

Chapitre 7

STATISTIQUE DE BOSE-EINSTEIN

7.1 Introduction

La statistique de Bose-Einstein introduite au chapitre 2 s'applique aux systèmes de particules indiscernables de spin entier sans interaction. Cependant, lorsque la densité de population des niveaux est suffisamment faible, la limite de la statistique de Maxwell-Boltzmann corrigée fournit une bonne approximation et est utilisée en raison de sa plus grande simplicité. Ceci est le cas de la plupart des gaz moléculaires (Chap. 5).

Les systèmes de bosons se classent en deux catégories : ceux qui sont formés de particules moléculaires en nombre déterminé (l'hélium par exemple), et les systèmes de particules dont le nombre est indéterminé. Ceci est le cas d'une assemblée de photons, modèle qui permet de décrire le rayonnement électromagnétique. Pour de tels systèmes, la condition de contrainte (2.1) n'existe pas : le multiplicateur $\bar{\mu} = \mu$ disparaît du formalisme du chapitre 2 simplifiant par là l'utilisation de la statistique de Bose-Einstein. Pour cette raison, nous étudierons tout d'abord le rayonnement électromagnétique en équilibre avec la matière, appelé rayonnement thermique. Nous considérons ensuite le cas de gaz moléculaires de bosons ainsi que le phénomène de condensation d'Einstein qu'ils peuvent présenter. Cette condensation est un changement de phase qui a lieu non pas dans l'espace réel, mais dans l'espace des impulsions.

7.2 Modèle de Bose du rayonnement thermique

7.2.1 Introduction

Dans le modèle de Bose, on quantifie le rayonnement électromagnétique contenu dans une enceinte en le décrivant comme formé d'un gaz de particules sans masse : les photons. Ces particules n'ont pas d'interaction mutuelle, ceci étant lié à la linéarité des équations de Maxwell, et sont indiscernables, en raison de leur mouvement de translation. De plus, étant associées à un champ vectoriel, elles sont des bosons de spin 1 auxquels on doit appliquer la statistique de Bose-Einstein. Enfin, lors du choc des photons avec les molécules des parois de l'enceinte, certains sont absorbés et d'autres émis : leur nombre n'est donc pas constant et, pour cette raison, la condition de contrainte (2.1) $\sum N_i = \text{cte}$ ne tient plus. Le multiplicateur de Lagrange $\bar{\mu}$ disparaît donc du formalisme.

En particulier la loi de répartition à l'équilibre (2.26) devient pour les photons :

$$N_i = \frac{g_i}{e^{\beta\epsilon_i} - 1} \quad (\beta = 1/kT), \quad (7.1)$$

et le grand potentiel $\Omega = U - TS - N\mu$, donné par (2.34), s'identifie à l'énergie libre

$F = U - TS$ et vaut :

$$\Omega \equiv F = kT \sum_i g_i \log \left(1 - e^{-\beta \epsilon_i} \right) . \quad (7.2)$$

7.2.2 Niveaux d'énergie

La détermination des niveaux d'énergie des photons dans une enceinte parallélépipédique et de leur dégénérescence se traite à partir des équations de Maxwell. D'une façon analogue à celle employée au paragraphe 1.2, on trouve

$$\epsilon_{m_x, m_y, m_z} = \frac{hc}{2} \left(\frac{m_x^2}{a^2} + \frac{m_y^2}{b^2} + \frac{m_z^2}{c^2} \right)^{1/2}, \quad m_x, m_y, m_z = 1, 2, 3, \dots$$

L'intervalle entre deux niveaux d'énergie, pour une enceinte de taille macroscopique, $V = 1$ litre par exemple, vaut environ

$$\epsilon_0 \simeq \frac{hc}{2V^{1/3}} = 9,93 \times 10^{-25} \text{ J} = 6,20 \times 10^{-6} \text{ eV} .$$

Les niveaux sont très proches et on peut considérer ϵ comme une variable continue liée à la quantité de mouvement \mathbf{p} du photon par la *relation de dispersion* :

$$\epsilon = c|\mathbf{p}| = cp . \quad (7.3)$$

Pour le dénombrement des états et l'expression des dégénérescences, on tient compte, comme au paragraphe 1.2, du fait que chaque état quantique occupe dans l'espace des phases une extension h^3 . La dégénérescence des niveaux de translation devient alors

$$g_i \rightarrow \frac{d^3 \mathbf{r} d^3 \mathbf{p}}{h^3} . \quad (7.4)$$

En plus de cette dégénérescence nous devons tenir compte de la dégénérescence de spin du photon, $g_s = 2$. En effet, bien qu'en règle générale une particule de spin 1 admette $2J+1 = 3$ états de spin, il en va différemment pour le photon qui ne possède que deux états de spins, correspondant aux deux états de polarisation circulaire de la lumière ; le troisième état de spin qui correspond à une polarisation longitudinale n'existe pas, en raison de la transversalité des ondes électromagnétiques.

Ces propriétés nous permettent d'effectuer le calcul de l'énergie libre d'un gaz de photons, avec les correspondances

$$g_i \rightarrow 2 \frac{d^3 \mathbf{r} d^3 \mathbf{p}}{h^3} \quad \text{et} \quad \epsilon_i \rightarrow \epsilon = cp . \quad (7.5)$$

7.2.3 Fonctions thermodynamiques

L'expression (7.2) de l'énergie libre F devient

$$F = \frac{2kT}{h^3} \int d^3 \mathbf{r} \int d^3 \mathbf{p} \log \left(1 - e^{-\beta cp} \right) .$$

L'intégrale en \mathbf{r} porte sur le volume de l'enceinte et vaut donc V . En passant en coordonnées sphériques pour \mathbf{p} et en intégrant sur les variables angulaires, il vient

$$\begin{aligned} F &= \frac{2kTV}{h^3} \int_0^\infty 4\pi p^2 \log \left(1 - e^{-\beta cp} \right) dp \\ &= \frac{8\pi(kT)^4 V}{h^3 c^3} \int_0^\infty x^2 \log \left(1 - e^{-x} \right) dx , \end{aligned} \quad (7.6)$$

où nous avons

famille d'intégration

$$- \int_0^\infty$$

La fonction

La fonction

avec $\zeta(3/2)$
et $\zeta(4) = \pi^4/90$

L'énergie

$F =$

Nous pouvons
dérivation

Enfin, on peut
 C_V :

Les résultats

- L'expression nécessaire pour l'intégration

- La partie contient (les) température variables

- On obtient des résultats parfaits (les)

est généralement

est $\epsilon = cp$

- La partie contient (les) température variables

vaut $2 \times$

très importante

K), pour

stellaire.

où nous avons posé $x = \beta cp$. L'intégrale numérique qui apparaît fait partie d'une famille d'intégrales. On a en effet :

$$-\int_0^\infty x^{n-1} \log(1-e^{-x}) dx = \frac{1}{n} \int_0^\infty \frac{x^n dx}{e^x - 1} = \Gamma(n) \zeta(n+1) . \quad (7.7a)$$

La fonction gamma $\Gamma(n)$ vaut $(n-1)!$ si n est un entier positif et a les propriétés

$$\Gamma(n) = (n-1)\Gamma(n-1), \quad \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}, \quad \Gamma(1) = 1 . \quad (7.7b)$$

La fonction zêta ζ de Riemann est définie par

$$\zeta(n) = \sum_{p=1}^{\infty} p^{-n} , \quad n > 1 \quad (7.7c)$$

avec $\zeta(3/2) = 2,612$, $\zeta(2) = \pi^2/6$, $\zeta(5/2) = 1,341$, $\zeta(3) = 1,202$, $\zeta(7/2) = 1,127$ et $\zeta(4) = \pi^4/90$.

L'énergie libre s'écrit alors :

$$F = -\frac{a}{3}VT^4 \quad \text{avec} \quad a = \frac{48\pi k^4}{h^3 c^3} \quad \zeta(4) = \frac{8\pi^5 k^4}{15h^3 c^3} = 7,57 \times 10^{-16} \text{ SI} . \quad (7.8)$$

Nous pouvons obtenir maintenant l'entropie et la pression du gaz de photons par dérivation de F :

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \frac{4}{3} aVT^3 \quad \text{et} \quad P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{3} aT^4 . \quad (7.9)$$

Enfin, on peut obtenir l'énergie interne U et la capacité calorifique à volume constant C_V :

$$U = F + TS = aVT^4 \quad (7.10)$$

$$\text{et} \quad C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 4aVT^3 . \quad (7.11)$$

Les résultats précédents appellent quelques commentaires :

- L'expression de l'énergie libre obtenue est une quantité extensive ; ce résultat nécessaire est dû au terme $d^3\mathbf{r}$ dans l'expression (7.5) de la dégénérescence qui, par intégration, donne naissance au facteur volume V .
- La pression exercée par le gaz de photons sur les parois de l'enceinte qui le contient (pression de radiation) ne dépend pas du volume V , mais uniquement de la température T . Il s'ensuit que P et T ne peuvent pas être considérées comme des variables d'équilibre indépendantes.
- On a $PV = U/3$ alors que l'on a $PV = 2U/3$ pour les gaz monoatomiques parfaits (5.22 et 23). Le résultat

$$PV = U/3 \quad (7.12)$$

est général pour les systèmes de particules pour lesquelles la relation de dispersion est $\epsilon = cp$.

- La pression de radiation est extrêmement faible à température ambiante : elle vaut 2×10^{-11} atmosphère. Cependant, variant comme T^4 , cette pression devient très importante aux températures élevées, par exemple au centre des étoiles ($T > 10^7$ K), pour lesquelles elle peut devenir supérieure à la pression cinétique du plasma stellaire.

7.2.4 Nombre de photons

Bien que le nombre de photons dans l'enceinte ne soit pas fixé, nous pouvons calculer ce nombre dans l'état d'équilibre du gaz en supprimant le paramètre μ dans (2.26), soit

$$N = \sum_i N_i = \sum_i \frac{g_i}{e^{\beta \epsilon_i} - 1}$$

En passant en variables continues comme au paragraphe 7.2.3 on a :

$$N = \int 2 \times \frac{d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{p}}{h^3} \times \frac{1}{e^{\beta cp} - 1} = \frac{8\pi V}{h^3} \frac{(kT)^3}{c^3} \int_0^\infty \frac{x^2 dx}{e^x - 1}$$

L'intégrale, purement numérique, vaut $2\zeta(3) = 2,404$ d'après (7.7a) ; on a donc :

$$N = 2,404 \times \frac{8\pi k^3}{h^3 c^3} V T^3 = 0,370 \frac{a}{k} V T^3. \quad (7.13)$$

Ce nombre de photons à l'équilibre est une fonction extensive du volume et de la température. Notons que l'entropie du gaz de photons (7.9) peut s'exprimer uniquement en fonction de N sous la forme $S = 3,602 Nk$. Ces résultats montrent que, lors d'une détente isotherme du gaz de photons ($T = \text{cte}$), le nombre volumique N/V de photons reste constant alors que, lors d'une détente adiabatique ($S = \text{cte}$), c'est le nombre total N de photons qui reste constant.

Exercice 7.1 Rayonnement thermique de l'univers

1 L'univers est le siège d'un rayonnement thermique dont la température actuelle est voisine de $T_2 = 2,7$ K. Calculer le nombre et l'énergie volumiques, notés n_2 et u_2 , des photons. En déduire l'énergie moyenne d'un photon ; à quelle longueur d'onde du rayonnement correspond-elle ?

2 Selon le modèle cosmologique du Big Bang l'univers est en expansion isentropique et son volume varie comme t^2 , t étant le temps écoulé depuis son origine.

2a Déterminer les expressions de T , n et u en fonction de t .

2b Calculer l'âge de l'univers lorsque le rayonnement thermique s'est "découplé" de la matière, c'est-à-dire lorsque sa température est devenue insuffisante pour ioniser notamment les atomes ($T_1 \sim 3000$ K). L'âge actuel de l'univers est estimé à 15 milliards d'années.

3 La densité moyenne de matière connue dans l'univers est actuellement de l'ordre de 10^{-30} g cm $^{-3}$. Calculer cette densité au moment du découplage matière-rayonnement. Comparer la densité d'énergie de la matière à la densité d'énergie du rayonnement à ce moment.

On donne $h = 6,63 \times 10^{-34}$ J s et $c = 3,00 \times 10^8$ m s $^{-1}$.

Solution

1 Les expressions (7.13) et (7.10) donnent

$$\begin{aligned} n_2 &= \left(\frac{N}{V}\right)_{T=T_2} = 3,99 \times 10^8 \text{ m}^{-3} = 399 \text{ cm}^{-3} \\ \text{et } u_2 &= \left(\frac{U}{V}\right)_{T=T_2} = 4,02 \times 10^{-14} \text{ J m}^{-3} = 2,51 \times 10^{-1} \text{ eV cm}^{-3}. \end{aligned}$$

L'énergie moyenne d'un photon est donc $\bar{\epsilon} = u_2/n_2 = 6,3 \times 10^{-4}$ eV. La longueur d'onde correspondante est $\lambda = hc/\bar{\epsilon} = 0,20$ cm.

2a L'entropie constante et donc déduit donc

$T =$

A l'origine de l'expression Big

2b On a $t_1 =$

3 La densité

a donc $\rho = \rho_2$ correspondante d'énergie du rayonnement eV cm^{-3} . Cela à cette époque était négligeable situation inverse

7.3 Loi de Planck

7.3.1 Etablissement

Dans le paragraphe précédent nous détaillons l'intervalle de fréquence comparée à l'intervalle du rayonnement.

En reprenant l'expression $d^6N_{\mathbf{r}, \mathbf{p}}$ se trouvant dans (7.12) et en remplaçant $d^3\mathbf{p}$ vaut :

Le nombre de photons $d^6N_{\mathbf{r}, \mathbf{p}}$ et $p + dp$ sont comparables si ϕ définissant la densité de photons pour expression

En introduisant $\epsilon = h\nu = c\nu$ et $\nu + d\nu$:

L'énergie élémentaire

et la densité

vons calculer
dans (2.26),

on a donc :

(7.13)

olume et de la
orimer unique-
trent que, lors
mique N/V de
 $= \text{cte}$, c'est le

rature actuelle
notés n_2 et u_2 ,
ongueur d'onde
on isentropique
gine.

t "découplé" de
te pour ioniser
est estimé à 15

ment de l'ordre
matière-rayon-
nergie du rayon-

V cm^{-3} .

eV. La longueur

2a L'entropie restant constante au cours de l'expansion, le produit VT^3 reste constant et donc T varie proportionnellement à $V^{-1/3}$, soit comme $t^{-2/3}$. On en déduit donc

$$T = T_2(t/t_2)^{-2/3}, \quad n = n_2(t/t_2)^{-2}, \quad u = u_2(t/t_2)^{-8/3}.$$

A l'origine de l'univers, ces nombres étaient immenses et ont décrété rapidement d'où l'expression Big Bang pour décrire les premiers instants.

2b On a $t_1 = t_2 \times (T_1/T_2)^{-3/2} = 400\,000$ ans.

3 La densité de matière ρ varie comme V^{-1} ($\rho V = M = \text{cte}$), soit comme t^{-2} . On a donc $\rho = \rho_2(t/t_2)^{-2}$, d'où $\rho_1 = 1,4 \times 10^{-21} \text{ g cm}^{-3}$. La densité d'énergie de masse correspondante vaut $\rho_1 c^2 = 0,13 \text{ J m}^{-3} = 7,9 \times 10^{11} \text{ eV cm}^{-3}$ alors que la densité d'énergie du rayonnement vaut au même moment $u_1 = 0,063 \text{ J m}^{-3} = 4,0 \times 10^{11} \text{ eV cm}^{-3}$. Ces deux valeurs, au moment du découplage, étaient voisines. Avant cette époque ($t \ll 10^5$ ans) la densité d'énergie de matière, variant comme t^{-2} , était négligeable devant la densité d'énergie de rayonnement ($u \propto t^{-8/3}$) alors que la situation inverse prévaut actuellement.

7.3 Loi de Planck. Rayonnement d'un corps noir

7.3.1 Etablissement de la loi de Planck

Dans le paragraphe précédent, nous avons considéré le rayonnement thermique dans son ensemble sans nous préoccuper de la contribution des divers niveaux d'énergie. Nous détaillons maintenant cette contribution en calculant l'énergie interne par intervalle de fréquence ; cette grandeur présente en effet l'avantage de pouvoir être comparée à l'expérience puisque la spectroscopie permet la résolution en fréquence du rayonnement.

En reprenant les expressions (7.1 et 5), nous voyons que le nombre de photons $d^6N_{r,p}$ se trouvant au point r dans le volume d^3r avec une impulsion p dans l'élément d^3p vaut :

$$d^6N_{r,p} = \frac{2}{h^3} \frac{d^3r \, d^3p}{e^{\beta\epsilon} - 1} \quad \text{avec } \epsilon = cp. \quad (7.14)$$

Le nombre dN_p de photons dans tout le volume ayant une impulsion comprise entre p et $p + dp$ s'obtient par intégration sur le volume ($d^3r \rightarrow V$) et sur les angles θ et ϕ définissant la direction de p ($d^3p \equiv p^2 dp \sin\theta d\theta d\phi \rightarrow 4\pi p^2 dp$). Ce nombre a pour expression

$$dN_p = \frac{8\pi V}{h^3} \frac{p^2 dp}{e^{\beta cp} - 1}.$$

En introduisant la variable fréquence ν par l'intermédiaire de la relation de Planck $\epsilon = h\nu = cp$, on obtient le nombre de photons de fréquence comprise entre ν et $\nu + d\nu$:

$$dN_\nu = \frac{8\pi V}{c^3} \frac{\nu^2 d\nu}{e^{\beta h\nu} - 1}. \quad (7.15)$$

L'énergie élémentaire correspondant à cet intervalle de fréquence est donc :

$$dU_\nu = h\nu dN_\nu = \frac{8\pi V h}{c^3} \frac{\nu^3 d\nu}{e^{\beta h\nu} - 1};$$

et la densité spectrale d'énergie volumique, définie par

$$u_\nu = \frac{1}{V} \frac{dU_\nu}{d\nu},$$



est égale à

$$u_\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{h\nu/kT} - 1} . \quad (7.16)$$

Cette expression constitue la *loi de Planck* pour laquelle la quantification de l'énergie et la constante h ont été introduites pour la première fois (M. Planck, 1900).

On retrouve l'expression de l'énergie interne volumique U/V en intégrant la densité spectrale d'énergie volumique u_ν sur tout le domaine des fréquences. En faisant le changement de variable $x = \beta h\nu = h\nu/kT$, on a

$$\frac{U}{V} = \int u_\nu d\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \int_0^\infty \frac{\nu^3 d\nu}{e^{\beta h\nu} - 1} = \frac{8\pi}{h^3 c^3} k^4 T^4 \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} .$$

L'intégrale numérique apparaissant vaut $6 \zeta(4) = \pi^4/15$, d'où

$$\frac{U}{V} = \frac{8\pi^5 k^4}{15 h^3 c^3} T^4 = a T^4$$

conformément au résultat déjà trouvé (7.10).

7.3.2 Etude de la loi de Planck

La loi de Planck a unifié deux lois obtenues antérieurement. Il s'agit d'une part de la loi de Rayleigh-Jeans

$$u_\nu = \frac{8\pi kT}{c^3} \nu^2 \quad (7.17)$$

valable aux basses fréquences et limite de la loi de Planck dans l'approximation $h\nu \ll kT$. La constante de Planck disparaît dans cette loi qui représente la limite classique de la loi de Planck lorsque l'on fait tendre h vers zéro.

D'autre part, Wien avait établi que la densité spectrale d'énergie suit une loi d'échelle

$$u_\nu = T^3 f\left(\frac{\nu}{T}\right) = \nu^3 g\left(\frac{\nu}{T}\right)$$

vérifiée par la loi de Planck (7.16) et dont il avait obtenu à fréquence élevée l'expression empirique

$$u_\nu = A \nu^3 e^{-B\nu/T} . \quad (7.18)$$

Cette loi est la limite de la loi de Planck pour $h\nu \gg kT$ pour laquelle on obtient $A = 8\pi h/c^3$ et $B = h/k$. Elle revient à négliger le terme 1 au dénominateur de (7.16), ce qui correspond à l'approximation de la statistique de Maxwell-Boltzmann corrigée.

La loi de Planck peut se mettre sous la forme suivante :

$$y = \frac{x^3}{e^x - 1} \quad (7.19a)$$

où l'on a introduit les variables sans dimension (variables réduites)

$$x = \frac{h\nu}{kT} \quad \text{et} \quad y = \frac{h^2 c^3}{8\pi k^3} \frac{u_\nu}{T^3} \quad (7.19b)$$

ou numériquement

$$x = 4,80 \times 10^{-11} \frac{\nu (\text{s}^{-1})}{T (\text{K})} \quad \text{et} \quad y = 1,79 \times 10^{26} \frac{u_\nu (\text{J m}^{-3} \text{s})}{T^3 (\text{K}^3)} .$$

Figure 7
en $x_m = 2$
sont repré

La loi de
de tout p
 $x_m = 2,8$

La prop
fonction
 T_2 à l'aide
particuliè
et T^3 res

$\nu_m (\text{s}^{-1})$

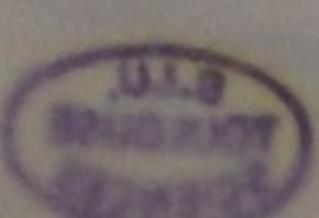
Notons q
loi (7.10)

7.3.3 I

Considé
perçons c
nement (

comme e
définissai
rayonnée
l'émissio

Consid
sortant d
autour d'
tons sont
ayant la c
et isotrop



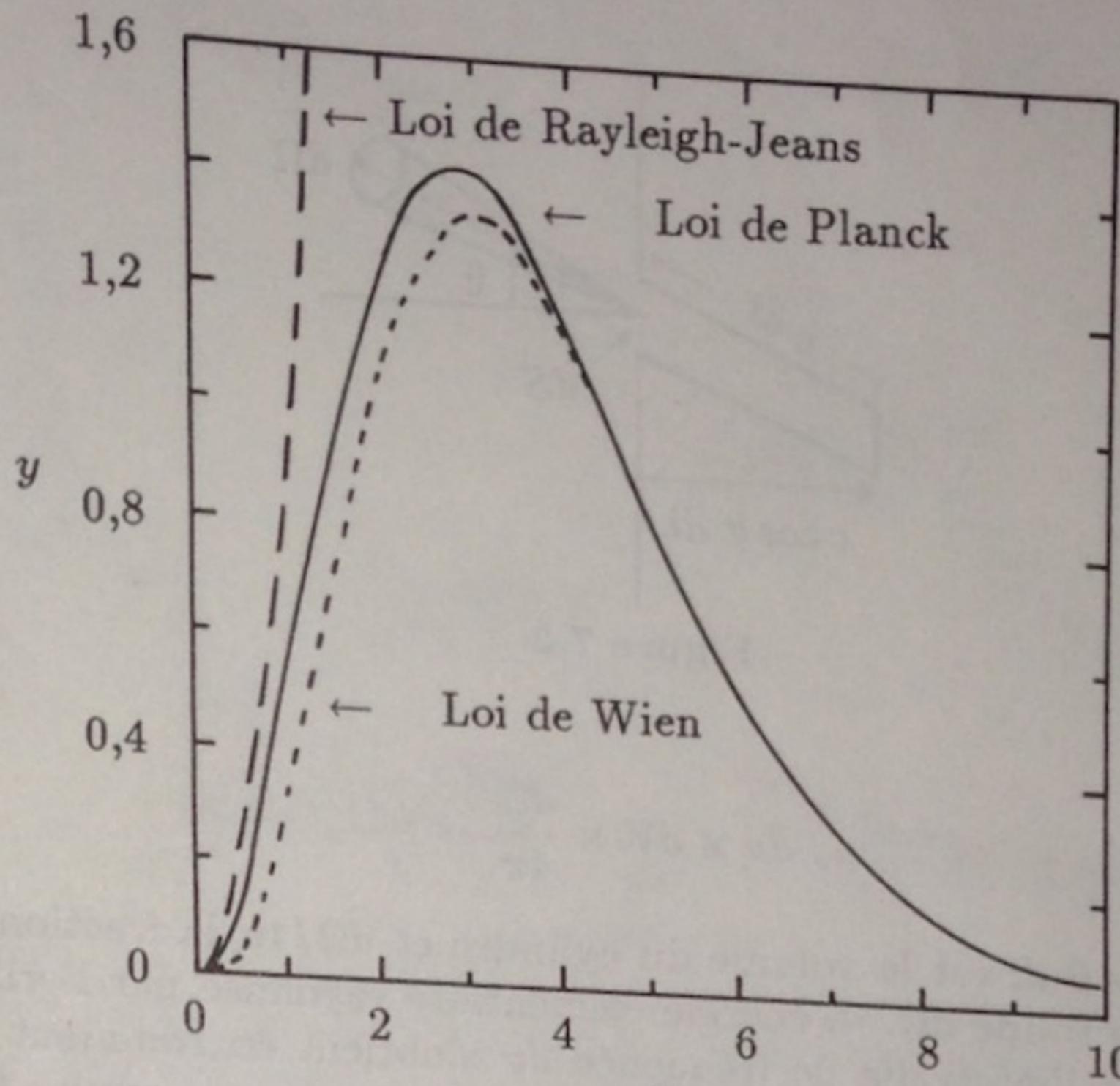


Figure 7.1 Loi de Planck en variables réduites (7.19). La courbe présente un maximum en $x_m = 2,82$ et $y_m = 1,42$. Les lois limites de Rayleigh-Jeans $y = x^2$ et de Wien $y = x^3 e^{-x}$ sont représentées en tirets.

La loi de Planck peut alors être représentée par une courbe universelle indépendante de tout paramètre (Fig. 7.1). Cette courbe présente un maximum $y_m = 1,42$ pour $x_m = 2,82$.

La propriété d'invariance d'échelle de la loi de Planck permet, lorsque l'on connaît la fonction u_ν à une température T_1 , d'obtenir son expression à toute autre température T_2 à l'aide des transformations d'échelle $\nu \rightarrow \nu T_2/T_1$ et $u_\nu \rightarrow u_\nu (T_2/T_1)^3$. En particulier, l'abscisse et l'ordonnée du maximum de la fonction u_ν varient comme T et T^3 respectivement :

$$\nu_m (\text{s}^{-1}) = 5,88 \times 10^{10} T(\text{K}) \quad \text{et} \quad u_{\nu_m} (\text{J m}^{-3} \text{s}) = 7,94 \times 10^{-27} [T(\text{K})]^3. \quad (7.20)$$

Notons que l'aire limitée par la courbe u_ν varie en $T \times T^3 = T^4$ conformément à la loi (7.10).

7.3.3 Rayonnement d'un corps noir

Considérons une enceinte à température T contenant le rayonnement thermique et percez dans la paroi un orifice de faibles dimensions par lequel s'échappe du rayonnement (Fig. 7.2). Cet orifice constitue un "corps noir". Nous allons déterminer, comme en théorie cinétique des gaz (§6.3.1), les propriétés du rayonnement émis en définissant l'émittance radiative \mathcal{E} (ou radiance) comme étant la quantité d'énergie rayonnée par unités de temps et de surface (c'est une densité de courant d'énergie) ; l'émittance spectrale e_ν est l'émittance par unité de fréquence.

Considérons donc d'abord les photons de fréquence comprise entre ν et $\nu + d\nu$ et sortant de l'enceinte pendant la durée dt par l'orifice d'aire dS dans l'angle solide $d\Omega$ autour d'une direction faisant l'angle θ avec la normale à la paroi (Fig. 7.2). Ces photons sont ceux contenus dans un cylindre oblique de base dS et de génératrice $c dt$, ayant la direction requise. La répartition des photons dans l'enceinte étant uniforme et isotrope, l'énergie élémentaire emportée par les photons considérés vaut

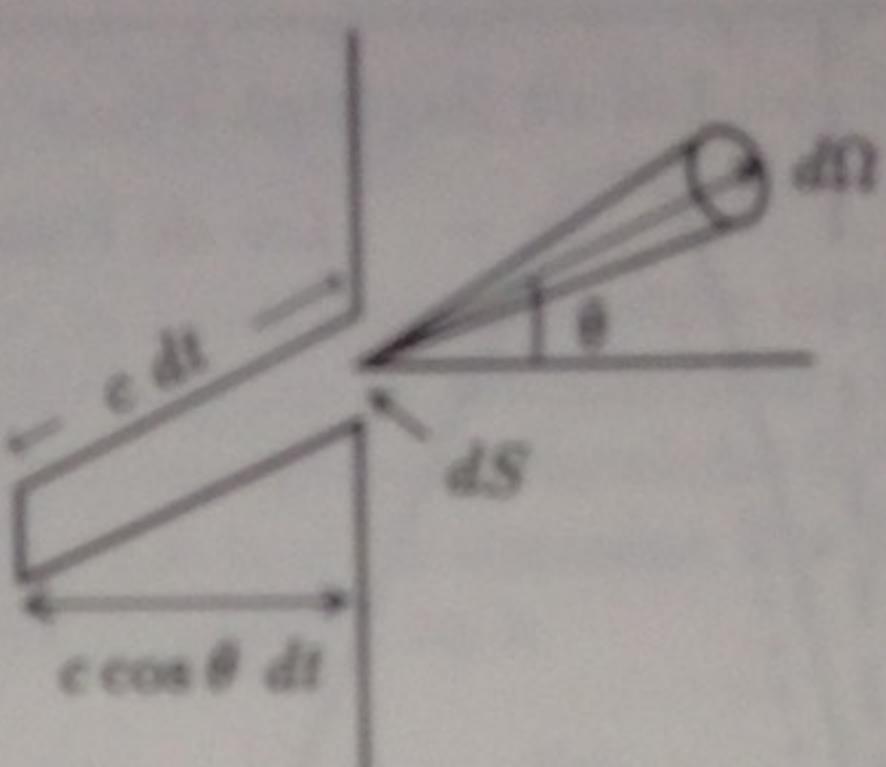


Figure 7.2

$$u_\nu \, d\nu \times dV \times \frac{d\Omega}{4\pi}$$

où $dV = dS \times c \cos \theta \, dt$ est le volume du cylindre et $d\Omega/4\pi$ la fraction de photons dirigés dans l'angle solide $d\Omega$. L'énergie élémentaire rayonnée par l'orifice pendant la durée dt et dans l'intervalle de fréquence $d\nu$ s'obtient en sommant l'expression précédente sur toutes les directions permettant aux photons de sortir. Ceci fait apparaître l'intégrale

$$\int \cos \theta \, d\Omega = \int \cos \theta \sin \theta \, d\theta \, d\phi = \pi$$

où l'intégration porte sur ϕ variant de 0 à 2π et θ variant de 0 à $\pi/2$ (les valeurs de θ allant de $\pi/2$ à π correspondent à des directions pour lesquelles les photons s'éloignent de l'orifice) ; d'où la valeur de l'énergie émise par l'orifice d'aire dS pendant la durée dt dans l'intervalle de fréquence $d\nu$:

$$e_\nu \, dS \, dt \, d\nu = u_\nu \, d\nu \times \frac{dS \, c \, dt}{4} .$$

En remplaçant u_ν par son expression (7.16), l'émittance spectrale e_ν s'écrit

$$e_\nu = \frac{c}{4} \, u_\nu = \frac{2\pi h}{c^2} \, \frac{\nu^3}{e^{h\nu/kT} - 1} . \quad (7.21)$$

L'émittance totale s'obtient par intégration sur tout le domaine des fréquences, soit

$$\mathcal{E} = \int e_\nu \, d\nu = \frac{c}{4} \int u_\nu \, d\nu = \frac{c}{4} \, \frac{U}{V}$$

et, en utilisant l'expression (7.10) de l'énergie interne d'un gaz de photons, on a

$$\mathcal{E} = \frac{ac}{4} \, T^4 = \sigma T^4 \quad \text{avec} \quad \sigma = \frac{2\pi^5 k^4}{15h^3 c^2} = 5,67 \times 10^{-8} \, \text{SI} . \quad (7.22)$$

Ce résultat (loi de Stefan-Boltzmann) montre que l'émittance d'un corps noir n'est fonction que de sa température ; la constante universelle $\sigma = ac/4$ est appelée *constante de Stefan-Boltzmann*. Cette loi est en accord remarquable avec les observations ; en particulier la valeur mesurée de σ coïncide avec sa valeur théorique (7.22). De même, l'émittance spectrale du corps noir obéit parfaitement à la loi de répartition (7.21) ; la loi de Planck a en fait été vérifiée en mesurant l'émittance spectrale e_ν du corps noir et non la densité spectrale d'énergie volumique u_ν du gaz de photons. La figure 7.3 représente l'émittance spectrale du corps noir à plusieurs températures.

Figure 7.2 détermine respectivement est donnée

Sur la figure 7.2, la surface dS est rayonnante

Exercice 7.3
Déterminer

Solution
Chaque corps noir, la constante normale (Fig. 6.1)

Les émissions durée de temps obtenu

La quantité

L'intégration au moyen de la variation

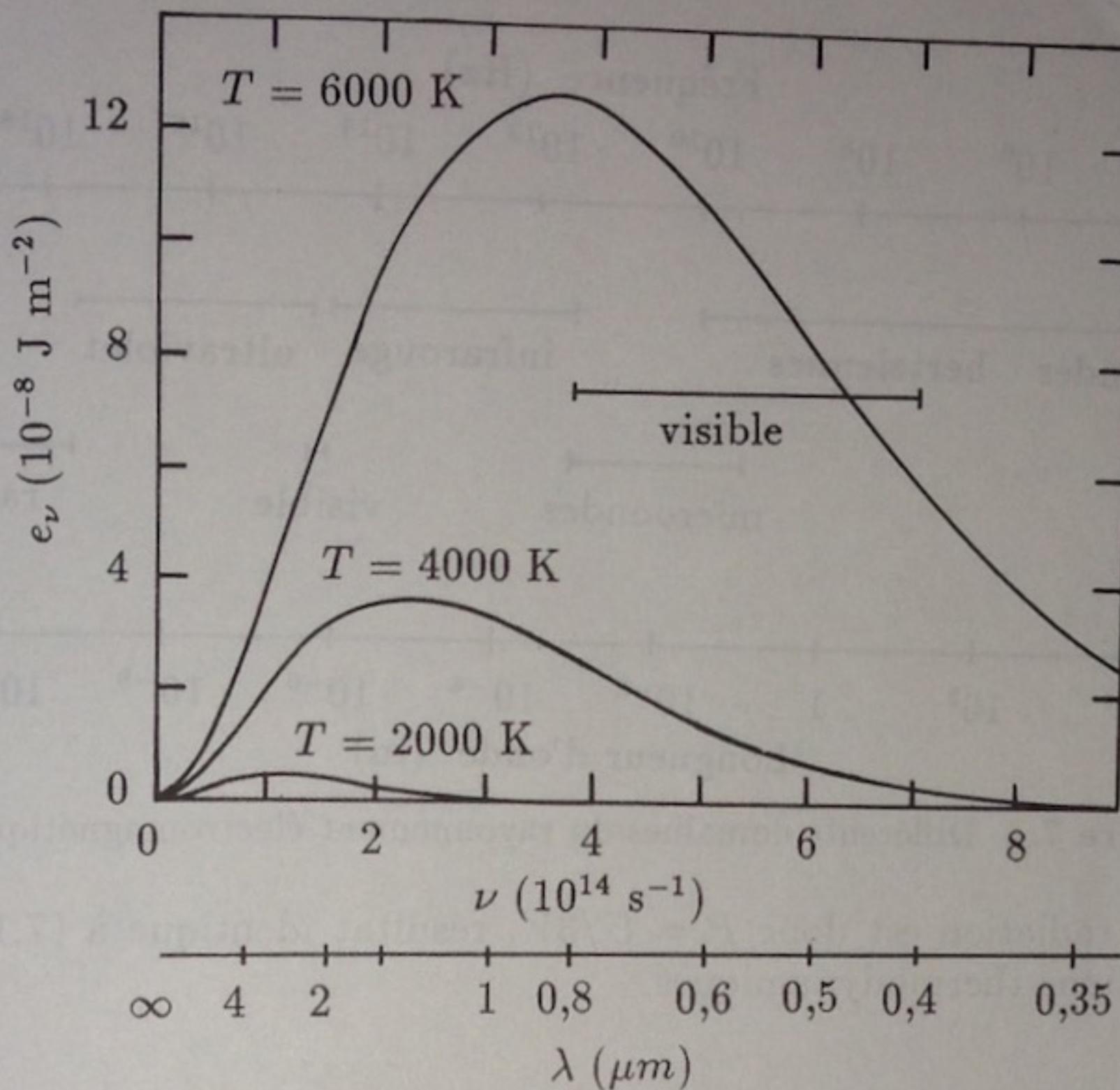


Figure 7.3 Emittance spectrale e_ν du corps noir à trois températures. L'émittance totale, déterminée par l'aire sous la courbe et donnée par la loi de Stefan-Boltzmann (7.22) vaut respectivement $9,07 \times 10^5$; $1,45 \times 10^7$ et $7,35 \times 10^7 \text{ W m}^{-2}$. L'échelle des longueurs d'onde est donnée et le domaine visible indiqué.

Sur la figure 7.4, nous avons indiqué la nomenclature des différents domaines de rayonnement nécessitant des techniques d'émission et de détection différentes.

Exercice 7.2 Théorie cinétique de la pression de radiation

Déterminer, comme à l'exercice 6.1, la pression cinétique d'un gaz de photons.

Solution

Chaque photon a une impulsion de module $|\mathbf{p}| = h\nu/c$. Après réflexion sur la paroi, la composante parallèle de cette impulsion est inchangée alors que la composante normale change de signe. La quantité de mouvement transférée à la paroi vaut donc (Fig. 6.7)

$$(\Delta \mathbf{p})_n = (\mathbf{p}_i)_n - (\mathbf{p}_f)_n = 2p \cos \theta .$$

Les photons d'impulsion \mathbf{p} dans l'élément $d^3\mathbf{p}$ frappant l'élément dS pendant la durée dt sont contenus dans un cylindre de volume $dV = c dt dS \cos \theta$. Leur nombre, obtenu à partir de $d^6N_{\mathbf{r}, \mathbf{p}}$ (7.1 et 5), vaut

$$\frac{2}{h^3} c dt dS \frac{\cos \theta d^3\mathbf{p}}{e^{\beta \epsilon} - 1} .$$

La quantité de mouvement totale transférée à la paroi vaut donc

$$(d^3\mathcal{P})_n = \frac{4c}{h^3} dt dS \int \cos^2 \theta \sin \theta d\theta d\phi \int \frac{p^3 dp}{e^{\beta \epsilon} - 1} .$$

L'intégrale sur les angles dans le domaine $0 \leq \phi < 2\pi$ et $0 \leq \theta \leq \pi/2$ correspondant au demi-espace dans lequel se trouve le gaz de photons vaut $2\pi/3$. En introduisant la variable ν , il vient d'après (7.16)

$$(d^3\mathcal{P})_n = \frac{8\pi h}{3c^3} dt dS \int_0^\infty \frac{\nu^3 d\nu}{e^{\beta h\nu} - 1} = \frac{1}{3} dt dS \int_0^\infty u_\nu d\nu = \frac{1}{3} \frac{U}{V} dt dS .$$

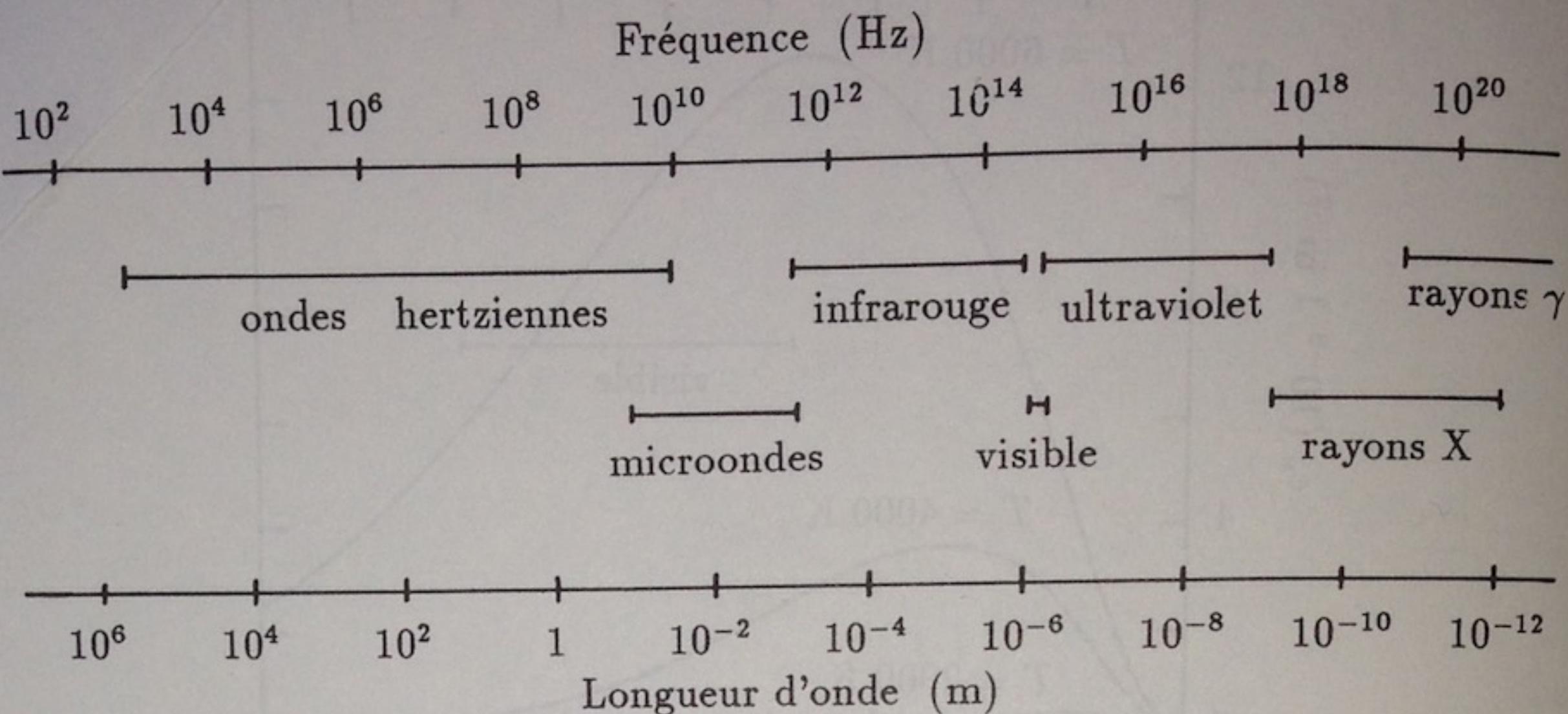


Figure 7.4 Différents domaines du rayonnement électromagnétique.

La pression de radiation est donc $P = U/3V$, résultat identique à (7.12) obtenu à partir des fonctions thermodynamiques.

7.4 Aspects expérimentaux

Le spectre du rayonnement émis, donné par (7.21) et représenté sur la figure 7.3, varie en fonction de la température. Jusqu'à environ 500 °C l'énergie est rayonnée presque entièrement dans le domaine infrarouge et est très faible dans le domaine visible : à l'œil, le corps noir apparaît noir au sens habituel de l'adjectif. A partir de 500 °C, le rayonnement dans le domaine visible devient perceptible à l'œil et le corps noir apparaît rouge sombre (700 °C), rouge cerise (900 °C), orange clair (1200 °C). Ces couleurs sont celles que l'on observe à travers un orifice ménagé dans un four. Notons que la fréquence ν_m rendant l'émittance spectrale e_ν maximum (la même que celle rendant u_ν maximum (7.20)), se trouve dans le domaine infrarouge jusqu'à environ 6000 °C (Fig. 7.3).

Par définition, un corps noir est un corps capable d'absorber toute l'énergie de rayonnement qui l'atteint. Ceci est le cas d'un orifice percé dans la paroi d'un four car les photons entrant par cet orifice sont réfléchis, diffusés et finalement absorbés par les parois. On réalise de façon approchée d'autres corps noirs en déposant sur une plaque du noir de fumée ou du noir de platine. Les autres corps n'absorbent qu'une fraction a_ν d'un rayonnement de fréquence ν qui les atteint : a_ν est appelé facteur d'absorption. Lorsque ce facteur est constant dans le visible, le corps paraît gris à l'œil en lumière naturelle ($a \approx 0,8$ pour le graphite). Lorsqu'il varie notablement dans le visible, le corps paraît coloré. Ainsi le facteur d'absorption du cuivre est plus petit du côté rouge du spectre visible ($a_\nu = 0,28$ pour $\lambda = 0,6 \mu\text{m}$ et $a_\nu = 0,58$ pour $\lambda = 0,5 \mu\text{m}$) ; cette variation rend compte de la couleur rouge du cuivre.

Le rayonnement des étoiles est constitué d'un spectre continu proche de celui du corps noir. Il est caractéristique de la température de la couche externe de l'étoile (photosphère) qui en détermine la "couleur" : étoiles rouges ($\sim 3000 \text{ K}$), étoiles bleues ($\sim 35000 \text{ K}$). Par ailleurs, ce spectre présente des raies d'absorption dont la position et l'intensité permettent de déterminer les éléments chimiques présents dans l'atmosphère de l'étoile ainsi que leur abondance.

Exercice 7.3 Constante solaire

La température de la photosphère du Soleil est voisine de 5950 K. Calculer la puis-

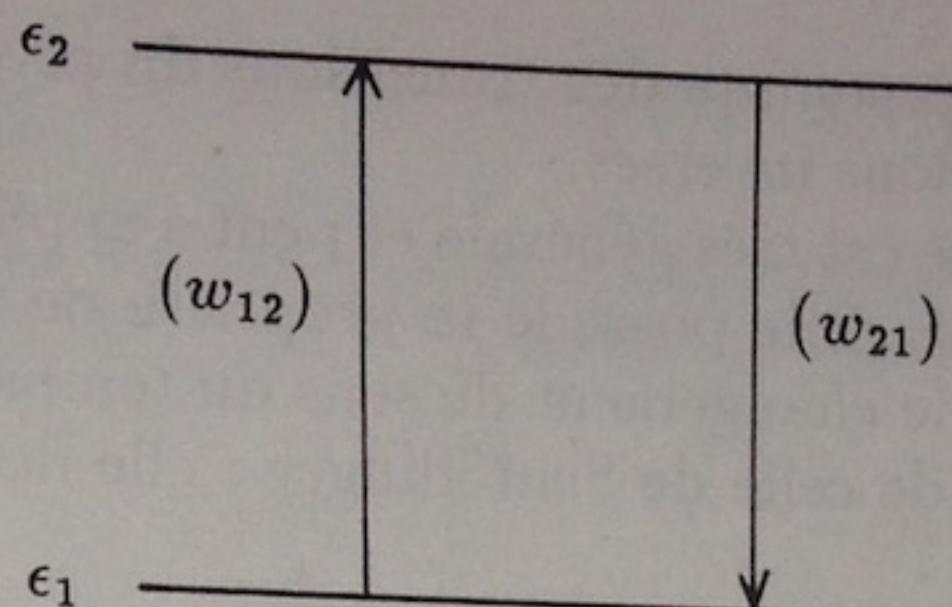


Figure 7.5

sance du rayonnement reçu par unité de surface placée en dehors de l'atmosphère terrestre perpendiculairement aux rayons du Soleil (constante solaire). L'angle sous lequel le Soleil est vu de la terre est $\alpha = 32'$.

Solution

La puissance totale émise par le Soleil s'exprime en fonction de l'émittance \mathcal{E} (7.22) par

$$\mathcal{P} = 4\pi R^2 \mathcal{E} = 4\pi R^2 \times \sigma T^4 ,$$

R étant le rayon du Soleil. La puissance reçue par une surface S placée à la distance d du Soleil est

$$p = \mathcal{P} \times \frac{S}{4\pi d^2} = S \left(\frac{R}{d} \right)^2 \sigma T^4 = S \frac{\alpha^2}{4} \sigma T^4 .$$

La constante solaire vaut donc

$$\frac{p}{S} = \frac{1}{4} \alpha^2 \sigma T^4 = 1540 \text{ W m}^{-2} = 2,21 \text{ cal min}^{-1} \text{ cm}^{-2} .$$

La valeur mesurée de cette constante ($2,0 \text{ cal min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$) est légèrement inférieure à la valeur calculée, car le Soleil n'est pas un corps noir parfait.

Notons qu'une surface au sol de 1 m^2 reçoit environ 1000 kWh par an, soit une énergie correspondant à la chaleur de combustion de 85 kg de pétrole ou $0,085$ tonne équivalent pétrole ($1 \text{ tep} = 42 \times 10^9 \text{ J}$). Il faut tenir compte en effet de l'absorption atmosphérique (environ 50 %), de l'inclinaison du Soleil (facteur moyen 0,5) et d'un ensoleillement d'environ 2500 heures par an.

La formule ci-dessus permet de déterminer l'angle apparent α des étoiles par la mesure de leur luminosité apparente (p/S) et de leur répartition spectrale dont la position du maximum donne T . On peut en déduire leur rayon lorsqu'on connaît leur distance ou réciproquement.

7.5 Interaction entre matière et rayonnement

7.5.1 Equation du bilan détaillé

Nous allons maintenant considérer l'interaction du rayonnement électromagnétique avec les atomes des parois du récipient qui le contient en nous limitant à un modèle simple où chaque atome ne peut se trouver que dans deux états quantiques différents 1 et 2. Sous l'influence du rayonnement, les atomes sont excités de l'état 1 à l'état 2 par absorption d'un photon de fréquence $\nu = (\epsilon_2 - \epsilon_1)/h$ et, inversement, se désexcitent de l'état 2 à l'état 1 par émission d'un photon de même fréquence (Fig. 7.5).

En faisant le bilan détaillé des échanges pendant la durée dt , nous pouvons écrire la loi de variation des nombres N_1 et N_2 d'atomes dans chaque état, soit :

$$dN_2 = -dN_1 = w_{12}N_1 dt - w_{21}N_2 dt ; \quad (7.23)$$

en effet, le terme $w_{12}N_1$ tient compte des transitions du niveau 1 vers le niveau 2 et le terme $-w_{21}N_2$ des transitions inverses.

L'équation du bilan détaillé est très générale et peut s'appliquer à des systèmes plus complexes que celui envisagé. Elle possède la propriété de linéarité dans la durée t et n'est pas invariante dans le changement de sens du temps ($t \rightarrow -t$) au contraire de l'équation de Newton ou de celle de Schrödinger : elle décrit donc un phénomène irréversible.

7.5.2 Modèle d'Einstein du rayonnement thermique

A. Einstein, qui a proposé la théorie du bilan détaillé en 1917, admet que la probabilité d'absorption par unité de temps w_{12} d'un photon de fréquence ν par un atome est proportionnelle à la densité spectrale de rayonnement u_ν , soit :

$$w_{12} = B_{12}u_\nu . \quad (7.24)$$

Il admet de plus que l'émission de photons par un atome est due à deux phénomènes :

- une émission spontanée dont la probabilité par unité de temps A_{21} est constante ;
- une émission induite par le rayonnement dont la probabilité par unité de temps est proportionnelle à u_ν , soit $B_{21}u_\nu$.

Au total, la probabilité d'émission d'un atome par unité de temps est alors :

$$w_{21} = A_{21} + B_{21}u_\nu . \quad (7.25)$$

Les coefficients B_{12} , A_{21} et B_{21} sont appelés coefficients d'Einstein.

L'équilibre thermique entre matière et rayonnement, explicité à partir du bilan détaillé, a permis à Einstein de retrouver la forme de la loi de Planck. En effet, à l'équilibre, N_1 et N_2 restent constants et égaux à N_1^0 et N_2^0 et l'équation du bilan (7.23) devient :

$$w_{12}N_1^0 - w_{21}N_2^0 = 0 ,$$

équation traduisant l'égalité du nombre des transitions $1 \rightarrow 2$ et $2 \rightarrow 1$. En reportant les expressions (7.24,25) des probabilités w , on obtient :

$$u_\nu = \frac{A_{21}/B_{12}}{N_1^0/N_2^0 - B_{21}/B_{12}} .$$

Le rapport à l'équilibre N_1^0/N_2^0 du nombre d'atomes dans chacun des niveaux s'obtient par application de la statistique de Maxwell-Boltzmann. Il vaut

$$\frac{N_1^0}{N_2^0} = e^{\beta(\epsilon_2 - \epsilon_1)} = e^{\beta h \nu} .$$

Par identification de l'expression précédente de u_ν avec la loi de Planck (7.16), Einstein a obtenu

$$B_{12} = B_{21} \quad \text{et} \quad \frac{A_{21}}{B_{12}} = \frac{8\pi h}{c^3} \nu^3 . \quad (7.26)$$

Ces résultats ont été confirmés ultérieurement par la théorie quantique, d'après laquelle :

- les probabilités élémentaires de deux processus inverses sont égales ($B_{12} = B_{21}$),
- les coefficients sont donnés par

$$A_{21} = \frac{64 \pi^4 \nu^3}{3hc^3} |\mathbf{p}_{21}|^2 \quad \text{et} \quad B_{12} = B_{21} = \frac{8\pi^3}{3h^2} |\mathbf{p}_{21}|^2 \quad (7.27)$$

où $|p_{21}|^2$ est le carré de l'élément de matrice du moment dipolaire électrique de l'atome entre les états 1 et 2.

Einstein a introduit la notion d'émission induite afin de retrouver la loi de Planck. En absence d'émission induite ($B_{21} = 0$), la densité spectrale d'énergie aurait la forme

$$u_\nu = \frac{A_{21}}{B_{12}} e^{-\beta h\nu}$$

correspondant à la loi de Wien (7.18) qui ne rend pas compte de l'ensemble des faits expérimentaux.

L'importance relative des deux formes d'émission est donnée par le rapport

$$\frac{B_{21} u_\nu}{A_{21}} = \frac{1}{e^{\beta h\nu} - 1} .$$

Si $h\nu/kT$ est très grand, l'émission induite est négligeable. A l'opposé, si $h\nu/kT$ est très petit, l'émission induite est prépondérante ; on rencontre ainsi l'émission induite spécialement dans le domaine hertzien ($\lambda \gtrsim 30\text{mm}$). Rappelons que l'émission induite est le phénomène de base intervenant dans les lasers.

Notons de plus que, dans la théorie de la quantification du champ électromagnétique, les émissions spontanée et induite font partie d'un phénomène unique d'émission. On montre en particulier que :

$$\frac{w_{21}}{w_{12}} = \left| \frac{\langle n+1 | a^+ | n \rangle}{\langle n-1 | a | n \rangle} \right|^2 = \frac{n+1}{n}$$

où $|n\rangle$ est l'état quantique du champ électromagnétique comprenant n photons permettant la transition $1 \rightarrow 2$ et a et a^+ sont les opérateurs d'annihilation et de création de l'oscillateur harmonique. A l'équilibre, on a

$$\frac{w_{21}}{w_{12}} = \frac{N_1^0}{N_2^0} = e^{\beta h\nu} ,$$

d'où l'on tire

$$n = \frac{1}{e^{\beta h\nu} - 1}$$

en accord avec la loi de distribution (7.1) de Bose-Einstein.

7.6 Gaz moléculaires parfaits de bosons

7.6.1 Loi de répartition

Pour un gaz moléculaire composé de bosons sans interaction, la loi de répartition de Bose-Einstein (2.26) est

$$n_i = \frac{N_i}{g_i} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} - 1} . \quad (7.28)$$

La condition physique $n_i \geq 0$ entraîne $\epsilon_i - \mu \geq 0$ pour tout i . En particulier, si l'origine des énergies est choisie égale à l'énergie de l'état fondamental ($\epsilon_0 = 0$), ce que nous ferons dorénavant, le potentiel chimique doit être négatif : $\mu \leq 0$. Nous discuterons plus loin la détermination de la valeur de μ qui ne peut pas en général se faire de façon explicite. Rappelons que lorsque $n_i \ll 1$ pour tout i , la statistique de Bose-Einstein a pour limite celle de Maxwell-Boltzmann corrigée (§2.5.5). Ceci est le cas en particulier lorsque

$$e^{-\beta\mu} \gg 1 \quad \text{ou} \quad \mu \ll -kT . \quad (7.29)$$