Biblio :

- Laurence et Zitoun : bien pour leçon ellipse
- Mc Quarrie (Harper
- Diu
- Chandler : explicat très bonne Introduct to modern Stat mech

Physique Statistique

I- Postulats et méthode statistique.

1) Définit des macro-états et micro-états

— Macro états
petits nb de variables $E, V, N, \vec{M}, \vec{P}$
$T, p, \mu \quad \vec{B} \; \vec{E}$

Expliquer les états macro à partir des états micro

pb N est très gd → statistique description.
10^{23}

— micro-états = états quantiques solut de l'équat de Schrodinger

$$i\hbar \frac{\partial |\psi\rangle}{\partial t} = H|\psi\rangle$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U(\vec{R_1}, \vec{R_2}, \dots, \vec{R_N})$$

On sait résoudre pour exemple de l'agrég.

Exemples : (i) particule dans une boîte rectangulaire

$$E_J = E_{n_x n_y n_z} = \frac{h^2}{8mL^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$
nb quantique

$(n_x, n_y, n_z) \in \mathbb{N}^3$
bords absorbants φ s'annule sur les bords

$$\varphi_x(x) = \pm\sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(n_x \frac{\pi x}{L}\right)$$

↳ nombre infini de micro-états, pour une particule

(ii) oscillateur harmonique

$$E_\ell = E_{n_x, n_y, n_z} = \hbar\omega\left(n_x + n_y + n_z + \frac{3}{2}\right)$$

↳ pas des carrés !

variable discrète

$n_x, n_y, n_z \in \mathbb{N}^3$ $= \hbar\omega\left(n + \frac{3}{2}\right)$ mais dégénérescence

$n = 5$: $1+3+1$ ou $2+2+1$ ...

$n \in \mathbb{N}$ dégénérescence $g_n = \frac{(n+1)(n+2)}{2}$

R (i) si dégénérescence g, on exponentialise le nb de micro-état par g

ex: dégénérescence de spin.

spin s $\quad g_s = 2s+1$

(ii) si il y a N particules toutes identiques il faut aussi exponentialiser le nb de microétat par N

– micro-état pour un système classique

$\vec{r_1}, \vec{r_2}, \dots \vec{r_N}$: variable continue

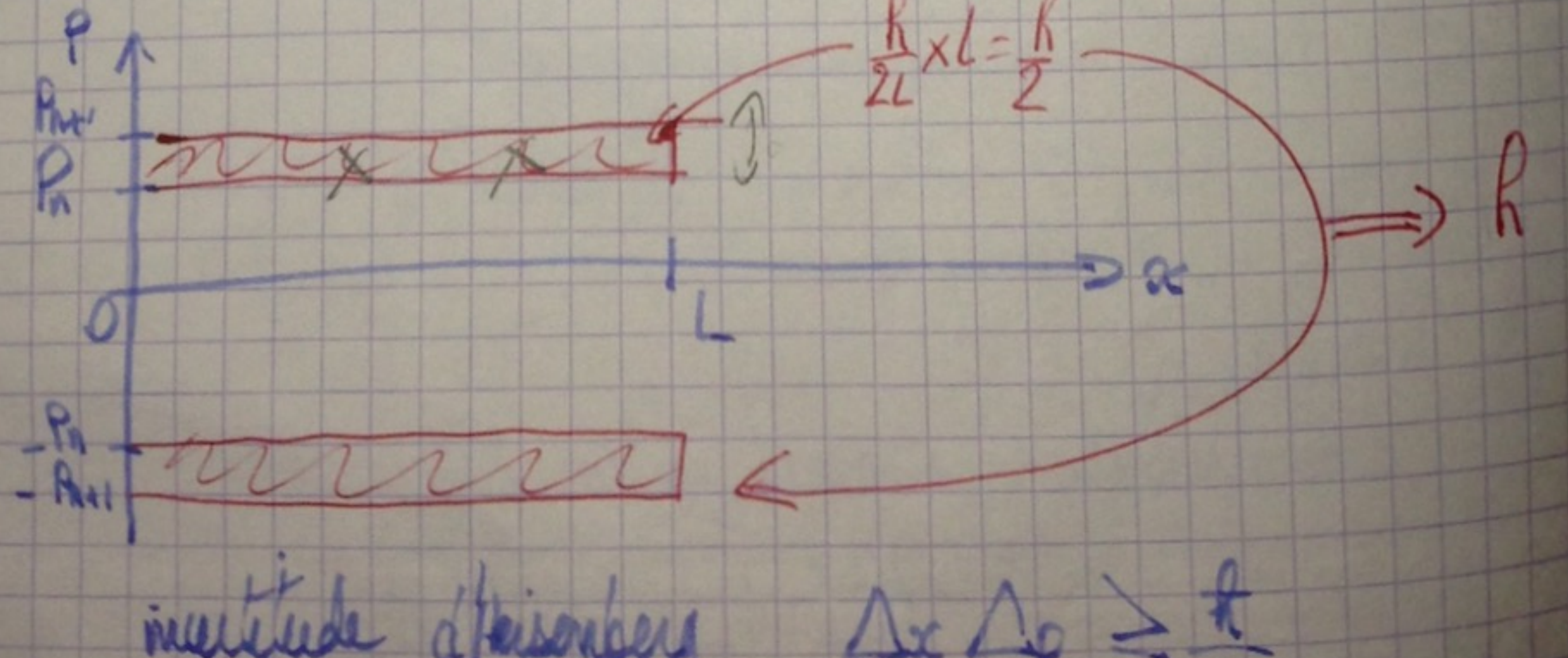
$\vec{p_1}, \dots \vec{p_N}$:

Espace des phases : $(\vec{r_1}, \dots, \vec{r_N}, \vec{p_1}, \dots, \vec{p_N})$

Pb : comment passer de l'un à l'autre ?

Ex : 1 particule à 1D : boîte taille L

$$E_n = \frac{h^2}{8mL^2} n^2 = \frac{p_n^2}{2m} \qquad |p_n| = \frac{h}{2L} n$$



incertitude d'Heisenberg $\quad \Delta x \, \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$

Pas capable de dire que x est différent de x

Pour les grands nombres quantiques $\frac{\Delta p}{p_n} = \frac{h}{2L} \times \frac{2L}{hn} \sim \frac{1}{n}$

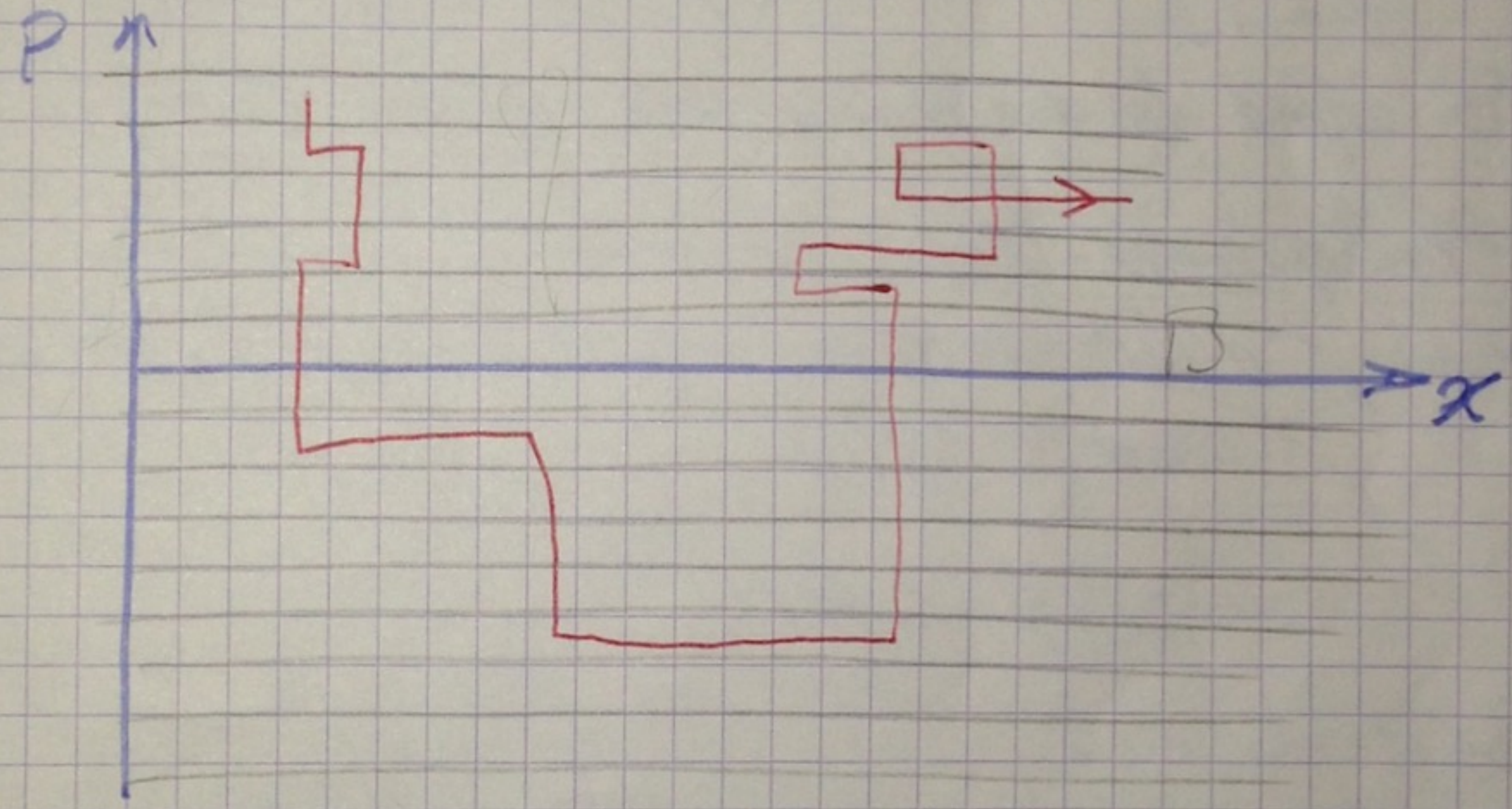
· On discrétise l'espace des phases en cases en attribuant à chaque état classique une cellule d'aire h.

aire $d^d\vec{p}\, d^d\vec{r}$ dans l'espace des phase $\longleftrightarrow$ nb d'états quantiques

$$g(\vec{r}, \vec{p})\, d\vec{r}\, d\vec{p} = \frac{d^d r\, d^d p}{h^d}$$

2- Ensemble de Gibbs

Evolution temporelle d'un système à N particules



Au bout d'un certain temps, j'aurai visité un certain nb de cases. (certaines cases pas accessibles à cause des contraintes macro)

Si on attend × fois le temps de relaxation

On attend $t \gg \tau$ ↳ temps au bout duquel le système ne dépend plus des états antérieurs.

toute l'hypersurface est visitée

$\mathcal{N}$ mesures indépendantes de l'observable A mesurée

$$A_{obs} = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} A_i$$

$$= \sum_{\nu} \frac{a_\nu}{\mathcal{N}} A_\nu$$

où a_ν : nb de x que l'on a visité l'état ν en $\mathcal{N}$ observations

A_ν : valeur de A dans l'état $|\nu\rangle$

On note $P_\nu = \dfrac{a_\nu}{N}$: Pbté de trouver le système dans l'état ν

↳ dépend de N, V et E

$$0 \le P_\nu \le 1$$

$$\sum P_\nu = 1$$

On définit la moyenne d'ensemble :

$$A_{obs} = \langle A \rangle = \sum_\nu P_\nu A_\nu$$

100 T avec $T = T_{relax}$
↑
100 mesures sur 1 système
1 mesure sur 100 systèmes

(i) Hypothèse ergodique a été faite :
Moyenne temporelle

$$\lim_{T\to\infty} \frac{1}{T}\int_t^{t+T} A(\tau)\, d\tau = \langle A \rangle$$

(ii) P_ν dépend des variables macro-fixées (N, V, T, E ...)

3.- Entropie de Gibbs

— entropie f° d'état extensive $S(N,V,E)$ f° d'état (observable)

$$S = \sum_\nu P_\nu f(P_\nu) \to S_0$$

$\to P_\nu$ est f° de N, V, E

$$\Longrightarrow f(x) = c \log(x)$$

$S_1 = \sum_\nu P_\nu \ln(P_\nu)$ $S_1 + S_2 = \sum P_\nu$

$S_2 = \sum_j P_j \ln(P_j)$

— $0 \le P_\nu \le 1 \Rightarrow c < 0$

Pour vérifier la loi des gaz parfaits $c = -k_B$ $k_B = 1{,}38\cdot 10^{-23}\ J\cdot K^{-1}$

$$S = -k_B \sum_\nu P_\nu \ln(P_\nu)$$

4.- Ensemble micro canonique (N, V, E)

Que vaut P_ν dans cet ensemble ?

→ Postulat fondamental de Phys stat : Tous les micro-états sont équiprobables à l'équilibre thermodynamique pour un système isolé (N, V, E fixé)

On note $\Omega(N, V, E)$: nb de micro-états accessibles pour N, V et E fixés (à δE près)

$$P_\nu = \frac{1}{\Omega(N,V,E)}$$ micro-canonique

Si $E_\nu \neq E$ $\quad P_\nu = 0$

$$\langle E \rangle = \sum_\nu P_\nu E_\nu = E_\nu \sum P_\nu = E_\nu$$

$$S = -k_B \sum P_\nu \ln P_\nu$$

$$= -k_B \sum \frac{1}{\Omega} \ln \frac{1}{\Omega} = -k_B \ln \frac{1}{\Omega} = k_B \ln \Omega(N,V,E)$$

$$\boxed{S = k_B \ln \Omega(N,V,E)}$$ Formule de Boltzmann

Exemple :

N = 1 particule (quantique) dans une boîte cubique $\quad V = L^3$

$$E_\nu = \frac{h^2}{8mL^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \qquad n_x, n_y, n_z \in \mathbb{N}^3$$

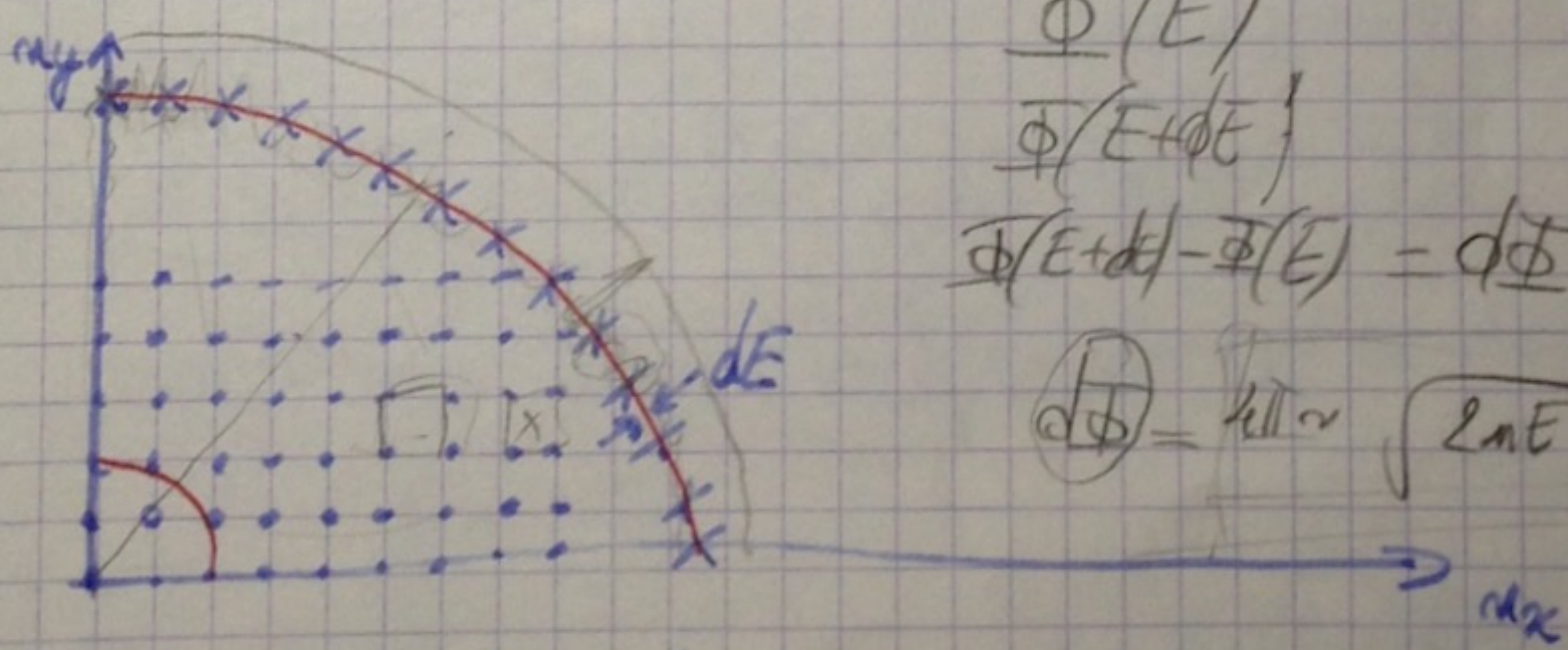
$\Omega(E,V)$ = nb de possibilités d'écrire l'entier $M = \frac{8mL^2E}{h^2}$ comme la somme de carrés de 3 entiers.

Pour M petit (L et E petits) f° très discontinue

$M \gg 1 \Rightarrow$ fonction continue

$$\sum_\nu \exp\left(\frac{-E_\nu}{kT}\right) =$$

$$n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = R^2$$



$\Phi(E)$

$\Phi(E+dE)$

$\Phi(E+dE) - \Phi(E) = d\Phi$

$d\Phi = 4\pi r \sqrt{2mE}\; dE$

$$\Omega(E,V) = \rho(E,V)\, dE$$

$\Phi(E,V)$: nb d'états à l'intérieur de la sphère / de l'octant ! $\quad \| \; n_x, n_y, n_z > 0$

$$\rho(E,V) = \frac{\partial \Phi}{\partial E}$$

$$\boxed{\Omega(E) = \frac{\partial \Phi}{\partial E}\, \delta E}$$

$$\Phi = \frac{1}{8} \times \frac{4}{3}\pi R^3 = \frac{1}{8} \times \frac{4}{3}\pi \left(\frac{8mL^2E}{h^2}\right)^{3/2}$$

$$\varphi(E,V) = \frac{\pi}{4}\left(\frac{8mL^2}{h^2}\right)^{3/2}\sqrt{E}$$

$$= \frac{4\pi V m}{h^3}\sqrt{2mE}$$

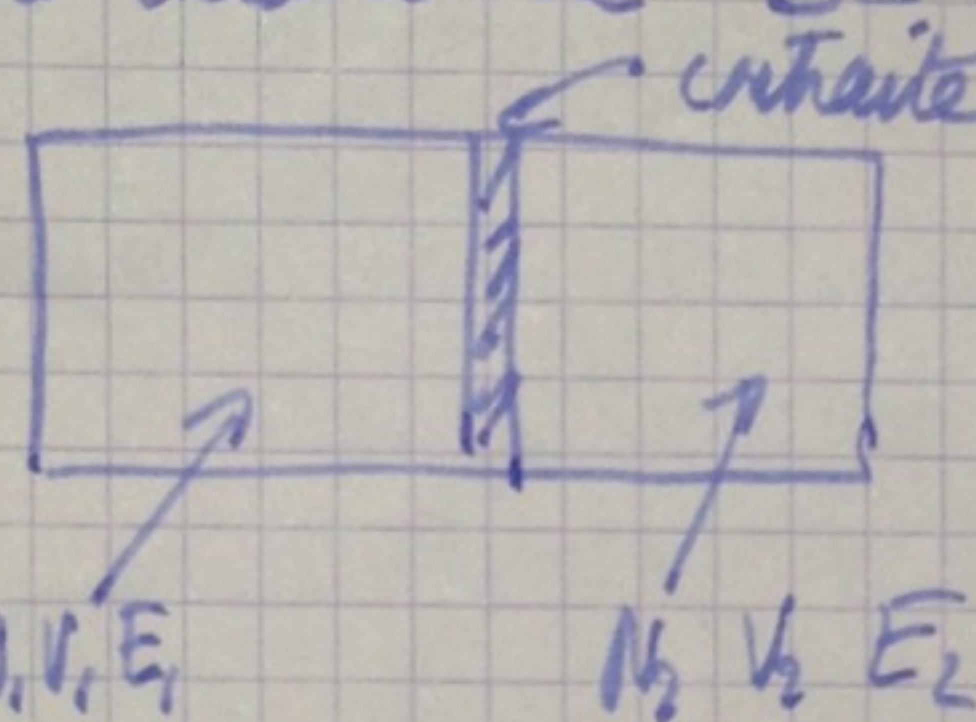
(R) Si N particules somme de carrés de 3N entiers

$$\Phi(E,V,N) = \frac{1}{8}\, V_{3N}(R)$$

$$= \frac{1}{8}\,\frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}+1\right)}\, R^{3N}$$

$$\rho(E,V,N) \propto V^N E^{\frac{3N}{2}-1}$$

(R) (i) Le 2^{nd} principe découle de $S = k_B \ln(\Omega)$



$\Omega(N,V,E,\text{contrainte}) \leq \Omega(N,V,E)$

donc $S_1 \leq S_2$

(ii) Température microcanonique

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{N,V}$$

$$\frac{1}{k_B T} = \left.\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}\right)_{N,V} \geq 0$$

Ω croît de façon monotone avec E

$$\Omega = \int \alpha \sqrt{2mE}\, dE$$

$\ln \Omega$?

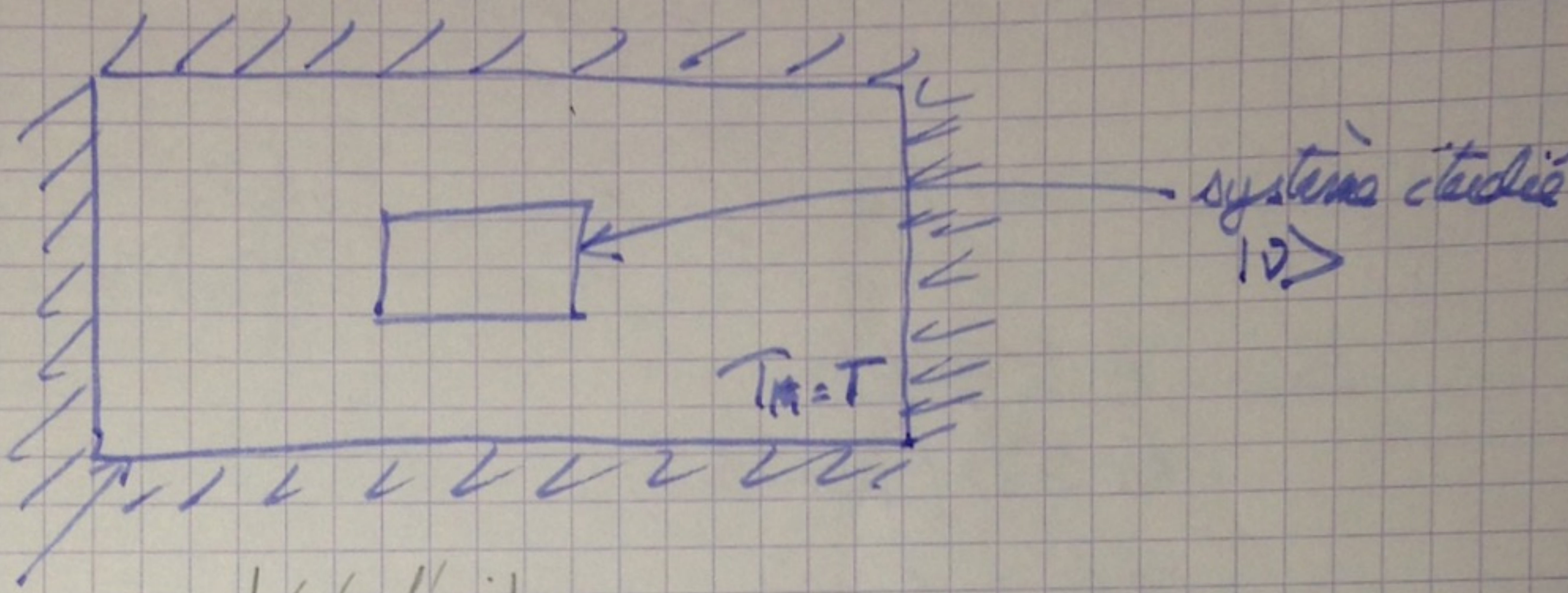
(iii) $dS = \frac{1}{T}\, dE + \frac{P}{T}\, dV - \frac{\mu}{T}\, dN$

$$\frac{P}{k_B T} = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial V_{E,N}}$$

$$\frac{\mu}{k_B T} = -\frac{\partial \ln \Omega}{\partial N_{E,V}}$$

5- Ensemble canonique (N, V, T)

a) Distribution canonique



isolé

$E = E_{th} + E_\nu$ ← fixé dans l'esprit

Nb d'états accessibles au système total :

$\Omega_{th}(E - E_\nu) \times 1$

Nb total d'état

$\sum_\nu \Omega_{th}(E - E_\nu)$

$$P_\nu = \frac{\Omega_{th}(E-E_\nu)}{\sum_\nu \Omega_{th}(E-E_\nu)}$$

Thermostat grand ⇒ $E \gg E_\nu$ car E extensif.

DL : $\ln \Omega_{th}(E - E_\nu) = \ln \Omega_{th}(E) - E_\nu \frac{d \ln(\Omega_{th}(E))}{dE} + \dots$

→ le système ne perturbe pas le thermostat qui est isolé...

or $\frac{\partial \ln \Omega_{th}}{\partial E} = \frac{1}{k_B T_{th}} = \frac{1}{k_B T}$

$\nu : N, V, T$

???!!!

$$P_\nu = \frac{e^{-\frac{E_\nu}{k_B T}}}{Z}$$

$$Z = \sum_\nu e^{-\frac{E_\nu}{k_B T}}$$

On peut prendre tous les niveaux d'énergie E grand contribue moins dans Z.

b) Fonctions thermodynamiques

$\beta = \frac{1}{kT}$

$$\langle E \rangle = \sum_\nu P_\nu E_\nu = \frac{\sum_\nu E_\nu e^{-\beta E_\nu}}{\sum_\nu e^{-\beta E_\nu}}$$

$$= -\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\Big|_{N,V}$$

$$S = -k \sum P_\nu \ln P_\nu$$
$$= -k \sum P_\nu (-\beta E_\nu - \ln Z)$$
$$= \frac{\langle E \rangle}{T} + k \ln Z$$

$$\text{or } F = \langle E \rangle - TS$$

$$\boxed{F = -kT \ln Z}$$

$F(N, V, T)$ $\qquad dF = -S\,dT - p\,dV + \mu\,dN$

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V}\Big|_{T,N} = kT \frac{\partial \ln Z}{\partial V}\Big|_{T,N} \qquad e^{-\frac{E_\nu}{kT}}$$

$$= +\frac{kT}{Z} \sum_\nu -\beta \frac{\partial E_\nu}{\partial V} P_\nu \quad ??$$

$$= -\left\langle \frac{\partial E_\nu}{\partial V}\Big|_{T,N} \right\rangle$$

$$M = -\left\langle \frac{\partial E_\nu}{\partial B} \right\rangle \text{ (syst magnétique)}$$

c) Fluctuat° d'énergie

$$\langle \delta E^2 \rangle = \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$$

$$= \sum_\nu P_\nu E_\nu^2 - \left(\sum_\nu P_\nu E_\nu\right)^2$$

$$= \frac{1}{Z}\frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \left(\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \beta}\right)^2$$

$$= \frac{\partial}{\partial \beta}\left(\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \beta}\right) = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2}\Big|_{N,V}$$

b) Fonctions thermodynamiques

$\beta = \frac{1}{kT}$

$$\langle E \rangle = \sum_\nu P_\nu E_\nu = \frac{\sum_\nu E_\nu e^{-\beta E_\nu}}{\sum_\nu e^{-\beta E_\nu}}$$

$$= -\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\Big|_{N,V}$$

$$S = -k \sum P_\nu \ln P_\nu$$

$$= -k \sum P_\nu (-\beta E_\nu - \ln Z)$$

$$= \frac{\langle E \rangle}{T} + k \ln Z$$

or $F = \langle E \rangle - TS$

$$\boxed{F = -kT \ln Z}$$

$F(N,V,T)$ $\qquad dF = -S\,dT - p\,dV + \mu\,dN$

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V}\Big|_{T,N} = kT \frac{\partial \ln Z}{\partial V}\Big|_{T,N}$$

$$= +\frac{kT}{Z}\sum_\nu -\beta \frac{\partial E_\nu}{\partial V} P_\nu \quad ??$$

$$= -\left\langle \frac{\partial E_\nu}{\partial V}\Big|_{T,N} \right\rangle$$

$$M = -\left\langle \frac{\partial E_\nu}{\partial B} \right\rangle \text{ (syst magnétique)}$$

c- Fluctuations d'énergie

$$\langle \delta E^2 \rangle = \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$$

$$= \sum_\nu P_\nu E_\nu^2 - \left(\sum_\nu P_\nu E_\nu\right)^2$$

$$= \frac{1}{Z}\frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \left(\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \beta}\right)^2$$

$$= \frac{\partial}{\partial \beta}\left(\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \beta}\right) = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2}\Big|_{N,V}$$

or $\dfrac{\partial\langle E\rangle}{\partial\beta} = -\dfrac{\partial^2 \ln Z}{\partial\beta^2} = \dfrac{\partial T}{\partial\beta}\dfrac{\partial\langle E\rangle}{\partial T} = -k_B T^2 C_v$

$$\boxed{\langle (E-\langle E\rangle)^2\rangle = k_B T^2 C_v}$$

$C_v \geq 0$

fluctuation de E → coefficient dissipatif

taux auquel $\langle E\rangle$ varie avec T (dissipation)

$\langle E\rangle$ et C_v extensif

$$\frac{\sqrt{\langle \delta E^2\rangle}}{\langle E\rangle} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$$

$$= \frac{\sqrt{k_B T^2 C_v}}{e} \times \frac{1}{\sqrt{N}}$$

Les fluctuations ↘ lorsque N↗

$\sim 10^{-4}$ pour $N \sim 10^{23}$

micro

$$Z = \sum_{\substack{\mathcal{V} \\ \uparrow \\ \text{état}}} e^{-\beta E_\mathcal{V}} = \sum_{\substack{i \\ \uparrow \\ \text{niveau d'énergie}}} \Omega(E_i)\, e^{-\beta E_i}$$

$\Omega(E_i)$ ← dégénerescence du niveau d'E

Pour les grands systèmes $\dfrac{|E_{i+1}-E_i|}{|E_i|} \ll 1$ → limite continue

→ limite continue : $\Omega(E_i) \longrightarrow \rho(E)\,dE$

$$Z = \int_0^\infty dE\, \rho(E)\, e^{-\beta E}$$

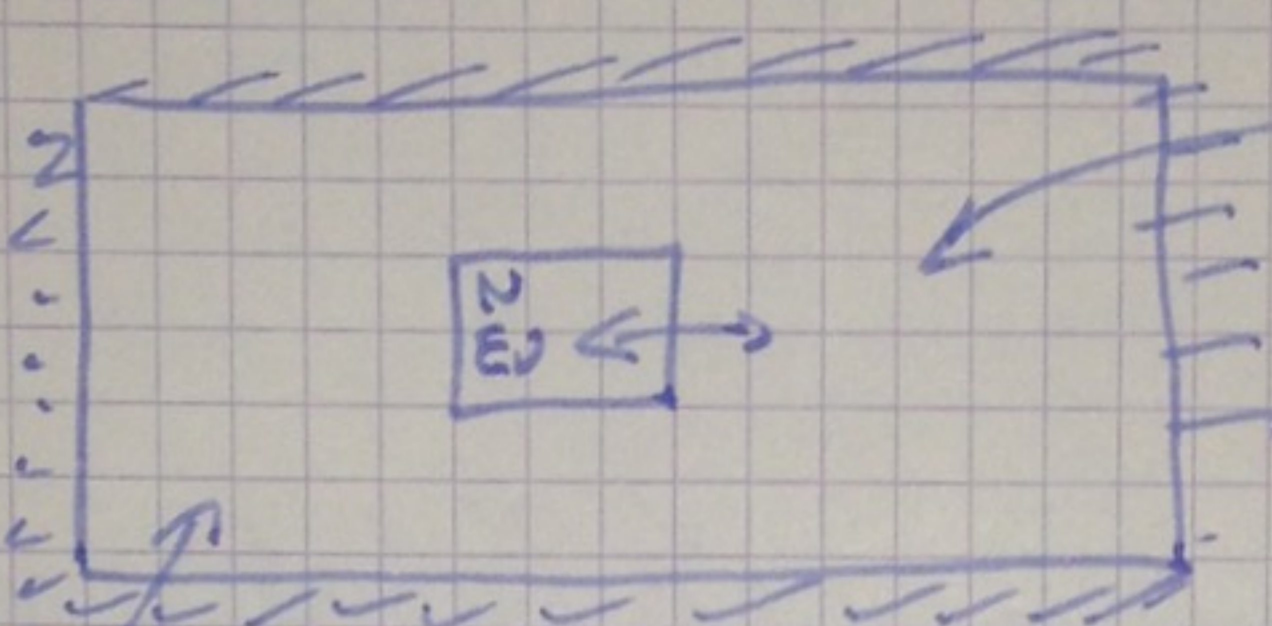
$\rho(E)$ ↳ density of state D.O.S

densité d'états.

b. Ensemble grand canonique (μ, V, T) $\quad N \sim$ $\quad U \sim$

a) Distribution grand canonique

thermostat + réservoir de particule



échange d'énergie et de particules

$E_0 \; N_0$: total

thermostat + réservoir particules

$T \qquad \mu$

$$\Omega(E_0 - E_\nu, N_0 - N)$$

$$\ln \Omega = \ln \Omega(E_0, N_0) - \frac{E_\nu}{k_B T} - N \underbrace{\frac{\partial \ln \Omega}{\partial N}}_{-\frac{\mu}{k_B T}}$$

$$P_\nu = \frac{e^{-\frac{E_\nu}{k_B T} + \frac{\mu N}{k_B T}}}{\Xi} \quad \text{“xi”}$$

où $\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\nu} e^{-\beta E_\nu + \beta \mu N}$

$$= \sum_{N=0}^{+\infty} \exp(\beta \mu N) \, Z(N, V, T)$$

b-) Fonctions thermodynamiques

$$\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} = -\langle E \rangle + \mu \langle N \rangle$$

$$\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} = \beta \langle N \rangle$$

$$S = -k_B \sum_{\nu N} P_{\nu N} \ln P_{\nu N}$$

$$= -k_B \sum_{\nu N} P_{\nu N} \left(-\beta E_\nu + \beta \mu N - \ln \Xi \right)$$

$$= \frac{\langle E \rangle}{T} - \frac{\mu \langle N \rangle}{T} + k_B \ln \Xi$$

grand-potentiel : $\Omega(\mu, V, T) = -k_B T \ln \Xi$

$$= \langle E \rangle - \mu \langle N \rangle - TS$$

or $U = \langle E \rangle = TS - pV + \mu N$ (th d'Euler)

$$\Omega(\mu, V, T) = -pV$$

c-) Fluctuat.

Fluctuations du nb de particules

$$\langle \delta N^2 \rangle = \langle N^2 - \langle N \rangle^2 \rangle = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = (k_B T)^2 \frac{\partial^2 \ln \Xi}{\partial \mu^2}$$

or $\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} = \beta \langle N \rangle$ cf ↑

$$\langle \delta N^2 \rangle = k_B T \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu}$$

$dP = \ldots dT \ldots dV \ldots dN$

Gibbs duhem : $N d\mu = V dP - S dT \Rightarrow P(T, v = \frac{V}{N})$

?

$$\left.\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T,V} = -\frac{V}{N^2} \cdot \left.\frac{\partial P}{\partial v}\right|_T \qquad \chi_T = -\frac{1}{v} \left.\frac{\partial v}{\partial P}\right|_T$$

$$= \frac{V}{N^2 \chi_T}$$

$$\langle \delta N^2 \rangle = k_B T \frac{\langle N \rangle^2}{V} \chi_T$$

ex : GP = $\chi_T = \frac{1}{P} \Rightarrow \frac{\sqrt{\langle \delta N^2 \rangle}}{\langle N \rangle} = \frac{1}{\sqrt{\langle N \rangle}}$

gaz réel proche du point critique χ_T devient grand

$\Rightarrow$ fluctuation très importante

opalescence critique.

Rem : ensemble isotherme isobare. $(\underline{N}, p, \underline{T})$

$$\Delta(N,p,T) = \sum_E \sum_V \Omega(N,V,E) e^{-\beta E - \beta p V}$$

$G = -k_B T \ln \Delta$ enthalpie libre

II- Les divers statistiques

Stat de Boltzman : part discernables et indépendantes

1) Statistique de Boltzman

Particules discernables, indépendantes dans l'ensemble canonique

hamiltonien : $H = \sum_{\alpha=1}^{N} h_\alpha$ $\quad$ h_α : hamiltonien de particule α

particule (molécule)

L'énergie associée s'écrit $E_D = \varepsilon_{i,1} + \varepsilon_{j,2} + \varepsilon_{k,3} + \dots$

ex : $n_x n_y n_z$

(i, j, k) : nb quantiques

$$Z = \sum_D e^{-\beta E_D} = \sum_{i j k \dots} e^{-\beta(\varepsilon_{i,1} + \dots + \varepsilon_{k,3} + \dots)}$$

$$= \sum_i e^{-\beta \varepsilon_{i,1}} \sum_j e^{-\beta \varepsilon_{j,2}} \times \dots \times \sum_k e^{-\beta \varepsilon_{k,N}}$$

$$Z = \prod_{\alpha=1}^{N} \mathcal{Z}_\alpha \quad \text{où } \mathcal{Z}_\alpha = \sum_i e^{-\frac{\varepsilon_{i\alpha}}{k_B T}}$$

R (i) $\mathcal{Z}_\alpha$: f° de partition d'une particule ou pseudo-particules (photon, phonon, plasmon, magnon, ...)

(ii) Si les niveaux d'énergie sont tous les m, $Z(N, V, T) = \mathcal{Z}(V, T)^N$ pour particules discernables

ex : cristal parfait

fonction de partition moléculaire $\quad H = H_{trans} + H_{rot} + H_{vib} + H_{electronig} + \dots$

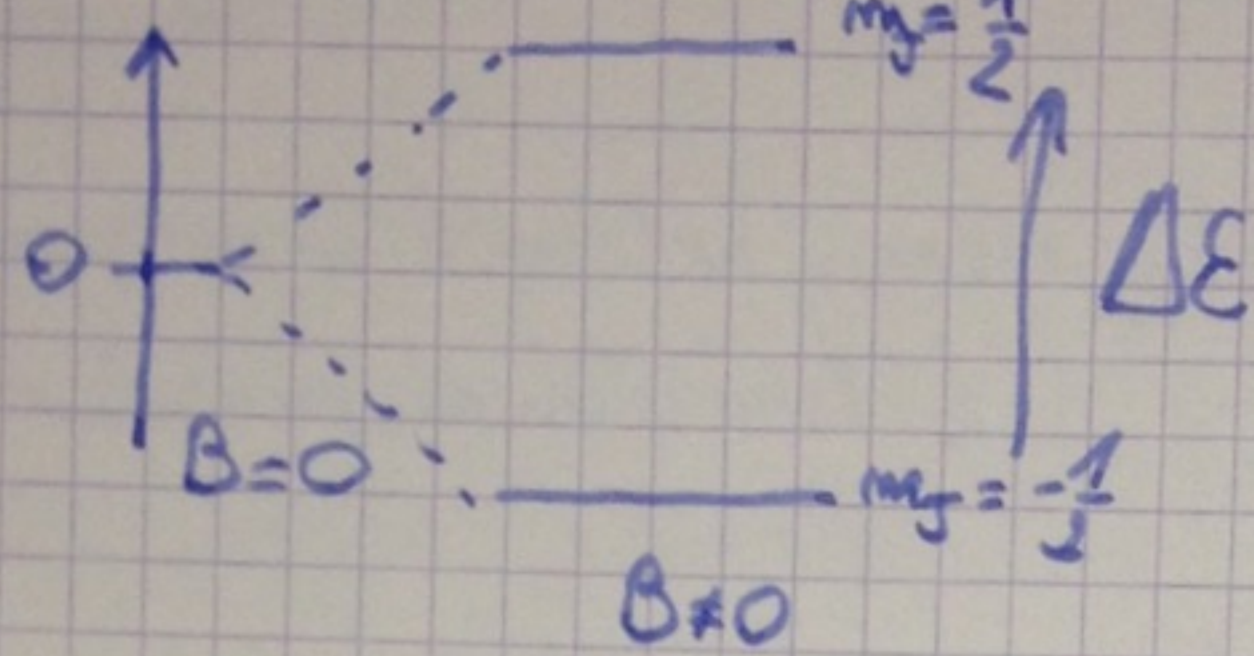
(iii) $\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = N \sum_i \frac{\varepsilon_i e^{-\beta \varepsilon_i}}{\mathcal{Z}} = N \langle \varepsilon \rangle$

$\Rightarrow \langle \varepsilon \rangle = \sum_i \varepsilon_i P_i \qquad P_i = \frac{e^{-\beta \varepsilon_i}}{\sum_i e^{-\beta \varepsilon_i}} = \frac{\langle n_i \rangle}{N}$

$\langle n_i \rangle$ = nb de particules (parmi les N) qui sont dans l'état d'énergie i

Exemple : système à 2 niveaux :

- sel paramagnétique de spin $J = \frac{1}{2}$

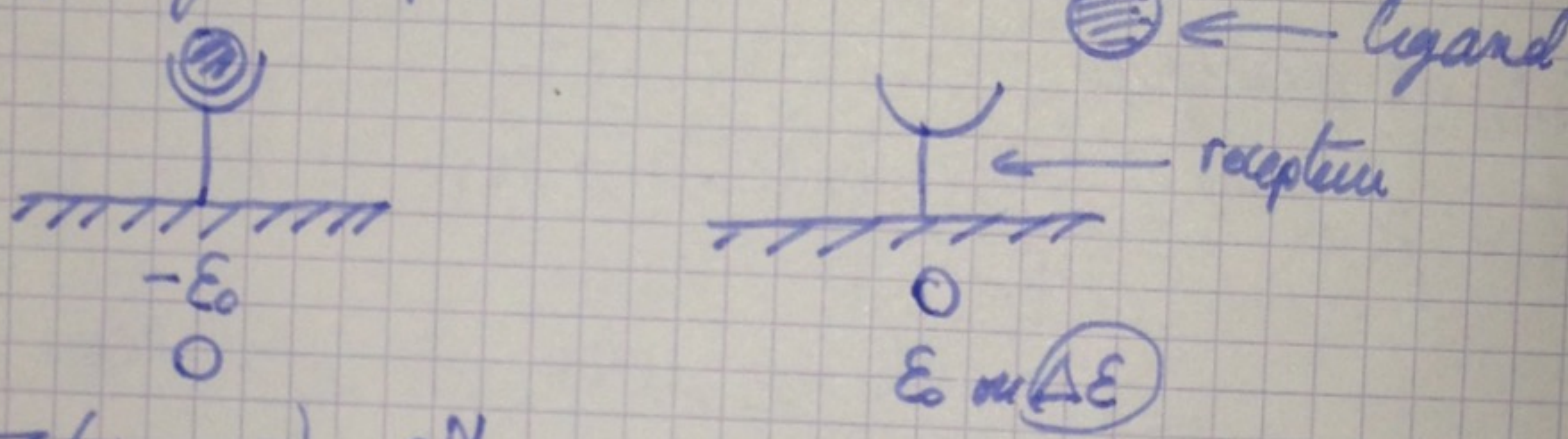


$$\varepsilon_\pm = \pm \frac{1}{2} g_L \mu_B B$$

$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m}$: magnéton de Bohr

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_+ - \varepsilon_- = g_L \mu_B B$$

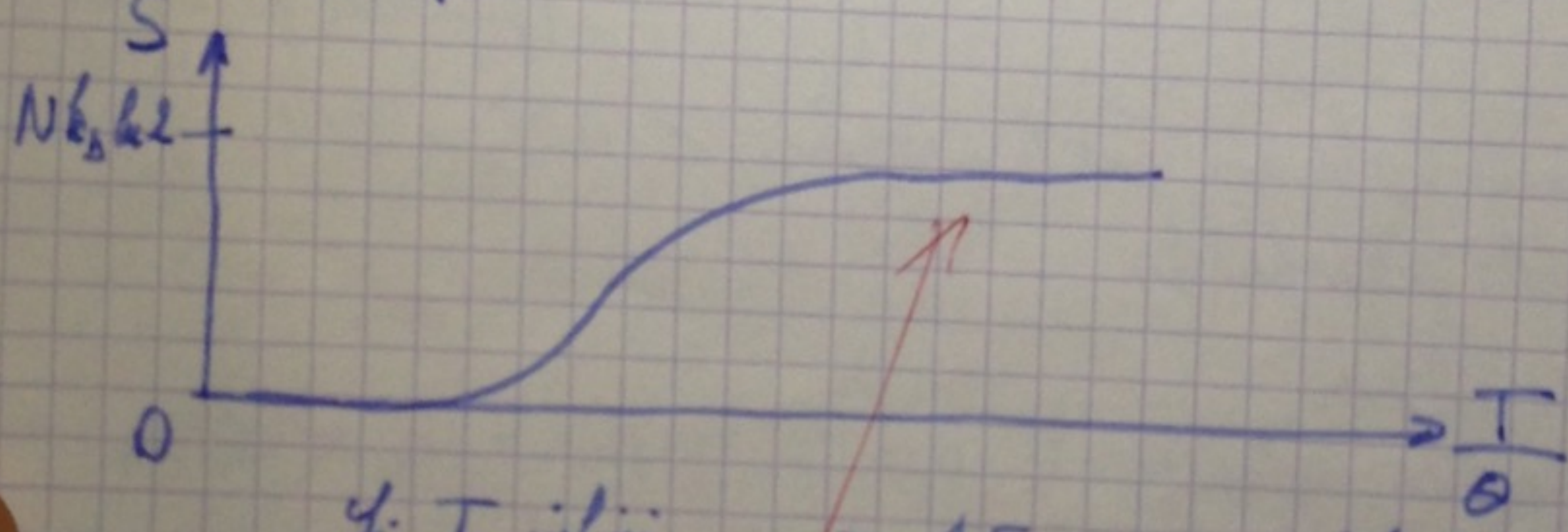
- Couple ligand récepteur



$$Z(N, V, T) = \xi^N$$

$$\xi = 1 + \exp(-\beta\Delta\varepsilon)$$

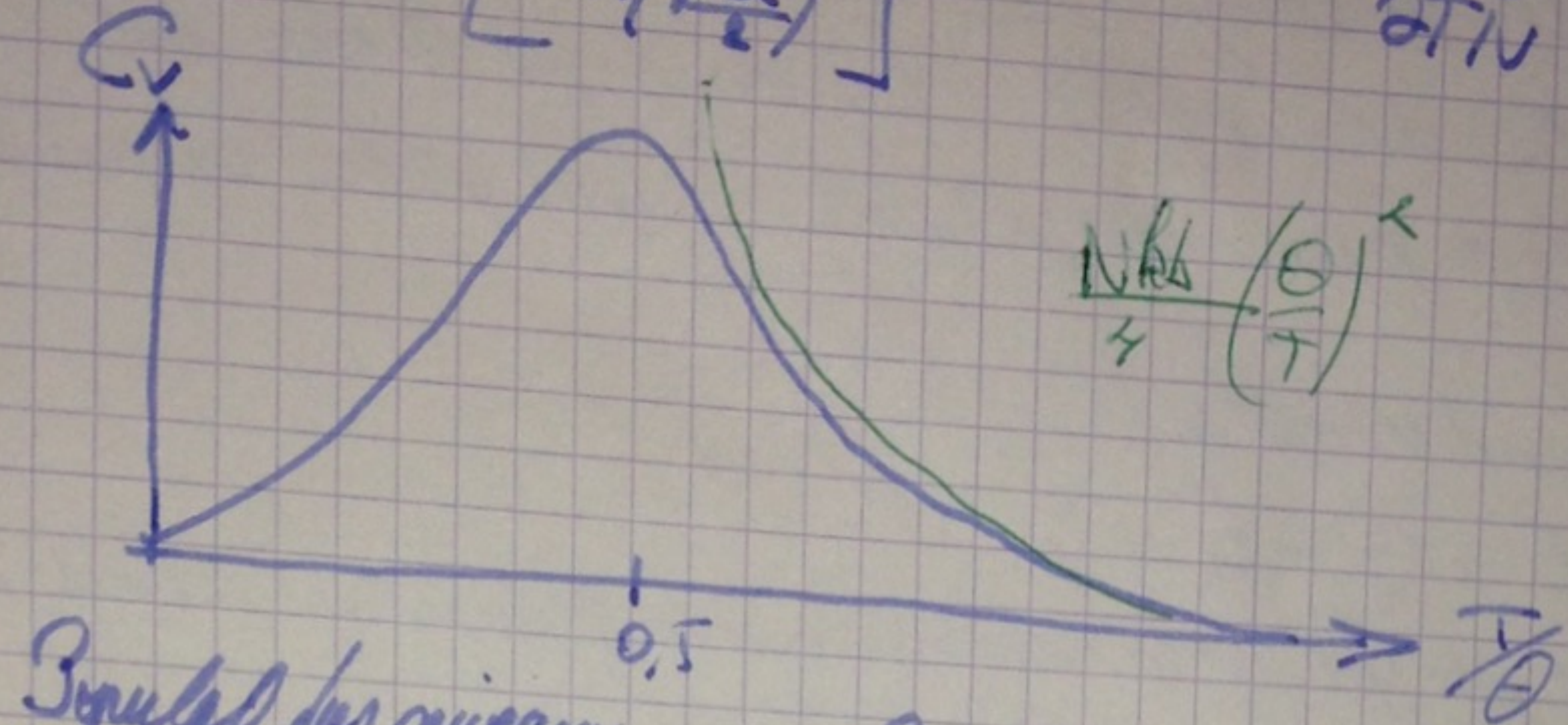
$$S = \frac{\langle E \rangle - F}{T} \quad \ldots$$



Si T infini $\longrightarrow \Delta E = 0$ 2 états équiprobable.

équitablement réparti sur les 2 niveaux

$$C_v = N k_b \left[\frac{\beta \Delta E/2}{ch\left(\frac{\beta \Delta E}{2}\right)}\right]^2 \longleftarrow \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T N}$$



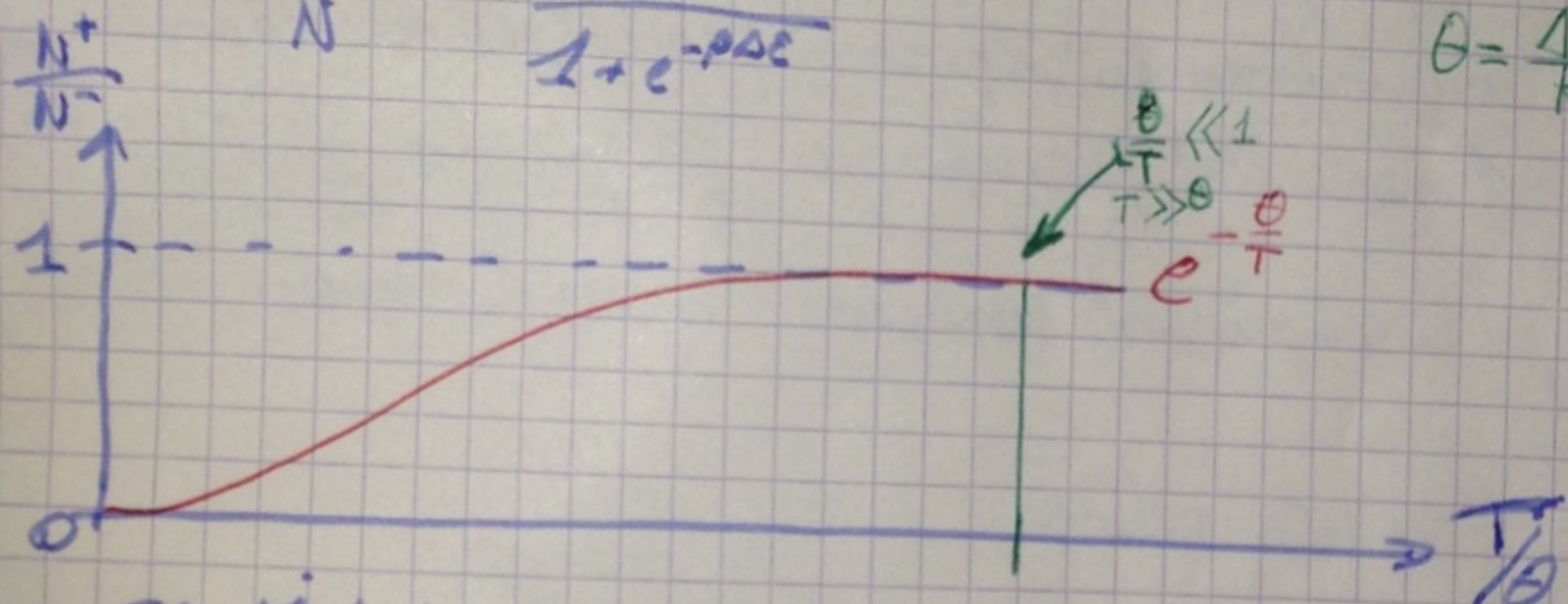
$\theta = \frac{\Delta E}{k}$

Populat° des niveaux

$$\frac{N_-}{N} = \frac{\exp(-\beta E_1^0)}{1+e^{-\beta \Delta E}}$$

$$\frac{N_+}{N} = \frac{e^{-\beta \Delta E}}{1+e^{-\beta \Delta E}}$$

$\theta = \frac{\Delta e}{k} = \frac{g \mu B}{k}$



Très utilisé dans la désaimantat° adiabatique électronique
on prépare 2 niveaux initialement peuplés identiquement. $B \rightarrow$
$\Rightarrow$ descendre la Température $10^{-2} K$ $T = \theta = 10^{-2} K$ éteindre B adiabatique sans dépeupler les états
désaimantat° nucléaire : $T = 10^{-6} K$

$\rightarrow T \gg \theta$

$\rightarrow B \rightarrow 0 \Rightarrow \theta \rightarrow 0$ donc on renforce

- comment maintenir 2 niveaux peuplés identiquements?
- Comment peut-on avoir le contrôle sur le niveau de chaque état

$T \; , \; \theta \; , \; N^+ , N^-$

fixé !

2) Statistique de Boltzmann corrigée

atome, molécules indiscernables : heisenberg pas localiser tout le temps de façon précise une particule on peut perdre une particule.

Si particules indiscernables

$$E_{ijkl} = \varepsilon_i + \varepsilon_j + \varepsilon_k + \varepsilon_l + \dots +$$

mais on ne peut pas effectuer la somme sur les particules dans Z :

<u>Fermions</u> : · spin $\frac{1}{2}$ entier

· statistique pas 2 Fermions identiques dans le même état

$\phi(2,1) = -\phi(1,2)$

Donc 2 fermions identiques ne peuvent pas occuper le même état quantique i d'énergie ε_i

$\sum_{i,j,k,l}$: si 2 indices sont identiques ne pas les compter.

<u>Bosons</u> : Pas cette restriction.

$\sum_{i,j,k,l}$ non restreint

· N termes $(i, j, j, \dots, j)$ $i \neq j$

· N! $(i, j, k, \dots)$ $i \neq j \neq k \neq \dots$

Or les particules étant indiscernables on doit compter ces termes qu'une seule fois.

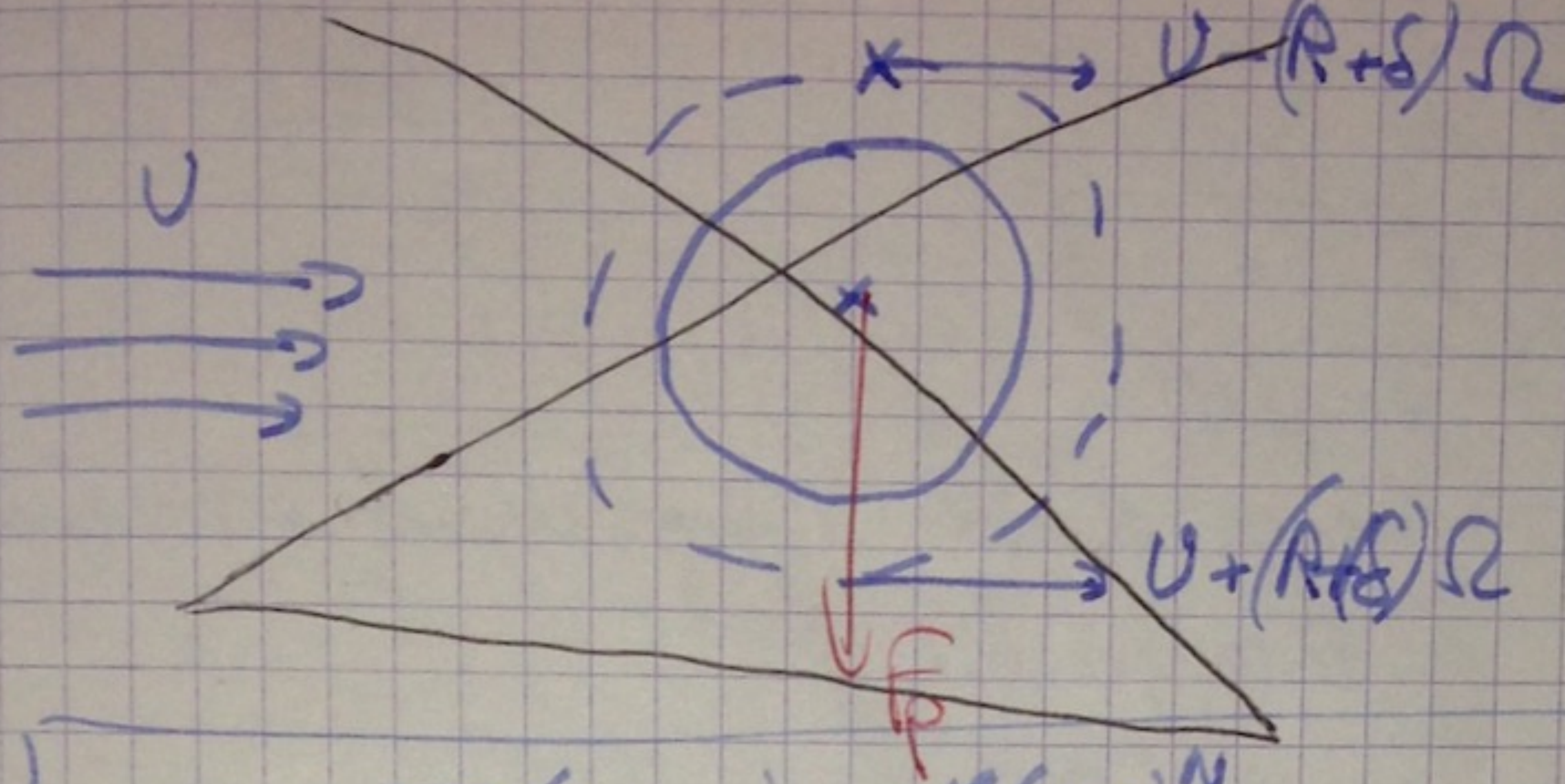
Statistique de Boltzmann corrigée, oublie les termes avec états identiques

Justification : nb d'état quantique + gd que nb particules.

$$\phi(\varepsilon) = \frac{\pi}{6} \frac{(8m\varepsilon)^{3/2}}{h^3} V \gg N$$

ex : $\varepsilon = \frac{3}{2} k_B T$ $T = 300K$ $L = 10\,cm$ $m = 10^{-22}\,g$

$\phi(\varepsilon) \simeq 10^{30} \gg N \simeq 10^{23}$ (1 mole)



$$\boxed{\Longrightarrow Z(N,V,T) = \frac{\zeta(V,T)^N}{N!} \quad \text{particules indiscernables}}$$

C'est faux quand j'ai plus

Valable tant que $\Phi(\bar{E} = \frac{3}{2} k_B T) \gg N$

$$\frac{\pi}{6} \frac{(2 m k_B T)^{3/2}}{h^3} V \gg N$$

$$\left(\frac{m k_B T}{h^2}\right)^{3/2} \gg \rho = \frac{N}{V}$$

- faibles densités
- hautes températures
- grandes masses

$\frac{1}{N!}$ facteur d'indiscernabilité.

Exemple : gaz parfait monoatomique

a) $E_{n_x,n_y,n_z} = \frac{h^2}{8mL^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$ avec $n_x, n_y, n_z \in \mathbb{N}^3$

limite continue si $\frac{E_{n+1} - E_n}{E_n}$

$$\zeta = \left[\sum_{n=1}^{+\infty} \exp\left(-\frac{\beta h^2}{8mL^2} n^2\right)\right]^3$$

$$\Delta = \frac{\beta h^2}{8mL^2}\left[(n+1)^2 - n^2\right] = \frac{\beta h^2}{8mL^2} \varepsilon (2n+1) \sim 10^{-20}(2n+1)$$

$\varepsilon \ll 1$

$$\zeta = \left[\int_0^{+\infty} \exp\left(-\frac{\beta h^2}{8mL^2} n^2\right) dn\right]^3$$

et $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2} a x^2} dx = \sqrt{\frac{2\pi}{a}}$

$$\mathcal{Z} = \frac{1}{8}\left(\frac{2\pi}{\beta h^2} \, 4mL^2\right)^{3/2}$$

$$\boxed{\mathcal{Z} = \frac{V}{\lambda_D^3}}$$ où $\lambda_D = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi m k_B T}}$

↳ longueur d'onde d'une particule quantique d'énergie $k_B T$

longueur d'onde de de Broglie.

b) phys statistique classique

$$\mathcal{Z} = \int \frac{d^3\vec{r}\, d^3\vec{p}}{h^3} e^{-\beta H(\vec{r},\vec{p})}$$

si pas d'interact $H = E_c = \frac{\vec{p}^2}{2m} = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}$

$$\mathcal{Z} = \frac{V}{h^3}\Bigg(\underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} dp_x \exp\left(\frac{-\beta p_x^2}{2m}\right)}_{\sqrt{2\pi m k_B T}}\Bigg)^3$$

$$= \frac{V}{\lambda_D^3}$$ on retrouve le résultat.

Energie libre $F = -Nk_BT \ln\left(\frac{V}{\lambda_D^3}\right) + k_BT \ln(N!)$

Stirling : $\ln(N!) \simeq N\ln N - N$

$$\ln(N!) = \ln(N(N-1)(N-2)\cdots \times 1)$$
$$= \sum_{i=1}^{N} \ln i$$
$$= \int_1^N \ln x \, dx \simeq N\ln N - N$$

On peut Mq F est extensif

$$F(N,V,T) = -Nk_BT \ln\left(\frac{(2\pi m k_B T)^{3/2}}{h^3} \exp(1) \frac{V}{N}\right)$$

$\langle E \rangle = \frac{3}{2} Nk_BT$ $\quad C_V = \frac{3}{2} N k_B$ loi de dulong et petit

$S = \frac{3}{2} Nk_B + Nk_B \ln\left[\frac{(2\pi m k_B T)^{3/2}}{h^3} \frac{eV}{N}\right]$ 6×N deg de liberté

T=0 pas ok

Équat d'état :

$$\mu = -k_BT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial N}\right)_{T,V} \overset{\text{refaire}}{=} -k_BT\ln\left(\frac{\xi}{N}\right)$$

$$p = -\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\,k_BT = \frac{Nk_BT}{V}$$

$$\mu = \mu_0(T) + k_BT\ln\rho$$

(R) · si N objets dans de l'eau → raisonnement (pression osmotique)

(i) $p = \frac{Nk_BT}{V}$: H indépendant de $\vec{r}$
↳ vient du positionnement de N particules dans un volume V
→ ~~généralisable~~ à la pression osmotique de N objets dans l'eau

$$p = p_{eau} + \Pi \quad \text{où } \Pi = \frac{Nk_BT}{V}$$

(ii) N! n'intervient que dans S et μ pas p ni ⟨E⟩

(iii) "théorème" de l'équipartition de l'énergie.
Pour tout degré de liberté quadratique dans H, je vois ceci

$$\langle x^2\rangle_{Gaussien} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} dx\, x^2 e^{-\frac{ax^2}{2}}}{\int_{-\infty}^{+\infty} dx\, e^{-\frac{ax^2}{2}}} = -2\frac{d}{da}\left[\ln\int_{-\infty}^{+\infty} dx\, e^{-\frac{ax^2}{2}}\right] = \frac{1}{a}$$

$$\left\langle \frac{a}{2}x^2\right\rangle = \frac{1}{2}$$

$$H = \frac{1}{2}\frac{p_x^2}{m} \qquad a = \frac{\beta}{m} \implies \frac{k_BT}{2}$$

$$H = \frac{k}{2}x^2 \qquad a = \beta k$$

↳ oscillateur harmo

$$\langle H\rangle = \frac{k_BT}{2}$$

3) Statistique de Fermi Dirac et Bose-Einstein

Rappel Boson : # particule à spin entier $\hbar$, $2\hbar$ ...

particule de jauge
intérac° fondamentale
Boson
méson
graviton
photon

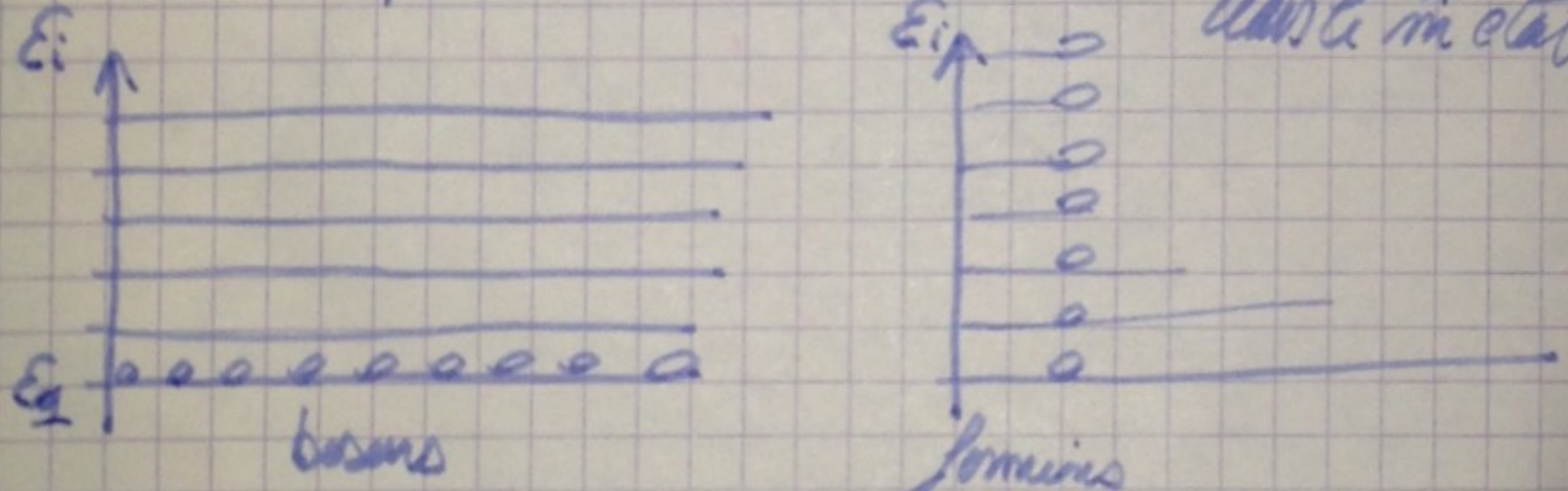
particule composé d'un nb pair de fermion
Boson avec masse
ex : noyau de l'Hélium
$\left.\begin{array}{l}2 \text{ proton} \\ 2 \text{ neutron}\end{array}\right\}$ pair

Fermions : les autres particules spins $\frac{1}{2}$ entier

lepton
électrons $S = \frac{1}{2}$
muons
neutrinos
baryons (p, n)

particules avec nb impair de fermions
^3He

Théorie quantique des champs $\longleftrightarrow$ on peut les mettre dans le m̂ état ou pas



Nombre d'occupat° : nbre de particules dans l'état à une particule k

$$n_k = \begin{cases} 0, 1, 2 \ldots & \text{boson} \\ 0 \text{ ou } 1 & \end{cases}$$

un état est complètement spécifié par la donnée des $(n_1, n_2 \ldots n_k \ldots)$ variables collectives

$$N = \sum_k n_k \quad \text{contrainte } (1)$$

$$E = \sum_k \varepsilon_k n_k \quad (2)$$

A cause de (1) le calcul est difficile dans le canonique N fixe

On passe dans le gd canonique $\sum_k n_k \epsilon_k$

$$\Xi = \sum_{N=0}^{+\infty} \underbrace{e^{\beta\mu N}}_{Z^N} \sum_{\substack{\{n_k\} \\ \sum n_k = N}} e^{-\beta E}$$

Fugacité : $Z = e^{\beta\mu}$

↳ cette contrainte se lève on fait sauter cette contrainte

$$\Xi = \sum_{N=0}^{+\infty} Z^N \sum_{\substack{\{n_k\} \\ \sum n_k = N}} \prod_k e^{-\beta \epsilon_k n_k}$$

$$Z^N = \prod_k Z^{n_k}$$

$$\Xi = \sum_{N=0}^{+\infty} \sum_{\substack{\{n_k\} \\ \sum n_k = N}} \prod_k \left(Z e^{-\beta \epsilon_k}\right)^{n_k}$$

Th multinomiale ou avec main...

tous les n_k sont accessibles

$$\Xi = \sum_{n_1=0}^{n_{max}} \left(Z e^{-\beta\epsilon_1}\right)^{n_1} \sum_{n_2=0}^{n_{max}} \left(Z e^{-\beta\epsilon_2}\right)^{n_2} \dots$$

- Fermi-Dirac : $n_{k\,max} = 1$

$$\boxed{\Xi_{FD} = \prod_{k=1}^{\infty} \left(1 + Z e^{-\beta \epsilon_k}\right)}$$

Fermi-Dirac

- Bose Einstein $n_{k\,max} = \infty \ \forall k$

suite géom

Pour des Z très petit

=

$$\boxed{\Xi_{BE} = \prod_{k=1}^{\infty} \frac{1}{1 - Z e^{-\beta\epsilon_k}}}$$

$$\Xi_{\substack{FD \\ BE}} = \prod_k \left(1 \pm Z e^{-\beta\epsilon_k}\right)^{\pm 1}$$

Calculons $\langle N \rangle$:

$$\langle N \rangle = \sum_k \langle n_k \rangle = \frac{1}{\beta}\left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu}\right)_{T,V} = Z \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial z}\right)_{T,V}$$

?

$$\langle n_k \rangle_{\substack{FD \\ BE}} = \frac{Z e^{-\beta\epsilon_k}}{1 \pm Z e^{-\beta\epsilon_k}}$$

mnemotech <1 ou pas ?

$\langle N \rangle = \sum_k \langle n_k \rangle$

$P_k = \frac{\langle n_k \rangle}{\langle N \rangle}$: proba que molécule soit ds état k

$$-\Omega_{\substack{FD\\BE}} = pV = \pm k_B T \sum_{k=1}^{+\infty} \ln\left(1 \pm z e^{-\beta \varepsilon_k}\right)$$

<u>Limite classique</u> : haute température faible densité

↳ Boltzmann corrigé. $\quad \mu = k_B T \ln z$

nb d'état $\gg N$ $\quad \langle n_k \rangle \to 0 \quad$ or $\langle n_k \rangle = z \dfrac{e^{-\beta \varepsilon_k}}{1 \pm e^{-\beta \varepsilon_k}}$

$$z \to 0$$

$$\langle n_k \rangle = z e^{-\beta \varepsilon_k}$$

$$\langle N \rangle = z \sum_k e^{-\beta \varepsilon_k} =$$

$$\langle N \rangle = z\, \mathfrak{z}$$

$$P_k = \frac{e^{-\beta \varepsilon_k}}{\mathfrak{z}} \quad \text{statistique de Boltzmann}$$

$$\beta p V \underset{z \to 0}{=} \sum_k z e^{-\beta \varepsilon_k} = z\, \mathfrak{z}$$

$$\Xi = e^{\beta p V} = e^{z \mathfrak{z}} = \sum_{N=0}^{+\infty} \frac{(z \mathfrak{z})^N}{N!} \quad \text{donc } Z = \frac{\mathfrak{z}^N}{N!}$$

$z \ll 1$: classique

z élevé quantique

<u>Cas faiblement dégénéré au premier ordre en z</u> $z \ll 1$:

densités d'états : $\varepsilon = \dfrac{p^2}{2m}$ (sans interaction, part libre)

$$d\varepsilon = \frac{p\,dp}{m}$$

$$\frac{\int_V d^3 r \int_{\theta,\varphi} d^3 \vec{p}}{h^3} = \frac{V 4\pi}{h^3} p^2 dp = \underbrace{\frac{4\pi V \sqrt{2m\varepsilon}}{h^3}}_{g(\varepsilon)\,:\,\text{nb d'état quantique}} \overbrace{m\, d\varepsilon}^{p\,dp}$$

DOS : density

$\rho = \frac{\langle N \rangle}{V} = 2\pi\lambda \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \int_{0}^{\infty} \sqrt{\varepsilon}\, d\varepsilon \frac{z e^{-\beta\varepsilon}}{1 \pm z e^{-\beta\varepsilon}}$ $\sum_k = \int g(\varepsilon)\, d\varepsilon$ (1)

taux contraire; $\varepsilon_0 = 0$

$-\Omega = pV = \dots$

$p = k_B T\, 2\pi \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \int_0^{\infty} \sqrt{\varepsilon}\, d\varepsilon \ln\left(1 \pm z e^{-\beta\varepsilon}\right)$ (2) non relativiste

(1), (2) : Equa° d'état.

cas faiblement dégénéré $z \ll 1$ (limite), on montre que (bon exo ...)

(1) $\rho(T, \mu)$

(2) $p(T, \mu)$

$$\frac{p}{k_B T} = \rho \pm \frac{z^3 \rho^2}{2^{5/2}} + \dots$$

p ρ

La pression : diminue par BE

↗ par FD

⚠ pas d'interac° car $H = \frac{p^2}{2m} + 0$

mais comme si on avait des "interac° effective"

+ → interac° répulsive ⟹ fermions répulsive par un état quantique

− → interac° attractive ⟹

Que se passe-t-il si $T \downarrow$ et mesure effet quantique ?

réponse