m} = (a + b)^n = 1.$$

Le calcul des valeurs moyennes et de l'écart-type se fait bien en introduisant la fonction

$$f(x) = \sum_{m=0}^n C_n^m x^m b^{n-m} = (x + b)^n$$

que l'on peut dériver :

$$f'(x) = \sum_{m=1}^n C_n^m m x^{m-1} b^{n-m} = n(x + b)^{n-1}, \quad \text{etc.}$$

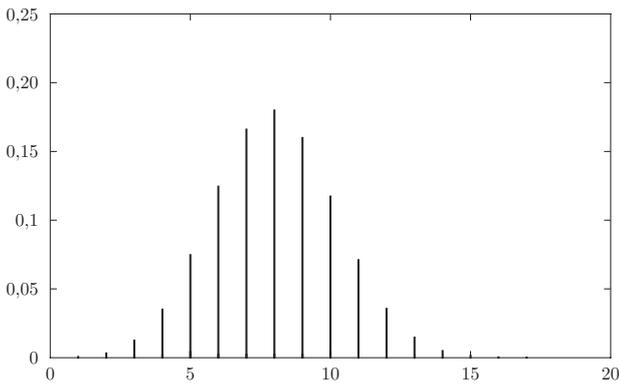
On peut ainsi établir les formules suivantes

$$\langle m \rangle = \sum_{m=0}^n m \mathcal{P}_A(m) = \sum_{m=0}^n C_n^m m x^m b^{n-m} = [x f'(x)]_{x=a} = na, \tag{12a}$$

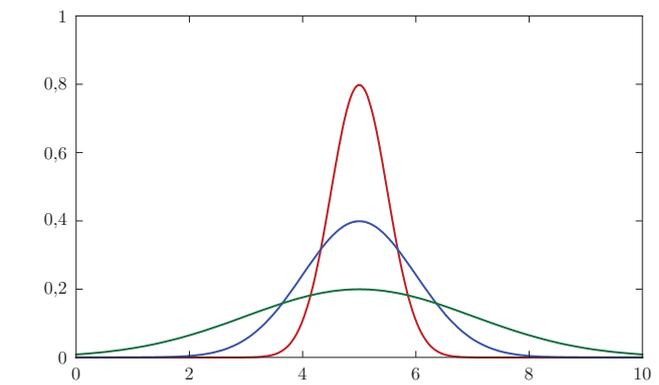
$$\langle m^2 \rangle = \sum_{m=0}^n m^2 \mathcal{P}_A(m) = \sum_{m=0}^n C_n^m m^2 x^m b^{n-m} = \{x [x f'(x)]'\}_{x=a} = (na)^2 + nab. \tag{12b}$$

On en déduit l'écart type de la loi binomiale

$$\sigma = \sqrt{\langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2} = \sqrt{nab} = \sqrt{na(1-a)}. \tag{13}$$



Loi binomiale, tracée pour $a = 0,4$ et $n = 20$.



Loi de densité gaussienne, centrées sur une même valeur moyenne $\langle x \rangle = 5$ et pour des écarts types $\sigma = 0,5$ (rouge), 1 (bleu) et 2 (vert).

B. Gaussienne

Une gaussienne (ou loi normale) est une densité de probabilité définie sur une variable continue $x \in \mathbb{R}$ de la forme

$$G(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-(x-\langle x \rangle)^2/2\sigma^2}. \tag{14}$$

Les intégrales « gaussiennes » données dans le tableau ci-dessous permettent de vérifier que la gaussienne ainsi écrite est normée, c'est-à-dire $\int_{-\infty}^{+\infty} G(x) dx = 1$, et de vérifier aussi que $\langle x \rangle$ est la valeur moyenne et σ l'écart type de la variable x .

I_n	I_0	I_1	I_2	I_3	I_4
$\int_0^{\infty} x^n e^{-\alpha x^2} dx$	$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$	$\frac{1}{2\alpha}$	$\frac{1}{4\alpha} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$	$\frac{1}{2\alpha^2}$	$\frac{3}{8\alpha^2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$

Reconsidérons l'épreuve de Bernoulli, avec n tirages d'une même épreuve ayant deux résultats complémentaires de probabilités a et $b = 1 - a$. Si aucun des deux résultats n'est fortement improbable (*i.e.*, $a \sim b$), et pour un très grand nombre de tirages ($n \gg 1$), la loi binomiale (11) tend vers une gaussienne :

$$Na \gg 1 \quad \text{et} \quad Nb \gg 1 \quad \implies \quad \mathcal{P}_A(m) \simeq G(m), \tag{15}$$

avec une moyenne $\langle m \rangle = na$ et un écart type $\sigma = \sqrt{nab}$.¹

1. On obtient ce résultat en appliquant la formule de Stirling aux factorielles figurant dans le coefficient du binôme de l'expression de $\mathcal{P}_A(m)$, en considérant m comme une variable continue et en faisant un développement limité autour de la valeur la plus probable qui coïncide avec la valeur moyenne.

C. Loi de Poisson

Une loi de Poisson est une densité de probabilité définie sur une variable entière $m \in \mathbb{N}$ de la forme

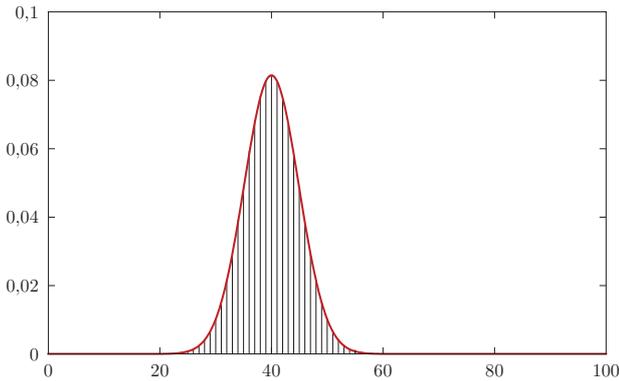
$$P(m) = \frac{\langle m \rangle^m}{m!} e^{-\langle m \rangle}, \tag{16}$$

où $\langle m \rangle$ est la valeur moyenne. On montre facilement que $\langle m(m-1) \rangle = \langle m \rangle^2$, d'où on déduit l'écart type $\sigma = \sqrt{\langle m \rangle}$.

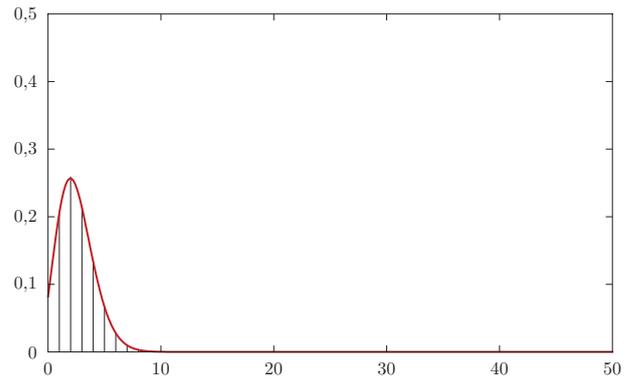
Reconsidérons l'épreuve de Bernoulli, avec n tirages d'une même épreuve ayant deux résultats complémentaires de probabilités a et $b = 1 - a$. Si un des deux résultats est fortement improbable, mettons $a \ll 1$, et pour un très grand nombre de tirages ($n \gg 1$), la loi binomiale (11) tend vers une loi de Poisson :

$$a \ll 1 \text{ et } N \gg 1 \implies \mathcal{P}_A(m) \simeq P(m), \tag{17}$$

avec une moyenne $\langle m \rangle = na$ et un écart type $\sigma = \sqrt{\langle m \rangle} = \sqrt{na}$.²



Loi binomiale, tracée pour $a = 0,4$ et $n = 100$ et approximation à une densité gaussienne.



Loi binomiale, tracée pour $a = 0,025$ et $n = 100$ et approximation à une densité de Poisson.

D. Lorentzienne

Une lorentzienne (ou loi de Cauchy) est une densité de probabilité définie sur une variable continue $x \in \mathbb{R}$ de la forme

$$L(x) = \frac{1}{\pi} \frac{a}{(x - x_0)^2 + a^2}. \tag{18}$$

En raison de sa lente convergence vers zéro à l'infini, la lorentzienne pose des problèmes de convergence des intégrales. On peut contourner la difficulté pour définir sa valeur moyenne en écrivant

$$\langle x \rangle = \lim_{X \rightarrow \infty} \int_{-X}^X x F(x) dx = x_0. \tag{19}$$

Mais la valeur moyenne $\langle x^2 \rangle$ diverge et la lorentzienne n'admet donc pas d'écart type. Le paramètre d'échelle a traduit néanmoins son étalement.

IV. QUELQUES THÉORÈMES

A. Théorème « central limite »

On considère N variables aléatoires indépendantes $x_i \in \mathbb{R}$, obéissant à une même loi de probabilité, donc admettant la même valeur moyenne $\langle x \rangle$ et le même écart type σ . Alors, la variable définie par la somme

$$X = \sum_{i=1}^N x_i$$

a pour valeur moyenne $\langle X \rangle = N\langle x \rangle$ et pour écart type $\sigma_X = \sqrt{N}\sigma$. De plus, pour $N \gg 1$, la densité de probabilité sur la variable X tend vers une gaussienne :

$$G(X) = \frac{1}{\sqrt{2\pi N}\sigma} e^{-(X - N\langle x \rangle)^2 / 2N\sigma^2}.$$

² On obtient facilement ce résultat en notant que, puisque $a \ll 1$, seules les valeurs $m \ll n$ peuvent avoir une probabilité non négligeables et alors $n!/m! = n(n-1)(n-2) \cdots (n-m+1) \simeq n^m$ donc

$$\mathcal{P}_A(m) = \frac{n!}{m!(n-m)!} a^m b^{n-m} \simeq \frac{n^m}{m!} a^m e^{(n-m)\ln(1-a)} \simeq \frac{(na)^m}{m!} e^{-na} = \frac{\langle m \rangle^m}{m!} e^{-\langle m \rangle}.$$

On résume parfois ce théorème en disant que la somme d'un grand nombre de variables aléatoires, identiques mais indépendantes, tend toujours vers une répartition gaussienne. Notons cependant que, si la loi de probabilité de ces variables est une lorentzienne, l'absence d'écart type invalide l'application du théorème (et la somme obéit en fait à une répartition lorentzienne).

B. Inégalité de Bienaymé-Tchébycheff

Si x est une variable aléatoire, de moyenne $\langle x \rangle$ et d'écart type σ , la probabilité d'observer une valeur de x éloignée de $\langle x \rangle$ de $\lambda\sigma$ (avec $\lambda \geq 1$) est bornée :

$$p(|x - \langle x \rangle| \geq \lambda\sigma) \leq \frac{1}{\lambda^2}. \quad (20)$$

La démonstration est simple : par exemple, dans le cas d'une variable continue de densité de probabilité $p(x)$, on écrit

$$\sigma^2 = \int p(x)(x - \langle x \rangle)^2 dx \geq \int_{|x - \langle x \rangle| \geq \lambda\sigma} p(x)(x - \langle x \rangle)^2 dx \geq (\lambda\sigma)^2 \int_{|x - \langle x \rangle| \geq \lambda\sigma} p(x) dx = (\lambda\sigma)^2 p(|x - \langle x \rangle| \geq \lambda\sigma).$$

Cette inégalité permet de déterminer la confiance qu'on peut avoir en une mesure si on exige une certaine précision. Elle est indépendante de la loi de probabilité à laquelle obéit la variable x , donc peut s'avérer relativement « pessimiste ». On peut affiner la majoration si on précise la loi de probabilité : pour une distribution continue gaussienne, la probabilité d'observer une valeur de x éloignée de $\langle x \rangle$ de $\lambda\sigma$ est précisément

$$p(|x - \langle x \rangle| \geq \lambda\sigma) = 1 - \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{|x - \langle x \rangle| \leq \lambda\sigma} e^{-(x - \langle x \rangle)^2 / 2\sigma^2} dx = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{\lambda}{\sqrt{2}}\right),$$

où l'on a introduit la fonction d'erreur de Gauss

$$\operatorname{erf}(t) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^t e^{-u^2} du. \quad (21)$$

Annexe E Bibliographie de physique statistique

Ouvrages disponibles en français

- **B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer, B. Roulet**, *Physique statistique*, Hermann.
En permanence précis et rigoureux, y compris dans l'exposé des principes de base, ce qui se paye quand même par une certaine lourdeur. À signaler les nombreux « Compléments », et le chapitre sur l'équation maîtresse.
- **L. Couture, R. Zitoun**, *Physique statistique*, Ellipses.
Les auteurs passent plus vite sur les principes, mais vont plus loin dans la théorie et les applications : magnétisme, théorie des gaz, superfluidité et supraconductivité. À signaler aussi les nombreuses courbes confrontant chaque fois les calculs aux résultats expérimentaux.
- **N. Sator, N. Pavloff**, *Physique statistique*, Vuibert.
L'ouvrage le plus récent, qui au début aborde avec grand soin les bases conceptuelles et s'ouvre à la fin à des domaines appliqués très variés.
- **M. Le Bellac, F. Mortessagne**, *Thermodynamique statistique*, Dunod.
Exposé classique et concis, assez complet, avec des derniers chapitres sur la physique statistique hors d'équilibre.
- **R. Balian**, *Cours de physique statistique de l'École Polytechnique*, Ellipses.
Très formel, quelquefois faussement rassurant. Mais utile pour certains aspects : théorie de l'information, exposé des méthodes mathématiques qui reviennent souvent en physique statistique.
- **L. D. Landau, E. Lifshitz, L. Pitayevski**, *Physique statistique*, Édition MIR.
C'est un remarquable livre de référence (comme d'ailleurs de l'ensemble de la collection), mais très peu pédagogique : excellent pour une seconde approche, très rarement pour apprendre. La simplicité qui émane de cet ouvrage est souvent trompeuse, d'autant plus que les concepts développés sont très généraux. Les premiers chapitres sont assez déconcertants, pour parler par euphémisme. Mais on trouve dans la suite du texte des développements et des considérations qu'on ne trouve nulle part ailleurs. Dans la dernière édition, la deuxième partie aborde la théorie du problème à N corps (statistique quantique avec interaction), ce qui est au moins du niveau M2.
- **W. Greiner, L. Neise, H. Stöcker**, *Thermodynamique et mécanique statistique*, Springer.
Ouvrage très clair et pédagogique, qui aborde ce que tout physicien est censé savoir en thermodynamique et en physique statistique. Ce cours est très réputé outre Rhin.
- **H. Krivine, J. Treiner**, *La physique statistique en exercices*, Vuibert.
Des problèmes classiques, d'autres originaux, clairement corrigés et commentés.

Ouvrages en anglais

- **F. Reif**, *Fundamentals of statistical and thermal physics*, McGraw-Hill.
Exposé classique et très renommé, (à ne pas confondre avec le livre de la collection Berkeley). Un exposé complet des principes, très bien argumenté, auquel on peut quand même reprocher un peu de désordre.
- **T. L. Hill**, *An introduction to statistical thermodynamics*, Dover Publications, Inc.
Consacré presque entièrement à la statistique non quantique, ce livre se tourne vers l'application des principes à la chimie physique (gaz, solutions, polymères, ...).
- **R. Kubo**, *Statistical mechanics*, North Holland.
Exposé rapide, mais avec une mine d'exercices corrigés, qui vont du fondamental au domaine appliqué. Excellent pour le travail personnel.
<http://rafibakhsh.ir/wp-content/uploads/2014/10/Kubo-Statistical-mechanics.pdf>
- **K. Huang**, *Statistical mechanics*, John Wiley & Sons, Inc.
Une approche encore assez formelle, agréable ici pour le théoricien. Des chapitres complets sur les gaz parfaits quantiques, le calcul du viriel, les méthodes de champ moyen.
- **M. Toda, R. Kubo, N. Saitô, N. Hashitsume**, *Statistical physics*, Springer-Verlag.
Présentation théorique des principaux résultats de la physique statistique d'équilibre (tome I) et hors d'équilibre (tome II). Difficile et sans doute plus adapté au M2.

