

Physique Statistique

I.

STATISTIQUES CLASSIQUES

QUELQUES QUESTIONS

1. En physique statistique, on décrit des systèmes à l'équilibre macroscopique. Cependant, cet équilibre cache souvent des fluctuations microscopiques (par exemple dues à l'agitation thermique). Il est inutile de suivre dans le détail ces mouvements microscopiques et on adopte une description probabiliste en effectuant des moyennes sur ces fluctuations.

Les moyennes accessibles par l'expérience sont les moyennes dans le temps, mais en mécanique statistique on les remplace par des moyennes d'ensemble. Au lieu d'étudier un système macroscopique unique, on considère un ensemble de systèmes macroscopiques préparés tous à l'identique, mais pouvant évoluer au niveau microscopique de façon différente du fait des fluctuations. Faire une moyenne d'ensemble consiste à faire la moyenne sur toutes les répliques du système à un instant donné.

Le principe ergodique postule alors l'équivalence entre moyennes d'ensemble et moyennes temporelles, sa validité découle de la vérification expérimentale des conséquences qu'on en tire.

2.

2.1. On utilise la description microcanonique pour traiter des systèmes isolés : l'énergie E , le volume V et le nombre de particules N sont fixes.

Le postulat microcanonique consiste à dire que tous les micro-états accessibles au système sont équiprobables : aucun n'est favorisé par rapport à un autre.

La fonction de partition est ici tout simplement le nombre de microétats différents, noté Ω . Le potentiel thermodynamique est ici l'opposé de l'entropie (système isolé). L'entropie microcanonique est alors donnée par : $S = k_B \ln \Omega$.

2.2. On utilise la description canonique pour traiter les systèmes en contact avec un thermostat : la température T , le volume V et le nombre de particules N sont fixes.

La probabilité d'un micro-état est donnée via le facteur de Boltzmann : $e^{-\beta E_\sigma} / Z$. Avec ici Z la fonction de partition qui est ici le facteur de normalisation des probabilités *i.e.* $Z = \sum_\sigma e^{-\beta E_\sigma}$. Cette formule peut être obtenue en partant du système isolé formé par le système et le thermostat dans lequel le postulat fondamental s'applique.

Le potentiel thermodynamique est ici donné par : $F = -k_B T \ln Z$.

2.3. On utilise la description grand canonique pour traiter les systèmes en contact avec un thermostat et un réservoir de particules : la température T , le volume V et le potentiel chimique μ sont fixes.

La probabilité d'un micro-état s'écrit : $e^{-\beta(E_\sigma - \mu N_\sigma)} / \Xi$. Ici Ξ est la fonction de partition, ici facteur de normalisation des probabilités *i.e.* $\Xi = \sum_\sigma e^{-\beta(E_\sigma - \mu N_\sigma)}$.

Le potentiel thermodynamique associé est $J = -k_B T \ln \Xi$, le grand potentiel.

Ensemble	Microcanonique	Canonique	Grand canonique
Paramètres fixes	V, E, N	V, T, N	V, T, μ
Fonction de partition	$\Omega = \sum_\sigma 1$	$Z = \sum_\sigma e^{-\beta E_\sigma}$	$\Xi = \sum_\sigma e^{-\beta(E_\sigma - \mu N_\sigma)}$
Probabilité d'un état	$1/\Omega$	$e^{-\beta E_\sigma} / Z$	$e^{-\beta(E_\sigma - \mu N_\sigma)} / \Xi$
Potentiel thermodynamique	$-S = -k_B \ln \Omega$	$F = -k_B T \ln Z$	$J = -k_B T \ln \Xi$

3. Le théorème d'équipartition de l'énergie énonce que tout terme indépendant quadratique du Hamiltonien d'un système a pour valeur moyenne $k_B T/2$.

Ceci nous dit par exemple que l'énergie cinétique de translation d'une particule se déplaçant dans l'espace à trois dimensions (contribution au Hamiltonien de $p_x^2/2m + p_y^2/2m + p_z^2/2m$) vaut en moyenne $3k_B T/2$.

Pour des systèmes harmoniques avec des contributions quadratiques en position, il faudra ajouter à l'énergie cinétique moyenne $k_B T/2$ par degré de liberté pour avoir l'énergie mécanique moyenne.

Pour que ce théorème soit valide il faut que le système puisse être décrit **par la mécanique classique**. Pour les systèmes quantiques, il faut utiliser les statistiques quantiques adéquates !

I. GÉNÉRALITÉS SUR L'ENSEMBLE CANONIQUE

1.

$$Z = \sum_l e^{-\beta E_l}$$

L'énergie moyenne peut s'écrire :

$$\bar{E} = \sum_l E_l P_l = \frac{1}{Z} \sum_l E_l e^{-\beta E_l} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

2.

$$(\Delta E)^2 = \overline{E^2} - \bar{E}^2$$

On calcule alors :

$$\begin{aligned} \overline{E^2} &= \sum_l E_l^2 P_l = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} \\ (\Delta E)^2 &= \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \frac{1}{Z^2} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 = \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) \\ (\Delta E)^2 &= -\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial \beta} = k_B T^2 C_v \end{aligned}$$

On obtient ainsi une relation de type fluctuation-dissipation. Comme l'énergie est extensive et la capacité à volume constant l'est aussi, on a :

$$\frac{\Delta E}{\bar{E}} \propto \frac{\sqrt{N}}{N} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}$$

Ainsi, à la limite thermodynamique ($N \rightarrow \infty$), souvent vérifiée ($\mathcal{N}_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), on va pouvoir considérer les fluctuations autour de cette valeur moyenne comme très largement négligeables ! \bar{E} correspond alors à l'énergie moyenne, l'énergie la plus probable, ou encore l'énergie interne du système.

On peut considérer que les prédictions physiques seront les mêmes en canonique qu'en microcanonique à partir du moment où l'on est à la limite thermodynamique et où l'on a $\bar{E}_{cano} = E_{micro}$ (ou une condition similaire sur les températures).

3. Il suffit alors d'injecter la définition de l'énergie libre dans l'expression de l'énergie moyenne :

$$\bar{E} = \partial_\beta(\beta F) = F + \beta \partial_\beta F = F - T \partial_T F$$

Les initiés reconnaîtront ici une transformée de Legendre. C'est la formule de Helmholtz "bien connue" reliant l'énergie moyenne à l'énergie libre.

4. On peut écrire l'entropie en théorie de l'information sous la forme :

$$S = -k_B \sum_l P_l \ln P_l = -k_B \sum_l \frac{e^{-\beta E_l}}{Z} (-\beta E_l - \ln Z) = \frac{\bar{E}}{T} - \frac{F}{T}$$

On retrouve ainsi la définition de F et donc la cohérence avec la thermodynamique classique. On peut noter que cette définition de l'entropie est compatible avec l'expression en microcanonique (où tous les P_l sont égaux).

II. GAZ PARFAIT MONOATOMIQUE

1. Il existe surtout deux types usuels de conditions aux limites : conditions aux limites d'onde stationnaire ou conditions aux limites périodiques. Ceux-ci donnent en général le même résultat pour un système de taille macroscopique.

Conditions onde stationnaire : la fonction d'onde s'annule sur les bords (ce qui est par exemple justifié dans le cas d'une particule dans une enceinte fermée). Le vecteur d'onde est alors quantifié selon chaque direction. Dans ce cas, le vecteur d'onde par exemple selon la direction (Ox) s'écrit : $k_x = n_x \pi / L$ où n_x est un entier strictement positif car n_x et $-n_x$ correspondent au même système physique (probabilité de présence identique).

Cas conditions aux limites périodiques : La périodicité implique la quantification suivante : $k_x = n_x 2\pi / L$ où n_x est un entier relatif non nul. Remarquons que le facteur 2 supplémentaire dans la quantification de k est exactement compensé par le fait que l'ensemble accessible à n_x est deux fois plus vaste (entiers positifs vs entiers relatifs).

2. Connaissant la relation entre l'énergie et le vecteur d'onde, on obtient alors $E = \hbar^2 k^2 / 2m = \varepsilon_0 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$ avec $\varepsilon_0 = \hbar^2 \pi^2 / 2mL^2$. Cette dernière valeur donne l'ordre de grandeur de l'écart énergétique entre niveaux qui est de l'ordre de 10^{-40} J. Remarquons que l'énergie cinétique moyenne d'une particule, de l'ordre de $k_B T$, est de l'ordre de 10^{-21} J à température ambiante. On en déduit alors un ordre de grandeur des nombres quantiques par : $\sqrt{E/\varepsilon_0} \sim 10^9$. Ce nombre est extrêmement grand ce qui permet de traiter l'énergie et les nombres quantiques comme des variables continues.

3. On souhaite calculer la fonction de partition z d'une particule en fonction du volume et de la longueur d'onde thermique de de Broglie donnée par $\lambda_{th} = \sqrt{2\pi\hbar^2\beta/m}$.

3.1. Première méthode :

$$z = \sum_{n_x} \sum_{n_y} \sum_{n_z} \exp(-\beta\varepsilon_0(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2))$$

En faisant un développement dans la première expression de l'exponentielle et en passant à la limite continue pour les nombres quantiques (possible d'après la 2), on obtient :

$$z = \left[\int_0^\infty \exp(-\beta\varepsilon_0 n_x^2) dn_x \right]^3 = \left(\frac{\pi}{4\beta\varepsilon_0} \right)^{3/2} = \left(\frac{L}{\lambda_{th}} \right)^3$$

Remarquons qu'une fonction de partition grande devant 1 est équivalente à des écarts énergétiques entre niveaux faibles devant $k_B T$: $\beta\varepsilon_0 \ll 1$, des nombreux états peuvent être notablement peuplés.

Remarque : cette méthode est surtout utile quand l'expression des énergies est suffisamment simple pour calculer la somme directement ou quand le passage à l'intégrale est autorisé et donne des calculs simples (comme ici). Par exemple, pour calculer la fonction de partition dans le cadre du modèle du paramagnétisme de Brillouin, la somme est une simple série géométrique (calcul à connaître !).

3.2. Seconde méthode :

La densité d'état $g(E)$ est le nombre d'états d'énergie égale à E . Par définition de la densité d'état $g(E)$, le nombre d'état d'énergie comprise entre E et $E + \delta E$ vaut $g(E)\delta E$.

Il y a en général deux méthodes équivalentes pour évaluer une densité d'état : soit dénombrer directement les états d'énergie comprise entre E et $E + \delta E$ ce qui donne $g(E)\delta E$, soit dénombrer tous les états d'énergie inférieure à une borne fixée E , noté $N(E)$, puis remarquer que $g(E)\delta E = N(E + \delta E) - N(E) \simeq \frac{dN}{dE} \delta E$ pour évaluer cette densité d'état. On utilisera ici arbitrairement la seconde.

Remarquons que l'expression de l'énergie en fonction des nombres quantiques est l'équation d'une sphère dans l'espace (n_x, n_y, n_z) de rayon $\sqrt{E/\varepsilon_0}$. Le nombre d'états d'énergie inférieure à E vaut donc le huitième (car ici les nombres quantiques sont positifs) du volume de cette sphère :

$$N(E) = \frac{1}{8} \cdot \frac{4}{3} \pi (E/\varepsilon_0)^{3/2} \quad g(E) = \frac{dN}{dE} = \frac{\pi}{4\varepsilon_0^{3/2}} \sqrt{E}$$

Alors on a :

$$z = \sum_E g_E \exp(-\beta E)$$

En passant à la limite continue pour les énergies (possible d'après la 2), on a :

$$z = \int_0^\infty \exp(-\beta E) \frac{\pi}{4\varepsilon_0^{3/2}} \sqrt{E} dE$$

On fait le changement de variable $X = \beta E$, on a alors :

$$z = \frac{\pi}{4\varepsilon_0^{3/2} \beta^{3/2}} \int_0^\infty \exp(-X) \sqrt{X} dX = \left(\frac{\pi}{4\beta\varepsilon_0} \right)^{3/2} = \left(\frac{L}{\lambda_{th}} \right)^3$$

Remarque : cette méthode est souvent très utile en physique du solide par exemple.

4. Dans le cas de particules identiques mais discernables, notons l_i un état donné de la particule d'indice i . Alors la fonction de partition s'écrit, en développant l'expression de l'énergie :

$$Z = \sum_{l_1, l_2, \dots, l_N} e^{-\beta(E(l_1) + E(l_2) + \dots + E(l_N))} = \sum_{l_1} e^{-\beta E(l_1)} \cdot \sum_{l_2} e^{-\beta E(l_2)} \dots \sum_{l_N} e^{-\beta E(l_N)}$$

On remarque alors que chaque somme prend la même valeur z , et donc $Z = z^N$. Mais dans le cas du gaz parfait, les particules sont bien entendu indiscernables. La factorisation n'est alors pas possible en général mais le calcul peut se faire dans l'approximation de Maxwell-Boltzmann où on suppose que la probabilité d'avoir deux particules dans le même niveau d'énergie est négligeable.

Cette approximation est alors légitime si le nombre d'états accessibles à kT près autour de l'énergie E est grand devant le nombre de particules N . C'est très souvent le cas à température ambiante pour un système macroscopique. La fonction de partition vaut alors $Z = z^N / N!$

Bien sûr, cette approximation ne tient plus à basse température, et c'est pour cela qu'on utilise les distributions de Fermi-Dirac ou Bose-Einstein.

5. On a par définition $F = -k_B T \ln Z$, donc, après développement du logarithme (ce n'est pas indispensable mais des calculs ultérieurs seront alors simplifiés) :

$$F = -Nk_B T \left[\ln V + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right) - \ln N + 1 \right]$$

On remarque plus facilement que l'énergie libre est extensive si on regroupe les termes en volume et nombre de particules.

L'énergie interne se calcule en remarquant que seul un terme de $\ln Z$ dépend de la température :

$$U = -\partial_\beta \ln(Z) = -\frac{3}{2} N \partial_\beta \ln \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right) = \frac{3}{2} Nk_B T$$

On retrouve la formule classique reliant énergie interne et température pour un gaz parfait monoatomique.

On obtient la pression à partir de l'énergie libre :

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{N,T} = Nk_B T / V$$

On retrouve la relation des gaz parfaits. Remarquer que la propriété $z(V, T) = f(T)V$ suffit à garantir le caractère parfait du gaz.

L'entropie s'obtient par la relation suivante :

$$S = (U - F) / T = Nk_B \left[\ln V + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right) - \ln N + \frac{5}{2} \right]$$

On reconnaît les termes habituels en $Nk_B \ln(V)$ et en $3Nk_B/2 \ln(T) = C_V \ln(T)$. Pour finir, calculons le potentiel chimique :

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{V,T} = -k_B T \left[\ln V + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right) - \ln N \right] = k_B T \ln(N/V) + \text{cte}$$

On retrouve la forme habituelle du potentiel chimique en $k_B T \ln(\text{concentration}) + \text{cte}$.

II. STATISTIQUES QUANTIQUES

INTRODUCTION

1. La distribution de Fermi-Dirac donne le nombre moyen de particules dans un état donné pour des fermions. Dans ce cas, on peut avoir $N_\lambda = 0$ ou 1. On peut en déduire le nombre moyen de particules dans cet état :

$$\overline{N}_\lambda^{FD} = \sum_{N_\lambda} N_\lambda P(N_\lambda) = P(1) = \frac{e^{-\beta(\epsilon_\lambda - \mu)}}{1 + e^{-\beta(\epsilon_\lambda - \mu)}} = \frac{1}{1 + e^{\beta(\epsilon_\lambda - \mu)}}$$

1.1. On la représente Figure 1.

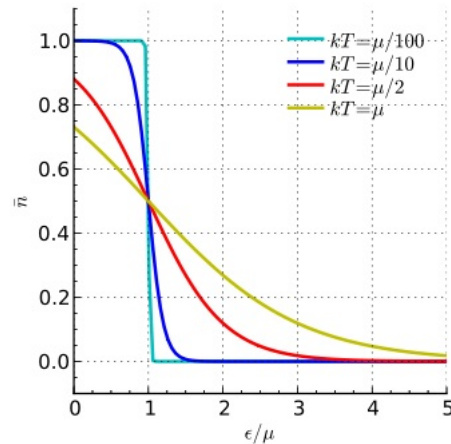


Figure 1: Allure de la distribution de Fermi-Dirac en fonction de l'énergie pour différentes températures.

2. La distribution statistique de Bose-Einstein correspond au nombre moyen de particules dans un état donné, pour des bosons. Pour retrouver la statistique de Bose-Einstein, utilisons le fait que le nombre moyen d'occupation de l'état (λ) peut se réécrire :

$$\overline{N}_\lambda = \frac{-1}{\beta \xi_\lambda} \frac{\partial \xi_\lambda}{\partial \epsilon} = \frac{-1}{\beta} \frac{\partial \ln \xi_\lambda}{\partial \epsilon}$$

Il peut y avoir un nombre arbitraire de bosons dans l'état quantique (λ) :

$$\xi_\lambda = \sum_{n_\lambda=0}^{\infty} e^{(-\beta(\epsilon_\lambda - \mu)) n_\lambda} = \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_\lambda - \mu)}}$$

En appliquant la formule précédente, on obtient :

$$\overline{N}_\lambda^{BE} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_\lambda - \mu)} - 1}$$

La formule est très similaire à celle de Fermi-Dirac si ce n'est la présence du signe moins au dénominateur, cette différence sera toutefois suffisamment importante pour qu'ils aient des comportements quantiques foncièrement différents.

Remarque : Pour obtenir ces formules, on a besoin du formalisme grand-canonique qui a permis la factorisation sur chaque état, et nécessitait que le nombre de particules ne soit pas fixé. Cependant, on utilise souvent ces formules dans un formalisme canonique où le nombre de particules est fixé. Cela reste valide tant que l'on travaille dans la limite thermodynamique (nombre total de particules très grand devant 1). En effet, on a vu que dans cette limite les fluctuations autour des valeurs moyennes étaient négligeables, par exemple, ici, le nombre de particules s'écarte très peu de sa valeur moyenne. Si on considère un second système dont le nombre de particules est fixé à cette valeur moyenne, il aura alors les mêmes propriétés que le premier. C'est l'équivalence des ensembles canoniques et grand canonique dans la limite thermodynamique. Les distributions de Fermi-Dirac et Bose-Einstein resteront donc valides pour de tels systèmes (la démonstration complète et plus de détails dans le Diu de physique statistique, Chapitre VI, I.A).

I. GAZ DE FERMIONS IDÉAL

On considère un gaz en équilibre avec un thermostat à la température T de N fermions, avec N suffisamment grand pour être dans la limite thermodynamique. Le gaz est contenu dans une enceinte cubique macroscopique de taille L . On note m la masse des particules. On considère des fermions de spin $1/2$.

1. Gaz de fermions à température nulle

1.1. Selon une direction i , des conditions aux limites périodiques imposent une quantification du vecteur d'onde suivant $k_i = n_i 2\pi/L$ avec n_i entier non nul positif ou négatif. Contrairement à la convention de conditions aux limites pour une onde stationnaire, remarquer qu'ici n_i et $-n_i$ correspondent à des phénomènes physiques différents : ondes progressives se déplaçant dans un sens ou dans le sens opposé. Le volume d'un mode dans l'espace (k_x, k_y, k_z) vaut alors $(2\pi/L)^3$.

On va obtenir la densité d'état $g(E)$ par une méthode légèrement différente de celle utilisée au TD précédent (cf exercice II, 3.2) qui aurait pu être appliquée ici, pour pratiquer ce genre de calculs.

Dans ce cas, à la limite continue, le nombre de modes dN de vecteur d'onde de norme k à dk près vaut (dont le volume vaut $4\pi k^2 dk$):

$$dN = (2s+1) \frac{4\pi k^2 dk}{(2\pi/L)^3} = g(k) dk = g(E) dE$$

On a aussi les équations suivantes liant vecteur d'onde et énergie :

$$k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$$

$$dk = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \frac{1}{2\sqrt{E}} dE$$

En remplaçant dans l'équation précédente, on aboutit à :

$$dN = (2s+1) \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E} dE = g(E) dE$$

On retrouve un résultat très similaire à celui du TD précédent, on peut retenir que pour les gaz de particules indépendantes **en trois dimensions**, la densité d'état en énergie est proportionnelle à la racine de l'énergie.

1.2. De manière générale, on a simplement :

$$N = \int_0^\infty g(E) \bar{N}^{FD}(E) dE$$

1.3. À température nulle, $\bar{N}^{FD}(E)$ est très simple puisqu'elle vaut 1 pour $E < \mu$ et 0 sinon. Ainsi, on obtient :

$$N = \int_0^\mu (2s+1) \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E} dE$$

$$N = (2s+1) \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{2}{3} \mu^{3/2}$$

$$\mu(T=0) = E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{6\pi^2 n}{2s+1} \right)^{2/3}$$

Avec $n = N/V$ la densité spatiale de particules.

1.4. Le vecteur d'onde de Fermi est la norme du vecteur d'onde des particules étant à l'énergie de Fermi :

$$k_F = \left(\frac{6\pi^2 n}{2s+1} \right)^{2/3}$$

La température de Fermi est la température correspondant à cette énergie :

$$T_F = E_F / k_B$$

1.5. Pour obtenir l'énergie totale du nuage de particules, il faut calculer :

$$E_0 = \int_0^\infty E g(E) \bar{N}^{FD}(E) dE = \int_0^\mu E g(E) dE$$

Or on peut réécrire $g(E)$ en termes d'énergie de Fermi :

$$g(E) = \frac{1}{E_F^{3/2}} \frac{3}{2} N \sqrt{E}$$

Avec cette expression on peut écrire :

$$E_0 = \int_0^\mu \frac{3}{2} N(E/E_F)^{3/2} dE = \frac{3}{5} N E_F$$

Cette énergie caractérise le niveau fondamental du système, sa valeur est une conséquence directe du principe de Pauli : les N fermions qui constituent le système sont placés dans les N états d'énergie individuels d'énergie la plus basse possible.

1.6. La pression d'un gaz de fermions à température nulle est non nulle du fait du principe de Pauli : même à $T = 0$, les particules ont une impulsion non nulle de sorte que leurs chocs contre les parois ne cessent pas.

2. Température de Fermi

2.1. Les électrons sont des fermions de spin 1/2. On considère une densité typique de l'ordre de 10^{29} électrons libres par m^3 .

L'énergie de Fermi s'écrit :

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}$$

On en déduit : $E_F \sim 8$ eV. C'est bien l'ordre de grandeur de l'énergie de Fermi des électrons dans un métal.

Alors, on peut calculer directement leur température de Fermi :

$$k_B T_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}$$

Après calcul on obtient $T_F \sim 9.10^4$ K. On comprend donc pourquoi à température ambiante on ne peut pas négliger les aspects quantiques de la physique d'un gaz d'électrons libres dans un métal. Il faut aussi retenir qu'à la température ambiante, $k_B T_{amb} \simeq 25$ meV donc l'énergie d'agitation thermique est très faible en comparaison de l'énergie de Fermi calculée au-dessus.

Pour obtenir la vitesse de Fermi (qui correspond à la vitesse des électrons libres qui sont ceux de plus haut niveau d'énergie), on fait :

$$v_F = \sqrt{2E_F/m} \simeq 2.10^6 \text{ m.s}^{-1}$$

Les électrons libres dans un métal sont donc non relativistes mais ont une vitesse assez importante.

2.2. On peut calculer la température de Fermi d'un tel système : $T_F \simeq 2 \mu\text{K}$. Il faut alors atteindre des températures de l'ordre de $T \simeq 200$ nK pour avoir un tel ratio.

Ceci est réalisable expérimentalement et permet d'étudier des systèmes analogues à ceux rencontrés en matière condensée mais de manière bien plus contrôlée : ici on peut contrôler aisément un certain nombre de paramètres (densité, température, interactions), et on peut aussi les plonger dans des réseaux optiques permettant de simuler une grande variété de potentiels. Ceci permet de faire ce que l'on appelle la simulation quantique. On a ainsi pu mettre en évidence des phénomènes tels que la superfluidité des gaz de fermions, les isolants de Mott, le crossover BEC-BCS, ...

3. Naine blanche.

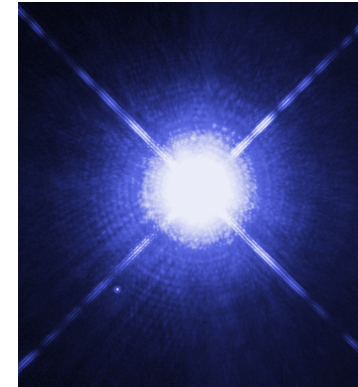


Figure 2: Sirius B est une naine blanche visible comme un **petit point en bas à gauche** de Sirius A, beaucoup plus brillante. Si ce système était observé dans le domaine des rayons X, Sirius B apparaîtrait alors plus brillante que son compagnon du fait que sa surface est significativement plus chaude. Photographie prise le 15 octobre 2003 par le télescope spatial Hubble.

On évalue d'abord l'ordre de grandeur de la "pression gravitationnelle" au sein de l'étoile. Pour cela, imaginons un accroissement (algébrique) dR du rayon de l'étoile. Ceci provoque une augmentation de l'énergie gravitationnelle :

$$dE_G \sim \mathcal{G} \frac{M^2}{R^2} dR$$

Ceci peut se traduire sous forme de pression en considérant que cette énergie correspond à un travail de forces de pression :

$$dE_G = \delta W = -P_G dV = -P_G 4\pi R^2 dR$$

Ceci donne alors :

$$P_G \sim -\frac{\mathcal{G}}{4\pi} \frac{M^2}{R^4}$$

Cette "pression" est négative car les forces de gravitation tendent toujours à provoquer une contraction du système. Compte tenu des ordres de grandeur donnés dans l'énoncé, ceci donne :

$$|P_G| \sim 9.10^{21} \text{ Pa}$$

On sait qu'il n'y a plus de combustibles dans une naine blanche, la pression pour contrebalancer cette pression gravitationnelle vient d'ailleurs. Nous allons montrer que ceci provient du caractère profondément quantique des électrons au sein de l'étoile.

Pour déterminer l'origine de cette pression, commençons par évaluer la densité d'électrons et de noyaux moyennes dans la naine blanche.

La densité volumique de noyaux peut s'écrire :

$$n_N = \frac{\rho \mathcal{N}_A}{A} \sim 2.10^{35} \text{ m}^{-3}$$

Avec une telle densité, on voit que la distance typique entre deux noyaux est de l'ordre de $d \sim n_N^{-1/3} \sim 2.10^{-12} \text{ m}$, bien inférieure à la taille typique d'un atome. Cela n'a rien à voir avec les matériaux auxquels nous sommes habitués.

La densité volumique en électrons s'écrit :

$$n_e = \frac{\rho \mathcal{N}_A Z}{A} \sim 1.5.10^{36} \text{ m}^{-3}$$

Ici on voit que l'on prend en compte l'ensemble des électrons, sans exclure les électrons de cœur comme pour le gaz d'électrons libres dans un métal. On doit tous les prendre en compte à cause de la très faible distance entre deux noyaux qui ne permet plus de considérer les électrons de cœur comme confinés et isolés des autres noyaux.

Si on calcule les températures de Fermi correspondantes, on obtient :

$$T_F^{(N)} \sim 4.5.10^4 \text{ K}$$

$$T_F^{(e)} \sim 5.10^9 \text{ K}$$

Sachant que la température au cœur de la naine blanche est donnée de l'ordre de $T \sim 10^7 \text{ K}$, on voit que les électrons forment un gaz dégénéré (mais pas les noyaux). Au cours de sa vie, la naine blanche va se refroidir progressivement et T/T_F restera très petit devant 1, la pression de dégénérescence évoluera donc très peu et on peut utiliser pour l'évaluer sa formule à $T = 0$. On a admis dans les questions précédentes l'expression de la pression de dégénérescence à température nulle qui s'écrit :

$$P_0^{(e)} = \frac{2}{3} \frac{E_0}{V} = \frac{2}{5} N \frac{E_F}{V} = \frac{2}{5} E_F n_e \sim 4.1.10^{22} \text{ Pa}$$

On trouve donc un ordre de grandeur suffisant pour équilibrer l'étoile : la stabilité des naines blanches vient donc de la pression de dégénérescence des électrons des atomes qui la composent ! On pourrait aussi étudier les étoiles à neutrons et s'apercevoir alors que c'est la pression de dégénérescence des neutrons (également des fermions) qui la stabilisent, mais les ordres de grandeur sont encore plus extraordinaires.

Enfin, on peut aussi évaluer la vitesse de Fermi du gaz d'électrons dégénérés, avec la formule habituelle on obtient : $v_F \sim 4.10^8 \text{ m.s}^{-1}$... Les électrons sont donc relativistes et il faudrait reprendre l'étude précédente en prenant ce facteur en compte. Ceci ne modifierait cependant pas sensiblement les ordres de grandeur évalués jusqu'ici et ne change en rien l'analyse physique.

II. RAYONNEMENT DU CORPS NOIR (CF COMPO 1996 ET 2011)

1. Selon une direction i , des conditions aux limites périodiques imposent une quantification du vecteur d'onde suivant $k_i = n_i 2\pi/L$ avec n_i entier non nul positif ou négatif. Contrairement à la convention de conditions aux limites pour une onde stationnaire, remarquer qu'ici n_i et $-n_i$ correspondent à des phénomènes physiques différents : ondes progressives se déplaçant dans un sens ou dans le sens opposé. Le volume d'un mode dans l'espace (k_x, k_y, k_z) vaut alors $(2\pi/L)^3$. Dans ce cas, à la limite continue, le nombre de modes dN de vecteur d'onde de norme k à dk près vaut (dont le volume vaut $4\pi k^2 dk$):

$$dN = \frac{4\pi k^2 dk}{(2\pi/L)^3} = \frac{4\pi v^2 dv}{(c/L)^3}$$

En prenant en compte le fait que la polarisation d'un photon peut être décomposée selon deux modes indépendants, on multiplie alors le résultat par deux pour obtenir :

$$g(v) = \frac{dN}{dv} = \frac{8\pi v^2 V}{c^3}$$

2. Le théorème d'équipartition peut s'appliquer si l'écart énergétique entre niveaux d'énergie est petit devant l'énergie thermique. Ce qui se traduirait ici par $h\nu \ll k_B T$. Sachant que la densité d'énergie électromagnétique comporte deux termes quadratiques (un en E^2 et l'autre en B^2), on trouve (si on suppose applicable le théorème d'équipartition) la densité spectrale d'énergie électromagnétique dans l'enceinte :

$$u_{\text{Class}}(v, T) = \frac{1}{V} \cdot g(v) \cdot 2 \cdot \frac{k_B T}{2} = \frac{8\pi v^2}{c^3} k_B T$$

Remarquer que la densité spectrale d'énergie tend vers l'infini à haute fréquence. Cela voudrait dire que l'énergie, qui vaut l'intégrale de u sur l'ensemble des fréquences de 0 à l'infini, diverge. Ce qui n'est bien entendu pas acceptable. C'est ce qui était appelé "catastrophe ultraviolette" à la fin du 19^e siècle et ce qui a amené Planck à introduire l'idée de *quanta* de lumière. Le calcul précédent n'est pas valable à haute fréquence car l'hypothèse $h\nu \ll k_B T$ ne peut pas être valable pour des fréquences trop grandes. (cf Figure 2, courbe de Rayleigh-Jeans).

3.

3.1. Le photon est une particule de spin 1 donc de spin entier. Parmi les bosons, on peut citer le fameux boson de Higgs, ou encore tout atome possédant un nombre pair de neutrons puisqu'on additionne les spins demi-entiers pour obtenir un spin entier : ^7Li , ^{23}Na , ^{87}Rb ... (éléments très utilisés pour l'observation de condensats de Bose-Einstein)

3.2. On interprète traditionnellement le potentiel chimique comme l'augmentation d'énergie du système lorsqu'on ajoute une particule à ce système. Mais cette interprétation rapide peut devenir très bancal pour certains systèmes. Bien voir qu'à l'équilibre entre un petit système \mathcal{S} et un "réservoir de particules" \mathcal{R} , le potentiel chimique de \mathcal{S} est fixé par celui de \mathcal{R} . Dans le cas où on considère des particules matérielles, leur nombre total est conservé et les grandeurs thermodynamiques du réservoir dépendent du nombre de particules dans \mathcal{S} ou dans \mathcal{R} (via $dN_{\mathcal{S}} = -dN_{\mathcal{R}}$). On peut alors définir le potentiel chimique du réservoir par $\mu_{\mathcal{R}}/T = -\left(\frac{\partial S_{\mathcal{R}}}{\partial N_{\mathcal{R}}}\right)$.

Toutefois, dans notre cas particulier où le petit système est le gaz de photon et le réservoir est le matériau de l'enceinte (qui sert aussi de thermostat), il n'est pas possible de définir de potentiel chimique pour la paroi de l'enceinte car celle-ci absorbe et émet les photons indépendamment de leurs nombres dans l'enceinte.

Ainsi $\mu_{\mathcal{R}} = 0$ et par conséquent, à l'équilibre, $\mu_{\mathcal{S}} = 0$ aussi. On peut résumer ce raisonnement en "le potentiel chimique du gaz de photon est nul car leur nombre n'est pas conservé" (ce qui est dit trop rapidement dans les bouquins) ou "le nombre de particules n'est pas fixé, donc on n'introduit pas de multiplicateur de Lagrange μ associé à cette conservation" (mieux mais il faut alors être à l'aise avec l'introduction des multiplicateurs de Lagrange, cf DGLR).

En écrivant alors la densité d'énergie à partir du nombre moyen d'occupation de l'état d'énergie $h\nu$, on trouve :

$$u_{\text{Quant}}(v, T) = \frac{1}{V} \cdot g(v) \cdot h\nu \cdot \overline{N}(v) = \frac{8\pi h v^3}{c^3} \frac{1}{\exp(\frac{h\nu}{k_B T}) - 1}$$

Remarquer que u_{Quant} est équivalente à u_{Class} pour $h\nu \ll k_B T$.

4. Par définition, $u(\lambda, T)d\lambda = -u(v, T)dv$. D'où, comme $c = \lambda v$:

$$u_{\text{Quant}}(\lambda, T) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{\exp(\frac{hc}{\lambda k_B T}) - 1}$$

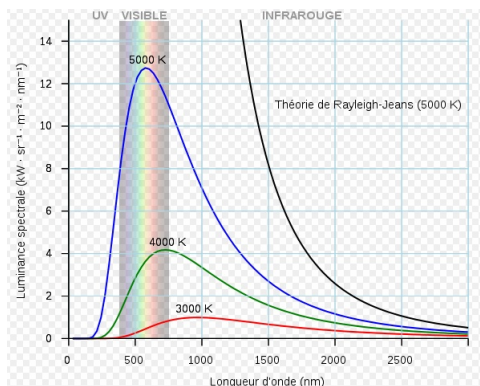


Figure 3: Spectre d'émission du corps noir pour différentes températures selon la longueur d'onde. La courbe qui diverge correspond au calcul classique de la question 2.

Cette fonction est représentée figure 2 pour plusieurs températures.

En posant $x = \frac{hc}{\lambda k_B T}$, on montre après quelques réarrangements que u_{Quant} est maximum quand x vérifie l'équation :

$$e^{-x} - 1 + \frac{x}{5} = 0$$

Cette équation n'a qu'une racine non nulle $x \approx 4,965$ (savoir estimer rapidement graphiquement que $x \approx 5$), c'est la loi du déplacement de Wien. Ce qui donne pour le corps humain $\lambda_M \approx 10 \mu\text{m}$ qui se trouve dans l'infrarouge. Dans le cas du Soleil (environ 5800 K), le maximum de la densité d'énergie se situe vers 500 nm, en plein dans le visible (pas un hasard).

5.

$$E(T, V) = V \cdot u_{\text{Tot}}(T) = V \cdot \int_0^\infty u(\nu, T) d\nu = V \cdot \frac{8\pi^5 (k_B T)^4}{15h^3 c^3}$$

6. On obtient l'exitance en intégrant sur les angles dans un demi-espace (car on considère ce qui est émis par un côté d'une paroi) :

$$M(T) = \frac{u_{\text{Tot}}(T)c}{4\pi} \int_{\theta=0}^{\pi/2} \int_{\phi=0}^{2\pi} \cos(\theta) \sin(\theta) d\theta d\phi = \frac{2\pi^5 k_B^4}{15h^3 c^2} T^4$$

Voici ce qu'on appelle la loi de Stefan-Boltzmann. Le facteur de proportionnalité devant T^4 est appelé constante de Stefan, noté σ .

7. Dans le cas du gaz de photon, on trouve une énergie interne volumique en fonction de la pression : $u_{\text{ph}} = 3p$. Alors que dans le cas du gaz parfait on trouve $u_{\text{GP}} = \frac{3Nk_B T}{2V} = 3p/2$.

Pourtant, si on fait un calcul de pression cinétique, on trouve dans les deux cas une expression de la pression faisant intervenir le produit (impulsion échangée par collision)*(vitesse) avec le même préfacteur.

Le facteur 2 provient finalement de la différence des expressions donnant l'énergie d'une particule en fonction de l'impulsion et la vitesse : $E_{\text{ph}} = pc$ et $E_{\text{GP}} = p\nu/2$.

Hormis ce facteur 1/2, le calcul de la pression cinétique sur les parois se fait de la même manière.

III. CONDENSATION DE BOSE-EINSTEIN (CF COMPO 1993)

1. L'hélium 4 comporte 2 protons, 2 électrons et 2 neutrons, soit un nombre pair de spins 1/2 ce qui lui fait un spin entier donc c'est bien un boson.

Parmi les effets spectaculaires, on peut citer le film de Rollin et l'effet fontaine :

- Vu l'absence de viscosité, l'hélium superfluide peut remonter le long de toute surface par capillarité, formant un film de Rollin et peut s'échapper de tout récipient non fermé (cf Figure 4).
- L'effet fontaine est le jaillissement spectaculaire d'un liquide superfluide lorsqu'il est soumis à une faible augmentation de température (cf Figure 5)

2. L'énergie d'un niveau s'écrit :

$$\epsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

L'expression de ϵ montre que les niveaux d'énergie seront tous positifs, le fondamental étant d'énergie nulle. Le potentiel chimique doit alors être négatif pour que le nombre moyen de particules dans chaque niveau, en particulier le fondamental, soit positif et fini.

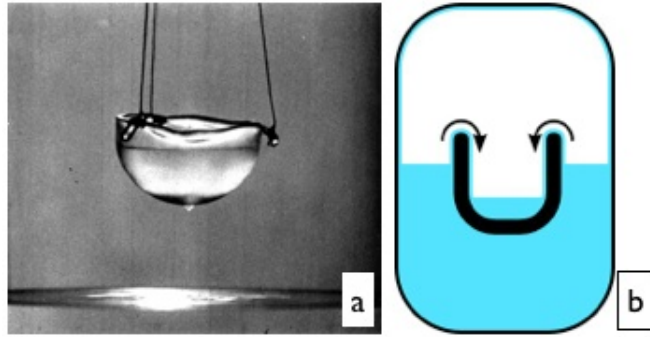


Figure 4: a) Expérience du film de Rollin, on peut voir une goutte à la base de la coupe, le superfluide s'en échappe lentement. b) L'hélium est capable de remonter le long des parois de la coupe pour la remplir jusqu'à avoir un niveau égal au niveau extérieur. Le film de Rollin recouvre les parois de la coupe et de la boîte fermée.

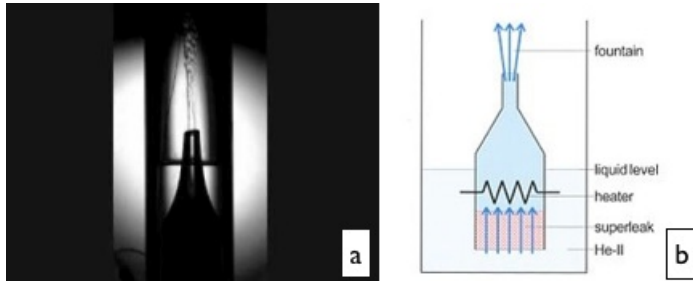


Figure 5: a) Photographie d'une expérience sur l'effet fontaine. On peut voir l'hélium qui jaillit de la bouteille. b) Schéma de l'expérience.

3. Ce calcul a été réalisé déjà à plusieurs reprises (notamment Exercice I, question 1), adapter les constantes pour obtenir l'expression de l'énoncé.

4. On a alors :

$$N = \int_0^\infty D(\epsilon) \bar{N}(\epsilon) d\epsilon = \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{V}{4\pi^2} \int_0^\infty \frac{\sqrt{\epsilon} d\epsilon}{\exp\left(\frac{\epsilon - \mu}{k_B T}\right) - 1}$$

5. On fait le changement de variable $u = \frac{\epsilon}{k_B T}$:

$$N = \left(\frac{2mk_B T}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{V}{4\pi^2} \int_0^\infty \frac{\sqrt{u} du}{\exp\left(\frac{-\mu}{k_B T}\right) e^u - 1}$$

$$n \leq \left(\frac{2mk_B T}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{I}{4\pi^2}$$

On a utilisé ici le fait que $\mu < 0$.

Ainsi, à n fixé, on voit dans l'expression précédente que quand $T \rightarrow 0$, la partie droite de l'inégalité tend à s'annuler ce qui rendra impossible la résolution de l'égalité. La température critique est donnée alors par le cas d'égalité, on a :

$$k_B T_C = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{4\pi^2 n}{I} \right)^{2/3}$$

6. Dans l'expression de $D(\epsilon)$, on a $D(0) = 0$, ce qui n'est pas gênant tant que le fondamental n'est pas peuplé de manière significative.

Cependant, pour $T < T_C$, le niveau fondamental va se peupler de manière macroscopique : de manière très inhabituelle, les particules vont toutes "condenser" dans l'état de plus basse énergie, dans un état quantique pur et non un mélange statistiques d'états purs comme on a usuellement. La fonction d'onde décrivant l'ensemble des atomes devient un mode collectif. C'est un phénomène "original", radicalement différent de ceux étudiés jusqu'à présent. On peut ainsi expliquer pourquoi un fluide bosonique à basse température va manifester des effets quantiques directement à l'échelle macroscopique, comme ceux que l'on a décrit en préambule.

Ainsi, l'approximation sur l'expression de $D(\epsilon)$ ne tient plus pour l'état fondamental, et on rajoute "à la main" le terme correspondant à son peuplement. En revanche,

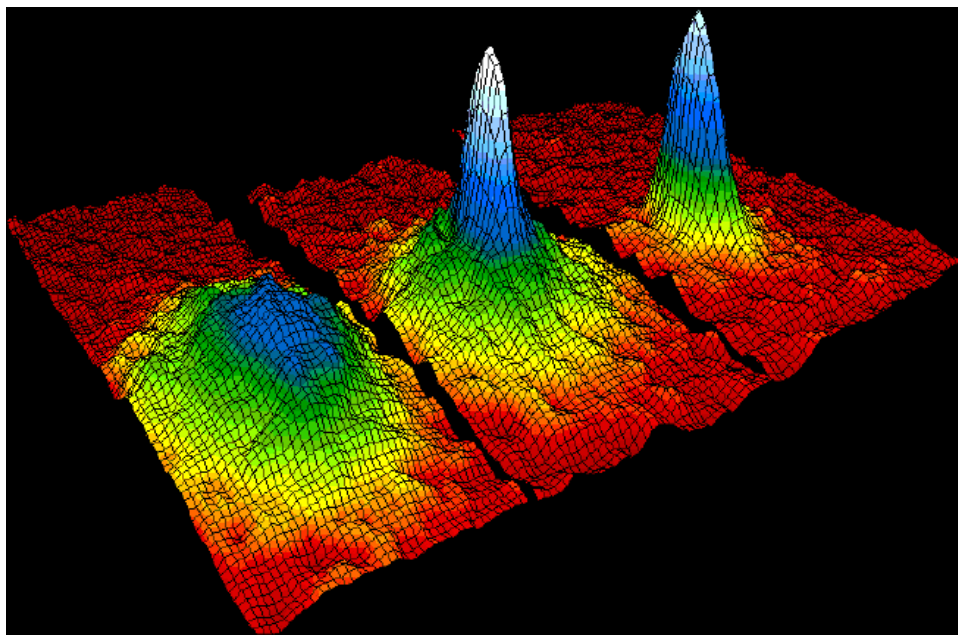


Figure 6: Observation du condensat de Bose-Einstein par mesure en temps de vol, avec des températures de plus en plus froides. On voit que dans la dernière image, le nuage d'atomes est très dense, avec une distribution qui ressemble de plus en plus au peuplement d'un état unique. L'obtention d'un tel condensat a été réalisée pour la première fois en 1995 avec un gaz d'atomes ultrafroids de rubidium à Boulder au Colorado. Cette découverte a valu un prix Nobel en 2001 aux physiciens Cornell, Ketterle et Wieman.

pour tous les autres états, le peuplement n'est pas significativement modifié par cette condensation, ils vont juste se vider progressivement au cours de l'abaissement de température. On peut écrire :

$$N = N_0 + \int_0^\infty D(\epsilon) \bar{N}(\epsilon) d\epsilon$$

Comme l'intégrale de cette expression est la même que celle calculée à l'expression précédente on peut en déduire notamment :

$$N_0 = N \left(1 - \left(\frac{T}{T_C} \right)^{3/2} \right)$$

Cette expression est valable bien sûr pour $T \leq T_C$, au-delà le niveau fondamental

n'est pas occupé de manière significative. Le rapport N_0/N est appelée fraction condensée, la mesurer permet d'en déduire la température du gaz de bosons qui peut donc être utilisé comme thermomètre.

7. F London a proposé le modèle suivant : pour $T < T_C$, l'hélium liquide est composé d'une phase "superfluide" correspondant aux atomes dans la fraction condensée, et d'une composante "normale" comportant les atomes restants.

7.1. La fraction condensée se trouve dans un état pur bien déterminé, il y a un unique état accessible, de sorte que si on se réfère à l'expression microcanonique de l'entropie, on voit bien que l'entropie correspondante est nulle. On a donc une correspondance forte entre la fraction condensée et la phase superfluide.

7.2. On utilise le fait que $n = \rho \mathcal{N}_A / M$ et $m = M / \mathcal{N}_A$.
On trouve alors : $T_C = 3,16$ K.

7.3. Dans ce modèle, on a négligé les interactions entre particules, or, dans un liquide ces interactions sont importantes. L'écart entre l'expérience et le modèle s'explique donc par les interactions.