

XXIV

Physique statistique 1 : la distribution de Boltzmann - application aux systèmes à deux niveaux

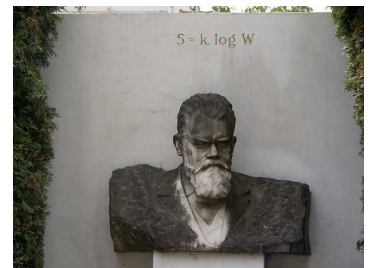


FIGURE XXIV.1 – *Inscription sur la tombe de Ludwig Boltzmann (Cimetière central de Vienne) : expression de l'entropie statistique.*

LUDWIG BOLTZMANN (1844-1906)

PLAN DU CHAPITRE

I	Du microscopique au macroscopique : nécessité d'une théorie statistique	4
I.1	Les trois échelles d'analyse	4
I.2	Nécessité de l'approche statistique : une nouvelle théorie nécessaire	4
II	Eléments de statique des fluides - introduction au facteur de Boltzmann	6

II.1	Expression des forces élémentaires sur un élément de fluide au repos	6
	a - Force de gravité (force à longue distance)	6
	b - Forces de pression (force à courte portée)	6
II.2	Relation de la statique des fluides en champ de pesanteur	7
	a - Etablissement	7
	b - Le cas particulier d'un fluide incompressible en champ de pesanteur	8
II.3	L'atmosphère isotherme	8
	a - Hypothèses du modèle	8
	b - Expression de la pression	9
	c - "Extension" : le facteur de Boltzmann - poids de Boltzmann d'une particule indépendante à l'équilibre thermique	9
	d - Confirmation expérimentale : l'expérience de Jean Perrin	10
III	Distribution des systèmes en équilibre thermique : distribution de Boltzmann	11
III.1	Hypothèses	11
III.2	La distribution de Boltzmann	11
	a - Enoncé	11
	b - Rapport de peuplement de deux niveaux énergétiques	12
IV	Généralités sur les systèmes à spectre discret d'énergie	13
IV.1	Intérêt - cas réels	13
IV.2	Cas d'une particule indépendante	14
	a - Probabilité d'occupation d'un état non dégénéré - fonction de partition	14
	b - Energie moyenne de la particule	14
	c - Ecart quadratique énergétique moyen	15
IV.3	Cas d'un système de N particules indépendantes	16
	a - Energie moyenne dans l'hypothèse d'indépendance	16
	b - Réduction de fluctuation par augmentation de taille du système (À RETENIR!!!)	16
	c - Capacité thermique	18
V	Cas particulier des systèmes à spectre discret d'énergie : les systèmes à deux niveaux non dégénérés	18
V.1	Exemples et intérêt	18
V.2	Etude détaillée du paramagnétisme de Brillouin (pour un atome à 1 électron célibataire)	20
	a - Probabilité de peuplement et fonction de partition	20
	b - Energie moyenne d'un électron paramagnétique	20

c - Capacité thermique	21
d - Moment magnétique moyen - régime et loi de Curie	22
e - Susceptibilité magnétique - loi de Curie	23
f - Lien cause-conséquence : le théorème de fluctuation-dissipation	24

I Du microscopique au macroscopique : nécessité d'une théorie statistique

I.1 Les trois échelles d'analyse

L'approche théorique ou expérimentale de tout phénomène physique peut se faire à trois niveaux d'échelle :

- ECHELLE MACROSCOPIQUE :

Valeur numérique de longueur caractéristique du système à cette échelle : $L_c(\text{macro}) \sim 10^{-3}m \leftrightarrow 1m$

On retient cette échelle d'analyse lorsque l'étude du système ne nécessite **aucune démarche locale**.

Exemple : thermodynamique macroscopique \rightarrow variables (P, T, V, n)

mécanique du solide indéformable de CDM $G \rightarrow$ variables $(\vec{r}_G, \vec{v}(G), \vec{\omega}_{S/R})$

- ECHELLE MÉSOSCOPIQUE :

Valeur numérique de longueur caractéristique à cette échelle : $L_c(\text{meso}) \sim 10^{-6}m \leftrightarrow 10^{-4}m$

Cette échelle d'analyse est en général adaptée aux systèmes continus lorsque les propriétés de ceux-ci varient à cette échelle de distanc. On procède alors à **une démarche locale** en découpant le système en "méso"-systèmes¹.

Exemple : thermodynamique de la diffusion thermique \rightarrow variables $(T(\vec{r}, t), \vec{J}_Q(\vec{r}, t))$

mécanique des fluides \rightarrow variables $(\vec{r}, \underbrace{\vec{v}(\vec{r}, t), \rho(\vec{r}, t)}_{\text{grandeurs locales}}) \dots$

- ECHELLE MICROSCOPIQUE : C'est l'échelle d'analyse locale ultime dans laquelle on approche le système en étudiant le comportement de sa, ou de ses particule(s) individuellement.

Valeur numérique de longueur caractéristique à cette échelle : $L_c(\text{micro}) \sim 10^{-15}m \leftrightarrow 10^{-8}m$

Cette échelle est adaptée aux systèmes de type particule(s) et constitue de fait l'échelle naturelle d'analyse en mécanique quantique.

I.2 Nécessité de l'approche statistique : une nouvelle théorie nécessaire

Un grand nombre de propriétés constatées à l'échelle macroscopique découlent du comportement microscopique des particules d'un système. On peut citer :

- Couleur bleue des sels de cuivre en solution, donc constatée à l'échelle macroscopique, et qui trouve son origine dans l'analyse du spectre d'absorption-émission de l'ion Cu^{2+} .
- Force de Coulomb constatée à l'échelle macroscopique et qui trouve son origine dans les effets entre charges ponctuelles.

MAUVAISE CONCLUSION : compte tenu de la "projection" des effets microscopiques à l'échelle macroscopique, **on pourrait penser judicieux de se dispenser d'une théorie microscopique**.

Contre exemple : l'agitation thermique des électrons qui provoquent du "bruit" électronique dans les circuits et conduit par exemple parfois à des anomalies de fonctionnement dans les calculateurs

1. C'est généralement la démarche adoptée lors de l'analyse de la diffusion thermique

\Rightarrow aucune théorie macroscopique pour expliquer cela \Rightarrow **théorie microscopique indispensable!!!**

QUESTION : pouvons-nous traiter, à l'aide de nos moyens actuels de calcul, un système macroscopique par une approche purement microscopique ?

RÉPONSE : considérons une boîte de volume $V = 1 \text{ cm}^3$ contenant un gaz parfait monoatomique en conditions standard $T = 298 \text{ K}$; $P = 10^5 \text{ Pa}$ (volume molaire $V_m = \frac{RT}{P} = 24 \text{ L.mol}^{-1}$).

$$\text{Nombre de particules : } N_{at} = \frac{10^{-3} L}{24 \text{ L.mol}^{-1}} \times \mathcal{N}_a \sim 10^{20} \text{ atomes!!!!}$$

Idée : évaluons le volume de stockage "informatique" nécessaire pour analyser le comportement de ce gaz en théorie microscopique :

- longueur typique de la boîte : $L = V^{\frac{1}{3}}$
- distance typique entre atomes du gaz : $L_c = N^{-1/3}$ avec $N = \frac{N_{at}}{V}$ nombre de particules par unité de volume
- précision minimale sur la position x de l'atome à $\frac{L_c}{p}$ ($p \in \mathbb{N}^*$)
- nombre de graduations requises sur chaque axe de "repérage" : $\frac{L}{\frac{L_c}{p}} = \frac{pL}{L_c} = pLN^{\frac{1}{3}} = pV^{1/3} \left(\frac{N_{at}}{V} \right)^{1/3} = pN_{at}^{1/3}$

CONSÉQUENCES : le nombre de chiffres significatifs à stocker pour l'information dynamique (3 var. position et 3 var. vitesse) des N_{at} atomes en base 10 est donc :

$$N_{at} \underbrace{\quad 6 \quad}_{\text{nb var. totales}} \times \log_{10} \left(pN_{at}^{1/3} \right)$$

Si l'on souhaite stocker chaque chiffre significatif sur 1 *octet* = 8 *bits*, avec 4 bits utiles seulement pour les chiffres de 0 à 9 (c'est le système BCD², le plus répandu en stockage informatique), il faut donc :

$$nb(octets) = 6N_{at} \times \log_{10} \left(pN_{at}^{1/3} \right) = 2N_{at} \times \log_{10} (p^3 N_{at})$$

ORDRE DE GRANDEUR : $p = 3$ (pas fantastique comme précision!!) $\Rightarrow nb(octets) \simeq 10^{21} = 10 \times \underbrace{10^9}_{=1M} \times \underbrace{10^{11}}_{=100 \text{ Go}}$

soit environ 10 milliard de disque dur de 100 *Go* = 10^9 octets chacun.

CONCLUSION : tous les êtres humains (7.10^9 individus) équipés chacun d'un disque dur de 100 *Go* = 10^9 octets ne suffiraient pas à stocker les informations instantanées sur 1 cm^3 de GP!!!!

Approche statistique du microscopique indispensable!!!

2. Binary Coded Décimal

II Éléments de statique des fluides - introduction au facteur de Boltzmann

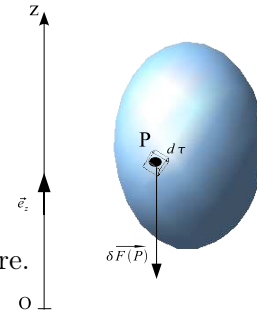
II.1 Expression des forces élémentaires sur un élément de fluide au repos

a - Force de gravité (force à longue distance)

Considérons un fluide de masse volumique ρ , plongé dans le champ de pesanteur terrestre. Pour un point P centré sur une cellule de fluide de volume $d\tau$, la force de gravité s'écrit :

$$\delta \vec{F}_g(M) = \rho \vec{g} d\tau = -\rho g d\tau \cdot \vec{e}_z \quad (\text{XXIV.1})$$

en appelant : $\begin{cases} \vec{g} \text{ l'accélération de la pesanteur terrestre} \\ \vec{e}_z \text{ le vecteur unitaire de l'axe ascendant } [Oz] \text{ du repère terrestre.} \end{cases}$



b - Forces de pression (force à courte portée)

RAPPEL : on considère un fluide contenu dans un récipient. Les chocs des particules de fluide (atomes/molécules) sur les parois du récipient engendrent une force élémentaire moyenne sur l'aire $d\vec{S}$ autour du point M : $d\vec{F}(M) = P(M) \cdot d\vec{S}$ le vecteur $d\vec{S}$ étant orienté vers l'extérieur du récipient.

Ce raisonnement est reductible pour toute aire élémentaire fictive dS (non liée à la paroi du récipient) au sein même du fluide.

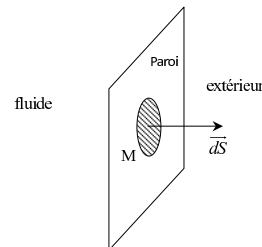


FIGURE XXIV.2 – Définition de la pression dans un fluide

QUESTION : force de pression sur une cellule de fluide ?

Sur une cellule de fluide s'exercent les forces de pression inhérentes à l'immersion de la cellule dans le fluide lui-même. Isolons alors une cellule de fluide parallélépipédique de volume $d\tau = dxdydz$ centrée en $M(x, y, z)$, et faisons un bilan de forces sur chaque facette de cette dernière, en commençant par exemple par celles perpendiculaires à l'axe ascendant $[Oz]$:

Facette inférieure en $z - dz/2$:

$$\begin{aligned} \vec{dF}_{z-dz/2} &= P(x, y, z - dz/2) \times dxdy \cdot \vec{e}_z \\ &= [P(x, y, z) - \frac{dz}{2} \frac{\partial P}{\partial z}] dxdy \cdot \vec{e}_z \end{aligned}$$

Facette supérieure en $z + dz/2$:

$$\vec{dF}_{z+dz/2} = -P(x, y, z + dz/2) \times dxdy \cdot \vec{e}_z = -\left(P(x, y, z) + \frac{dz}{2} \frac{\partial P}{\partial z}\right) dxdy \cdot \vec{e}_z$$

soit une résultante sur l'axe z :

$$\delta \vec{F}_z = -\frac{\partial P}{\partial z} dx dy dz \cdot \vec{e}_z = -\frac{\partial P}{\partial z} d\tau \cdot \vec{e}_z$$

Un raisonnement similaire pour les composantes selon les axes x et y conduit respectivement à :

$$\delta \vec{F}_x = -\frac{\partial P}{\partial x} d\tau \times \vec{e}_x$$

et

$$\delta \vec{F}_y = -\frac{\partial P}{\partial y} d\tau \times \vec{e}_y$$

Ces trois dernières expressions des composantes élémentaires de force correspondent simplement aux coordonnées cartésiennes du vecteur gradient de la pression. On retiendra donc la propriété suivante :

Propriété II-1: RÉSULTANTE ÉLÉMENTAIRES DES FORCES DE PRESSION

Dans un fluide, la résultante $\delta \vec{F}_p(M)$ des forces élémentaires de pression s'exerçant en un point M sur lequel est centrée une cellule de fluide de volume $d\tau(M)$ s'écrit :

$$\delta \vec{F}_p(M) = -\overrightarrow{\text{grad}} P(M) \times d\tau \quad (\text{XXIV.2})$$

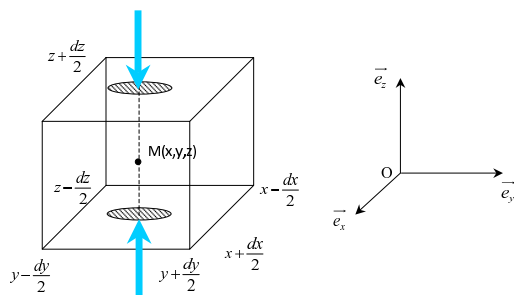


FIGURE XXIV.3 – "Cellule" de fluide au repos soumise aux forces de pression.

II.2 Relation de la statique des fluides en champ de pesanteur

a - Etablissement

HYPOTHÈSES :

- le fluide est au repos dans le champ de pesanteur uniquement.
- le système est la cellule de fluide de volume $d\tau = dx \cdot dy \cdot dz$ centrée en M .

Appliquons le principe fondamental de la statique au fluide au repos :

$$\delta m \cdot \vec{a}(M) = \delta \vec{F}_g(M) + \delta \vec{F}_p(M)$$

soit avec $\vec{a}(M) = \vec{0}$ (repos), il vient la **relation de statique des fluides** :

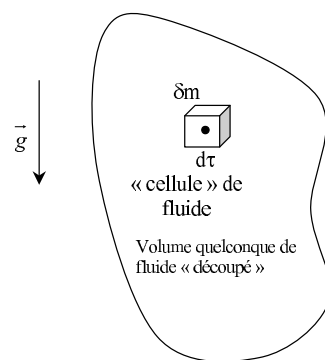


FIGURE XXIV.4 – Élément de fluide

$$\rho(M) \vec{g} - \overrightarrow{\text{grad}} P(M) = \vec{0} \quad \text{Forme vectorielle de la relation de statique des fluides}$$

Cette relation une fois projetée sur les trois axes du repère conduit à :

$$\left[\begin{array}{l} \frac{\partial P(x, y, z)}{\partial x} = 0 \Rightarrow P \neq fct(x) \\ \frac{\partial P(x, y, z)}{\partial y} = 0 \Rightarrow P \neq fct(y) \\ \frac{\partial P(x, y, z)}{\partial z} = -\rho(x, y, z)g \end{array} \right.$$

ce qui conduit finalement à une valeur de la pression ne dépendant que de la variable z avec :

$$\boxed{\frac{dP(z)}{dz} = -\rho(x, y, z)g} \quad \text{Forme scalaire de la relation de statique des fluides}$$

b - Le cas particulier d'un fluide incompressible en champ de pesanteur

HYPOTHÈSE :

- le fluide est incompressible $\Rightarrow \rho = cste$
- on oriente arbitrairement l'axe $[Oz]$ selon la direction de \vec{g} (et sens inverse).

En intégrant la relation scalaire de statique des fluides, on obtient :

$$\boxed{P(z) = cste - \rho g \cdot z}$$

Exemple numérique : pression à 30m de profondeur dans les océans.

En $z = 0$ la pression est égale à la pression atmosphérique
 $P_a \simeq 10^5 \text{ Pa}$, donc $cste = P_a \Rightarrow$

$$P(z) = P_a - \rho g \cdot z$$

avec l'axe z orienté vers le haut ;

A 30m de profondeur la pression vaut donc :

$$P(30m) = 10^5 - 1000 \cdot 9,8 \cdot (-30) \simeq 3,94 \cdot 10^5 \text{ Pa} \simeq 4 \text{ bar}$$

NB : en immersion dans l'eau, la pression augmente d'environ $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ tous les 10m.

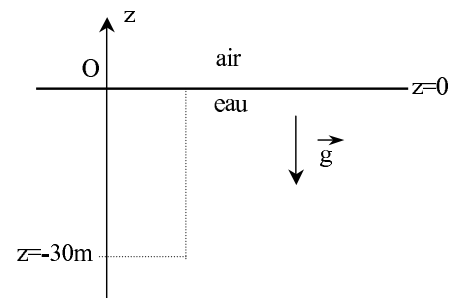


FIGURE XXIV.5 – Pression sous le niveau de la mère

II.3 L'atmosphère isotherme

a - Hypothèses du modèle

QUESTION : comment déterminer la loi d'évolution de la pression dans un fluide **compressible** comme le **gaz de l'atmosphère** ?

On retient les hypothèses suivantes pour le gaz atmosphérique :

- gaz atmosphérique \equiv **gaz parfait**
- gaz en équilibre thermique \Rightarrow **système isotherme** T_0
- gaz en équilibre mécanique \Rightarrow **statique des fluides applicable**

- rayon de la Terre très grand \Rightarrow **problème 1D selon un seul axe** $[Oz)$
- invariance de la gravité quelque soit l'altitude $\Rightarrow \vec{g} = -\mathbf{g} \cdot \vec{e}_z = \overrightarrow{cste}$

b - Expression de la pression

La relation scalaire de la statique des fluides donne :

$$dP = -\rho(z) \cdot g \cdot dz$$

$$\text{or } PV = nRT_0 = \frac{m}{M}RT_0 \Rightarrow \rho = \frac{m}{V} = \frac{PM}{RT_0}$$

soit :

$$dP = -\frac{PMg}{RT_0} \cdot dz$$

Une séparation des variables conduit à l'équation :

$$\frac{dP}{P} = -\frac{Mg}{RT_0} \cdot dz$$

que l'on intègre entre l'altitude origine $z = 0$ pour laquelle $P = P_0$ et l'altitude z quelconque :

$$\ln\left(\frac{P(z)}{P_0}\right) = -\frac{Mgz}{RT_0}$$

et qui donne **la loi du nivellement barométrique** :

$$P(z) = P_0 \cdot e^{-\frac{Mgz}{RT_0}} = P_0 \cdot e^{-\frac{z}{z_0}}$$

en posant $z_0 = \frac{RT_0}{Mg}$ appelé "hauteur d'échelle" de l'atmosphère isotherme

COMMENTAIRES :

- Décroissance rapide de la pression atmosphérique.
- En prenant $M = 28,8 \cdot 10^{-3} \text{ kg.mol}^{-1}$ (20% O_2 et 80% N_2) et $T = 280 \text{ K}$ il vient $z_0 \simeq 8240 \text{ m}$
- $5z_0$ valeur de z pour laquelle on a quasiment annulation de la pression.
A.N. En posant $T \simeq 280 \text{ K}$ on a $z_{lim} = 5z_0 \simeq 42 \text{ km}$: c'est bien l'ordre de grandeur de la couche atmosphérique ; aujourd'hui 120 km pour valeur admise (limite de Karman)

c - "Extension" : le facteur de Boltzmann - poids de Boltzmann d'une particule indépendante à l'équilibre thermique

Reprenons l'expression de la pression dans le modèle de l'atmosphère isotherme en introduisons la masse "moyenne" d'une molécule de l'air : $m = \frac{M}{N_a}$ soit $M = mN_a$. Il vient alors :

$$P(z) = P_0 \cdot e^{-\frac{mN_agz}{RT_0}} = P_0 \cdot e^{-\frac{mgz}{N_aT_0}}$$

soit en posant la constante de Boltzmann $k_b = \frac{R}{N_a} = 1,3806 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$:

A RETENIR :

$$P(z) = P_0 \cdot e^{-\frac{mgz}{k_b T_0}}$$

En notant que :

- le facteur mgz dans l'argument de l'exponentielle est simplement **l'énergie potentielle de pesanteur de la molécule d'air à l'altitude z** :

$$E_p = mgz$$

- la densité volumique de particules n_v est proportionnelle à la pression dans le cadre isotherme :

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{NRT}{N_a V} = \frac{n_v RT_0}{N_a} = \text{cste} \cdot n_v$$

ainsi la densité particulaire à l'altitude z s'écrit :

$$n_v = n_v(z=0) \cdot e^{-\frac{E_p(z)}{k_b T_0}}$$

Par ailleurs on a pour une collection de particules de température T_0 :

Probabilité de trouver une particule à l'altitude $z \sim$ densité particulaire à l'altitude z

donc :

A RETENIR : loi de probabilité de trouver une particule d'énergie potentielle $E_p(z)$ à l'altitude z :

$$p(z) = K \cdot \underbrace{e^{-\frac{E_p(z)}{k_b T_0}}}_{\text{facteur de Boltzmann}}$$

d - Confirmation expérimentale : l'expérience de Jean Perrin

Principe : observation au microscope de fines particules de rayon typique $a \simeq 0,2 \mu m$ (masse volumique ρ) en suspension dans l'eau (masse volumique ρ_0).

OBSERVATION DE JEAN-PERRIN 1895 : (mesures optiques précises)

nombre de particules dans une couche d'épaisseur dz soumise à la gravité :

$$dN = K \cdot \underbrace{e^{-\alpha z}}_{\text{ajustement expérimental}} \cdot dz$$

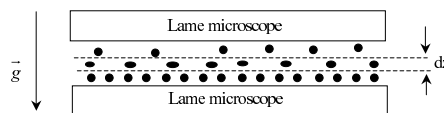


FIGURE XXIV.6 – Expérience de Jean PERRIN

J. Perrin identifia le terme exponentiel au facteur de Boltzmann avec : $\alpha = \frac{mg}{k_b T}$

avec la masse $m = \frac{4}{3}\pi a^3(\rho - \underbrace{\rho_0}_{\text{eau}})$ (on retire la poussée d'archimède dans le poids apparent.

\Rightarrow mesure de k_b et finalement de $\mathcal{N}_a = \frac{R}{k_b}$

III Distribution des systèmes en équilibre thermique : distribution de Boltzmann

III.1 Hypothèses

On considère le système Σ étudié en contact avec un thermostat S_{th} de température T , c'est à dire une source de chaleur dont la capacité thermique est très importante par rapport à celle du système, ce qui lui assure une température constante en pratique. Pour toute la suite de notre étude, le système sera considéré en équilibre thermique avec le thermostat donc :

$\Rightarrow \Sigma$ est à température fixée T

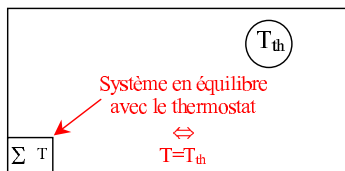


FIGURE XXIV.7 – Système en équilibre thermique avec un thermostat

III.2 La distribution de Boltzmann

a - Enoncé

IDÉE : généraliser le résultat particulier de la probabilité de trouver une particule à l'altitude z dégagé dans le cadre de l'atmosphère isotherme $p(z) = K \cdot e^{-\frac{E_p(z)}{k_b T_0}}$.

A RETENIR :

Propriété III-1: DISTRIBUTION DE BOLTZMANN

Dans une collection de particules de température T fixée par contact avec un thermostat, soumise à un potentiel E_p (par exemple le champ potentiel de pesanteur), la probabilité de trouver une particule avec une énergie $E = E_c + E_p$ est donnée par :

$$p(E) = K \cdot e^{-\frac{E}{k_b T}} \stackrel{\beta = \frac{1}{k_b T}}{=} K \cdot e^{-\beta E}$$

Probabilité de peuplement de l'état d'énergie E par une particule (Distribution de Boltzmann)

COMMENTAIRES :

- $p(E) \downarrow$ si $E \uparrow \Rightarrow$ les états de plus haute énergie sont statistiquement moins probables que ceux de basse énergie, ie les particules ont moins de chance de posséder les énergies plus hautes.

- $[k_b T] = E \equiv J(\text{joule})$
- La constante K sera déterminée par normalisation des probabilités \implies cf plus bas.

b - Rapport de peuplement de deux niveaux énergétiques

Supposons deux niveaux d'énergie E_1, E_2 d'une particule en collection à la température T tel que $E_2 > E_1$. Les probabilités d'accès à ces deux niveaux d'énergie ainsi que le nombre de particules N_1 et N_2 dans ces niveaux sont :

$$\begin{aligned} p(E_1) &= K \cdot e^{-\frac{E_1}{k_b T}} & \text{et} & & p(E_2) &= K \cdot e^{-\frac{E_2}{k_b T}} \\ N_1 &= N \cdot p(E_1) & \text{et} & & N_2 &= N \cdot p(E_2) \end{aligned}$$

ainsi, le rapport de peuplement de ces deux niveaux est :

$$\alpha_{2/1} = \frac{N_2}{N_1} = \frac{p(E_2)}{p(E_1)} = e^{-\frac{(E_2 - E_1)}{k_b T}} = e^{-\beta(E_2 - E_1)} < 1!!!$$

Rapport de probabilité de peuplement de deux niveaux énergétiques ($E_1 < E_2$)

Deux cas limites peuvent se présenter :

- DOMAINE HAUTE TEMPÉRATURE

c'est le cas $\frac{1}{\beta} = k_b T \gg (E_2 - E_1)$ soit $T \gg \frac{E_2 - E_1}{k_b}$

$$\implies \alpha_{2/1} \rightarrow 1 \text{ les deux états sont peuplés de manière équiprobable } \implies p(E_{\forall i}) \neq f(E_i) : \text{ tous les états sont } \mathbf{\text{é}quiprobables}$$

Interprétation : une forte température permet d'accéder à tous les niveaux énergétiques de manière équiprobable.

- DOMAINE BASSE TEMPÉRATURE

c'est le cas $\frac{1}{\beta} = k_b T \ll (E_2 - E_1)$ soit $T \ll \frac{E_2 - E_1}{k_b}$

$$\implies \alpha_{2/1} = f(E) \text{ la probabilité de peuplement dépend cette fois très fortement de la valeur d'énergie du niveau concerné}$$

Interprétation : une faible température ne permet pas d'accéder de manière équiprobable à tous les niveaux énergétiques, et la répartition de peuplement varie fortement en fonction de E ; seuls les niveaux de faible énergie sont notablement peuplés.

CONCLUSION :

$k_b T$, représente l'énergie caractéristique d'agitation thermique d'une particule de la collection.

ORDRE DE GRANDEUR : (énergie d'agitation thermique)

à 300 K $\Rightarrow k_b T = 4,1418 \cdot 10^{-21}$ J = 25 meV

à 3000 K $\Rightarrow k_b T = 4,1418 \cdot 10^{-20}$ J = 0,25 eV

EXEMPLE (PRESQUE UN CONTRE EXEMPLE !!) : l'atome d'hydrogène.

Hypothèses :

- atome d'hydrogène de niveaux énergétiques $E_{n \in \mathbb{N}} = -\frac{E_1}{n^2}$ avec $E_1 = 13,6$ eV = $2,176 \cdot 10^{-18}$ J
 - T=300 K puis T=3000 K et enfin $T = 15,1 \cdot 10^6$ K (température au sein du soleil)
- Le rapport de peuplement des deux premiers niveaux s'écrit :

$$\alpha_{2/1} = e^{-\frac{E_2 - E_1}{k_b T}} = e^{-\frac{1}{k_b T} \left(-\frac{E_1}{4} - \frac{-E_1}{1} \right)} = e^{-\frac{3E_1}{4k_b T}}$$

qui donne :

$$\begin{cases} \alpha_{2/1}(300 \text{ K}) \simeq 7,5 \cdot 10^{-172}!!!! \\ \alpha_{2/1}(3000 \text{ K}) \simeq 7,7 \cdot 10^{-18}!!!! \\ \alpha_{2/1}(15,1 \cdot 10^6 \text{ K}) \simeq 0,99 \end{cases}$$

Conclusion : aux températures usuelles (et même bien au delà!!!), seul le niveau fondamental de l'atome d'hydrogène est peuplé!

NB : pour peupler un niveau excité \Rightarrow absorption $h\nu$ nécessaire.

IV Généralités sur les systèmes à spectre discret d'énergie

IV.1 Intérêt - cas réels

L'évolution des systèmes physiques constitués de particules est généralement approchée dans le cadre quantique³ \Rightarrow **spectre d'énergie à valeurs discrètes**

On peut citer les exemples suivants :

- spectre énergétique de l'atome d'hydrogène : $E_n = -\frac{E_1}{n^2}$ avec $n \in \mathbb{N}^*$ $E_1 = 13,6$ eV = $2,176 \cdot 10^{-18}$ J
- spectre énergétique de l'oscillateur harmonique quantique de pulsation propre ω : $E_v = (v + \frac{1}{2})\hbar\omega$ ($v \in \mathbb{N}$)
- spectre énergétique (2 niveaux) d'un moment magnétique plongé dans un champ magnétique extérieur :
En "classique" : énergie potentielle d'un moment magnétique \vec{M} plongé dans un champ $\vec{B} = B \cdot \vec{e}_z$
 $\Rightarrow E_{\mp magn} = -\vec{M} \cdot \vec{B} = \mp M_z B$

3. ce n'est cependant pas toujours le cas cf chapitre XXV Capacités thermiques molaires du gaz parfait classique et du solide

En "quantique" : énergie potentielle d'un atome de moment magnétique total \vec{m} plongé dans un champ $\vec{B} = B \cdot \vec{e}_z \implies E_{\mp magn} = \mp m_z B$

IV.2 Cas d'une particule indépendante

a - Probabilité d'occupation d'un état non dégénéré - fonction de partition

HYPOTHÈSE :

Supposons un système de particules quantiques thermostatées (T) comportant des niveaux quantiques discrets $1, 2, 3, \dots, j, \dots$; la probabilité de peuplement d'un de ces états est donnée par la distribution de Boltzmann :

$$p(E_j) = K \cdot e^{-\frac{E_j}{k_b T}}$$

La constante K est déterminée par la condition de normalisation de probabilité :

$$\sum_{i=1}^{\infty \text{ ou } i_{max}} K \cdot e^{-\frac{E_i}{k_b T}} = 1$$

donc :

$$K = \frac{1}{\sum_{i=1}^{\infty \text{ ou } i_{max}} e^{-\frac{E_i}{k_b T}}} = \frac{1}{z}$$

en posant :

$$z = \sum_{i=1}^{\infty \text{ ou } i_{max}} e^{-\frac{E_i}{k_b T}} \quad \text{appelé fonction de partition de la particule}$$

A RETENIR :

Ainsi, la probabilité d'occupation du niveau E_j par la particule est :

$$p(E_j) = \frac{1}{z} \cdot e^{-\frac{E_j}{k_b T}} = \frac{1}{z} \cdot e^{-\beta E_j} \quad \text{en posant } \beta = \frac{1}{k_b T}$$

b - Energie moyenne de la particule

La valeur moyenne de l'énergie d'une particule dont la probabilité de peuplement du niveau E_j répond à la distribution de Boltzmann (particule thermostatée) correspond simplement à l'espérance mathématique, soit la moyenne "pondérée" par le poids de Boltzmann :

$$\overline{E} = \sum_{i=1}^{\infty \text{ ou } i_{max}} E_i \cdot p(E_i)$$

soit :

$$\overline{E} = \frac{1}{z} \cdot \sum_{i=1}^{\infty \text{ ou } i_{max}} E_i \cdot e^{-\beta E_i}$$

Remarque IV-1: UTILISATION DE LA FONCTION DE PARTITION

On peut calculer autrement la valeur moyenne de l'énergie en remarquant que :

$$\text{avec } \beta = \frac{1}{k_B T} : \quad \frac{\partial z}{\partial \beta} = - \sum_{i=1}^{\infty \text{ ou } i_{max}} E_i \cdot e^{-\beta E_i}$$

soit en multipliant cette équation par $-\frac{1}{z}$:

$$-\frac{1}{z} \frac{\partial z}{\partial \beta} = \frac{1}{z} \underbrace{\sum_{i=1}^{\infty \text{ ou } i_{max}} E_i \cdot e^{-\beta E_i}}_{=\overline{E}}$$

et finalement (à retenir également!!!) :

$$\overline{E} = - \frac{\partial \ln(z)}{\partial \beta}$$

CAS LIMITES :

- Haute température $\Rightarrow \beta \rightarrow 0$ i.e. $k_B T \gg E_{i+1} - E_i$

$$p(E_i) = \frac{1}{z} \cdot e^{-\beta E_i} \simeq \frac{1}{z} = \frac{1}{\sum_{i=1}^{i_{max}} e^{-\beta E_i}} \simeq \frac{1}{i_{max}} \text{ donc niveaux équiprobables } \rightarrow \overline{E} \simeq \frac{E_1 + E_2 + \dots + E_{i_{max}}}{i_{max}}$$

- Basse température $\Rightarrow \beta \rightarrow \infty$ i.e. $k_B T \ll E_{i+1} - E_i$

$$\overline{E} = \frac{1}{z} \sum_i E_i \cdot e^{-\beta E_i} \simeq \frac{E_1 \cdot e^{-\beta E_1}}{e^{-\beta E_1}} = E_1$$

donc seul le niveau fondamental E_1 est peuplé.

c - Ecart quadratique énergétique moyen

IDÉE : caractériser les écarts de la distribution d'énergie autour de la valeur moyenne.

On exploite pour cela l'**écart quadratique moyen** défini par :

$$\Delta E = \sqrt{(E - \overline{E})^2} = \sqrt{\sum_{i=1}^{\infty \text{ ou } i_{max}} p(E_i)(E_i - \overline{E})^2}$$

Autre formulation (par le carré de l'écart quadratique moyen, appelé **variance** de la distribution statistique) :

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

DÉMONSTRATION :

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

et donc finalement :

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

Remarque IV-2: USAGE DE LA FONCTION DE PARTITION

On montre par ailleurs (hors programme) que :

$$(\Delta E)^2 = \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} [\ln z]$$

IV.3 Cas d'un système de N particules indépendantes

a - Energie moyenne dans l'hypothèse d'indépendance

On considère maintenant le système constitué de l'ensemble des N particules, la particule i possédant une énergie E^i .

HYPOTHÈSE : particules indépendantes.

L'énergie totale du système est donc la somme des énergies des particules :

$$E_{tot} = E^{(1)} + E^{(2)} + \dots + E^{(N)} = \sum_{n=1}^N E^{(n)}$$

L'énergie moyenne est alors :

À RETENIR :

$$\overline{E_{tot}} = \overline{\sum_{n=1}^N E^{(n)}} = \sum_{n=1}^N \underbrace{\overline{E^{(n)}}}_{=\overline{E}} = N \cdot \overline{E^{(\forall n)}}$$

b - Réduction de fluctuation par augmentation de taille du système (À RETENIR!!!)

QUESTION : lors de l'évaluation expérimentale d'une grandeur physique, on réduit généralement l'incertitude statistique en augmentant le nombre de mesures.

Peut-on affirmer que l'augmentation de la taille du système ($N \uparrow$) engendre une réduction de l'écart quadratique énergétique moyen, c'est à dire des fluctuations autour de $\overline{E_{tot}}$?

Calculons l'écart quadratique moyen sur l'énergie totale :

$$(\Delta E_{tot})^2 = \overline{E_{tot}^2} - (\overline{E_{tot}})^2$$

or :

$$E_{tot}^2 - (\overline{E_{tot}})^2 = \left(\sum_{n=1}^N E^{(n)} \right)^2 - N^2 (\overline{E})^2 = \sum_{n=1}^N (E^{(n)})^2 + \sum_{n \neq p} E^{(n)} E^{(p)} - N^2 (\overline{E})^2$$

- la valeur moyenne du premier terme de droite donne :

$$\overline{\sum_{n=1}^N (E^{(n)})^2} = \sum_{n=1}^N \overline{(E^{(n)})^2} = N \cdot \overline{E^2}$$

- Pour le second terme cela donne :

$$\overline{\sum_{n \neq p} E^{(n)} E^{(p)}} = \sum_{n \neq p} \overline{E^{(n)} \cdot E^{(p)}} \stackrel{\text{admis}}{=} \sum_{n \neq p} \overline{E^{(n)}} \cdot \overline{E^{(p)}} = \sum_{n \neq p} (\overline{E})^2$$

Enfin, dans cette sommation il y a initialement N^2 termes auquel il convient de retrancher les N termes correspondant aux cas $n = p$, donc :

$$\overline{\sum_{n \neq p} E^{(n)} E^{(p)}} = (N^2 - N) (\overline{E})^2 = N(N - 1) (\overline{E})^2$$

- Enfin, pour le dernier terme de droite les choses sont plus simples puisque c'est une constante, donc :

$$\overline{N^2 (\overline{E})^2} = N^2 (\overline{E})^2$$

En rassemblant ces éléments de calcul, il vient finalement :

$$(\Delta E_{tot})^2 = N \cdot \overline{E^2} + N(N - 1) (\overline{E})^2 - N^2 (\overline{E})^2 = N (\overline{E^2} - \overline{E}^2) = N \cdot (\Delta E)^2$$

soit finalement :

$$\Delta E_{tot} = \sqrt{N} \cdot \Delta E$$

Enfin, il est intéressant de calculer l'écart quadratique relatif sur l'énergie ; il vient :

$$\frac{\Delta E_{tot}}{\overline{E_{tot}}} = \frac{\sqrt{N} \Delta E}{N \overline{E}}$$

et donc :

A RETENIR :

$$\frac{\Delta E_{tot}}{\overline{E_{tot}}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{\Delta E}{\overline{E}}$$

INTERPRÉTATION ET COMMENTAIRES :

- Les fluctuations autour de la valeur moyenne sont \sqrt{N} fois plus petite que celles d'une particule seule
 $\Rightarrow \frac{\Delta E_{tot}}{\overline{E_{tot}}} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} 0$
- On peut retenir que **pour les systèmes macroscopiques thermostatés, soit $N \sim \mathcal{N}_a$, les fluctuations d'énergie sont nulles \Rightarrow on peut définir une valeur bien déterminée de leur énergie \Rightarrow cadre de la thermodynamique macroscopique pour laquelle U défini pour un système macroscopique en équilibre avec $U \stackrel{N \rightarrow \infty}{=} \overline{E_{tot}}$**

c - Capacité thermique

HYPOTHÈSES :

- Système en équilibre avec le thermostat de température T
- Système de taille macroscopique \Rightarrow fluctuations faibles $\Rightarrow U = \overline{E_{tot}}$

On peut alors redéfinir la **capacité thermique à volume constant du système** déjà évoquée dans le cadre de la thermodynamique classique :

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \equiv \frac{d\overline{E_{tot}}}{dT}$$

soit avec $\overline{E_{tot}} = N \cdot \overline{E}$:

À RETENIR :

$$C_V = N \cdot \frac{d\overline{E}}{dT}$$

V Cas particulier des systèmes à spectre discret d'énergie : les systèmes à deux niveaux non dégénérés

V.1 Exemples et intérêt

Certains systèmes de particules ne possèdent que deux niveaux d'énergie. Tout le formalisme développé précédemment devient très simple dans la mesure où les sommations sur les niveaux d'énergie que l'on rencontre par exemple dans le calcul de la fonction de partition z sont réduites à seulement deux termes.

Outre son aspect pédagogique, l'étude de ces systèmes présente un réel intérêt car ces derniers existent en pratique ; on peut citer :

- **Le paramagnétisme de Brillouin : aimantation permanente**

HYPOTHÈSE :

On considère un atome possédant une sous-couche l non saturée : $Na(Z=11)$, $Al(Z=13)$ etc... c'est à dire au moins 1 électron célibataire engendrant un moment magnétique non nul qui peut posséder deux origines : **moment cinétique orbital** lié à une valeur non nulle de m_l (ne peut pas concerner les électrons des sous-couches s car $m_l(s) = 0$), et **moment cinétique de spin** ($m_s = \pm \frac{1}{2}$).

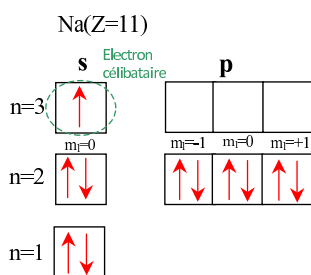
La projection selon un axe quelconque, par exemple $[Oz)$ comme de coutume, du moment cinétique total de l'atome vaut s'écrire en sommant les moments cinétiques des deux origines pour tous les électrons du cortège électronique :

$$J_z = \sum_{m_l, m_s} (m_l + m_s) \hbar \quad \text{avec} \quad \begin{cases} m_l = -l, -l+1, \dots, +l-1, +l \\ m_s = \pm \frac{1}{2} \end{cases}$$

et le moment magnétique (voir chap.XII *Dipôle magnétique*) :

$$m_z = -g \frac{e}{2m} J_z \quad \text{avec } g \text{ constante liant les moments cinétique et magnétique appelée } \mathbf{facteur \text{ de Landé}}$$

Par exemple dans le cas du Sodium $Na(Z=11)$ de configuration $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$:



La seule contribution au moment cinétique est celle du spin de l'électron $3s$ avec $J_z = m_s \hbar = \pm \frac{1}{2} \hbar$. Dans ce cas, le facteur de Landé vaut environ $g \simeq 2$. Ainsi, le moment magnétique de l'atome de sodium vaut (cf cours dipôle magnétique et exp. Stern et Gerlach) :

$$m_z = -g \frac{e}{2m} J_z = \mp \frac{e \hbar}{m} \frac{1}{2} = \mp \mu_B \quad \text{en posant } \mu_B = \frac{e \hbar}{m} \frac{1}{2} \text{ (magnéton de Bohr)}$$

Plongé dans un champ magnétique $\vec{B} = B \cdot \vec{u}_z$ ($B > 0$)), l'atome de sodium possède donc **deux valeurs possibles pour son énergie potentielle magnétique** :

$$E_p = -\vec{m} \cdot \vec{B} = -m_z B = \pm \mu_B B$$

On schématise donc ce système à deux niveaux ainsi :

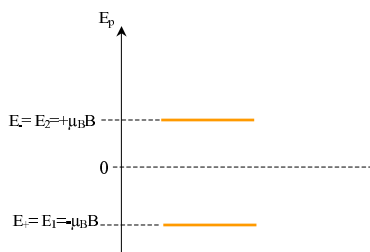


FIGURE XXIV.8 – Structure énergétique à deux niveaux d'un atome paramagnétique

• **Le L.A.S.E.R.**

Le principe de fonctionnement du L.A.S.E.R. s'articule également autour d'une structure énergétique à deux niveaux :

- ◊ On "pompe" par mécanisme quantique ("pompage optique") des atomes afin d'avoir le niveau E_2 plus peuplé que le niveau E_1 .

NB : interdit en situation d'équilibre puisque : $\frac{p(E_2)}{p(E_1)} = \frac{N_2}{N_1} = e^{-\frac{E_2-E_1}{k_b T}} < 1$

- ◊ Les photons émis en grand nombre par désexcitation provoquent l'émission stimulée en collisionnant d'autres atomes excités (peu d'absorption car peu d'atomes en E_1)

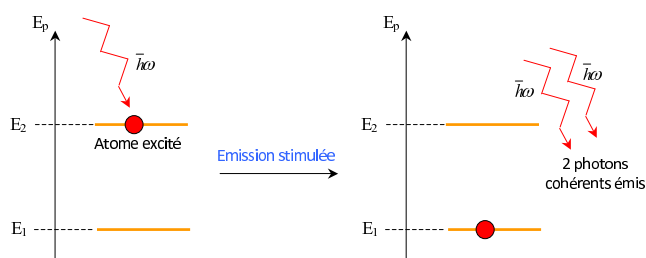


FIGURE XXIV.9 – Principe d'émission stimulée

V.2 Etude détaillée du paramagnétisme de Brillouin (pour un atome à 1 électron célibataire)

a - Probabilité de peuplement et fonction de partition

Dans le cas du paramagnétisme, **le système est à l'équilibre thermique** et répond donc à la statistique de Boltzmann avec les probabilités de peuplement des niveaux :

$$p_- = p(E_-) = \frac{1}{z} \cdot e^{-\frac{\mu_B B}{k_b T}} \quad p_+ = p(E_+) = \frac{1}{z} \cdot e^{+\frac{\mu_B B}{k_b T}}$$

avec la fonction de partition :

$$z = \sum_i e^{-\beta E_i} \Rightarrow z = e^{+\frac{\mu_B B}{k_b T}} + e^{-\frac{\mu_B B}{k_b T}} = 2 \cosh\left(\frac{\mu_B B}{k_b T}\right)$$

Donc en posant $\varepsilon_B = \mu_B B$:

$$p_- = \frac{1}{2} \frac{e^{-\beta \varepsilon_B}}{\cosh(\beta \varepsilon_B)} \quad p_+ = \frac{1}{2} \frac{e^{+\beta \varepsilon_B}}{\cosh(\beta \varepsilon_B)}$$

b - Energie moyenne d'un électron paramagnétique

Par définition :

$$\overline{E} = \sum_{i=1}^2 p(E_i) \cdot E_i = \frac{1}{2} \frac{\varepsilon_B \cdot e^{-\beta\varepsilon_B} - \varepsilon_B \cdot e^{+\beta\varepsilon_B}}{\cosh(\beta\varepsilon_B)} = -\frac{1}{2} \varepsilon_B \cdot \frac{e^{+\beta\varepsilon_B} - e^{-\beta\varepsilon_B}}{\cosh(\beta\varepsilon_B)}$$

soit :

$$\boxed{\overline{E} = -\varepsilon_B \cdot \tanh \beta\varepsilon_B = -\varepsilon_B \cdot \tanh \left(\frac{\varepsilon_B}{k_b T} \right)}$$

CAS LIMITES :

- HAUTE TEMPÉRATURE

$$\overline{E} = -\varepsilon_B \cdot \tanh \left(\frac{\varepsilon_B}{k_b T} \right) \xrightarrow{T \rightarrow \infty} 0$$

Ce résultat était attendu puisque dans le cas limite haute température, les deux niveaux sont peuplés de manière équiprobable, et leur répartition symétrique autour de 0 conduit donc à une énergie moyenne nulle.

- BASSE TEMPÉRATURE

$$\overline{E} = -\varepsilon_B \cdot \tanh \left(\frac{\varepsilon_B}{k_b T} \right) \xrightarrow{T \rightarrow 0} -\varepsilon_B$$

Là-encore le résultat est prévisible dans la mesure où le cas limite basse température conduit à une probabilité maximale de peuplement du niveau d'énergie inférieur $E_1 = -\varepsilon_B$.

Pour une distribution de N particules à deux niveaux par unité de volume (N très grand en général), la valeur d'énergie est donc :

$$\boxed{\overline{E_{tot}} = N\overline{E} = -N\varepsilon_B \cdot \tanh \left(\frac{\varepsilon_B}{k_b T} \right)}$$

c - Capacité thermique

On peut également calculer la capacité thermique du système des N particules à deux niveaux :

$$C_V = N \cdot \frac{d\overline{E}}{dT} = N \frac{\varepsilon_B^2}{k_b T^2} \frac{1}{\cosh^2 \left(\frac{\varepsilon_B}{k_b T} \right)} = N \frac{\varepsilon_B^2}{k_b T^2} \left[1 - \tanh^2 \left(\frac{\varepsilon_B}{k_b T} \right) \right]$$

donc :

$$\boxed{C_V = N \frac{\varepsilon_B^2}{k_b T^2} \left[1 - \tanh^2 \left(\frac{\varepsilon_B}{k_b T} \right) \right]}$$

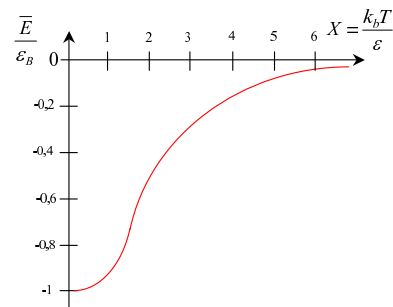


FIGURE XXIV.10 – Evolution de l'énergie moyenne d'une particule à deux niveaux (échelle adimensionnée)

On peut là-encore représenter l'évolution de la capacité thermique à l'aide de grandeurs adimensionnées avec :

$$C_V = N k_B \frac{\varepsilon_B^2}{k_B^2 T^2} \left[1 - \tanh^2 \left(\frac{\varepsilon_B}{k_B T} \right) \right]$$

soit en posant $X = \frac{k_B T}{\varepsilon_B}$:

$$\frac{C_V}{N k_B} = \frac{\varepsilon_B^2}{k_B^2 T^2} \left[1 - \tanh^2 \left(\frac{\varepsilon_B}{k_B T} \right) \right] = \frac{1}{X^2} \left[1 - \tanh^2 \frac{1}{X} \right]$$

CAS LIMITES :

- HAUTE TEMPÉRATURE : $C_V \xrightarrow{T \rightarrow \infty} 0$

Ce résultat est là-encore attendu puisque dans le cas limite haute température pour lequel les deux niveaux sont peuplés de manière équiprobable, une augmentation de température ne conduit à aucune variation d'énergie, d'où une capacité thermique nulle.

- BASSE TEMPÉRATURE : $C_V \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0$

Cette fois, c'est le niveau fondamental qui est le plus probablement peuplé et de manière identique au cas limite haute température une petite augmentation de température ne conduit à aucune variation d'énergie d'où le résultat.

La température pour laquelle la capacité thermique est la plus forte est évidemment celle pour laquelle la variation d'énergie est la plus "sensible" dans la distribution de Boltzmann, soit pour $k_B T \sim \varepsilon_B$, et donc :

$$X = \frac{k_B T}{\varepsilon_B} \sim 1$$

On trouve numériquement : $X_{max} \simeq 0,834$

d - Moment magnétique moyen - régime et loi de Curie

Calculons la projection moyenne du moment magnétique selon $[Oz)$ de l'"atome à deux niveaux"; il vient :

$$\overline{m_z} = \mu_B p(+\mu_B) - \mu_B p(-\mu_B) = \mu_B \frac{1}{z} \left(e^{+\frac{\mu_B B}{k_B T}} - e^{-\frac{\mu_B B}{k_B T}} \right)$$

or $z = 2 \cosh \left(\frac{\mu_B B}{k_B T} \right)$

soit :

$$\boxed{\overline{m_z} = \mu_B \tanh \left(\frac{\mu_B B}{k_B T} \right)}$$

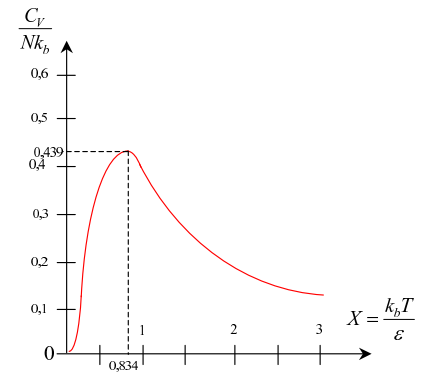


FIGURE XXIV.11 – Evolution de la capacité thermique d'un système à deux niveaux (échelle adimensionnée)

Ainsi, pour la collection des N atomes par unité de volume, on obtient un moment magnétique moyen appelée **aimantation** et noté M :

$$M = N\overline{m_z} = N\mu_B \tanh\left(\frac{\mu_B B}{k_b T}\right)$$

Le cas limite intéressant est ici celui des **hautes températures** et des faibles champs appelé **régime de Curie**, soit $mB = \mu_B B \ll k_b T$:

$$M = N\mu_B \tanh\left(\frac{\mu_B B}{k_b T}\right) \longrightarrow \frac{N\mu_B^2 B}{k_b T}$$

Ainsi en régime de Curie, l'aimantation de l'échantillon d'atomes à deux niveaux est **proportionnel au champ magnétique et inversement proportionnel à la température**. Nous reviendrons sur ce résultat.

e - Susceptibilité magnétique - loi de Curie

Rappel : moment dipolaire \vec{m} subissant un champ magnétique $\vec{B} \implies$ alignement de \vec{m} avec \vec{B} .

QUESTION : comment caractériser la **qualité de réponse** du dipôle à la sollicitation du champ magnétique ?

RÉPONSE : la susceptibilité magnétique χ est définie dans le cas général par :

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial B} \quad (\text{caractérise l'intensité de la réponse d'aimantation d'un échantillon soumis à un champ magnétique})$$

soit dans le cas du paramagnétisme de Brillouin :

$$\chi = \frac{N\mu_B^2}{k_b T} \left[1 - \tanh^2\left(\frac{\mu_B B}{k_b T}\right) \right]$$

Dans le cas haute température, on rappelle que $M = \frac{N\mu_B^2 B}{k_b T}$, ainsi la susceptibilité magnétique χ prend une forme très simple avec :

$$\chi_{HT} = \frac{\partial M}{\partial B} = \frac{N\mu_B^2}{k_b T}$$

Dans cette hypothèse HT, le milieu offre une réponse linéaire à la sollicitation du champ. On retrouve alors la loi de Curie constatée expérimentalement par Pierre Curie en 1895, et qui donne une dépendance de la susceptibilité magnétique vis à vis de la température en $\frac{1}{T}$:

$$\chi \sim \frac{1}{T}$$

f - Lien cause-conséquence : le théorème de fluctuation-dissipation

IDÉE : de nombreuses lois physiques lient des grandeurs présentant entre elles une relation de cause à effet. C'est par exemple le cas de la loi d'Ohm intégrale qui caractérise le lien entre une différence de potentiel (la cause) et le courant qui en découle dans un dipôle de résistance R (la conséquence). On peut encore citer l'impédance mécanique d'un milieu qui lie pression (cause) et vitesse des ondes acoustiques que le traversent (conséquence) etc.. En outre, en examinant ce type de lois, on remarque qu'elles lient une grandeur d'équilibre (la cause) à une grandeur hors d'équilibre (la conséquence).

Ce concept très général se retrouve également en physique statistique et porte le nom de **Théorème de fluctuation-dissipation**. Sa portée est immense et on propose de l'illustrer ici par deux exemples simples, toujours dans le cadre du paramagnétisme.

- FLUCTUATION DISSIPATION POUR L'ÉNERGIE

Evaluons l'écart quadratique moyen dans le cas d'une particule de type système à deux niveaux :

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

$$\text{or : } \begin{cases} \overline{E^2} = p_+(-\varepsilon_B)^2 + p_-(+\varepsilon_B)^2 = \varepsilon_B^2 \\ (\overline{E})^2 = \varepsilon_B^2 \tanh^2\left(\frac{\varepsilon_B}{k_b T}\right) \end{cases}$$

d'où :

$$\Delta E^2 = \varepsilon_B^2 - \varepsilon_B^2 \tanh^2\left(\frac{\varepsilon_B}{k_b T}\right) = \varepsilon_B^2 \underbrace{\left[1 - \tanh^2\left(\frac{\varepsilon_B}{k_b T}\right)\right]}_{= \frac{C_V k_b T^2}{N}}$$

soit : $\Delta E^2 = \frac{C_V k_b T^2}{N}$

or $\Delta E_{tot} = \sqrt{N} \Delta E$

donc : $\underbrace{\Delta E_{tot}^2}_{\text{fluctuation}} = \underbrace{C_V}_{\text{réponse}} \cdot k_b T^2$

- FLUCTUATION-DISSIPATION POUR L'AIMANTATION

Reprenons la démarche précédente en remplaçant cette fois l'énergie par le moment magnétique il vient :

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

$$\text{or : } \begin{cases} \overline{m_z^2} = p_+(\mu_B)^2 + p_-(-\mu_B)^2 = \mu_B^2 \\ (\overline{m_z})^2 = \mu_B^2 \tanh^2\left(\frac{\varepsilon_B}{k_b T}\right) \end{cases}$$

soit :

$$\Delta m_z^2 = \mu_B^2 \underbrace{\left[1 - \tanh^2\left(\frac{\varepsilon_B}{k_b T}\right)\right]}_{= \frac{\chi k_b T}{N \mu_B^2}} = \frac{\chi k_b T}{N}$$

et finalement en exploitant que $\Delta M = \sqrt{N}\Delta m_z$ (démonstration identique en tout point à celle menée pour l'énergie) :

$$\underbrace{\Delta M^2}_{\text{fluctuation}} = \underbrace{\chi}_{\text{réponse}} k_b T$$

Remarque V-1: UTILITÉ

Ce théorème permet, par la simple mesure des fluctuations **en situation d'équilibre**, d'extraire une caractéristique des systèmes **hors d'équilibre!!!**