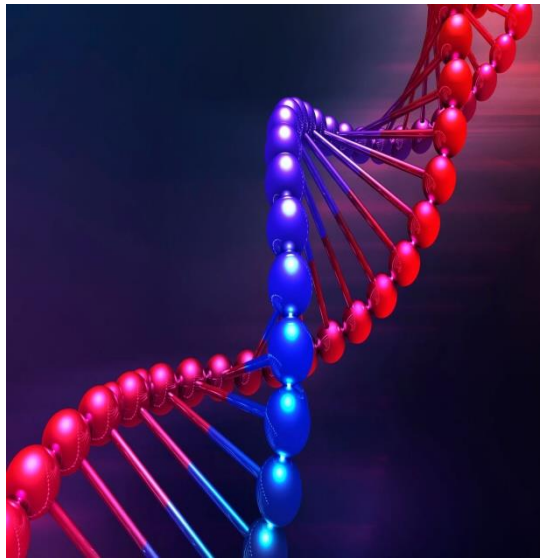


PHYSIQUE STATISTIQUE II



Mabrouk BENHAMOU

Faculté des Sciences - Meknès

Table des matières

3	De la Physique Statistique à la Thermodynamique.	5
3.1	Principe zéro.	5
3.2	Premier principe.	8
3.2.1	Énergie interne.	8
3.2.2	Chaleur échangée.	9
3.2.3	Travail échangé.	10
3.3	Deuxième principe.	13
3.3.1	Énoncé.	13
3.3.2	Lien entre les entropies statistique et thermodynamique.	13
3.4	Troisième principe.	15
3.5	Limite thermodynamique.	16
3.6	Potentiels thermodynamiques.	19
3.6.1	Définition.	19
3.6.2	Potentiel chimique.	20
3.6.3	Entropie.	20
3.6.4	Énergie libre de Helmholtz.	20
3.6.5	Enthalpie de Gibbs.	21
3.6.6	Grand potentiel.	22
3.6.7	Relation de Gibbs-Duhem.	23
4	Statistiques de Fermi-Dirac et de Bose-Einstein.	24

4.1	Espace de Fock.	24
4.1.1	États à une particule.	25
4.1.2	États à plusieurs particules.	26
4.1.3	Structure de l'espace de Fock.	27
4.2	Opérateurs dans la représentation de Fock.	27
4.2.1	Opérateur Hamiltonien.	27
4.2.2	Opérateur nombre d'occupation.	27
4.2.3	Opérateur nombre de particules.	28
4.2.4	Opérateur densité.	28
4.3	Distribution de Fermi-Dirac.	29
4.3.1	Fonction de partition.	29
4.3.2	Facteur de Fermi.	29
4.4	Distribution de Bose-Einstein.	31
4.4.1	Fonction de partition.	31
4.4.2	Facteur de Bose.	31
4.5	Grandeurs physiques en termes de facteurs de Fermi ou de Bose.	32
4.5.1	Cas des fermions.	32
4.5.2	Cas des bosons.	33
4.6	Limite de grands volumes.	33
4.7	Grandeurs thermodynamiques en termes de la densité d'état.	35
4.7.1	Nombre moyen de particules.	35
4.7.2	Énergie interne.	35
4.7.3	Grand potentiel.	36
4.7.4	Équation d'état.	36
4.8	Gaz de Boltzmann.	37
4.9	Au-delà du gaz de Boltzmann.	38
5	Gaz électroniques à très basse température.	41
5.1	Propriétés au zéro absolu.	41

5.2	Propriétés au-dessus du zéro absolu.	44
6	Condensation de Bose-Einstein.	49
6.1	Présentation.	49
6.2	Température de Bose.	50
6.3	Propriétés thermiques.	51
6.3.1	Nombre de particules dans un condensat.	51
6.3.2	Énergie interne.	52
6.3.3	Chaleur spécifique.	52
6.3.4	Entropie.	52
6.3.5	Pression.	53
7	Rayonnements des corps noirs.	54
7.1	Présentation.	54
7.2	Loi de Rayonnement de Planck.	55
7.3	Puissance rayonnée.	57
7.4	Grandeurs thermodynamiques.	58
8	Hélium liquide à basse température.	60
8.1	Présentation.	60
8.2	Diagramme de phase de l'hélium.	61
8.2.1	Cas de l'hélium 4.	61
8.2.2	Cas de l'hélium 3.	62
8.3	Propriétés thermiques de l'hélium 3.	62
8.4	Propriétés thermiques de l'hélium 4.	63
9	Vibrations dans les solides et chaleur spécifique.	65
9.1	Vibration du réseau.	65
9.1.1	Potentiel harmonique à une dimension.	65
9.1.2	Potentiel quelconque à une dimension.	66
9.1.3	Oscillateur harmonique quantique à une dimension.	67

9.1.4	Chaîne d'atomes linéaire.	67
9.1.5	Hamiltonien d'une chaîne linéaire d'atomes.	73
9.2	Propriétés thermiques.	75
9.2.1	Chaleur spécifique expérimentale.	75
9.2.2	Modèle classique.	76
9.2.3	Modèle d'Einstein.	77
9.2.4	Modèle de Debye.	79

Chapitre 3

De la Physique Statistique à la Thermodynamique.

Nous établissons, dans ce chapitre, la relation entre les bases de la Physique Statistique et les principes de la Thermodynamique Classique, en partant de l'hypothèse du postulat de désordre maximal. L'outil principal pour établir ce lien, est la distribution de Boltzmann-Gibbs, évoquée au Chapitre 2. La Physique Statistique apparaît donc comme plus fondamentale que la thermodynamique, car elle permet de calculer certaines propriétés des matériaux, comme leurs équations d'état, et d'apporter une justification théorique aux *quatre* principes de la Thermodynamique Classique.

3.1 Principe zéro.

Enoncé. *Deux systèmes, en équilibre thermique avec un même troisième, restent en équilibre thermique entre eux si on les met en contact.*

C'est ce principe qui a permis de définir l'égalité des températures et de construire des thermomètres.

Contact thermique. Dans ce paragraphe, nous exposons le point de vue de la Physique Statistique, et nous nous restreignons à l'ensemble canonique. Du point de vue microscopique, mettre deux systèmes en contact thermique signifie les coupler à l'aide d'une

interaction faible. Considérons deux systèmes A et B , d'Hamiltoniens respectifs \hat{H}_A et \hat{H}_B . Lorsqu'ils sont isolés thermiquement (sans interactions mutuelles), le Hamiltonien du système composé est $\hat{H} = \hat{H}_A + \hat{H}_B$. Si A et B sont à l'équilibre thermique et décrits dans l'ensemble canonique, alors il faudra introduire deux multiplicateurs de Lagrange, β_A et β_B , et d'écrire

$$\hat{D}_A = \frac{1}{Z_A} e^{-\beta_A \hat{H}_A} , \quad \hat{D}_B = \frac{1}{Z_B} e^{-\beta_B \hat{H}_B} , \quad (3.1)$$

$$Z_A(\beta_A) = \text{Tr}_a e^{-\beta_A \hat{H}_A} , \quad Z_B(\beta_B) = \text{Tr}_b e^{-\beta_B \hat{H}_B} , \quad (3.2)$$

$$U_A = -\frac{\partial}{\partial \beta_A} \ln Z_A(\beta_A) , \quad U_B = -\frac{\partial}{\partial \beta_B} \ln Z_B(\beta_B) . \quad (3.3)$$

L'opérateur densité global est le produit tensoriel de \hat{D}_A et \hat{D}_B ,

$$\hat{D} = \hat{D}_A \otimes \hat{D}_B = \frac{1}{Z_A(\beta_A) \cdot Z_B(\beta_B)} e^{-\beta_A \hat{H}_A - \beta_B \hat{H}_B} . \quad (3.4)$$

En fait, les écritures \hat{H}_A et \hat{H}_B signifient les produits tensoriels d'opérateurs $\hat{H}_A \otimes \hat{I}_B$ et $\hat{I}_A \otimes \hat{H}_B$ qui agissent directement sur l'espace de Hilbert composé $\mathcal{E}_H = \mathcal{E}_H^A \otimes \mathcal{E}_H^B$.

Amener deux systèmes A et B en contact thermique, c'est les coupler par une interaction aléatoire, $\hat{V}(t)$, de sorte que

$$\hat{H} = \hat{H}_A + \hat{H}_B + \hat{V}(t) . \quad (3.5)$$

Maintenant, A et B ne forment qu'un seul système, auquel on attribue un seul multiplicateur de Lagrange β . Alors, nous écrivons

$$\hat{D} = \frac{1}{Z} e^{-\beta \hat{H}} . \quad (3.6)$$

L'interaction $\hat{V}(t)$ est assez faible pour qu'on puisse la négliger devant les Hamiltoniens initiaux, \hat{H}_A et \hat{H}_B . Dans ces conditions, l'opérateur densité défini ci-dessus peut être approché par

$$\hat{D} \simeq \frac{1}{Z_A(\beta_A) Z_B(\beta_B)} e^{-\beta(\hat{H}_A + \hat{H}_B)} . \quad (3.7)$$

Une comparaison entre les relations (3.4) et (3.7) suggère que le contact thermique a conduit à une égalisation des multiplicateurs de Lagrange, β_A et β_B . Ceci peut être

compris en disant que le contact thermique a permis une répartition de l'énergie entre les deux systèmes.

Le principe zéro de la thermodynamique en découle immédiatement, et l'on constate que les paramètres de Lagrange β constituent une *échelle de températures relatives*, du fait que l'équilibre thermique entre deux sous-systèmes se traduit par l'égalité des β associés.

Notons que le multiplicateur de Lagrange final β est intermédiaire entre β_A et β_B ¹, et il est défini en écrivant

$$U(\beta) = U_A(\beta_A) + U_B(\beta_B) , \quad (3.8)$$

où les énergies moyennes individuelles, $U_A(\beta_A)$ et $U_B(\beta_B)$, sont définies par les relations (3.3), et $U(\beta)$ est celle du système global, de paramètre de Lagrange β et d'Hamiltonien approché $\widehat{H}_A + \widehat{H}_B$.

► **Exemple 1.** Considérons deux gaz parfaits en contact thermique. Nous désignons par N_A et N_B , leurs nombres de molécules respectifs. Le système global est aussi un gaz parfait, à $N_A + N_B$ molécules. L'énergie moyenne d'un gaz parfait quelconque est connue et l'application de la relation (3.8) conduit à

$$\frac{3 N_A + N_B}{2 \beta} = \frac{3 N_A}{2 \beta_A} + \frac{3 N_B}{2 \beta_B} , \quad (3.9)$$

ou encore

$$\frac{N_A + N_B}{\beta} = \frac{N_A}{\beta_A} + \frac{N_B}{\beta_B} . \quad (3.10)$$

C'est l'équation reliant le paramètre de Lagrange final β aux paramètres de Lagrange initiaux β_A et β_B . Si en plus, les deux gaz parfaits contiennent le même nombre de molécules, alors

$$\frac{1}{\beta} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\beta_A} + \frac{1}{\beta_B} \right) . \quad (3.11)$$

Ceci exprime que l'inverse de β est la moyenne des inverses de β_A et β_B .

Thermomètres et thermostats. Supposons que le système B est très petit devant A ². Comme conséquence, U_B est négligeable devant U_A . L'on écrit, conformément à l'égalité

¹Le système le plus "froid" est celui qui possède le plus "grand" paramètre β .

²Pour les gaz parfaits que nous venons d'évoquer, cela signifie que $N_B \ll N_A$.

(3.8), $U(\beta) \simeq U_A(\beta_A)$, de sorte que $\beta \simeq \beta_A$. Donc, l'état de système A n'est pratiquement pas affecté par la présence de B . Mais ce dernier change, en ajustant sa température sur celle de A .

C'est cette remarque qui va nous permettre de définir les thermomètres et les thermostats.

Un *thermomètre* est un système B assez petit, pour ne pas perturber les systèmes A , dont on veut mesurer la température.

Par contre, un *thermostat* est un grand système A , qui sert comme source de chaleur, et sur la température duquel s'ajustent celles des systèmes plus petits B , en contact thermique avec lui.

3.2 Premier principe.

3.2.1 Énergie interne.

Considérons un système susceptible d'échanger du travail et de la chaleur avec le milieu extérieur. Si le système subit une transformation qui lui fait passer d'un état initial 1 à un état final 2, le premier principe de la thermodynamique exprime que la somme du travail, W , et de la chaleur, Q , échangés est égale à la variation de l'énergie interne, U , du système

$$U_2 - U_1 = W + Q . \quad (3.12)$$

Du point de vue microscopique, l'énergie interne U s'identifie à la valeur moyenne du Hamiltonien \hat{H} ,

$$U = \text{Tr} \left(\hat{D} \cdot \hat{H} \right) . \quad (3.13)$$

Afin de justifier l'identification (3.13), nous disons que si le système est isolé, c'est-à-dire que $W = Q = 0$, alors $U_1 = U_2$, et l'énergie est alors conservée. Nous écrivons

$$\frac{dU}{dT} = \text{Tr} \left(\frac{d\hat{D}}{dt} \cdot \hat{H} \right) + \text{Tr} \left(\hat{D} \cdot \frac{d\hat{H}}{dt} \right) , \quad (3.14)$$

avec $d\widehat{H}/dt = 0$ (système conservatif). L'équation de Liouville-von Neumann esquissée au Chapitre 2, nous permet d'écrire

$$\frac{dU}{dT} = -\frac{i}{\hbar} \text{Tr} \left(\left[\widehat{H}, \widehat{D} \right] \cdot \widehat{H} \right) = 0 . \quad (3.15)$$

Cela signifie que l'énergie interne reste constante dans le temps. Ainsi, cette énergie s'identifie avec la valeur moyenne du Hamiltonien.

3.2.2 Chaleur échangée.

Considérons un système non isolé, qui échange uniquement de la chaleur avec le milieu extérieur. Nous rappelons que le contact thermique se fait à l'aide d'un couplage, \widehat{V} , faible devant le Hamiltonien et, en principe, mal connu. Il en ressort que le Hamiltonien contient une petite partie aléatoire $\widehat{V}(t)$ (*système hors équilibre*).

Pour ce qui est de l'évolution dans le temps, l'opérateur densité change, mais il n'obéit plus à l'équation de Liouville-von Neumann : $i\hbar d\widehat{D}/dt = \left[\widehat{H}, \widehat{D} \right]$. En fait, les probabilités $p_m(t)$ dépendent du temps. Soit $d\widehat{D}$ la variation de \widehat{D} dans l'intervalle de temps dt , l'énergie interne subit alors la variation, due au contact thermique,

$$dU = \delta Q = \text{Tr} \left(d\widehat{D} \cdot \widehat{H} \right) . \quad (3.16)$$

Cette variation s'interprètent comme un échange de chaleur avec le milieu ambiant. Nous avons supposé que l'énergie microscopique ne varie pas, c'est-à-dire que les énergies propres ne changent pas au cours du temps. Le système transiste tout simplement d'un niveau à un autre.

Considérons la base $\{| m \rangle\}$ qui diagonalise simultanément le Hamiltonien et l'opérateur densité $\widehat{D} = \sum_m p_m | m \rangle \langle m |$. L'énergie interne est alors

$$U = \sum_m p_m E_m , \quad (3.17)$$

de sorte que l'échange de chaleur soit

$$\delta Q = \sum_m dp_m E_m . \quad (3.18)$$

Ceci correspond à une redistribution des probabilités des divers états $\{|m\rangle\}$, de p_m à $p_m + dp_m$. Ainsi, le système reçoit de la chaleur, lorsque les probabilités relatives de ses états de plus haute énergie augmentent. La conclusion est que le concept de chaleur est intimement lié au caractère probabiliste des macroétats.

3.2.3 Travail échangé.

Nous avons vu, précédemment, que l'échange de chaleur se fait moyennant un couplage, $\widehat{V}(t)$, faible. Ce n'est pas le cas des échanges de travail, qui nécessitent des couplages relativement forts.

Nous supposons que l'action du milieu extérieur sur le système considéré se manifeste par l'introduction dans le Hamiltonien d'un certain nombre de paramètres $\{\zeta_\alpha\}$ (volume, champ magnétique, champ électrique...). Nous admettons que l'évolution dans le temps de ces paramètres se fait d'une manière contrôlée.

Désignons par $\{d\zeta_\alpha\}$ les variations des paramètres ζ_α , lors d'un échange de travail avec l'extérieur. Bien entendu, ces variations s'accompagnent d'un changement du Hamiltonien

$$H(\zeta_\alpha) \rightarrow H + dH = H(\zeta_\alpha) + \sum_\alpha \widehat{X}_\alpha d\zeta_\alpha, \quad (3.19)$$

où les grandeurs $\{\widehat{X}_\alpha = \partial\widehat{H}/\partial\zeta_\alpha\}$, variables conjuguées des $\{\zeta_\alpha\}$, caractérisent la réponse du système vis-à-vis d'un couplage avec l'extérieur.

► **Exemple 2.** Considérons un gaz parfait quantique possédant N molécules, et renfermé dans une boîte cubique, d'arrête L . Donc, son volume est $\Omega = L^3$. L'énergie du système est quantifiée, et son spectre est donné par

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 \sum_{i=1}^N (n_{ix}^2 + n_{iy}^2 + n_{iz}^2), \quad (3.20)$$

où les $3N$ entiers naturels $n_{ix} \geq 0$, $n_{iy} \geq 0$ et $n_{iz} \geq 0$ représentent les nombres quantiques. Ici, m est la masse commune des particules. Donc, changer le volume revient à changer L (par pression uniforme sur les 6 facettes). Par conséquent, le spectre d'énergie subit le déplacement

$$dE_n = \frac{\partial E_n}{\partial \Omega} d\Omega = \frac{\partial E_n}{\partial L} dL. \quad (3.21)$$

En utilisant le fait que $L = \Omega^{1/3}$ et $dL = (1/3)\Omega^{-2/3}d\Omega$, nous obtenons

$$dE_n = X_n d\Omega, \quad (3.22)$$

avec

$$X_n = -\frac{2}{3} \frac{E_n}{\Omega} < 0. \quad (3.22a)$$

Donc, une variation de volume entraîne un déplacement (ou déformation) des niveaux d'énergie. La relation (3.22a) suggère qu'une augmentation de volume implique un déplacement des niveaux d'énergie vers le bas.

► **Exemple 3.** Soit un assemblage de N particules identiques de spin $1/2$, sans interactions mutuelles, mais en présence d'un champ magnétique d'induction $\mathbf{B} = B\mathbf{e}_z$, supposée parallèle à l'axe vertical $z'Oz$. L'énergie est quantifiée, et le spectre associé est donné par

$$E_m = -\mu_B B \sum_{i=1}^N m_i, \quad (3.23)$$

où les $m_i = \pm 1$ ($1 \leq i \leq N$) sont les nombres quantiques. Ici, μ_B étant le magnéton de Bohr. Une variation du champ magnétique d'une quantité dB entraîne le déplacement du spectre

$$dE_m = X_m dB, \quad (3.24a)$$

avec

$$X_m = -\mu_B \sum_{i=1}^N m_i. \quad (3.24b)$$

Les réponses $\{X_m\}$ peuvent être positives ou négatives, selon le signe de la somme sur les variables $\{m_i\}$. Il se peut que pour certaines configurations, ces grandeurs s'annulent. Pour un système à deux spins, par exemple, $X_{++} = -2\mu_B$, $X_{--} = 2\mu_B$ et $X_{-+} = X_{+-} = 0$ (états singulets ou antiparallèles). Donc, l'énergie correspondant à l'état $(\uparrow\uparrow)$ se déplace vers le bas, celle de l'état $(\downarrow\downarrow)$ vers le haut, et finalement, celle des états singulets $(\uparrow\downarrow)$ et $(\downarrow\uparrow)$ n'a subi aucun déplacement (même sous un changement du champ magnétique).

Partons d'une situation initiale où $\hat{D} = \sum_m p_m |m\rangle\langle m|$, c'est-à-dire que les paramètres extérieurs $\{\zeta_\alpha\}$ ne varient pas encore. Sous l'effet d'une variation très lente

(adiabatique) de ces derniers, l'opérateur densité change de la quantité

$$d\hat{D} = \sum_m p_m |m + dm\rangle\langle m + dm| - \sum_m p_m |m\rangle\langle m| . \quad (3.25)$$

Cela suppose qu'un échange de travail avec l'extérieur ne modifie pas les probabilités du macroétat ; son seul effet est la déformation des niveaux d'énergie initiaux.

Maintenant, la variation de l'énergie interne due à une variation infinitésimale $d\zeta_\alpha$, s'identifie au travail échangé

$$dU = \delta W = \sum_m p_m dE_m = \text{Tr} \left(\hat{D} \cdot d\hat{H} \right) . \quad (3.26)$$

En utilisant la forme générale de $d\hat{H} = \sum_\alpha \hat{X}_\alpha d\zeta_\alpha$, l'on obtient

$$\delta W = \sum_\alpha X_\alpha d\zeta_\alpha , \quad (3.26a)$$

avec la notation

$$\langle \hat{X}_\alpha \rangle \equiv X_\alpha . \quad (3.26b)$$

L'écriture (3.26a) nous enseigne que le travail échangé est la somme des produits des "déplacements" $\{d\zeta_\alpha\}$ par les valeurs moyennes, par rapport à \hat{D} , des observables "forces" $\{\hat{X}_\alpha\}$, conjuguées des paramètres externes $\{\zeta_\alpha\}$. Par exemple, la variation du travail des forces de pression, pour les systèmes fluides, est

$$\delta W = -P d\Omega , \quad P = -\text{Tr} \left(\hat{D} \cdot \frac{\partial \hat{H}}{\partial \Omega} \right) , \quad (3.27)$$

celle d'un champ d'induction \mathbf{B} est

$$\delta W = \mathbf{M} \cdot d\mathbf{B} , \quad \mathbf{M} \equiv \langle \mathbf{M} \rangle = \text{Tr} \left(\hat{D} \cdot \frac{\partial \hat{H}}{\partial \mathbf{B}} \right) . \quad (3.28)$$

Finalement, pour une transformation infinitésimale arbitraire (échange de travail et de chaleur), la variation de l'énergie interne est la somme de deux termes

$$dU = \text{Tr} \left(\hat{D} \cdot d\hat{H} \right) + \text{Tr} \left(d\hat{D} \cdot \hat{H} \right) . \quad (3.29)$$

Le premier s'identifie au travail (mécanique, magnétique, électrique...) échangé, alors que le second représente la chaleur reçue (ou fournie), lors de la transformation.

3.3 Deuxième principe.

3.3.1 Énoncé.

Rappelons qu'il existe deux énoncés équivalents du second principe de la thermodynamique, l'énoncé de Carnot et celui de Clausius.

Énoncé de Carnot. *Un système ne peut produire ou recevoir du travail, que s'il est en contact avec deux sources de chaleur, une chaude et l'autre froide.*

C'est ce principe qui gèrent les machines thermiques et les pompes à chaleur³.

Énoncé de Clausius. *Il existe une fonction, appelée entropie S , telle que sa variation, lors d'une transformation réversible, est proportionnelle à celle de la quantité de chaleur*

$$dS = \frac{\delta Q}{T} . \quad (3.30)$$

Notons que la quantité de chaleur échangée au cours du temps dt , n'est pas généralement une différentielle totale exacte, en ce sens qu'elle dépend du "chemin suivi". Mais lorsqu'on divise δQ par la température absolue T (*facteur intégrant*), elle devient une différentielle totale exacte. Donc, l'entropie est une fonction d'état, c'est-à-dire que sa variation ne dépend pas de la nature de la transformation que le système subit.

Les autres transformations menant d'un état d'équilibre 1 à un autre état d'équilibre 2, sont irréversibles. Dans ce cas, la variation de l'entropie satisfait l'inégalité

$$S_2 - S_1 > \sum_j \int \frac{\delta Q_j}{T_j} . \quad (3.31)$$

Ici, T_j représente la température de la source j fournissant la quantité de chaleur δQ_j .

3.3.2 Lien entre les entropies statistique et thermodynamique.

Le but étant de retrouver le deuxième principe, à partir des bases de la Physique Statistique.

³Sans doute, ce principe a joué un rôle déterminant dans la révolution industrielle de l'Europe, au dix-huitième siècle, par l'émergence des machines à vapeur.

D'entrée de jeu, supposons que le système physique échange de la chaleur avec le milieu extérieur, et que cet échange se fait d'une manière quasi-statique. Du point de vue microscopique, une transformation quasi-statique signifie qu'à chaque instant t , le système est à l'équilibre thermique, et est décrit par une distribution de Boltzmann-Gibbs,

$$\hat{D} = \frac{1}{Z(t)} e^{-\beta(t)\hat{H}} , \quad (3.32)$$

$$Z(t) = \text{Tr} \left(e^{-\beta(t)\hat{H}} \right) . \quad (3.32a)$$

Ici, $\beta(t)$ est le multiplicateur de Lagrange et $Z(t)$ est la fonction de partition à l'instant considéré t .

Afin d'identifier, à l'échelle microscopique, la température absolue et l'entropie thermodynamique, nous partons de la formule

$$\delta Q = \text{Tr} \left(d\hat{D} \cdot \hat{H} \right) = T dS . \quad (3.33)$$

La première égalité est de nature statistique, alors que la seconde est plutôt de nature thermodynamique. Le but étant d'identifier l'entropie statistique, $S = -k_B \text{Tr} \left(\hat{D} \ln \hat{D} \right)$, à l'entropie thermodynamique, définie par la relation (3.30). Une variation de l'opérateur densité \hat{D} entraîne la variation de l'entropie

$$dS = -k_B \text{Tr} \left(d\hat{D} \cdot \ln \hat{D} \right) . \quad (3.34)$$

La relation (3.32) et la propriété $\text{Tr} \left(d\hat{D} \right) = 0$ conduisent à

$$dS = k_B \ln Z \cdot \text{Tr} d\hat{D} + k_B \beta \text{Tr} \left(\hat{D} \cdot \hat{H} \right) = k_B \beta \text{Tr} \left(d\hat{D} \cdot \hat{H} \right) . \quad (3.35)$$

Ce qui donne, en définitive,

$$\delta Q = \text{Tr} \left(d\hat{D} \cdot \hat{H} \right) = \frac{1}{k_B \beta} dS . \quad (3.36)$$

En comparant les égalités (3.30) et (3.36), nous dégagons deux résultats fondamentaux. D'abord, l'on a l'identification suivante

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \quad (3.37)$$

qui exprime que le multiplicateur de Lagrange, β , introduit au Chapitre 2, pour tenir compte de la donnée statistique concernant l'énergie, est bel et bien une échelle de température. D'autre part, l'entropie statistique, entant que mesure de degré désordre, s'identifie avec l'entropie thermodynamique, définie par la relation de Clausius (3.30).

3.4 Troisième principe.

Ce principe est connu sous le nom de *principe de Nernst*.

Énoncé macroscopique. *Il est impossible d'atteindre le zéro absolu.*

Entropie statistique au zéro absolu. Il faut noter que, contrairement à l'entropie thermodynamique, définie à travers le deuxième principe, l'entropie statistique classique est définie à une constante additive près arbitraire. Lorsque les deux entropies ont été identifiées entre elles, nous avons implicitement fixé la constante arbitraire. En fait, cette même constante peut être ajustée, par application du principe de Nernst, c'est-à-dire que l'entropie doit s'annuler au zéro absolu.

Considérons la base $\{|m\rangle\}$ diagonalisant simultanément l'opérateur densité et le Hamiltonien, c'est-à-dire

$$\hat{D} = \sum_m p_m |m\rangle\langle m|, \quad \hat{H} = \sum_m E_m |m\rangle\langle m|. \quad (3.38)$$

Pour un opérateur densité canonique, \hat{D} , les probabilités sont données par

$$p_m = \frac{e^{-\beta E_m}}{\sum_n e^{-\beta E_n}}, \quad (3.39)$$

que nous pouvons encore écrire, en faisant apparaître l'énergie fondamentale E_0 , comme

$$p_m = \frac{e^{-\beta(E_m - E_0)}}{\sum_n e^{-\beta(E_n - E_0)}}. \quad (3.39a)$$

Ces probabilités tendent vers 0, d'une manière exponentielle, lorsque $\beta \rightarrow \infty$ ($T = 0$ K), pour les états excités $\{|m\rangle\}$ (notons que $E_m > E_0$). Dans cette limite, l'opérateur densité se réduit alors au projecteur sur l'état fondamental $|m_0\rangle$,

$$\hat{D}_0 = |m_0\rangle\langle m_0|. \quad (3.40)$$

\widehat{D}_0 décrit donc un état pur, et par conséquent, l'entropie statistique S est *nulle*, au zéro absolu.

Ce résultat suggère que le troisième principe peut s'énoncer d'une manière équivalente, en disant qu'au zéro absolu, l'état fondamental des systèmes macroscopiques n'est pas dégénéré.

3.5 Limite thermodynamique.

Les systèmes physiques concernés par la Physique Statistique sont des systèmes macroscopiques, c'est-à-dire qu'ils renferment un nombre considérable de constituants. Donc, nécessairement, ces systèmes doivent d'être d'extension infinie. Pour les systèmes fluides, par exemple, la limite thermodynamique consiste à avoir simultanément $N \rightarrow \infty$ et $\Omega \rightarrow \infty$, mais à densité N/Ω fixée.

Les diverses grandeurs physiques rencontrées peuvent être classées en deux familles : *grandeurs extensives* (énergie, entropie ou généralement les potentiels thermodynamiques) ou *grandeurs intensives* (pression, température et généralement les multiplicateurs de Lagrange).

Pour définir ces diverses grandeurs, nous supposons qu'elles sont fonctions des trois variables (N, U, Ω) , où U est l'énergie interne.

Grandeurs extensives. On dit qu'une grandeur $f(N, U, \Omega)$ est *extensive*, si pour tout nombre réel λ et tout triplet (N, U, Ω) , l'on peut écrire

$$f(\lambda N, \lambda U, \lambda \Omega) = \lambda f(N, U, \Omega) . \quad (3.41)$$

En langage mathématique, f est une fonction homogène de degré 1. Conformément au théorème d'Euler en Analyse, la définition précédente est équivalente à

$$N \frac{\partial f}{\partial N} + U \frac{\partial f}{\partial U} + \Omega \frac{\partial f}{\partial \Omega} = f . \quad (3.41a)$$

Selon cette définition, N , U et Ω sont des grandeurs extensives.

Grandeurs intensives. On dit qu'une grandeur $f(N, U, \Omega)$ est *intensive*, si pour tout nombre réel λ et tout triplet (N, U, Ω) , l'on peut écrire

$$f(\lambda N, \lambda U, \lambda \Omega) = f(N, U, \Omega) . \quad (3.42)$$

La fonction f est une fonction homogène de degré 0. Cette définition équivaut à écrire

$$N \frac{\partial f}{\partial N} + U \frac{\partial f}{\partial U} + \Omega \frac{\partial f}{\partial \Omega} = 0 . \quad (3.42a)$$

Ces définitions nous enseignent que toutes les données statistiques $\{\langle A_j \rangle\}$ évoquées au Chapitre 2, sont des grandeurs extensives. Il en est de même pour l'entropie statistique S^4 .

De la relation $dS = k_B \sum_j \beta_j d\langle A_j \rangle$ et du fait que les $\{\langle A_j \rangle\}$ et S sont des grandeurs extensives, nous déduisons que tous les multiplicateurs de Lagrange $\{\beta_j\}$ sont des grandeurs intensives.

Il faut noter que ces définitions s'étendent à des systèmes physiques autres que les fluides. Pour les systèmes magnétiques, par exemple, le volume Ω est remplacé par l'induction magnétique \mathbf{B} .

Sans doute, l'une des conséquences importantes de la limite thermodynamique est que dans cette même limite, tous les ensembles statistiques sont équivalents pour la description de la physique⁵, autant choisir celui qui donne lieu à des calculs plus simples.

Equivalence entre ensembles statistiques.

Pour montrer cette équivalence, nous nous limitons ici à la comparaison entre les ensembles canonique et grand canonique, d'une part, et les ensembles canonique et isobare-isotherme, d'autre part. La même démarche s'appliquerait aux autres ensembles.

Commençons par les deux premiers ensembles, pour lesquels les fonctions de partition

⁴Ceci peut se vérifier facilement si on considère un système formé par N particules identiques et indépendantes. Dans ce cas, l'entropie totale S est additive, et vaut $S = Ns$, où s est l'entropie d'une particule. Donc, une dilatation du nombre N d'un facteur λ entraîne la dilatation de S , du même facteur.

⁵Thermodynamiquement parlant, fixer l'ensemble statistique consiste à décider quant au choix des variables d'état pour la description des états d'équilibre.

se déduisent l'une de l'autre par une transformée de Laplace (Chapitre 2), c'est-à-dire

$$Z_G(\beta, \Omega, \alpha) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\alpha N} Z_c(\beta, \Omega, N) . \quad (3.43)$$

Ce qu'il faut comparer est plutôt $\ln Z_G$ et $\ln Z_c$, puisque toutes les grandeurs physiques s'enduisent. Dans la limite du grand nombre de particules, la somme précédente est dominée par le terme d'ordre $N \rightarrow \infty$, et nous écrivons

$$\ln Z_G(\alpha, \Omega, \beta) \sim \alpha N + \ln Z_c(\beta, \Omega, N) . \quad (3.44)$$

Commençons par les deux premiers ensembles, pour lesquels les fonctions de partition se déduisent l'une de l'autre par une transformée de Laplace (Chapitre 2), c'est-à-dire

$$Z_G(\beta, \Omega, \alpha) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\alpha N} Z_c(\beta, \Omega, N) . \quad (3.43)$$

Ce qu'il faut comparer est plutôt $\ln Z_G$ et $\ln Z_c$, puisque toutes les grandeurs physiques s'enduisent. Dans la limite de grand nombre de particules, la somme précédente est dominée par le terme d'ordre $N \rightarrow \infty$, et nous écrivons

$$\ln Z_G(\alpha, \Omega, \beta) \sim \alpha N + \ln Z_c(\beta, \Omega, N) . \quad (3.44)$$

Ainsi, $\ln Z_G$ est une transformée de Legendre de $-\ln Z_c$, où N et α sont les variables conjuguées de Legendre. Nous avons les conditions de stationnarité

$$\alpha = -\frac{\partial}{\partial N} \ln Z_c(\beta, \Omega, N) , \quad (3.44a)$$

$$N = \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln Z_G(\beta, \Omega, \alpha) . \quad (3.44b)$$

La dernière formule indique que le nombre de particules, N , dans l'ensemble canonique s'identifie au nombre moyen de particules, $\langle N \rangle$, dans l'ensemble grand canonique. Nous montrons, sans peine, à l'aide de la relation (3.44), que l'énergie interne, l'entropie et les fluctuations de l'énergie sont les mêmes pour les deux ensembles.

Pour montrer l'équivalence entre l'ensemble grand canonique et l'ensemble isobare-isotherme, nous partons de la relation suivante (transformée de Laplace) entre les fonctions

de partition associées (Chapitre 2)

$$Z_i(\beta, \gamma, N) = \int_0^\infty e^{-\gamma\Omega} Z_c(\beta, \Omega, N) d\Omega . \quad (3.45)$$

Dans la limite de grands volumes, la pression $P = kT\gamma$ devient faible. Donc, l'intégrale précédente est dominée par les grands volumes ($\Omega \rightarrow \infty$), et nous écrivons

$$\ln Z_i(\beta, \gamma, N) \sim -\gamma\Omega + \ln Z_c(\beta, \Omega, N) . \quad (3.46)$$

Ainsi, $\ln Z_G$ est une transformée de Legendre de $-\ln Z_c$, où Ω et γ sont les variables conjuguées de Legendre. Nous avons les conditions de stationnarité

$$\gamma = \frac{\partial}{\partial \Omega} \ln Z_c(\beta, \Omega, N) , \quad (3.46a)$$

$$\Omega = -\frac{\partial}{\partial \gamma} \ln Z_i(\beta, \gamma, N) . \quad (3.46b)$$

Nous montrons, aisément, en utilisant la relation (3.46), que l'énergie interne, l'entropie et les fluctuations de l'énergie sont les mêmes pour les deux ensembles.

Donc, les trois ensembles statistiques sont équivalents pour la description de la Physique.

3.6 Potentiels thermodynamiques.

L'étude de la thermodynamique repose sur l'introduction des potentiels thermodynamiques⁶.

3.6.1 Définition.

Un potentiel thermodynamique est une fonction de certaines variables d'état, qui permet le calcul des capacités calorifiques, compressibilités, équation d'état et généralement les propriétés d'équilibre.

⁶La notion de potentiel n'apparaît pas uniquement en thermodynamique. En mécanique, on introduit l'énergie potentielle, pour les systèmes conservatifs. En électromagnétisme, on introduit le potentiel électrostatique et le potentiel vecteur.

3.6.2 Potentiel chimique.

Le potentiel chimique, μ , est l'énergie nécessaire pour faire varier le nombre de particules d'une unité. Il est facile de se convaincre que le potentiel chimique, μ , est relié au multiplicateur de Lagrange, α , par : $\alpha = \beta\mu = \mu/k_B T$.

3.6.3 Entropie.

Le premier potentiel thermodynamique que nous évoquons est l'entropie d'équilibre, S . Celle-ci est fonction de l'énergie interne, U , du nombre de particules, N , et des paramètres, $\{\zeta_\alpha\}$, ceux qui figurent dans le Hamiltonien (volume Ω ou champ extérieur). La différentielle totale de cette entropie est

$$dS = k_B \beta dU - k_B \beta \mu dN - k_B \beta \sum_{\alpha} X_{\alpha} d\zeta_{\alpha} . \quad (3.47)$$

3.6.4 Énergie libre de Helmholtz.

Commençons par réécrire la différentielle totale précédente, en faisant jouer à l'énergie interne $U(S, N, \zeta_\alpha)$ un rôle particulier,

$$dU = TdS + \mu dN + \sum_{\alpha} X_{\alpha} d\zeta_{\alpha} , \quad (3.48)$$

D'habitude, on choisit la température T , comme variable, plutôt que l'entropie S . Ceci amène à faire une transformée de Legendre de l'énergie interne, et d'obtenir l'énergie libre de Helmholtz

$$F(T, N, \zeta_\alpha) = U(S, N, \zeta_\alpha) - TS(U, N, \zeta_\alpha) , \quad (3.49)$$

dont la différentielle totale est

$$dF = -SdT + \mu dN + \sum_{\alpha} X_{\alpha} d\zeta_{\alpha} . \quad (3.50)$$

Les variables naturelles dont dépend l'énergie libre F sont alors la température T , le nombre de particule N , et le volume Ω (ou le champ externe). Si l'on exprime l'entropie,

en termes de la fonction de partition canonique (Chapitre 2), pour N fixé, alors l'on obtient

$$F(T, N, \zeta_\alpha) = -k_B T \ln Z_c(\beta, N, \zeta_\alpha) . \quad (3.51)$$

Cette relation relie la Thermodynamique, à travers F , à la Physique Statistique, via la fonction de partition canonique, Z_c .

Si, maintenant, l'un des ζ_α est le volume Ω , dont la variable conjuguée est $X_\alpha = -P$, où P est la pression, alors

$$P = -\frac{\partial F(T, N, \Omega)}{\partial \Omega} = k_B T \frac{\partial}{\partial \Omega} \ln Z_c(T, N, \Omega) . \quad (3.52)$$

Cette relation exprime la dépendance de la pression dans la température et le volume. C'est l'équation d'état du système, qu'on peut déterminer par des considérations de la Physique Statistique, à travers la fonction de partition canonique.

3.6.5 Enthalpie de Gibbs.

Cette enthalpie, $G(T, N, X_\alpha)$, se déduit de l'énergie libre de Helmholtz, $F(T, N, \zeta_\alpha)$, par une transformation de Legendre, où on échange les variables extensives $\{\zeta_\alpha\}$ par les variables intensives $\{X_\alpha\}$. L'on a

$$G(T, N, X_\alpha) = F(T, N, \zeta_\alpha) - \sum_\alpha X_\alpha \zeta_\alpha . \quad (3.53)$$

dont la différentielle totale est

$$dG = -SdT + \mu dN - \sum_\alpha \zeta_\alpha dX_\alpha . \quad (3.53a)$$

Si l'on exprime, maintenant, l'entropie, en termes de la fonction de partition isobare-isotherme (Chapitre 2), pour N fixé, alors l'on obtient

$$G(T, N, X_\alpha) = -k_B T \ln Z_i(\beta, N, X_\alpha) . \quad (3.54)$$

Cette relation relie la Thermodynamique, à travers G , à la Physique Statistique, via la fonction de partition isobare-isotherme, Z_i .

Si N est fixé et l'un des ζ_α est le volume Ω , dont la variable conjuguée est $X_\alpha = -P$, où P est la pression, alors

$$\Omega = \frac{\partial G(T, N, P)}{\partial P} = -k_B T \frac{\partial}{\partial P} \ln Z_i(T, N, P) . \quad (3.55)$$

C'est l'équation d'état du système, exprimant une relation entre la pression, le volume et la température, qu'on peut déterminer par des considérations de la Physique Statistique, à travers la fonction de partition isobare-isotherme.

3.6.6 Grand potentiel.

Le choix de la température et du potentiel chimique, comme variables, implique l'introduction du grand potentiel, A , qui peut être obtenu par une double transformation de Legendre, à partir de l'énergie interne de Helmholtz,

$$A(T, \mu, \zeta_\alpha) = U - TS - \mu N , \quad (3.56)$$

ou encore, à partir de l'énergie libre ,

$$A(T, \mu, \zeta_\alpha) = F - \mu N . \quad (3.57)$$

Le grand potentiel possède comme différentielle totale

$$dA = -SdT - Nd\mu + \sum_{\alpha} X_{\alpha} d\zeta_{\alpha} . \quad (3.58)$$

Si l'entropie est remplacée par son expression dans l'ensemble grand canonique (Chapitre 2), alors l'on obtient

$$A(T, \mu, \zeta_\alpha) = -k_B T \ln Z_G(\beta, \alpha, \zeta_\alpha) . \quad (3.59)$$

Pour les systèmes fluides, l'équation d'état est alors donnée par la représentation paramétrique

$$P = -\frac{\partial}{\partial \Omega} A(T, \mu, \Omega) , \quad (3.60a)$$

$$N = -\frac{\partial}{\partial \mu} A(T, \mu, \Omega) . \quad (3.60b)$$

L'élimination de μ entre ces deux relations donne l'équation d'état : $f(P, \Omega, T) = 0$.

Finalement, faisons remarquer que la seule variable extensive dont dépend le grand potentiel est le volume. Ce qui nous permet d'écrire

$$\frac{A(T, \mu, \Omega)}{\Omega} = \frac{\partial A}{\partial \Omega} . \quad (3.61)$$

Par suite, l'on a l'expression générale

$$A = -P\Omega . \quad (3.62)$$

Cette relation exprime qu'au signe près, la pression est essentiellement le grand potentiel par unité de volume.

3.6.7 Relation de Gibbs-Duhem.

Supposons qu'on décide de travailler avec les variables intensives T , μ et P , pour décrire les états d'équilibre. Pour obtenir le potentiel thermodynamique associée, on est amené à faire la transformation de Legendre : $A - \Omega(\partial A/\partial \Omega)$. En fait, cette combinaison est identiquement nulle, en vertu de la relation (3.61). La forme différentielle correspondant s'écrit

$$SdT - \Omega dP + Nd\mu = 0 . \quad (3.63)$$

Une telle égalité est appelée "relation du Gibbs-Duhem" en Thermodynamique, et qui exprime le fait que pour caractériser un fluide à l'aide de trois variables, l'une au moins doit être extensive. ■

Chapitre 4

Statistiques de Fermi-Dirac et de Bose-Einstein.

Le but de ce chapitre est une étude détaillée des propriétés thermiques des “gaz de Fermi” (électrons libres dans un solide, hélium 3, ions dans un plasma...) et des “gaz de Bose” (hélium 4, photons dans les corps noirs, phonons dans les solides...).

Les fermions sont des particules de spin *demi-entier* (électrons, positrons, protons, neutrons...), et la fonction d’onde associée est une fonction antisymétrique dans l’échange de positions des particules (Principe d’Exclusion de Pauli).

Les bosons sont des particules de spin *entier* (hélium 4, photons, phonons...), et la fonction d’onde correspondante est plutôt symétrique dans l’échange de positions des particules.

Pour simplifier l’étude, nous nous limiterons aux seuls systèmes sans interactions. Pour ces mêmes systèmes, les degrés de liberté internes interviennent d’une manière déterminante.

4.1 Espace de Fock.

Comme nous sommes concernés par des systèmes renfermant un grand nombre de particules (limite thermodynamique), nous choisirons comme ensemble statistique, l’ensemble

grand canonique.

Pour l'étude des propriétés thermiques, nous aurons besoin de connaître la fonction de partition grand canonique. Mathématiquement parlant, cette fonction est une *trace* (Chapitre 2), d'où la nécessité de construire une base d'un espace plus large, appelé "espace de Fock", et qui généralise l'espace de Hilbert habituel correspondant à un nombre de particules fixé.

4.1.1 États à une particule.

Le but, maintenant, est d'essayer de construire une base permettant de classer convenablement les états du système de particules sans interactions. Pour ce faire, nous commencerons par un système quantique à une seule particule.

Soit $\mathcal{E}_H^{(1)}$ l'espace de Hilbert associé à une seule particule. Bien évidemment, cet espace possède la même structure, aussi bien pour les fermions que pour les bosons. Une différence de structure n'apparaît que lorsqu'on est en présence de plusieurs particules. Dans l'espace des états à une particule, $\mathcal{E}_H^{(1)}$, nous choisirons comme base, l'ensemble des vecteurs propres du Hamiltonien à un corps, \hat{H}_1 . Nous désignerons ces états par $\{|q\rangle\}$, où q désigne l'ensemble des nombres quantiques caractérisant l'état $|q\rangle$. Si ϵ_q est l'énergie associée à cet état, nous écrivons

$$\hat{H}_1 |q\rangle = \epsilon_q |q\rangle . \quad (4.1)$$

Pour une particule dans une boîte parallélépipédique, d'arêtes L_x , L_y et L_z , le Hamiltonien \hat{H}_1 se réduit à l'énergie cinétique. Les fonctions d'onde $\varphi_m(x, y, z)$ sont solution de l'équation aux valeurs propres et revêtent la forme suivante

$$\varphi_m(x, y, z) = \left(\frac{8}{L_x L_y L_z} \right)^{1/2} \sin \left(\frac{\pi}{L_x} x \right) \sin \left(\frac{\pi}{L_y} y \right) \sin \left(\frac{\pi}{L_z} z \right) . \quad (4.2)$$

Il est facile de voir que ces fonctions d'onde s'annulent aux bords. Les énergies correspondantes sont quantifiées et valent

$$\epsilon_q = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left(\frac{m_x^2}{L_x^2} + \frac{m_y^2}{L_y^2} + \frac{m_z^2}{L_z^2} \right) . \quad (4.3)$$

Donc, les kets $|q\rangle \equiv |m_x, m_y, m_z\rangle$ dépendent de trois nombres quantiques $m_x \in \mathbf{N}^*$, $m_y \in \mathbf{N}^*$ et $m_z \in \mathbf{N}^*$. Si, en plus, la particule possède un spin, les états sont aussi repérés par un nombre quantique S_z pouvant prendre $2s + 1$ valeurs.

4.1.2 États à plusieurs particules.

A présent, nous allons construire, à partir des états q à une particule, une base de l'espace de Hilbert $\mathcal{E}_H^{(N)}$ des états à N particules indiscernables (bosons ou fermions). Nous désignons ces états par $\{|q_1, \dots, q_N\rangle\}$, et qui sous-tendent l'espace produit tensoriel $\mathcal{E}_H^{(N)} = \mathcal{E}_H^{(1)} \otimes \dots \otimes \mathcal{E}_H^{(1)}$ (N fois). Ensuite, les états $\{|q_1, \dots, q_N\rangle\}$ doivent être symétrisés ou antisymétrisés, selon que les particules sont des bosons où des fermions (Complément Physique 3), en faisant toutes les permutations possibles des indices $1, \dots, N$.

Il existe une autre façon de caractériser les états à N particules, en introduisant les nombres d'occupation. Cela revient à recenser, pour une énergie (à une particule) donnée ϵ_q , le nombre de particules se trouvant dans l'état $|q\rangle$. Ce nombre, $n_q \in \mathbf{N}$, et appelé "nombre d'occupation". Ainsi, le vide, seul état de l'espace de Hilbert $\mathcal{E}_H^{(0)}$ à *zero* particules, correspond à la situation où chacun des états $|q\rangle$ à une particule est non occupé, ou encore que tous les nombres d'occupation n_q sont nuls. Donc, la base cherchée de l'espace de Fock, \mathcal{F}_H , est construite, à partir des états $\{|n_1, \dots, n_q, \dots\rangle\}$. Le vide correspond à ce que tous les nombres d'occupation valent 0, l'état à une particule à la situation où tous les nombres d'occupation valent 0, sauf *un* qui vaut 1, et ainsi de suite. La nature des particules peut être prise en compte, en disant que les fermions correspondent à des nombres d'occupation ne pouvant prendre que *deux* valeurs 0 ou 1 ($n_q = 0$ ou $n_q = 1$, pour tous les états q)¹, alors que les bosons correspondent à des nombres d'occupation qui sont des valeurs entières ($n_q \in \mathbf{N}$, pour tous les états q).

¹Les deux valeurs possibles pour les fermions expriment le Principe d'Exclusion de Pauli, selon lequel deux fermions, contrairement aux bosons, ne peuvent occuper le même état quantique.

4.1.3 Structure de l'espace de Fock.

C'est un espace de Hilbert, \mathcal{F}_H , qui est une *somme directe* des espaces de Hilbert $\mathcal{E}_H^{(0)}, \mathcal{E}_H^{(1)}, \dots, \mathcal{E}_H^{(N)}, \dots$, à 0, 1, ..., N, \dots particules indiscernables (bosons ou fermions). Nous écrivons

$$\mathcal{F}_H = \mathcal{E}_H^{(0)} \oplus \mathcal{E}_H^{(1)} \oplus \dots \oplus \mathcal{E}_H^{(N)} \oplus \dots . \quad (4.4)$$

4.2 Opérateurs dans la représentation de Fock.

4.2.1 Opérateur Hamiltonien.

Le Hamiltonien global, \widehat{H} , est la somme directe des Hamiltoniens partiels $\{\widehat{H}_j, j = 1, \dots, N, \dots\}$. Il possède comme états propres les états construits $\{|n_1, \dots, n_q, \dots\rangle\}$, c'est-à-dire

$$\widehat{H} |n_1, \dots, n_q, \dots\rangle = \sum_q n_q \epsilon_q |n_1, \dots, n_q, \dots\rangle . \quad (4.5)$$

La quantité $\sum_q n_q \epsilon_q$ représente l'énergie totale du gaz.

4.2.2 Opérateur nombre d'occupation.

Cet opérateur, \widehat{n}_q , est défini à travers son action sur la base construite de l'espace de Fock,

$$\widehat{n}_q |n_1, \dots, n_q, \dots\rangle = n_q |n_1, \dots, n_q, \dots\rangle . \quad (4.6)$$

Notons que les opérateurs $\{\widehat{n}_q\}$ et le Hamiltonien \widehat{H} forment un ensemble complet d'observables qui commutent (ECOC) : $[\widehat{n}_q, \widehat{n}_{q'}] = 0$, pour $q \neq q'$, et $[\widehat{H}, \widehat{n}_q] = 0$, pour tout état $|q\rangle$.

A l'aide de la définition précédente, le Hamiltonien des particules sans interactions peut s'écrire comme

$$\widehat{H} = \sum_q \widehat{n}_q \epsilon_q . \quad (4.7)$$

4.2.3 Opérateur nombre de particules.

Cet opérateur est défini par

$$\hat{N} | n_1, \dots, n_q, \dots \rangle = \sum_q n_q | n_1, \dots, n_q, \dots \rangle . \quad (4.8)$$

Ici, $\sum_q n_q$ est le nombre total de particules. Nous avons

$$\hat{N} = \sum_q \hat{n}_q . \quad (4.9)$$

4.2.4 Opérateur densité.

En termes des opérateurs nombres d'occupation, $\{\hat{n}_q\}$, il est facile de voir que l'opérateur densité (grand canonique) est le suivant

$$\hat{D} = \frac{1}{Z_G} \exp \left\{ -\beta \sum_q \hat{n}_q \epsilon_q + \beta \mu \sum_q \hat{n}_q \right\} . \quad (4.10)$$

Ici,

$$Z_G = \text{Tr} \left[\exp \left\{ -\beta \sum_q \hat{n}_q \epsilon_q + \beta \mu \sum_q \hat{n}_q \right\} \right] \quad (4.11)$$

est la fonction de partition grand canonique, où la trace étant prise sur la base de l'espace de Fock, $\{| n_1, \dots, n_q, \dots \rangle\}$. Explicitement, nous avons l'expression générale

$$\begin{aligned} Z_G &= \sum_{n_1, \dots, n_q, \dots} \langle n_1, \dots, n_q, \dots | e^{-\beta \sum_{q'} \hat{n}_{q'} \epsilon_{q'} + \beta \mu \sum_{q'} \hat{n}_{q'}} | n_1, \dots, n_q, \dots \rangle \\ &= \sum_{n_1, \dots, n_q, \dots} \exp \left\{ -\beta \sum_{q'} n_{q'} \epsilon_{q'} + \beta \mu \sum_{q'} n_{q'} \right\} . \end{aligned} \quad (4.12)$$

Nous avons la notation usuelle : $\beta = 1/k_B T$, où T est la température absolue et k_B est la constante de Boltzmann.

4.3 Distribution de Fermi-Dirac.

4.3.1 Fonction de partition.

Cette fonction est

$$Z_G = \sum_{\{n_q=0,1\}} \exp \left\{ -\beta \sum_{q'} \epsilon_{q'} n_{q'} + \beta \mu \sum_{q'} n_{q'} \right\} = \sum_{\{n_q=0,1\}} \prod_{q'} [\exp \{-\beta (\epsilon_{q'} - \mu)\}]^{n_{q'}} . \quad (4.13)$$

Il est facile de se convaincre que, comme il se doit, cette fonction de partition est factorisable, c'est-à-dire

$$Z_G = \prod_q \left[\sum_{n_q=0,1} [\exp \{-\beta (\epsilon_q - \mu)\}]^{n_q} \right] = \prod_q Z_q , \quad (4.14)$$

avec

$$Z_q = 1 + e^{-\beta(\epsilon_q - \mu)} . \quad (4.15)$$

C'est la propriété de factorisation de la fonction de partition.

4.3.2 Facteur de Fermi.

La valeur moyenne de l'opérateur nombre d'occupation \hat{n}_q de l'état $|q\rangle$ porte le nom de *facteur de Fermi*,

$$\begin{aligned} f_q &\equiv \langle n_q \rangle = \text{Tr} \left(\hat{D} \cdot \hat{n}_q \right) = \frac{1}{Z_G} \text{Tr} \left(e^{-\beta \hat{H} + \beta \mu \hat{N}} \cdot \hat{n}_q \right) \\ &= \frac{1}{Z_G} \sum_{\{n_{q''}\}} \exp \left\{ -\beta \sum_{q'} n_{q'} \epsilon_{q'} + \beta \mu \sum_{q'} n_{q'} \right\} n_q . \end{aligned} \quad (4.16)$$

En tenant compte de la propriété de factorisation de Z_G , l'on obtient

$$f_q = \frac{1}{Z_q} \sum_{n_q=0,1} [\exp \{-\beta (\epsilon_q - \mu)\}]^{n_q} n_q . \quad (4.17)$$

Explicitement, nous avons

$$f_q = \frac{1}{e^{(\epsilon_q - \mu)/k_B T} + 1} . \quad (4.18)$$

C'est la *Distribution de Fermi-Dirac*. Le facteur f_q représente, en quelques sortes, la probabilité d'occupation de l'état $|q\rangle$, d'énergie ϵ_q .

Notons que le potentiel chimique des fermions est défini positif, c'est-à-dire $\mu > 0$. En effet, l'énergie nécessaire pour faire varier le nombre de fermions N de la quantité dN est μdN . D'un autre côté, puisque les fermions se "repoussent", cette énergie doit être positive, et donc $\mu > 0$. Dans le contexte des fermions, le potentiel chimique μ est appelé *énergie de Fermi*.

Discutons la représentation graphique du facteur de Fermi, entant que fonction de l'énergie ϵ_q , à température fixée.

Premièrement, comme le nombre d'occupation vaut 0 ou 1, alors le facteur de Fermi est nécessairement compris entre 0 et 1.

Deuxièmement, ce même facteur décroît avec ϵ_q ; ce qui signifie que les états $\{|q\rangle\}$ de haute énergie sont, comme il se doit, moins peuplés que ceux de basse énergie.

Troisièmement, pour $\epsilon_q = \mu$, le facteur de Fermi vaut $1/2$; ce qui veut dire que le niveau d'énergie de Fermi a "une chance sur deux" d'être occupée.

Fixons, maintenant, l'énergie ϵ_q , et essayons de mener une discussion à propos de la dépendance en température du facteur de Fermi. Notons qu'à basse température (β grand), les états d'énergie inférieure à l'énergie de Fermi ($\epsilon_q < \mu$), sont tous *remplis*, c'est-à-dire occupés par un fermion. Naturellement, ceux d'énergie supérieure à μ sont tous *vides*. En revanche, lorsqu'on chauffe le système, les états occupés se dépeuplent partiellement; ce qui crée alors des "trous" dans la zone d'énergie $\epsilon_q < \mu$. Bien évidemment, les états vides dans la zone d'énergie $\epsilon_q > \mu$ se remplissent partiellement. Cela suggère que la quantité $1 - f_q$ peut être interprétée comme le nombre moyen de trous dans l'état q .

Finalement, l'allure du facteur de Fermi, en fonction de l'énergie ϵ_q , à température fixée, est montré sur la Fig. 4.1.

4.4 Distribution de Bose-Einstein.

4.4.1 Fonction de partition.

Pour les bosons, la fonction de partition est aussi factorisable. Nous trouvons aisément que celle-ci est donnée par

$$Z_G = \prod_q \left(\sum_{n_q=0}^{\infty} \exp \{ -\beta (\epsilon_q - \mu) n_q \} \right) = \prod_q Z'_q, \quad (4.19)$$

avec

$$Z'_q = \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_q - \mu)}}. \quad (4.20)$$

4.4.2 Facteur de Bose.

Il est donné par

$$\begin{aligned} f_q &\equiv \langle n_q \rangle = \text{Tr} \left(\hat{D} \cdot \hat{n}_q \right) = \frac{1}{Z_G} \text{Tr} \left(e^{-\beta \hat{H} + \beta \mu \hat{N}} \cdot \hat{n}_q \right) \\ &= \frac{1}{Z_G} \sum_{\{n_{q''}=0, \dots\}} \exp \left\{ -\beta \sum_{q'} n_{q'} \epsilon_{q'} + \beta \mu \sum_{q'} n_{q'} \right\} n_q. \end{aligned} \quad (4.21)$$

En tenant compte de la propriété de factorisation de Z_G , l'on obtient

$$f_q = \frac{1}{Z'_q} \sum_{n_q=0}^{\infty} [\exp \{ -\beta (\epsilon_q - \mu) \}]^{n_q} n_q. \quad (4.22)$$

Il est facile de montrer que le nombre d'occupation moyen, ou encore *facteur de Bose*, est donné par²

$$f_q = \frac{1}{e^{(\epsilon_q - \mu)/k_B T} - 1}. \quad (4.23)$$

C'est la *Distribution de Bose-Einstein*.

Contrairement aux fermions, le potentiel chimique des bosons est défini négatif, c'est-à-dire $\mu < 0$ ³. Pour prouver cela, nous appliquons le même raisonnement que pour les fermions, en notant que les bosons "s'attirent".

²Nous avons utilisé la série : $\sum_{n=0}^{\infty} n x^n = x / (1 - x)^2$, avec $x = e^{-\beta(\epsilon_q - \mu)}$.

³Contrairement aux fermions, un ensemble de bosons a tendance à céder des particules.

Contrairement au facteur de Fermi, le facteur de Bose n'est pas borné, et il devient infini si ϵ_q tend vers le potentiel chimique $\mu < 0$. Son allure est montrée sur la Fig. 4.2.

4.5 Grandeurs physiques en termes de facteurs de Fermi ou de Bose.

Maintenant, nous allons voir comment les grandeurs thermodynamiques s'expriment en termes de facteurs de Fermi ou de Bose.

4.5.1 Cas des fermions.

Il est facile de voir que le grand potentiel, le nombre moyen de particules et l'énergie interne sont donnés par

$$A = -k_B T \ln Z_G = -k_B T \sum_q \ln Z_q = k_B T \sum_q \ln (1 - f_q) , \quad (4.24)$$

$$\langle N \rangle = \sum_q \langle \hat{n}_q \rangle = \sum_q f_q \equiv N , \quad (4.25)$$

$$U = \sum_q \langle \hat{n}_q \rangle \epsilon_q = \sum_q f_q \epsilon_q . \quad (4.26)$$

Notons que, comme il se doit, le grand potentiel A est négatif, car $0 < f_q < 1$.

Finalement, l'entropie se réécrit comme

$$S = \frac{1}{T} (U - A - \mu N) = -k_B \sum_q [f_q \ln f_q + (1 - f_q) \ln (1 - f_q)] , \quad (4.27)$$

où nous avons utilisé la relation

$$\beta (\epsilon_q - \mu) = \ln \left(\frac{1 - f_q}{f_q} \right) . \quad (4.27a)$$

L'expression (4.27) de l'entropie paraît naturelle, du fait qu'un état donné $|q\rangle$ peut être occupé, avec une probabilité f_q , ou non occupé avec la probabilité complémentaire $1 - f_q$.

4.5.2 Cas des bosons.

Il est aisé de montrer les expressions suivantes

$$N = \sum_q f_q , \quad (4.28)$$

$$U = \sum_q f_q \epsilon_q , \quad (4.29)$$

$$A = -k_B T \sum_q \ln(1 + f_q) , \quad (4.30)$$

$$S = -k_B \sum_q [f_q \ln f_q - (1 + f_q) \ln(1 + f_q)] , \quad (4.31)$$

avec le facteur de Bose f_q , défini par la relation (4.23).

4.6 Limite de grands volumes.

Dans ce paragraphe, nous considérons des systèmes de fermions renfermés dans une boîte de grand volume ($\Omega \rightarrow \infty$).

Notons d'abord que les grandeurs thermodynamiques, qui sont le grand potentiel, le nombre moyen de particules, l'énergie interne ou l'entropie, se présentent comme la somme, sur les états q à une particule, de fonctions $\Phi(\epsilon_q)$ des énergies ϵ_q . Dans la limite de grand volume, le spectre des énergies $\{\epsilon_q\}$ devient un continuum, et par conséquent, les sommes tendent vers des intégrales de la forme

$$\sum_q \Phi(\epsilon_q) \longrightarrow \int \Phi(\epsilon) \mathcal{D}(\epsilon) d\epsilon . \quad (4.31)$$

Ici,

$$\mathcal{D}(\epsilon) = \sum_q \delta(\epsilon - \epsilon_q) \quad (4.31a)$$

est la *densité d'état* à une particule, où $\delta(x)$ est la distribution de Dirac. La différentielle $\mathcal{D}(\epsilon) d\epsilon$ représente le nombre d'états $\{q\}$, dont l'énergie est comprise entre ϵ et $\epsilon + d\epsilon$.

Le problème fondamental est alors la détermination de l'expression de la densité d'état, pour pouvoir calculer les grandeurs thermodynamiques.

Pour ce faire, supposons que la boîte est parallélépipédique, d'arrêtes L_x , L_y et L_z . Dans ce cas, les états à une particule sont $\{|q\rangle = |m_x, m_y, m_z\rangle\}$, avec $m_x \in \mathbf{N}^*$, $m_y \in \mathbf{N}^*$ et $m_z \in \mathbf{N}^*$. Dans la limite où ces arrêtes tendent vers l'infini ($\Omega = L_x L_y L_z \rightarrow \infty$), l'on a

$$\sum_{m_x=0}^{\infty} \sum_{m_y=0}^{\infty} \sum_{m_z=0}^{\infty} \longrightarrow \int_0^{\infty} dm_x \int_0^{\infty} dm_y \int_0^{\infty} dm_z = \frac{L_x L_y L_z}{h^3} \int d\mathbf{p} , \quad (4.32)$$

et

$$\sum_{m_x=0}^{\infty} \sum_{m_y=0}^{\infty} \sum_{m_z=0}^{\infty} \longrightarrow g \frac{\Omega}{h^3} \int d\mathbf{p} . \quad (4.33)$$

Ici, \mathbf{p} est l'impulsion de la particule. Nous avons introduit le préfacteur $g = 2s + 1$ (*facteur gyromagnétique*), où s est le spin des particules.

L'énergie d'une particule est $\epsilon = p^2/2m$, soit $p = \sqrt{2m\epsilon}$ et $dp = \sqrt{m/2\epsilon} d\epsilon$; ce qui entraîne $p^2 dp = \sqrt{2} m^{3/2} \sqrt{\epsilon} d\epsilon$. A l'aide de ce changement de variables, nous avons

$$g \frac{\Omega}{h^3} \int d\mathbf{p} = \int d\epsilon \mathcal{D}(\epsilon) , \quad (4.34)$$

avec comme densité d'état

$$\mathcal{D}(\epsilon) = g \frac{\Omega}{\sqrt{2\pi^2 \hbar^3}} m^{3/2} \epsilon^{1/2} . \quad (4.35)$$

Il faut souligner que l'expression précédente ne dépend ni de la forme de la boîte ni des conditions aux limites imposées aux fonctions d'onde (fonctions d'onde s'annulant aux bords, fonctions d'onde périodiques...). Ceci n'est vrai que pour les grands volumes.

Dans un espace à d dimensions, nous trouvons que la densité d'état est donnée par

$$\mathcal{D}(\epsilon) = g \frac{\Omega_d}{2^{d/2} \pi^{d/2} \hbar^d} \frac{m^{d/2}}{\Gamma(d/2)} \epsilon^{\frac{d}{2}-1} . \quad (4.35a)$$

Ici, $\Gamma(z)$ est la fonction *Gamma d'Euler*.

Remarquer qu'à *deux* dimensions, la densité d'état est une *constante*, indépendamment de l'énergie individuelle ϵ ,

$$\mathcal{D}(\epsilon) = g \frac{Sm}{2\pi\hbar^2} , \quad (4.35b)$$

où $S = \Omega_2$ est l'*aire* de la surface contenant le gaz.

A une dimension, la densité d'état correspondante est

$$\mathcal{D}(\epsilon) = g \frac{L}{\sqrt{2\pi\hbar}} m^{1/2} \epsilon^{-1/2}, \quad (4.35c)$$

où $L = \Omega_1$ est la *longueur* du segment contenant le gaz.

Notons, finalement, que l'expression obtenue de la densité d'état ne dépend ni de la forme de la boîte, ni des conditions aux limites imposées aux fonctions d'onde (fonctions d'onde s'annulant aux bords, fonctions d'onde périodiques...). Ceci n'est vrai que dans la limite de grand volume (limite thermodynamique).

4.7 Grandeurs thermodynamiques en termes de la densité d'état.

4.7.1 Nombre moyen de particules.

Dans la limite de grand volume ($\Omega \rightarrow \infty$), le nombre moyen de particules, $N = \sum_q f_q$, devient

$$N = \int_0^\infty \mathcal{D}(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon = g \frac{\Omega}{\sqrt{2\pi^2\hbar^3}} m^{3/2} K_\pm(T, \mu), \quad (4.36)$$

avec la notation

$$K_\pm(T, \mu) = \int_0^\infty \frac{\epsilon^{1/2}}{e^{(\epsilon-\mu)/k_B T} \pm 1} d\epsilon. \quad (4.36a)$$

Ici, le signe + est pour les fermions, et le signe - est pour les bosons.

4.7.2 Énergie interne.

Nous montrons que, dans la limite de grand volume, l'énergie interne, $U = \sum_q f_q \epsilon_q$, devient

$$U = \int_0^\infty \epsilon \mathcal{D}(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon = g \frac{\Omega}{\sqrt{2\pi^2\hbar^3}} m^{3/2} H_\pm(T, \mu), \quad (4.37)$$

avec la notation

$$H_\pm(T, \mu) = \int_0^\infty \frac{\epsilon^{3/2}}{e^{(\epsilon-\mu)/k_B T} \pm 1} d\epsilon, \quad (4.37a)$$

où le signe + est pour les fermions, et le signe – est pour les bosons.

4.7.3 Grand potentiel.

Dans cette même limite, nous montrons que le grand potentiel est donné par

$$A = -k_B T g \frac{\Omega}{\sqrt{2\pi^2 \hbar^3}} m^{3/2} \int_0^\infty \epsilon^{1/2} \ln(1 + e^{-(\epsilon-\mu)/k_B T}) d\epsilon, \quad (4.38)$$

pour les fermions, et

$$A = k_B T g \frac{\Omega}{\sqrt{2\pi^2 \hbar^3}} m^{3/2} \int_0^\infty \epsilon^{1/2} \ln(1 - e^{-(\epsilon-\mu)/k_B T}) d\epsilon, \quad (4.39)$$

pour les bosons.

En faisant une intégration par parties, nous parvenons à

$$A = -\frac{2}{3} g \frac{\Omega}{\sqrt{2\pi^2 \hbar^3}} m^{3/2} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{3/2}}{e^{(\epsilon-\mu)/k_B T} \pm 1} d\epsilon, \quad (4.40)$$

où le signe + est pour les fermions, et le signe – est pour les bosons. L'expression précédente montre que l'énergie interne et le grand potentiel sont simplement reliés par

$$A = -\frac{2}{3} U. \quad (4.41)$$

En dimension quelconque d , nous montrons la relation générale

$$A = -\frac{2}{d} U. \quad (4.41a)$$

4.7.4 Équation d'état.

En remplaçant dans l'égalité (4.41) le grand potentiel A par $-P\Omega$, nous parvenons à la formule fondamentale

$$P\Omega = \frac{2}{3} U, \quad (4.42)$$

indépendamment de la nature statistique du gaz.

En dimension quelconque d , nous avons la relation générale

$$P\Omega = \frac{2}{d} U. \quad (4.42a)$$

4.8 Gaz de Boltzmann.

Considérons un gaz de fermions ou de bosons sans interactions. Nous supposons que ce gaz est de faible densité et porté à haute température ($T \rightarrow \infty$ ou $\beta \rightarrow 0$). Plus exactement, les températures choisies sont celles satisfaisant la condition

$$e^{\mu/k_B T} \ll 1, \quad (4.43)$$

où μ est le potentiel chimique. Cette condition est toujours vérifiée à très haute température, où le potentiel chimique est *négligeable* (voir formule (4.51) ci-dessous, pour s'en convaincre). En effet, les particules perdent leur nature statistique, à très haute température.

Dans cette limite, le gaz quantique tend vers le gaz parfait classique que nous avons étudié ci-dessus, et comme conséquence, le facteur de Fermi f_q devient

$$f_q = e^{-(\epsilon_q - \mu)/k_B T}, \quad \epsilon_q = \frac{\mathbf{p}^2}{2m}. \quad 4.44$$

Le nombre de particules dont l'impulsion est située dans l'élément de volume de l'espace des impulsions $d\mathbf{p}$ est donc

$$g \frac{\Omega}{h^3} e^{(\mu - \mathbf{p}^2/2m)/k_B T}, \quad (4.45)$$

où $g = 2s + 1$ est le facteur de Landé tenant compte du spin s des particules. Nous retrouvons ainsi la distribution du Maxwell. Le gaz parfait obtenu dans cette limite est appelé "gaz de Boltzmann"; tandis que le facteur (4.44) est appelé *facteur de Boltzmann*.

Dans la limite de grands volumes, le grand potentiel devient

$$A = -g k_B T \frac{\Omega}{h^3} \int d^d \mathbf{p} e^{\beta(\mu - \mathbf{p}^2/2m)}. \quad (4.46)$$

L'intégrale sur les impulsions est gaussienne, et nous trouvons

$$A = -g k_B T e^{\mu/k_B T} \frac{\Omega}{h^3} (2\pi m k_B T)^{3/2} = -N k_B T. \quad (4.47)$$

Donc, au facteur $g = 2s + 1$ près, nous retrouvons l'expression du grand potentiel d'un gaz parfait, et par suite toutes les propriétés du gaz parfait.

Comme résumé, nous pouvons dire que les propriétés thermodynamiques du gaz considéré, à très haute température, sont pratiquement indépendantes de la nature statistique des particules. En particulier, dans cette limite, l'équation d'état du gaz est celle de Mariotte.

4.9 Au-delà du gaz de Boltzmann.

Le but, maintenant, est de chercher l'écart de l'équation d'état du gaz (de Fermi ou de Bose) à celle d'un gaz de Boltzmann. Pour cela, nous faisons un développement limité, au première ordre, par rapport à la variable $e^{-(\epsilon-\mu)/k_B T} \ll 1$, de l'intégrant apparaissant dans les relations (4.36a) et (4.36a),

$$\frac{1}{e^{(\epsilon-\mu)/k_B T} \pm 1} = e^{-(\epsilon-\mu)/k_B T} [1 \mp e^{-(\epsilon-\mu)/k_B T} + \dots] , \quad e^{-(\epsilon-\mu)/k_B T} \ll 1 . \quad (4.48)$$

Ici, le signe $-$ est pour les fermions et $+$ pour les bosons. Les fonctions $K_{\pm}(T, \mu)$ et $H_{\pm}(T, \mu)$ deviennent⁴

$$\begin{aligned} K_{\pm}(T, \mu) &= \int_0^{\infty} \epsilon^{1/2} e^{-(\epsilon-\mu)/k_B T} [1 \mp e^{-(\epsilon-\mu)/k_B T} + \dots] d\epsilon \\ &= e^{\mu/k_B T} \Gamma(3/2) (k_B T)^{3/2} (1 \mp 2^{-3/2} e^{\mu/k_B T} + \dots) , \end{aligned} \quad (4.49)$$

$$\begin{aligned} H_{\pm}(T, \mu) &= \int_0^{\infty} \epsilon^{1/2} e^{-(\epsilon-\mu)/k_B T} [1 \mp e^{-(\epsilon-\mu)/k_B T} + \dots] d\epsilon \\ &= e^{\mu/k_B T} \Gamma(5/2) (k_B T)^{5/2} (1 \mp 2^{-5/2} e^{\mu/k_B T} + \dots) . \end{aligned} \quad (4.50)$$

Par suite,

$$U = N \frac{H_{\pm}(T, \mu)}{K_{\pm}(T, \mu)} \simeq \left(\frac{3}{2} N k_B T \right) \frac{1 \mp 2^{-5/2} e^{\mu/k_B T}}{1 \mp 2^{-3/2} e^{\mu/k_B T}} \simeq \left(\frac{3}{2} N k_B T \right) (1 \pm 2^{-5/2} e^{\mu/k_B T} + \dots) . \quad (4.50a)$$

D'autre part, à l'ordre où nous travaillons, nous avons

$$e^{\mu/k_B T} = \left(\frac{N}{\Omega} \right) \frac{h^3}{g} (2\pi m k_B T)^{-3/2} . \quad (4.51)$$

⁴Nous avons utilisé la définition : $\Gamma(z) = \int_0^{\infty} t^{z-1} e^{-t} dt$, avec $\text{Re } z > 0$.

Par suite, au premier ordre,

$$U = \frac{3}{2} N k_B T \left[1 \pm \frac{\pi^{3/2} N}{2g} \frac{\hbar^3}{\Omega (mk_B T)^{3/2}} \right], \quad (4.52)$$

$$A = -N k_B T \left[1 \pm \frac{\pi^{3/2} N}{2g} \frac{\hbar^3}{\Omega (mk_B T)^{3/2}} \right]. \quad (4.53)$$

En combinant les relations (4.42) et (4.52), l'on obtient comme équation d'état

$$P\Omega = N k_B T \left[1 \pm \frac{\pi^{3/2} N}{2g} \frac{\hbar^3}{\Omega (mk_B T)^{3/2}} \right]. \quad (4.54)$$

Ici, le signe + est pour les fermions et le signe – pour les bosons.

Cette forme obtenue pour l'équation d'état mérite quelques commentaires.

Premièrement, cette même forme apparaît comme un développement de viriel, semblable à celui des gaz réels. Le second terme dans le second membre de l'égalité (4.54) représente alors une *correction quantique*.

Deuxièmement, notons que le signe positif de l'écart à l'équation d'état habituelle suggère que les fermions “se repoussent”, et le signe négatif indique que les bosons “s'attirent”.

Troisièmement, notons qu'il est possible de définir une température caractéristique, T_0 , en posant

$$\frac{\pi^{3/2} N}{2g} \frac{\hbar^3}{\Omega (mk_B T_0)^{3/2}} = 1. \quad (4.55)$$

Il s'agit bien d'une température quantique (*très basse*), puisqu'elle fait intervenir la constante de Planck (normalisée) \hbar . A l'aide de ces considérations, les grandeurs physiques précédentes revêtent les formes suivantes

$$U = \frac{3}{2} N k_B T \left[1 \pm \left(\frac{T_0}{T} \right)^{3/2} \right], \quad (4.56)$$

$$A = -N k_B T \left[1 \pm \left(\frac{T_0}{T} \right)^{3/2} \right], \quad T > T_0, \quad (4.57)$$

$$P\Omega = N k_B T \left[1 \pm \left(\frac{T_0}{T} \right)^{3/2} \right], \quad T > T_0. \quad (4.58)$$

Donc, à très haute température ($T \gg T_0$), tout gaz de Fermi se comporte comme un gaz parfait classique. ■

Chapitre 5

Gaz électroniques à très basse température.

Comme première application des statistiques quantiques, décrites au chapitre précédent, nous étudions, ici, les propriétés thermiques des gaz électroniques (surtout leur chaleur spécifique), à très basse température. Un gaz électronique est formé par les électrons des couches périphériques des atomes (métaux et autres conducteurs). Il suffit de créer un petit champ électrique pour les extraire de leurs atomes et d'obtenir alors un courant électrique.

Notons que le formalisme utilisé ici, s'applique aussi à n'importe quel gaz fermionique, formé par des fermions libres, comme l'hélium 3.

Pour l'étude, nous faisons usage de la statistique de Fermi-Dirac.

5.1 Propriétés au zéro absolu.

Facteur de Fermi. A $T = 0$ K, le facteur de Fermi se réduit à une *marche* de longueur ϵ_F et de hauteur 1. Ici, ϵ_F désigne l'énergie de Fermi à la température considérée. Nous écrivons

$$f(\epsilon) = \begin{cases} 1, & \text{pour } \epsilon < \epsilon_F, \\ 0, & \text{pour } \epsilon > \epsilon_F. \end{cases} \quad (5.1)$$

Tous les états d'énergie inférieure à ϵ_F sont donc remplis par les N électrons libres, ceux à $\epsilon > \epsilon_F$ sont alors vides.

Énergie de Fermi. L'expression de cette énergie s'obtient, en partant de la formule donnant le nombre de particules

$$N = g \frac{\Omega}{\sqrt{2\pi^2 \hbar^3}} m^{3/2} \int_0^{\epsilon_F} \epsilon^{1/2} d\epsilon \quad (5.2)$$

qui est un cas particulier de la relation générale (5.36) du chapitre précédent, où le facteur de Fermi est celui défini par (5.1). Ici, m est la masse commune des électrons et $g = 2$ désigne le le facteur gyromagnétique. Un simple calcul about à

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2)^{2/3} \left(\frac{N}{\Omega} \right)^{2/3}. \quad (5.3)$$

C'est l'énergie la *plus élevée* que peuvent acquérir les électrons libres, au zéro absolu. Cette expression montre que l'énergie de Fermi dépend de la nature du cristal, à travers sa densité électronique.

Le tableau 5.1 regroupe quelques métaux avec les densités $n = N/\Omega$ et énergies de Fermi ϵ_F associés.

Température de Fermi. Cette température, notée T_F , est définie en égalant l'énergie de Fermi ϵ_F à l'énergie thermique $k_B T_F$. Soit,

$$T_F = \frac{\epsilon_F}{k_B} = \frac{\hbar^2}{2mk_B} (3\pi^2)^{2/3} \left(\frac{N}{\Omega} \right)^{2/3}. \quad (5.4)$$

De telle température est à caractère quantique, car elle fait intervenir la constante de Planck. En outre, elle croît avec la densité électronique. Elle est alors plus importante pour les matériaux les plus conducteurs.

Vitesse de Fermi. Cette vitesse, notée v_F , est définie en égalant l'énergie de Fermi ϵ_F à l'énergie cinétique $mv_F^2/2$. L'on a

$$v_F = \frac{\hbar}{m} (3\pi^2)^{1/3} \left(\frac{N}{\Omega} \right)^{1/3}. \quad (5.5)$$

Métal	$n \times 10^{22}$ (cm ⁻³)	ϵ_F (eV)	$T_F \times 10^4$ (K)	$k_F \times 10^8$ (cm ⁻¹)	$v_F \times 10^8$ (cm/s)
Lithium	4.74	4.74	5.51	1.12	1.29
Sodium	2.54	3.24	3.77	0.92	1.07
Potassium	1.32	2.12	2.46	0.75	0.86
Rubidium	1.08	1.85	2.15	0.70	0.81
Césium	0.86	1.59	1.84	0.65	0.75
Cuivre	8.46	7.00	8.16	1.36	1.57
Argent	5.86	5.49	6.36	1.20	1.39
Or	8.90	5.53	6.42	1.21	1.40

TAB. 5.1 – On indique ici quelques métaux (monovalents), avec les densités, énergies de Fermi, température de Fermi, vecteurs d’onde de Fermi et vitesses de Fermi correspondants [K.A. Gschneider, Solid State Physics **16**, 275 (1964)].

Aussi, la vitesse de Fermi croît avec la densité électronique. A titre indicatif, pour le cuivre (de densité 8.46×10^{22} cm⁻³), la vitesse de Fermi est l’ordre de $v_F \simeq 1.571 \times 10^6$ m/s. Cette vitesse est à comparer avec la vitesse de la lumière dans le vide $c = 3 \times 10^8$ m/s. Donc, la vitesse de Fermi est 300 fois plus petite que la célérité de la lumière. La vitesse des électrons, au zéro absolu, n’est pas donc relativiste.

L’on peut dire qu’au zéro absolu, les électrons sont animés d’une vitesse moyenne, environ 10^4 fois plus grande que la vitesse moyenne des molécules d’un gaz, tel que l’azote, à température ordinaire. Cela veut dire que les électrons libres ont tendance à s’empiler sur les états d’énergie de plus en plus élevée, mais inférieures à l’énergie de Fermi (gaz complètement dégénéré). Notons, finalement, que le fait d’avoir une vitesse caractéristique très grande tire son origine du Principe d’Exclusion de Pauli.

Vecteur d’onde de Fermi. Le module du vecteur d’onde, noté k_F , est défini, en identifiant l’énergie de Fermi ϵ_F à l’énergie $\hbar^2 k_F^2 / 2m$. L’on a

$$k_F = \frac{mv_F}{\hbar} = (3\pi^2)^{1/3} \left(\frac{N}{\Omega} \right)^{1/3}. \quad (5.6)$$

Ce module croît alors avec la densité électronique. Dans l’espace des vecteurs d’onde, les

vecteurs d'onde des états électroniques pointent à l'intérieur de la sphère de Fermi, de rayon k_F . Il y'en a très peu qui pointent sur la surface de cette sphère.

Énergie interne. Au zéro absolu, l'énergie interne est

$$U_F = \sqrt{2} \frac{\Omega}{\pi^2 \hbar^3} m^{3/2} \int_0^{\epsilon_F} \epsilon^{3/2} d\epsilon . \quad (5.7)$$

L'intégrale sur les énergies se calcule aisément, et l'on obtient, après avoir appliqué la relation (5.3),

$$U_F = \frac{3}{5} N \epsilon_F . \quad (5.8)$$

Cette formule suggère que les électrons n'occupent pas tous l'énergie de Fermi.

Entropie. Notons que l'entropie est nulle au zéro absolu

$$S_F = - \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{T=0} = 0 , \quad (5.9)$$

ce qui est conforme au Troisième Principe de la Thermodynamique.

Pression. Pour trouver l'expression de la pression du gaz, au zéro absolu, nous appliquons la formule générale : $P\Omega = 2U/3$. Nous obtenons

$$P_F = \frac{1}{5} (3\pi^2)^{2/3} \frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{N}{\Omega} \right)^{5/3} . \quad (5.10)$$

Cette relation exprime la loi de croissance de la pression avec la densité électronique.

Le fait que la pression n'est pas nulle signifie que le mouvement des électrons libres n'est pas gelé au zéro absolu.

Grand potentiel. Il est donné par

$$A_F = -P_F \Omega = -\frac{2}{3} U_F = \frac{2}{5} N \epsilon_F . \quad (5.10a)$$

5.2 Propriétés au-dessus du zéro absolu.

Nous nous intéressons, ici, aux propriétés thermiques d'un gaz d'électrons libres, à très basse température, c'est-à-dire en dessous de la température caractéristique T_F ($T < T_F$).

Les grandeurs physiques, comme le nombre moyen de particules et l'énergie interne, se présentent comme une constante multipliant l'intégrale

$$I = \int_0^\infty d\epsilon \frac{\varphi(\epsilon)}{e^{(\epsilon-\mu)/k_B T} + 1} . \quad (5.11)$$

Le calcul de cette dernière est donc crucial.

Calcul de l'intégrale I. Pour cela, faisons le changement de variables

$$\epsilon - \mu = k_B T z . \quad (5.12)$$

A l'aide de ce changement, nous avons

$$I = k_B T \int_{-\mu/k_B T}^\infty \frac{\varphi(\mu + k_B T z)}{e^z + 1} dz , \quad (5.13)$$

que nous pouvons réécrire commodément comme

$$I = k_B T \int_0^{\mu/k_B T} \frac{\varphi(\mu - k_B T z)}{e^{-z} + 1} dz + k_B T \int_0^\infty \frac{\varphi(\mu + k_B T z)}{e^z + 1} dz . \quad (5.14)$$

Utilisant la décomposition

$$\frac{1}{e^{-z} + 1} = 1 - \frac{1}{e^z + 1} , \quad (5.15)$$

pour obtenir

$$I = \int_0^\mu \varphi(\epsilon) d\epsilon - k_B T \int_0^{\mu/k_B T} \frac{\varphi(\mu - k_B T z)}{e^z + 1} dz + k_B T \int_0^\infty \frac{\varphi(\mu + k_B T z)}{e^z + 1} dz . \quad (5.16)$$

Puisqu'on est à basse température, nous pouvons tendre la borne supérieure de la deuxième intégrale $\mu/k_B T$ vers l'infini ($\mu \gg k_B T$), et l'on obtient

$$I = \int_0^\mu \varphi(\epsilon) d\epsilon + k_B T \int_0^\infty \frac{\varphi(\mu + k_B T z) - \varphi(\mu - k_B T z)}{e^z + 1} dz . \quad (5.17)$$

L'étape suivante consiste à faire un développement de Taylor, au troisième ordre, de l'intégrand de la deuxième intégrale, autour de $z = 0$. L'on trouve

$$\begin{aligned} I = & \int_0^\mu \varphi(\epsilon) d\epsilon + 2(k_B T)^2 \varphi'(\mu) \int_0^\infty \frac{z}{e^z + 1} dz + \\ & \frac{1}{3} (k_B T)^4 \varphi'''(\mu) \int_0^\infty \frac{z^3}{e^z + 1} dz + \dots . \end{aligned} \quad (5.18)$$

De tel développement fait intervenir les nombres de Bernoulli, B_n , définis par¹

$$\int_0^\infty \frac{z^{2n-1}}{1+e^z} dz = \frac{2^{2n}-1}{2n} \pi^{2n} B_n . \quad (5.19)$$

A titre indicatif, nous donnons les premiers nombres de Bernoulli

$$B_1 = \frac{1}{6} , \quad B_2 = \frac{1}{30} , \quad B_3 = \frac{1}{42} , \quad B_4 = \frac{1}{13} . \quad (5.20)$$

Donc, nous trouvons comme valeur approximée de l'intégrale I (*développement de Sommerfeld*),

$$I = \int_0^\mu \varphi(\epsilon) d\epsilon + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \varphi'(\mu) + \frac{7\pi^4}{360} (k_B T)^4 \varphi'''(\mu) + \dots , \quad (5.21)$$

ou en termes de distributions,

$$I = \langle F, \varphi \rangle , \quad (5.22)$$

avec la distribution

$$F = \theta(\mu - \epsilon) - \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \delta'(\epsilon - \mu) - \frac{7\pi^4}{360} (k_B T)^4 \delta'''(\epsilon - \mu) + \dots . \quad (5.23)$$

Ici, $\theta(x)$ est la fonction *saut* de Heaviside, $\delta(x)$ est la distribution de Dirac, et $\delta^{(p)}(x)$ est sa dérivée d'ordre $p \geq 1$.

Nombre moyen de particules. Pour le nombre de particules N , $\varphi(\epsilon) = \epsilon^{1/2}$, et l'on trouve

$$N = 4\pi \frac{\Omega}{h^3} (2m)^{3/2} \left\{ \frac{2}{3} \mu^{3/2} + \frac{\pi^2}{12} (k_B T)^2 \mu^{-1/2} + \dots \right\} . \quad (5.24)$$

D'un autre côté, l'on a $N = 8\pi\Omega (2m)^{3/2} \epsilon_F^{3/2} / 3h^3$. Par suite,

$$\epsilon_F^{3/2} = \mu^{3/2} + \frac{\pi^2}{8} (k_B T)^2 \mu^{-1/2} . \quad (5.25)$$

Par inversion, l'on obtient comme potentiel chimique,

$$\mu \simeq \epsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} (k_B T)^2 \epsilon_F^{-2} + \dots \right] . \quad (5.26)$$

¹Voir, par exemple, I.S. Gradshteyn and I.M. Ryzik, *Table of Integrals, Series and Products*, Academic Press, New York, 1980.

En termes de la température de Fermi, $T_F = \epsilon_F/k_B$, la relation précédente devient

$$\mu \simeq \epsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right], \quad T \ll T_F. \quad (5.27)$$

Donc, à température non nulle, le potentiel chimique est inférieur à sa valeur au zéro absolu. Cela veut dire qu'il est plus facile d'extraire un électron libre au système, à température non nulle qu'au zéro absolu.

Énergie interne. Pour ce qui est de l'énergie interne, nous appliquons la formule (5.21) à la fonction $\varphi(\epsilon) = \epsilon^{3/2}$, pour trouver

$$U \simeq \frac{3}{5} N \epsilon_F \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right], \quad T \ll T_F. \quad (5.28)$$

Grand potentiel. Le grand potentiel, $A = -P\Omega$, s'obtient en appliquant la relation $P\Omega = 2U/3$,

$$A \simeq -\frac{2}{5} N \epsilon_F \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right], \quad T \ll T_F. \quad (5.29)$$

Entropie. Elle est donnée

$$S = - \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{\Omega, \mu} = \frac{\pi^2}{2} N \epsilon_F \frac{T}{T_F^2}, \quad T \ll T_F. \quad (5.30)$$

L'entropie varie donc d'une manière linéaire, en fonction de la température, et s'annule bien au zéro absolu.

Chaleur spécifique. Elle s'obtient en dérivant l'énergie interne par rapport à la température,

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N, \Omega} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{N, \Omega} = \frac{\pi^2}{2} N k_B \frac{T}{T_F}, \quad T \ll T_F. \quad (5.31)$$

À l'instar de l'entropie, la contribution électronique à la chaleur spécifique croît avec la température, mais d'une manière linéaire. Ce qui est conforme à l'expérience.

La contribution électronique à la chaleur spécifique que nous venons de calculer domine à basse température, en comparaison à celle provenant du réseau, et qui croît plutôt selon une loi en T^3 (voir Chapitre 9). La chaleur spécifique molaire totale est alors

$$c_V = \gamma T + aT^3, \quad (5.32)$$

avec le coefficient

$$\gamma = R \frac{\pi^2}{2} N k_B \frac{1}{T_F} . \quad (5.33)$$

Ici, $R = k_B \mathcal{N}_A$ (\mathcal{N}_A étant le nombre d'Avogadro) est la constante des gaz parfaits. La forme de cette loi est conforme à l'expérience². Pour les métaux, on a les valeurs typiques : $\gamma \simeq 2,08 \times 10^{-3}$ SI, $a \simeq 2,57 \times 10^{-3}$ SI.

Équation d'état. D'après la relation $P\Omega = -A$, l'on a, en utilisant l'expression (5.29),

$$P = \frac{1}{5} \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2)^{2/3} \left(\frac{N}{\Omega} \right)^{5/3} \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right] , \quad T \ll T_F . \quad (5.34)$$

C'est l'équation d'état du gaz électronique, à très basse température. Ici, la température de Fermi T_F est définie par la relation (5.4). Notons que la positivité du terme correctif indique que les électrons "se repoussent". ■

²Voir W.H. Lien and N.E. Phillips, *Phys. Rev. A* **133**, 1370 (1964).

Chapitre 6

Condensation de Bose-Einstein.

Le but de ce chapitre est une description détaillée des propriétés thermiques des gaz de Bose. En particulier, ces systèmes bosoniques sont le siège d'un phénomène connu sous le nom de *Condensation de Bose-Einstein*, selon lequel, au zéro absolu, les particules se condensent dans leur état quantique fondamental d'énergie *nulle*. Ce n'est pas le cas pour les fermions, où l'énergie individuelle est différente de zéro.

Pour l'étude, nous ferons usage de la distribution de Bose-Einstein.

6.1 Présentation.

Définition. Un condensat de Bose-Einstein (CBE) est un état de la matière qui ne ressemble ni à un gaz ni à un liquide, formé de bosons identiques (typiquement des atomes se comportant comme des bosons), tel que le nombre de ces particules, à une température suffisamment basse, occupent un *unique* état quantique de plus basse énergie (état fondamental).

Régime haute température. On part d'un gaz bosonique, à très haute température (gaz de Boltzmann, pour $T \gg T_0$), où la distance moyenne entre les atomes, d , est supérieure à la *longueur thermique* $\lambda_T = \sqrt{h^2/2\pi mk_B T}$, c'est-à-dire $d > \lambda_T$ ($T \gg T_0$). Dans ce régime de température, les atomes se comportent comme des particules classiques diffusives.

Régime température intermédiaire. Par refroidissement (par un laser ou par un champ magnétique), les atomes se rapprochent naturellement, et leur distance moyenne, d , est entre la longueur d'onde de de Broglie, $\lambda_D = h/mv$ et la longueur thermique, λ_T , c'est-à-dire $\lambda_D < d < \lambda_T$. Ceci correspond à l'intervalle de température : $T_i < T < T_0$, où $T_i = mv^2/2\pi k_B$ est une température quantique, puisqu'elle fait intervenir la vitesse des particules bosoniques. Dans ce régime de température, les atomes ne se comportent plus comme des particules individuelles, mais plutôt comme des *ondes*, de longueur d'onde λ_D , et le gaz est donc purement quantique.

Régime basse température. Lorsqu'on se dirige vers les très basses températures, ces ondes *se chauvauchent*, et la distance entre elles, d , devient inférieure à λ_D , c'est-à-dire $d < \lambda_D$. Ceci correspond à l'intervalle de température : $T_B < T < T_i$, où la température T_B est une seconde température quantique définie ci-dessous.

Régime vers le zéro absolu. A la limite $T \rightarrow 0$ K ($0 < T < T_B$), ces ondes se combinent, pour donner lieu à un *état collectif*. L'on parle du CBE. Comme nous verrons ci-dessous, le condensat apparaît à une certaine température caractéristique, T_B , appelée *température de Bose*, faisant passer les atomes d'un état dispersé à un état condensé.

Le phénomène de la CBE a été prédit théoriquement par Einstein en 1925, en généralisant les statistiques des photons de Bose (travaux ouvrant la voie vers les lasers) aux bosons avec masse.

La CBE a été observée dans les gaz ultra-froids (gaz alcalins, sauf l'hydrogène), dans les liquides, comme l'hélium 4 (superfluide), vers 2.17 K, et aussi dans les solides.

6.2 Température de Bose.

A $T = 0$ K, les degrés de liberté des atomes sont "gelés", c'est-à-dire $\epsilon_0 = 0$ ($U = N\epsilon_0 = 0$); ce qui correspond à une impulsion nulle : $\mathbf{p} = \mathbf{0}$, et donc, à une *pression nulle*. Aussi, au zéro absolu, le potentiel chimique est nul ($\mu = 0$), et l'on a besoin d'aucune énergie pour faire varier le nombre de particules d'une unité.

Au voisinage immédiat de $T = 0$ K, un grand nombre de particules sont à l'état

fondamental (leur nombre est noté $N_{\epsilon=0}$). Le reste, au nombre $N_{\epsilon>0}$, est à l'état dispersé.

Lors d'un refroidissement du gaz à densité constante, le potentiel chimique μ augmente, puisqu'il est négatif, c'est-à-dire qu'il subit une diminution en valeur absolue. Il doit exister une température, T_B , où ce potentiel chimique devient identiquement *nul*. La température de Bose, T_B , est alors obtenue en posant $\mu = 0$ dans la relation (4.36). Nous avons, dans cette limite,

$$N = g \frac{\Omega}{\sqrt{2\pi^2 \hbar^3}} m^{3/2} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{1/2}}{e^{\epsilon/k_B T_B} - 1} d\epsilon . \quad (6.1)$$

En changeant la variable ϵ en $z = \epsilon/k_B T$, l'on trouve

$$N = g \frac{\Omega}{\sqrt{2\pi^2 \hbar^3}} m^{3/2} (k_B T)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\sqrt{z}}{e^z - 1} dz . \quad (6.2)$$

Cette intégrale se calcule, en appliquant la formule générale¹

$$\int_0^\infty \frac{z^{x-1}}{e^z - 1} dz = \Gamma(x) \zeta(x) , \quad (x > 1) , \quad (6.4)$$

où $\Gamma(x)$ est la fonction *Gamma d'Euler* et

$$\zeta(x) = \sum_{k=1}^\infty \frac{1}{x^k} \quad (6.5)$$

est la fonction *Zêta de Riemann*. Nous trouvons comme valeur de la température de Bose

$$T_B = \frac{1}{k_B} \frac{3.31 \hbar^2}{g^{2/3} m} \left(\frac{N}{\Omega} \right)^{2/3} , \quad (6.6)$$

où nous avons utilisé les valeurs : $\Gamma(3/2) = 0.8862$ et $\zeta(3/2) = 2.6124$. Incidemment, la température de Bose varie avec la densité, selon la même loi que la température de Fermi.

6.3 Propriétés thermiques.

6.3.1 Nombre de particules dans un condensat.

Lorsque $T < T_B$, les particules d'énergie $\epsilon > 0$, avec $\mu = 0$, sont distribuées selon la formule

$$dN_{\epsilon>0} = g \frac{\Omega}{\sqrt{2\pi^2 \hbar^3}} m^{3/2} \frac{\epsilon^{1/2}}{e^{\epsilon/k_B T} - 1} d\epsilon \quad (6.7)$$

¹Voir, par exemple, I.S. Gradshteyn and I.M. Ryzik, *Table of Integrals, Series and Products*, Academic Press, New York, 1980.

qui est le nombre de particules d'énergie comprise entre ϵ et $\epsilon + d\epsilon$. Le nombre total de particules d'énergie $\epsilon > 0$ est alors

$$N_{\epsilon>0} = \int dN_{\epsilon>0} = g \frac{\Omega}{\sqrt{2\pi^2 \hbar^3}} m^{3/2} \int_0^\infty \frac{\sqrt{z}}{e^z - 1} dz = N \left(\frac{T}{T_B} \right)^{3/2}. \quad (6.8)$$

Le nombre des autres particules condensées dans l'état d'énergie $\epsilon = 0$, $N_{\epsilon=0} = N - N_{\epsilon>0}$, est alors

$$N_{\epsilon=0} = N \left[1 - \left(\frac{T}{T_B} \right)^{3/2} \right]. \quad (6.9)$$

Le nombre $N_{\epsilon=0}$, en fonction de la température, est reporté sur la Fig. 6.1.

6.3.2 Énergie interne.

Pour $T < T_B$, l'énergie interne ne fait intervenir que les particules d'énergie individuelle $\epsilon > 0$, car les particules formant le condensat ont une énergie individuelle nulle ($\epsilon = 0$). L'énergie interne est donnée par

$$U = g \frac{\Omega}{h^3} (2\pi) (2m)^{3/2} (k_B T)^{5/2} \int_0^\infty \frac{z^{3/2}}{e^z - 1} dz. \quad (6.10)$$

Par application de la formule (6.4), la dernière intégrale vaut : $\Gamma(5/2) \zeta(5/2)$, avec $\Gamma(5/2) = 2.6587$ et $\zeta(5/2) = 1.3415$. L'on trouve comme résultat

$$\frac{U}{N k_B T_B} = 0.77 \left(\frac{T}{T_B} \right)^{3/2} = 0.128 \times g \frac{m^{3/2} T^{5/2}}{\hbar^3} \Omega. \quad (6.11)$$

6.3.3 Chaleur spécifique.

De l'énergie interne, l'on déduit la chaleur spécifique

$$C_V = \frac{5U}{2T}. \quad (6.12)$$

Cette formule suggère que la chaleur spécifique est proportionnelle à $T^{3/2}$.

6.3.4 Entropie.

Par intégration de la chaleur spécifique, l'on obtient l'expression de l'entropie

$$S = \frac{5U}{3T}. \quad (6.13)$$

6.3.5 Pression.

La pression du gaz peut être obtenue, en appliquant la formule générale : $P\Omega = 2U/3$.

L'on obtient

$$P = 0.08 \times g \frac{m^{3/2} T^{5/2}}{\hbar^3} . \quad (6.14)$$

Cette expression montre que, pour $T < T_B$, la pression croît avec la température comme $T^{5/2}$, mais elle est indépendante du volume. Au zéro absolu, et contrairement aux gaz de Fermi, la pression s'annule. Ceci est dû au fait que les particules se trouvant dans l'état d'énergie $\epsilon = 0$, ne possèdent aucune impulsion, et par suite, elles ne peuvent contribuer à la pression. ■

Chapitre 7

Rayonnements des corps noirs.

Ce chapitre est dédié à une description exacte des propriétés thermiques des corps noirs. En particulier, nous montrons comment obtenir la *Loi de Rayonnement de Plack*, en utilisant les statistiques de Bose-Einstein, ou les particules bosoniques (sans masse) sont simplement des photons.

7.1 Présentation.

Considérons une enceinte fermée (de volume Ω), qu'on isole thermiquement du milieu extérieur par des parois adiabatiques. La température de l'enceinte est fixée à une valeur T . L'intérieur de cette enceinte est le siège d'un rayonnement électromagnétique, pouvant être décrit comme un gaz de particules sans masse qui sont des *photons*. Ces particules sont sans interactions mutuelles, à toute température, du fait de la *linéarité* des *équations de Maxwell*. En outre, elles sont indiscernables, car elles sont en mouvement de translation. Comme les photons sont des particules de spin 1, alors ils peuvent être assimilés à un gaz de Bose (gaz photonique).

Le caractère de “corps noir”, attribué à l'enceinte, signifie que ses parois absorbent comme elles peuvent émettre des photons, et ceci dans tout le spectre allant de l'infrarouge à l'ultraviolet. Or le nombre de photons n'est pas conservé (même en moyenne), ce qui implique que le multiplicateur de Lagrange associé est $\alpha = \beta\mu = 0$. Comme séquence,

l'on peut appliquer tout l'arsenal de la statistique de Bose-Einstein à ce gaz de photons, mais avec un potentiel chimique *nul* ($\mu = 0$).

Une dernière précision à faire est que, pour les photons, la facteur de dégénérescence, g , vaut $g = 2$. Ceci semble en contradiction avec le fait qu'un spin $s = 1$ donne comme facteur $g = 2s + 1 = 3$. En réalité, les photons possèdent *deux* polarisations circulaires, la troisième qui est longitudinale, n'existe pas, du fait de la transversalité du champ électromagnétique.

7.2 Loi de Rayonnement de Planck.

Nous désignons par $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$, l'impulsion du photon, où \mathbf{k} est le vecteur d'onde, dont le module est $k = \omega/c = 2\pi\nu/c$. Ici, ω étant la pulsation et ν est la fréquence de la radiation. L'énergie associée est

$$\epsilon_k = pc = \hbar\omega = h\nu . \quad (7.1)$$

Le nombre moyen de photons de fréquence ν est donné par une distribution de Bose-Einstein, avec $\mu = 0$,

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{e^{h\nu/k_B T} - 1} . \quad (7.2)$$

Dans la limite de grands volumes, la somme sur tous les modes (discrets) possibles devient

$$g \frac{\Omega}{h^3} \int d\mathbf{p} = \Omega \frac{8\pi}{c^3} \int_0^{+\infty} \nu^2 d\nu , \quad (g = 2) . \quad (7.3)$$

Le nombre de modes de fréquence comprise entre ν et $\nu + d\nu$ est alors

$$dN_\nu = \Omega \frac{8\pi}{c^3} \frac{\nu^2}{e^{h\nu/k_B T} - 1} d\nu . \quad (7.4)$$

L'énergie élémentaire correspondant à cet intervalle de fréquence est donnée par

$$dU_\nu = h\nu dN_\nu = \Omega \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{h\nu/k_B T} - 1} d\nu , \quad (7.5)$$

et la densité spectrale d'énergie volumique, par

$$u_\nu = \frac{1}{\Omega} \frac{dU_\nu}{d\nu} , \quad (7.6)$$

ou encore

$$u_\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{h\nu/k_B T} - 1} . \quad (7.7)$$

Ceci constitue la *Loi de Rayonnement de Planck*, à propos de laquelle la quantification de l'énergie et la constante h ont été introduites, pour la première fois, par Max Planck, en 1900.

Cette loi résulte de la quantification de l'énergie, en termes de *quantum d'énergie*, et où figure la constante de Planck, h . C'est le point de départ de l'émergence de la Mécanique Quantique.

Notons, finalement, que la loi de Planck nous enseigne comment les fréquences sont distribuées, à toute température T .

La loi de Planck possède deux limites historiquement intéressantes : basses et hautes fréquences. Ces plages sont définies, en comparant le quantum d'énergie $h\nu$ à l'énergie thermique $k_B T$.

Pour les *basses fréquences* ($h\nu \ll k_B T$), la loi (7.7) se réduit à

$$u_\nu \simeq \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 k_B T , \quad (h\nu \ll k_B T) . \quad (7.8)$$

C'est la *Loi de Rayleigh-Jeans*. Celle-ci donne une énergie totale infinie, du fait que la fonction ν^2 est non intégrable, lorsque on somme sur tout l'intervalle de fréquences allant de 0 à ∞ . Ce fait est connu sous le nom de "catastrophe de l'ultraviolet". Autrement dit, la loi de Rayleigh n'a de sens que pour les basses fréquences (domaine de l'infrarouge).

Pour les *hautes fréquences* ($h\nu \gg k_B T$), la loi (7.7) devient

$$u_\nu \simeq \frac{8\pi h}{c^3} \nu^3 e^{-h\nu/k_B T} , \quad (h\nu \gg k_B T) . \quad (7.9)$$

C'est la *Loi de Wien*. Cette loi empirique n'est valable que pour les hautes fréquences (domaine de l'ultraviolet).

La conclusion est que la loi de Planck est plus générale que les lois d'extrapolation décrites ci-dessus, et permet de renseigner sur le rayonnement dans tout le spectre de fréquences.

La densité spectrale (7.7) passe par un maximum d'abscisse, ν_m , donné par la relation implicite

$$\frac{h\nu_m}{k_B T} \frac{1}{1 - e^{-h\nu_m/k_B T}} = 3 . \quad (7.10)$$

La résolution donne

$$\nu_m = 2,82 \frac{k_B T}{h} . \quad (7.11)$$

Cette fameuse relation permet d'estimer la température des étoiles pouvant être assimilées à des corps noirs (y compris le soleil), en analysant leur rayonnement reçu.

Sur le Fig. 7.1, nous reportons la densité spectrale, u_ν , en fonction de la fréquence ν , pour deux températures différentes.

7.3 Puissance rayonnée.

Considérons une enceinte, de volume Ω et de température T . Perçons un petit orifice par lequel s'échappe le rayonnement thermique qu'on veut analyser. Nous supposons que cette opération n'affecte pas l'équilibre thermique initial de l'enceinte.

Nous commençons par nous intéresser aux photons de fréquence comprise entre ν et $\nu + d\nu$, qui sortent pendant la durée dt par l'orifice d'aire dS dans l'angle solide $d\omega$, autour d'une direction faisant un angle θ avec la normale à la paroi (Fig. 7.2). Les photons sortant sont ceux qui occupaient un cylindre (oblique), de génératrice $c dt$ et de base dS . Comme le rayonnement dans l'enceinte est uniforme et isotrope, alors l'énergie élémentaire emportée par les photons sortants est

$$u_\nu \times d\Omega \times \frac{d\omega}{4\pi} . \quad (7.12)$$

Ici, $d\Omega = c \cos \theta \times dS \times dt$ est le volume du cylindre et $d\omega/4\pi$ est la fraction des photons dirigés dans l'angle solide $d\omega$. La *puissance rayonnée* par la surface dS , dans l'angle solide $d\omega$, dans l'intervalle de fréquence $d\nu$, est alors

$$\delta \mathcal{R} = u_\nu d\Omega \frac{d\omega}{4\pi} d\nu . \quad (7.13)$$

Ainsi, la puissance totale *rayonnée* vers l'extérieur par unité de surface du trou ou *radiance*, vaut

$$\mathcal{R} = \int \delta\mathcal{R} = \frac{c}{4\pi} \int_0^{+\infty} u_\nu d\nu \int_0^{\pi/2} \cos\theta d\omega . \quad (7.14)$$

En utilisant l'expression (7.7) de la densité spectrale, u_ν , et la formule intégrale

$$\int_0^{+\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{\pi^4}{15} , \quad (7.15)$$

l'on obtient

$$\mathcal{R} = \sigma T^4 . \quad (7.16)$$

La *constante de Stefan*, σ , vaut

$$\sigma = \frac{2\pi^2 k_B^4}{15h^3 c^2} = 5.67 \times 10^{-8} \text{ SI} . \quad (7.17)$$

La formule (7.16) montre que la radiançe d'un corps est *universelle*, indépendamment de la nature physique de l'enceinte, et ne dépend alors que de la température. Cette fameuse loi connue sous le nom de *Loi de Stefan-Boltzmann*, est en parfait accord avec l'expérience. Notons que la relation (7.17) permet la mesure de la constante de Planck h , puisqu'on connaît les valeurs des constantes universelles c et k_B .

7.4 Grandeurs thermodynamiques.

Nous terminons par dresser les expressions des grandeurs thermodynamiques d'intérêt :

Énergie interne. Elle est donnée par

$$\frac{U}{\Omega} = \int_0^{+\infty} u_\nu d\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \left(\frac{k_B T}{h} \right)^4 \int_0^{+\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx . \quad (7.18)$$

En utilisant la formule intégrale (7.15), nous parvenons à

$$\frac{U}{\Omega} = \frac{4\sigma}{c} T^4 . \quad (7.19)$$

Énergie libre. Comme le potentiel chimique est nul, alors l'énergie libre F est identique au grand potentiel A (notons la relation $A = F - \mu N$). Nous avons

$$F = k_B T \frac{8\pi\Omega}{c^3} \int_0^{+\infty} \nu^2 \ln(1 - e^{-h\nu/k_B T}) d\nu . \quad (7.20)$$

En faisant le changement de variables $x = h\nu/k_B T$ et intégrant par parties l'intégrale précédente, l'on obtient

$$F = -\frac{8\pi\Omega}{3h^3c^3} (k_B T)^4 \int_0^{+\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx . \quad (7.21)$$

L'intégrale vaut $\pi^4/15$, et l'on trouve

$$\frac{F}{\Omega} = -\frac{4\sigma}{3c} T^4 . \quad (7.22)$$

Le signe négative de cette énergie signifie que l'entropie domine l'énergie interne. Nous alors la relation simple (notons que $A = -U/3$)

$$U = -3F . \quad (7.23)$$

Entropie. Elle est donnée par dérivation de l'énergie libre (ou à travers la relation $F = U - TS$)

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_\Omega = \frac{16\sigma}{3c} \Omega T^3 . \quad (7.24)$$

Cette formule suggère qu'au zéro absolu, l'entropie est nulle ; ceci est conforme au Troisième Principe de la Thermodynamique (*Principe de Nerst*).

Chaleur spécifique. Nous avons

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_\Omega = \frac{16\sigma}{c} \Omega T^3 . \quad (7.25)$$

Ce résultat est à comparer à celui des gaz parfaits classiques, pour lesquels la chaleur spécifique est une constante.

Équation d'état. La pression est obtenue, en dérivant l'énergie libre, par rapport au volume,

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial \Omega}\right)_T = \frac{4\sigma}{3c} T^4 . \quad (7.26)$$

Cette expression montre que la pression augmente avec la température, selon une loi quartique, contrairement à un gaz parfait classique (croissance linéaire). Faisons remarquer que cette équation d'état ne dépend pas du volume de l'enceinte ! Notons la relation

$$P\Omega = \frac{U}{3} \quad (7.27)$$

qui est différente de celle relative aux bosons massifs, pour lesquels $P\Omega = 2U/3$. Le passage du facteur $2/3$ au facteur $1/3$ est dû au caractère relativiste des photons. ■

Chapitre 8

Hélium liquide à basse température.

Le but de ce chapitre est l'étude des propriétés thermiques de l'hélium liquide, à basse température. L'outil pour cela est la distribution de Fermi-Dirac, pour l'hélium 3, ou la distribution de Bose-Einstein, pour l'hélium 4.

Pour simplifier l'étude, nous supposons que les atomes de l'hélium sont sans interactions.

8.1 Présentation.

L'hélium a deux isotopes qui sont l'hélium 4, dont le noyau atomique possède *deux* protons et *deux* neutrons, et l'hélium 3, dont le noyau atomique comporte *deux* protons et *un* neutron. L'hélium 4 est un fluide bosonique (spin 0), et il existe avec un pourcentage de 99% dans l'Univers. L'hélium 3 est un fluide fermionique (spin 1/2), et il existe avec un pourcentage de 1%.

L'hélium a la particularité de rester liquide jusqu'à la température *nulle*, aux pressions ordinaires, contrairement aux autres substances qui sont solides à 0 K. C'est pour cela que l'hélium est utilisé dans le domaine du froid (cryogénie).

Le "gel" des degrés de liberté de translation des atomes de l'hélium rend les effets quantiques importants aux températures inférieures (quelques degrés Kelvin).

Naturellement, les deux isotopes sont physiquement très différentes, et cela à plusieurs

titres. L'hélium 4 présente vers 2 K une transition de phase l'amenant de la phase *liquide normal* (coulant avec viscosité) à une nouvelle phase *liquide superfluide* (coulant sans viscosité). La superfluidité de l'hélium 4 a été observée par Kapitza, simultanément, avec Allen et Misener. Quant à l'hélium 3, il présente également (vers 2 mK) deux phases liquides nouvelles, dont l'une est anisotrope. Sa propriété de superfluidité a été observée par Oscheroff, Lee et Richardson, et qui tire son origine de l'association des atomes en paires (bosons de spin 0), comme en supraconductivité conventionnelle (paires de Cooper).

8.2 Diagramme de phase de l'hélium.

Ce diagramme de phase est tracé dans le plan des variables température-pression.

8.2.1 Cas de l'hélium 4.

Le diagramme de phase est montré sur la Fig. 8.1, et qui comporte *quatre* domaines : une phase gazeuse, deux phases liquides (I et II) et une phase solide. La phase liquide I est fluide (viscosité différente de zéro) et la phase liquide II est superfluide (viscosité nulle). Le passage de la première phase liquide à l'autre phase liquide (aux alentours de 2 K) se produit le long d'une ligne, appelée ligne- λ . Pour des pressions en dessous de 25 atm ($P < 25$ atm), l'hélium 4 est à l'état liquide, et au-dessous ($P > 25$ atm), il est à l'état solide. La ligne de vaporisation se termine au *point critique* K, de coordonnées ($T_c \simeq 5.2$ K, $P_c \simeq 2.2$ bar). Au-delà de ce point, l'hélium 4 devient *supercritique*. Le point où se rencontre la ligne- λ et la courbe de vaporisation a comme coordonnées ($T_\lambda \simeq 1.76$ K, $P_\lambda \simeq 29.7$ bar).

Notons que l'hélium 4 n'a pas de point triple. Aussi, à l'état solide, il présente deux phases solides en coexistence, un solide à maille hexagonal (haute pression) et un solide à maille cubique centré (basse pression). Ce dernier est en coexistence avec les hélium fluide (haute température) et superfluide (basse température).

8.2.2 Cas de l'hélium 3.

Pour ce cas, le diagramme de phase est montré sur la Fig. 8.2. Remarquer l'absence d'une ligne- λ , mais l'hélium 3, comme il a été dit au début, présente deux phases superfluides dont l'une est anisotrope. Une particularité est que la ligne de solidification présente un minimum vers une pression égale à 30 atm.

8.3 Propriétés thermiques de l'hélium 3.

Du point de vue de la Physique Statistique, l'hélium 3 est régi par la Statistique de Ferm-Dirac, étudié en détails au Chapitre 5.

Toutes les formules (propriétés thermiques) du Chapitre 5, relatives à un gaz électronique restent valables, ici, à condition de remplacer la masse de l'électron par la masse de l'atome de l'hélium 3. Notons que, dans les deux cas, le facteur gyromagnétique est $g = 2$. En particulier, l'énergie de Fermi, la température de Fermi et la pression sont donnés par

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m_{H3}} (3\pi^2)^{2/3} \left(\frac{N}{\Omega}\right)^{2/3}, \quad (8.1)$$

$$T_F = \frac{\hbar^2}{2m_{H3}k_B} (3\pi^2)^{2/3} \left(\frac{N}{\Omega}\right)^{2/3}, \quad (8.2)$$

$$P = \frac{1}{5} (3\pi^2)^{2/3} \frac{\hbar^2}{m_{H3}} \left(\frac{N}{\Omega}\right)^{5/3}. \quad (8.3)$$

Ici, m_{H3} désigne la masse d'un atome d'hélium 3. Comme cette masse est plus grande que celle de l'électron, les quantités précédentes restent inférieures à leurs homologues relatives à un gaz électronique, à la même densité. En particulier, la température de Fermi a la valeur

$$T_F \simeq 2.7 \text{ K}. \quad (8.4)$$

Donc, cette température de Fermi est 10.000 plus faible que celle des métaux.

La chaleur spécifique est

$$C_V = \frac{\pi^2}{2} N k_B \frac{T}{T_F} \quad (8.5)$$

qui est bien supérieure à celle des métaux.

Par simple dérivation de cette chaleur spécifique, par rapport à la température, nous montrons que l'entropie est donnée par

$$S = \frac{\pi^2}{2} N k_B \frac{T}{T_F} . \quad (8.6)$$

L'entropie est alors plus importante que celle des métaux, au même nombre de particules.

L'équation d'état est semblable à celle définie par la relation (5.34) du Chapitre 5,

$$P = \frac{1}{5} \frac{\hbar^2}{2m_{H3}} (3\pi^2)^{2/3} \left(\frac{N}{\Omega}\right)^{5/3} \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F}\right)^2 \right] , \quad T \ll T_F . \quad (8.7)$$

8.4 Propriétés thermiques de l'hélium 4.

L'hélium 4 est régi par la statistique de Bose-Einstein et sa masse atomique est supérieure à celle de l'hélium 3.

Toutes les formules en relation avec les propriétés thermiques reste les mêmes que celle décrites aux Chapitre 6, mais avec $g = 1$.

Température de Bose. L'important est que l'hélium 4 est sujet aussi d'une condensation de Bose-Einstein se produisant à une température de Bose donnée par (voir Chapitre 6, avec $g = 1$)

$$T_\lambda = \frac{1}{k_B} \frac{3.31\hbar^2}{m_{H4}} \left(\frac{N}{\Omega}\right)^{2/3} . \quad (8.8)$$

Ici, m_{H4} est la masse d'un atome d'hélium 4.

Le nombre de particules dans un condensat est

$$N_{\epsilon=0} = N \left[1 - \left(\frac{T}{T_\lambda}\right)^{3/2} \right] , \quad (8.9)$$

où N est le nombre total d'atomes.

Pression. Elle est donnée par ($g = 1$)

$$P = \frac{2}{3} U = \frac{(2m_{H4})^{3/2}}{6\pi\hbar^3} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{3/2} d\epsilon}{e^{\epsilon_B/k_B T} - 1} . \quad (8.10)$$

Explicitement, l'on a

$$P = 1.34 \left(\frac{m_{H4}}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} (k_B T)^{5/2} , \quad T < T_\lambda . \quad (8.11)$$

Cette expression montre que, pour $T < T_\lambda$, la pression croît avec la température comme $T^{5/2}$, mais elle est indépendante du volume. Au zéro absolu, la pression s'annule; ce qui est une signature d'un phénomène de condensation de Bose-Einstein.

Entropie. Elle est donnée par

$$S = \frac{5}{3} \frac{U}{T} = \frac{5}{2} \frac{P\Omega}{T} . \quad (8.12)$$

Explicitement,

$$S = 3.35 k_B \Omega \left(\frac{m_{H4} T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} , \quad T < T_\lambda . \quad (8.13)$$

L'entropie croît avec la température comme $T^{5/2}$, mais elle est proportionnelle au volume (*extensivité*).

Chaleur spécifique. Elle est donnée par

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\Omega, N} = \frac{5}{2} \frac{U}{T} = \frac{5}{3} \frac{P\Omega}{T} , \quad (8.14)$$

ou encore

$$C_V = 1.92 N k_B \left(\frac{T}{T_\lambda} \right)^{3/2} , \quad T < T_\lambda . \quad 8.15$$

Remarque : Expérimentalement, la chaleur spécifique croît plutôt comme T^3 , au lieu de $T^{3/2}$. Ce comportement est dû aux interactions entre les atomes de l'hélium 4. Selon la théorie de Landau-Kapitza, une fois sollicité par une onde sonore, la pulsation de l'onde, ω , varie en fonction du module de vecteur d'onde, k , comme suit (loi de dispersion)

$$\omega(k) = vk , \quad k < k_0 , \quad (8.16)$$

$$\omega(k) = \Delta + \frac{\hbar^2 (k - k_0)^2}{2m_0} , \quad k > k_0 . \quad (8.17)$$

Le mode k_0 est appelé "roton". Ici, v est la vitesse du son dans l'hélium 4, m_0 représente une *échelle de masse* et Δ est une certaine constante. Les rotons sont des quanta liés à l'apparition des vortex responsable de la superfluidité de l'hélium, à très basse température. Nous reportons cette loi de dispersion sur la Fig. 8.3. Donc, c'est la branche optique ($\omega(k) = vk$) qui donne naissance à la loi en T^3 de la chaleur spécifique (voir Chapitre 9).

Finalement, nous reportons sur la Fig. 8.4 la variation de la chaleur spécifique, en fonction de la température. Comme montré par cette figure, cette chaleur spécifique présente un *pic* à la température de transition T_λ . ■

Chapitre 9

Vibrations dans les solides et chaleur spécifique.

Dans ce chapitre, nous présentons une introduction de la théorie des vibrations dans les solides (dynamique du réseau). Surtout, nous évoquons la notion importante de *phonons*. L'origine des vibrations est la propagation d'une onde élastique dans la matière (son) ou l'absorption de la chaleur par cette même matière.

Nous calculons la chaleur spécifique, d'abord par le modèle classique, par le modèle d'Einstein, et ensuite, par le modèle de Debye. Ce dernier permet de reproduire le comportement expérimental de la chaleur spécifique en température.

9.1 Vibration du réseau.

9.1.1 Potentiel harmonique à une dimension.

Soit un atome de masse M , soumis à l'action d'un potentiel harmonique extérieur (moyen)

$$V(x) = \frac{1}{2}Kx^2 . \tag{9.1}$$

Ici, x est l'*élongation* (déviaton par rapport à la position d'équilibre) et $K > 0$ est la constante de raideur ou simplement *constante élastique*. La force de rappel s'exerçant sur

l'oscillateur (atome) est

$$F = -\frac{dV}{dx} = -Kx . \quad (9.2)$$

L'équation de mouvement est

$$M \frac{d^2x}{dt^2} + Kx = 0 . \quad (9.3)$$

Nous désignons par $\omega = \sqrt{K/M}$, la *pulsation* des oscillations de l'atome, par $T = 2\pi/\omega = 2\pi\sqrt{M/K}$, sa *période*, et par $f = \omega/2\pi = (\sqrt{K/M})/2\pi$, sa *fréquence*. La solution de l'équation de mouvement précédente est immédiate,

$$x(t) = x_M \cos(\omega t - \varphi) , \quad (9.4)$$

où φ est la phase. Ici, x_M est l'*amplitude* des oscillations.

L'*énergie mécanique* totale est

$$E = T + V = \frac{p^2}{2M} + \frac{1}{2}Kx^2 = \frac{1}{2}M\omega^2 x_M^2 . \quad (9.5)$$

9.1.2 Potentiel quelconque à une dimension.

Soit un potentiel, $V(x)$, présentant un minimum au point x_0 , c'est-à-dire $V'(x_0) = 0$.

Un développement de ce potentiel, à l'ordre 2, autour de $x = x_0$, donne

$$V(x) = V_0 + \frac{1}{2}K(x - x_0)^2 . \quad (9.6)$$

C'est l'*approximation harmonique*. Nous avons les notations

$$V_0 = V(x_0) , \quad K = V''(x_0) , \quad (9.7)$$

où V_0 est la profondeur du potentiel. La pulsation étant $\omega = \sqrt{V''(x_0)/M}$.

Ordres de grandeur :

$$\begin{aligned} M &\sim 10^{-27} \text{ kg} , & x_0 &\sim 1 \text{ \AA} , & V_0 &\sim 1 \text{ eV} , & V''(x_0) &\sim 1 \text{ eV/\AA}^2 \\ \omega &= \sqrt{V''(x_0)/M} \sim 10^{23} \text{ s}^{-1} . \end{aligned} \quad (9.8)$$

9.1.3 Oscillateur harmonique quantique à une dimension.

Le Hamiltonien décrivant un oscillateur harmonique s'écrit

$$H = \frac{\hat{p}^2}{2M} + \frac{1}{2}M\omega^2\hat{x}^2, \quad (9.9)$$

où \hat{x} et \hat{p} sont, respectivement, l'opérateur-position et l'opérateur-impulsion. Le spectre d'énergie associé est

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega, \quad n \in \mathbf{N}. \quad (9.10)$$

En particulier, $E_0 = \hbar\omega/2$ représente l'énergie du *point zéro* (état fondamental). Remarquer que les niveaux d'énergie successifs sont équidistants de la quantité $\hbar\omega$ (quantum échangé).

9.1.4 Chaîne d'atomes linéaire.

On considère une chaîne linéaire à N atomes.

Cas d'un atome par maille.

Énergie potentielle. Soit une chaîne composée de N atomes équidistants d'un *pas*, noté a (pas du réseau unidimensionnel). Les positions des atomes, avant sollicitation, ont comme coordonnées : $x_n^0 = na$. Après sollicitation par une onde sonore (Fig. 9.1), les atomes subissent des déplacements (autour de leurs positions d'équilibre initiales), $\{u_n\}$, tels que : $x_n = x_n^0 + u_n$, où les $\{x_n\}$ sont les positions instantanées des N atomes.

L'énergie potentielle totale des atomes, V , est une fonction des déplacements (u_1, \dots, u_N) . Si ces derniers sont faibles, l'énergie potentielle, dans l'approximation harmonique, s'écrit comme

$$V(u_1, \dots, u_N) = V_0 + \frac{K}{2} \sum_{n=1}^{N-1} (u_{n+1} - u_n)^2, \quad (9.11)$$

avec les notations

$$V_0 = V(0, \dots, 0), \quad K = \left. \frac{\partial^2 V}{\partial u_n^2} \right|_{u_n=0} > 0. \quad (9.12)$$

Équations de mouvement. Par application du Principe Fondamental de la Dynamique (à chaque atome), l'on a

$$F_n = M \frac{d^2 u_n}{dt^2} = - \frac{\partial V}{\partial u_n} . \quad (9.13)$$

Explicitement, l'on obtient les N équations dynamiques

$$M \frac{d^2 u_n}{dt^2} = -K (2u_n - u_{n+1} - u_{n-1}) . \quad (9.14)$$

Cherchons des solutions fondamentales sous la forme

$$u_n(t) = U_n e^{-i\omega t} . \quad (9.15)$$

Les N amplitudes $\{U_n\}$ satisfont alors les équations suivantes

$$M\omega^2 U_n = K (2U_n - U_{n+1} - U_{n-1}) . \quad (9.16)$$

Il s'agit d'un système de N équations linéaires couplées (équations de la dynamique).

Les équations précédentes doivent être complétées par des conditions aux limites qui sont les suivantes :

(i) *Chaîne finie* :

$$U_{N+1} = U_0 = 0 . \quad (9.17a)$$

(ii) *Chaîne cyclique (condition périodique)* :

$$U_{N+n} = U_n . \quad (9.17b)$$

Loi de dispersion. Le *théorème de Bloch* suggère que les amplitudes $\{U_n\}$ doivent satisfaire la condition

$$U_n = u_0 e^{ikna} . \quad (9.18)$$

Pour une chaîne cyclique, par exemple, l'égalité $U_{N+n} = U_n$ implique la condition $e^{ikNa} = 1$. Le module du vecteur d'onde est alors quantifié, et l'on a

$$k = \frac{2\pi p}{Na} , \quad p \in \mathbf{Z} . \quad (9.19)$$

Si l'on se restreint à la *première zone de Brillouin*, pour laquelle $|k| < \pi/a$, l'entier p est tel que : $-N < 2p < N$.

En injectant les solutions (17.18) dans les équations dynamiques (17.16), l'on obtient la *loi de dispersion* suivante

$$\omega_k^2 = \frac{2K}{M} (1 - \cos ka) = \frac{4K}{M} \sin^2 \left(\frac{ka}{2} \right), \quad (9.20)$$

ou encore

$$\omega_k = 2\sqrt{\frac{K}{M}} \left| \sin \left(\frac{ka}{2} \right) \right|. \quad (9.21)$$

La pulsation ω_k s'annule pour toutes les valeurs de k égales à $2\pi p/a$ ($p \in \mathbf{Z}$), et passe par des maxima, pour $k = (2p + 1)\pi/a$ ($p \in \mathbf{Z}$). La valeur maximale de ω_k est $\omega_{\max} = 2\sqrt{K/M}$.

Pour de très faibles valeurs de k , c'est-à-dire pour $ka \ll 1$, l'on a

$$\omega_k \rightarrow \sqrt{\frac{K}{M}} ka = vk, \quad k \rightarrow 0, \quad (9.22)$$

avec

$$v = \sqrt{\frac{K}{M}} a \quad (9.23)$$

qui est la *vitesse du son*.

Sur la Fig. 9.2, nous reportons la pulsation, en fonction du module du vecteur d'onde. **Équation des ondes.** Le passage au continu des équations dynamiques (9.14) se fait par le remplacement

$$2u_n - u_{n+a} - u_{n-a} \rightarrow -a^2 \frac{\partial^2 u_n}{\partial n^2}. \quad (9.24)$$

L'on trouve, dans la limite continue, l'équation des ondes élastiques,

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = C \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}, \quad (9.25)$$

avec la densité linéique $\rho = M/a$ et la notation $C = ak$. En termes de ces grandeurs, la vitesse du son est : $v = \sqrt{C/\rho}$.

Vitesses de phase et de groupe. La *vitesse de phase* est définie par

$$v_\varphi = \frac{\omega_k}{k}. \quad (9.26)$$

Elle tend vers la vitesse du son, dans la limite $k \rightarrow 0$. Quant à la *vitesse de groupe*, elle est définie par

$$v_g = \frac{\partial \omega_k}{\partial k} = v \left| \cos \left(\frac{ka}{2} \right) \right|. \quad (9.27)$$

La vitesse de groupe est la vitesse de l'onde lorsqu'on tient compte de la dispersion : $\omega = \omega_{\mathbf{k}}$. Elle est périodique, de période π/a et s'annule pour toutes les valeurs de k , de la forme : $k = (2p + 1)/a$ ($p \in \mathbf{Z}$).

Cas de deux atomes par maille.

Considérons des atomes différents, de masses respectives, M_1 et M_2 , disposés d'une manière alternée sur une chaîne, tels que deux atomes de même espèce voisins sont séparés par une distance égale à $2a$.

Les positions instantanées de ces atomes sont

$$x_{2n} = 2na + u_n, \quad x_{2n+1} = (2n + 1)a + v_n. \quad (9.28)$$

où $\{u_n\}$ et $\{v_n\}$ désignent les déplacements respectifs des atomes différents.

L'énergie potentielle totale est

$$V(u_1, \dots, u_N, v_1, \dots, v_N) = V_0 + \frac{K}{2} \sum_{n=2}^N (u_n - v_{n-1})^2 + \frac{K}{2} \sum_{n=1}^N (u_n - v_n)^2, \quad (9.27)$$

où K est la constante élastique commune entre deux atomes voisins.

Les $2N$ équations de la dynamique sont telles que

$$M_1 \frac{d^2 u_n}{dt^2} = -\frac{\partial V}{\partial u_n}, \quad M_2 \frac{d^2 v_n}{dt^2} = -\frac{\partial V}{\partial v_n}. \quad (9.28)$$

Explicitement, l'on a

$$M_1 \frac{d^2 u_n}{dt^2} = -K(2u_n - v_{n-1} - v_n), \quad M_2 \frac{d^2 v_n}{dt^2} = -K(2v_n - u_n - u_{n+1}). \quad (9.29)$$

Ce sont donc des équations différentielles par rapport au temps, de second ordre, linéaires et couplées.

Cherchons des solutions sous formes

$$u_n(t) = U_n e^{-i\omega t}, \quad v_n(t) = V_n e^{-i\omega t}. \quad (9.30)$$

En injectant ces solutions dans les équations dynamiques (9.29), l'on trouve que les amplitudes $\{U_n\}$ et $\{V_n\}$ satisfont le système linéaire suivant

$$M_1\omega^2 U_n = K(2U_n - V_{n-1} - V_n) , \quad M_2\omega^2 V_n = K(2V_n - U_n - U_{n+1}) . \quad (9.31)$$

Le *théorème de Bloch* stipule que les amplitudes doivent avoir les formes : $U_n = u_0 e^{2inka}$, $V_n = v_0 e^{2inka}$. Les équations précédentes deviennent alors (système linéaire dans les variables u_0 et v_0)

$$D(k) X = \omega_k^2 X , \quad (9.32)$$

avec la *matrice dynamique* (symétrique)

$$D(k) = K \begin{pmatrix} \frac{2}{M_1} & -\frac{1+e^{-2ika}}{\sqrt{M_1 M_2}} \\ -\frac{1+e^{-2ika}}{\sqrt{M_1 M_2}} & \frac{2}{M_2} \end{pmatrix} \quad (9.33)$$

et le *vecteur-amplitude*

$$X = \begin{pmatrix} \sqrt{M_1} u_0 \\ \sqrt{M_2} v_0 \end{pmatrix} . \quad (9.34)$$

Pour que le système linéaire (9.32) ait des solutions non nulles ($u_0 \neq 0$ et $v_0 \neq 0$), la matrice dynamique doit avoir un déterminant nul : $\det [D(k)] = 0$. Cette condition donne donc la loi de dispersion,

$$\omega_k^2 = \frac{\omega_0^2}{2} \left(1 \pm \sqrt{1 - \gamma^2 \sin^2 ka} \right) , \quad (9.35)$$

avec les notations

$$\omega_0^2 = \frac{2K(M_1 + M_2)}{M_1 M_2} , \quad \gamma^2 = 4 \frac{M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} . \quad (9.35a)$$

La relation de dispersion (9.36) avec les signes (+) et (-) décrit, respectivement, la *branche optique* (haute fréquence) et la *branche acoustique* (basse fréquence).

La Fig. 9.3 décrit la variation de la pulsation, en fonction du module du vecteur d'onde. Sans perdre de généralités, nous avons choisi les masses M_1 et M_2 , telles que $M_1 > M_2$. Remarquer l'existence d'un *gap*, $\Delta\omega$, entre les deux branches, à la limite de la zone de Brillouin. La valeur de ce gap est

$$\Delta\omega = \left(\sqrt{\frac{2K}{M_2}} - \sqrt{\frac{2K}{M_1}} \right) . \quad (9.36)$$

Ce gap devient nul, si tous les atomes sont identiques ($M_1 = M_2$).

Remarque : *Les modes optiques n'existent que pour les cristaux ayant plusieurs atomes par maille, en l'occurrence les cristaux ioniques.*

Cas général (3 dimensions).

Nous considérons cette fois-ci un cristal formé de N atomes identiques, de même masse M , sollicité par une onde élastique; ce qui provoque alors des vibrations de ces mêmes atomes, autour de leurs positions d'équilibre. Nous désignons par $\mathbf{u}_n = (u_{xn}, u_{yn}, u_{zn})$, le déplacement instantané de l'atome n . Nous avons alors $3N$ équations dynamiques que nous n'écrivons pas, possédant des solutions sous formes

$$\mathbf{u}_n(t) = \mathbf{u}_0(\mathbf{k}) e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n - \omega t)}, \quad (9.37)$$

où

$$\mathbf{R}_n = l\mathbf{a} + m\mathbf{b} + n\mathbf{c}, \quad (l \in \mathbf{N}, m \in \mathbf{N}, n \in \mathbf{N}) \quad (9.37a)$$

est le vecteur du réseau. Ici, $(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})$ constituent les vecteurs formant la maille élémentaire (base de l'espace direct).

En injectant les solutions (9.37) dans les $3N$ équations dynamiques, l'on trouve que le vecteur-amplitude, $\mathbf{u}_0(\mathbf{k})$, est solution des équations aux valeurs propres suivantes

$$D(\mathbf{k}) \mathbf{X}(\mathbf{k}) = \omega_k^2 \mathbf{X}(\mathbf{k}), \quad (9.38)$$

où $D(\mathbf{k})$ est la *matrice dynamique* que nous ne précisons pas. Nous avons utilisé la notation

$$\mathbf{X}(\mathbf{k}) = \sqrt{M} \mathbf{u}_0(\mathbf{k}), \quad (9.38a)$$

pour désigner le vecteur propre de la matrice dynamique. Cette dernière possède *trois* vecteurs propres \mathbf{X}_α (*directions principales de vibrations*), correspondant à *trois* valeurs propres $\{\omega_\alpha\}$ (*pulsations propres de vibrations*). L'on a alors *trois* modes propres de vibrations (*acoustiques*): un mode longitudinal, $(\omega_k^L, \mathbf{X}_L(\mathbf{k}))$, et deux modes transverses, $(\omega_k^{T_1}, \mathbf{X}_{T_1}(\mathbf{k}))$ et $(\omega_k^{T_2}, \mathbf{X}_{T_2}(\mathbf{k}))$.

Remarque : Si l'on a maintenant p atomes par maille, l'on aura une équation aux valeurs propres similaire à celle définie par (9.38), avec une matrice dynamique, $D(\mathbf{k})$, d'ordre $3p$. On montre, dans ce cas, qu'on a uniquement 3 branches acoustiques et $(3p - 3)$ branches optiques. Ici, 3 étant la dimension du réseau.

9.1.5 Hamiltonien d'une chaîne linéaire d'atomes.

Hamiltonien classique.

Le Hamiltonien classique d'une chaîne à N atomes est donné par

$$H_{cl} = \sum_{n=0}^{N-1} \frac{p_n^2}{2M} + \frac{K}{2} \sum_{n=0}^{N-1} (u_{n+1} - u_n)^2 . \quad (9.39)$$

Ici, u_n et p_n sont, respectivement, le déplacement et l'impulsion de l'atome n . Ce Hamiltonien est supplémenté par la condition cyclique : $u_{n+N} = u_n$.

Il est instructif de développer le Hamiltonien précédent en *modes propres*. Pour ce faire, posons

$$q_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=0}^{N-1} e^{-ikna} u_n , \quad (9.40)$$

$$p_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=0}^{N-1} e^{-ikna} p_n . \quad (9.41)$$

Ici, $k = 2\pi m/Na$ ($m \in \mathbf{Z}$) est le vecteur d'onde, appartenant à la *première zone* de Brillouin. ($|k| < \pi/a$). Les nouvelles variables $\{(q_k, p_k)\}$ jouent le rôle des coordonnées normales. Par inversion, l'on trouve

$$u_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{ikna} q_k , \quad (9.42)$$

$$p_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{ikna} p_k . \quad (9.43)$$

En utilisant la relation

$$\frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} e^{-i(k+k')an} = \delta_{k,-k'} , \quad (9.44)$$

nous montrons que le Hamilton classique revêt la forme suivante

$$H_{cl} = \sum_k \frac{p_k p_{-k}}{2M} + \frac{M}{2} \sum_k \omega_k^2 q_k q_{-k} , \quad (9.45)$$

avec les relations

$$q_{-k} = q_k^* , \quad p_{-k} = p_k^* , \quad (9.45a)$$

et la loi de dispersion

$$\omega_k = 2\sqrt{\frac{K}{M}} \left| \sin\left(\frac{ka}{2}\right) \right| . \quad (9.45b)$$

Hamiltonien quantique.

En remplaçant les positions et les impulsions $\{(q_k, p_k)\}$ par les opérateurs position et impulsion $\{(\hat{q}_k, \hat{p}_k)\}$, le Hamiltonien précédent devient

$$\hat{H} = \sum_k \frac{\hat{p}_k \hat{p}_{-k}}{2M} + \frac{M}{2} \sum_k \omega_k^2 \hat{q}_k \hat{q}_{-k} . \quad (9.46)$$

En introduisant les opérateurs annihilation et création

$$a_k = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\frac{M\omega_k}{2\hbar}} \hat{q}_k + i\sqrt{\frac{1}{2\hbar M\omega_k}} \hat{p}_k \right] , \quad (9.47)$$

$$a_k^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\frac{M\omega_k}{2\hbar}} \hat{q}_k - i\sqrt{\frac{1}{2\hbar M\omega_k}} \hat{p}_k \right] , \quad (9.48)$$

le hamiltonien quantique devient

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{k}} \hbar\omega_{\mathbf{k}} \left(a_{\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{k}} + \frac{1}{2} \hat{I} \right) , \quad (9.49)$$

où \hat{I} est l'opérateur identité.

Revenons aux opérateurs annihilation et création et notons les relations de commutation

$$[a_k, a_{k'}] = [a_k^+, a_{k'}^+] = \hat{O} , \quad [a_k, a_{k'}^+] = i\delta_{k,k'} , \quad (9.50)$$

où \hat{O} est l'opérateur nul. Ces relations sont une conséquence directe des relations de commutation satisfaites par les opérateurs position et impulsion.

Spectre d'énergie.

Il est souvent commode d'exprimer le Hamiltonien, \hat{H} , en termes de l'opérateur "nombre de modes" : $\hat{n}_k = a_k^+ a_k$. Nous écrivons

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{k}} \hbar\omega(\mathbf{k}) \left(\hat{n}_k + \frac{1}{2} \hat{I} \right) . \quad (9.51)$$

C'est le Hamiltonien d'un ensemble d'oscillateurs harmoniques (modes) découplés. Donc, le spectre d'énergie, à une dimension, est donné par

$$\epsilon_{\{n_{\mathbf{k}}\}} = \left(n_{\mathbf{k}} + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega(\mathbf{k}) . \quad (9.52)$$

A *trois* dimensions, l'on a le spectre d'énergie suivant

$$\epsilon_{\{n_{\mathbf{k},s}\}} = \left(n_{\mathbf{k},s} + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_s(\mathbf{k}) , \quad s = 1, 2, 3 . \quad (9.53)$$

Ici, $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)$ est le vecteur d'onde (quantifié). Les nombres quantiques $\{n_{\mathbf{k}}\}$ sont des nombres entiers naturels allant de 0 à l' ∞ .

Le quantum d'énergie de vibration du réseau, $\hbar\omega_s(\mathbf{k})$, est qualifié de *quasi-particule* ou encore *phonon*. Ce dernier peut interagir avec des électrons (couplage électrons-phonons) et avec des photons. Le phonon est l'équivalent du photon dans la matière. L'énergie totale d'un ensemble de phonons $\{n_{\mathbf{k},s}\}$ est

$$E_{tot}(\{n_{\mathbf{k},s}\}) = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{s=1,2,3} \left(n_{\mathbf{k},s} + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_s(\mathbf{k}) , \quad (9.54)$$

où $n_{\mathbf{k},s}$ est le nombre de phonons, de vecteur d'onde \mathbf{k} et de polarisation $s = 1, 2, 3$.

9.2 Propriétés thermiques.

9.2.1 Chaleur spécifique expérimentale.

Expérimentalement (Fig. 17.4), à basse température, la chaleur spécifique (à volume constant), C_V , croît avec la température, T , selon la loi $C_V \sim T^3$, et à haute température,

elle sature et obéit à la *Loi de Dulong et Petit* (1819), c'est-à-dire $C_V = 3Nk_B$. Ici, N est le nombre d'atomes dans le solide et k_B est la constante de Boltzmann.

L'étape suivante consiste à passer en revue les différents modèles (modèle classique, modèle d'Einstein, modèle de Debye), pour l'étude de la variation de la chaleur spécifique. Comme nous verrons ci-dessous, le modèle de Debye est un bon candidat pour de telle étude et permet de reproduire les observations expérimentales.

9.2.2 Modèle classique.

Dans ce modèle, les N atomes sont supposés être des oscillateurs harmoniques classiques indépendants, de même masse, M , et de même pulsation, ω , et le Hamiltonien associé se présente comme

$$H_{cl} = \sum_{n=1}^N \left(\frac{\mathbf{p}_n^2}{2M} + \frac{1}{2} M \omega^2 \mathbf{q}_n^2 \right) , \quad (9.55)$$

où $\{(\mathbf{q}_n, \mathbf{p}_n)\}$ est la configuration du système dans l'espace de phases. Comme le Hamiltonien est quadratique dans cette configuration, le théorème d'équipartition de l'énergie peut s'appliquer et l'on écrit

$$\langle H_{cl} \rangle = N \langle h \rangle , \quad (9.56)$$

avec

$$\langle h \rangle = \langle a\mathbf{p}^2 \rangle + \langle b\mathbf{q}^2 \rangle . \quad (9.57)$$

Nous avons les notations : $a = 1/2M$ et $b = M\omega^2/2$. Les valeurs moyennes dans l'expression précédente sont

$$\langle a\mathbf{p}^2 \rangle = \frac{\int \int (a\mathbf{p}^2) e^{-\beta(a\mathbf{p}^2+b\mathbf{q}^2)} d\mathbf{q}d\mathbf{p}}{\int \int e^{-\beta(a\mathbf{p}^2+b\mathbf{q}^2)} d\mathbf{q}d\mathbf{p}} = \frac{3}{2} k_B T , \quad (9.57a)$$

$$\langle b\mathbf{q}^2 \rangle = \frac{\int \int (b\mathbf{q}^2) e^{-\beta(a\mathbf{p}^2+b\mathbf{q}^2)} d\mathbf{q}d\mathbf{p}}{\int \int e^{-\beta(a\mathbf{p}^2+b\mathbf{q}^2)} d\mathbf{q}d\mathbf{p}} = \frac{3}{2} k_B T . \quad (9.57b)$$

Nous avons utilisé les formules mathématiques

$$\int_0^\infty e^{-\lambda x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \lambda^{-1/2} , \quad \int_0^\infty x^2 e^{-\lambda x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \lambda^{-3/2} . \quad (9.57c)$$

Donc, l'énergie interne est

$$U = 3Nk_B T , \quad (9.58)$$

d'où l'on extrait la chaleur spécifique,

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 3Nk_B . \quad (9.59)$$

Cette quantité est alors indépendante de la température !! La conclusion est que ce modèle classique n'est pas conforme avec l'expérience qui prédit une croissante de la chaleur spécifique, en fonction de la température. Mais, ce même modèle s'accorde avec l'expérience, à très haute température (régime Dulong et Petit)

9.2.3 Modèle d'Einstein.

Ce modèle suppose que le cristal est formé de N oscillateurs harmoniques indépendants, caractérisés par une fréquence *unique*, ω_E , appelée "pulsation d'Einstein". Le fait d'avoir une seule pulsation contredit le fait que les pulsations sont distribuées (fonction du vecteur d'onde). C'est l'inconvénient majeur de ce modèle.

Spectre d'énergie. L'énergie d'un atome donné i est donnée par

$$\epsilon_{\{n_x, n_y, n_z\}}^i = \left[\left(n_x^i + \frac{1}{2} \right) + \left(n_y^i + \frac{1}{2} \right) + \left(n_z^i + \frac{1}{2} \right) \right] \hbar \omega_E , \quad i = 1, \dots, N , \quad (9.60)$$

avec $n_x^i \in \mathbf{N}$, $n_y^i \in \mathbf{N}$ et $n_z^i \in \mathbf{N}$. Donc, l'énergie totale des N atomes est

$$E_{tot} = \sum_{i=1}^N \epsilon_{\{n_x, n_y, n_z\}}^i . \quad (9.61)$$

Fonction de partition. Comme les N atomes sont indépendants, alors la fonction de partition associée se factorise et l'on a

$$Z = \sum_{\{n_x^i \in \mathbf{N}, n_y^i \in \mathbf{N}, n_z^i \in \mathbf{N}\}} \exp \left\{ -\beta \sum_{i=1}^N \epsilon_{\{n_x, n_y, n_z\}}^i \right\} = z^N , \quad (9.62)$$

avec la fonction de partition d'un atome

$$\begin{aligned} z &= \sum_{n_x^i, n_y^i, n_z^i=0}^{\infty} e^{-\beta(n_x^i + n_y^i + n_z^i + \frac{3}{2})\hbar\omega_E} = \left(\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta(n + \frac{1}{2})\hbar\omega_E} \right)^3 \\ &= \left(\frac{1}{2 \sinh \left(\frac{\beta\hbar\omega_E}{2} \right)} \right)^3 . \end{aligned} \quad (9.62a)$$

La fonction de partition globale est alors donnée par

$$Z = \left(\frac{1}{2 \sinh \left(\frac{\beta \hbar \omega_E}{2} \right)} \right)^{3N} . \quad (9.63)$$

Énergie libre. Elle est la suivante

$$F = -k_B T \ln Z = 3N k_B T \ln \left[2 \sinh \left(\frac{\hbar \omega_E}{2 k_B T} \right) \right] . \quad (9.64)$$

Introduisons la température d'Einstein

$$T_E = \frac{\hbar \omega_E}{k_B} . \quad (9.65)$$

En termes de cette température, l'énergie libre se réécrit, sous forme de loi d'échelle,

$$\frac{F}{N k_B T} = 3 \ln \left[2 \sinh \left(\frac{1}{2} \frac{T_E}{T} \right) \right] . \quad (9.66)$$

Remarquer bien que cette énergie libre ne dépend que de la température et est indépendante du volume du cristal.

Entropie. Elle est simplement donnée par

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} , \quad (9.67)$$

avec l'expression (9.66) de l'énergie libre, F .

Énergie interne. Elle est exprimée par

$$U = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{3}{2} N k_B T_E \coth \left(\frac{1}{2} \frac{T_E}{T} \right) , \quad (9.68)$$

où sous forme d'échelle,

$$\frac{U}{N k_B T} = \frac{3}{2} \left(\frac{T_E}{T} \right) \coth \left(\frac{1}{2} \frac{T_E}{T} \right) . \quad (9.69)$$

Chaleur spécifique. Elle est donnée par

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{3}{4} N k_B \left[\frac{\frac{T_E}{T}}{\sinh \left(\frac{1}{2} \frac{T_E}{T} \right)} \right]^2 . \quad (9.70)$$

L'on a les comportements extrêmes suivants de cette chaleur spécifique,

$$C_V = \begin{cases} 3Nk_B , & T \gg T_E , \\ 3Nk_B \left(\frac{T_E}{T}\right)^2 e^{-\frac{T_E}{T}} , & T \ll T_E . \end{cases} \quad (9.71)$$

Cette formule suggère que le modèle d'Einstein s'accorde avec l'expérience, à très haute température (*régime Dulong et Petit*). Mais, il n'est pas conforme avec les prédictions de l'expérience, à très basse température, où on devrait avoir une loi en T^3 . Cette dernière ne peut être reproduit que si le spectre est pratiquement continu, au voisinage du niveau fondamental.

La question naturelle était de bâtir un modèle plus réaliste qui rend compte des faits expérimentaux. C'est le *modèle de Debye* que nous esquissons ci-dessous.

9.2.4 Modèle de Debye.

Dans ce modèle, le spectre d'énergie totale (des phonons) est donnée par la formule (9.54).

Fonction de partition. Elle est la suivante

$$Z = \sum_{\{n_{\mathbf{k},s}\}} \exp(-E_{tot} \{n_{\mathbf{k},s}\} / k_B T) = \prod_{\mathbf{k}} \prod_{s=1,2,3} z_{\mathbf{k},s} , \quad (9.72)$$

avec la fonction de partition du mode (\mathbf{k}, s)

$$z_{\mathbf{k},s} = \sum_{n_{\mathbf{k},s}=0}^{\infty} \exp \left\{ -\beta \left(n_{\mathbf{k},s} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_s(\mathbf{k}) \right\} = \frac{e^{-\beta \hbar \omega_s(\mathbf{k})/2}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_s(\mathbf{k})}} . \quad (9.73)$$

Énergie libre. Cette quantité physique est telle que

$$F = -k_B T \ln Z = -k_B T \sum_{\mathbf{k},s} \ln z_{\mathbf{k},s} = -k_B T \sum_{\mathbf{k},s} \ln \left(\frac{e^{-\beta \hbar \omega_s(\mathbf{k})/2}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_s(\mathbf{k})}} \right) . \quad (9.74)$$

où, sous forme explicite,

$$F = -k_B T \sum_{\mathbf{k},s} \ln \left(\frac{e^{-\beta \hbar \omega_s(\mathbf{k})/2}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_s(\mathbf{k})}} \right) . \quad (9.75)$$

Énergie interne. Elle est donnée par

$$U = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -\sum_{\mathbf{k},s} \frac{\partial \ln z_{\mathbf{k},s}}{\partial \beta} , \quad (9.76)$$

ou, explicitement,

$$U = \sum_{\mathbf{k},s} \left[\frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_s(\mathbf{k})} - 1} + \frac{1}{2} \right] \hbar \omega_s(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{k},s} \left[\langle n_{\mathbf{k},s} \rangle + \frac{1}{2} \right] \hbar \omega_s(\mathbf{k}) . \quad (9.77)$$

Ici,

$$\langle n_{\mathbf{k},s} \rangle = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_s(\mathbf{k})} - 1} \quad (9.78)$$

est le *nombre d'occupation moyen* des phonons. Ces derniers sont donc des *bosons*, obéissant à la Statistique de Bose-Einstein. Le *facteur de Bose* précédent indique que le potentiel chimique des phonons est *nul*, c'est-à-dire $\mu = 0$. A l'instar des photons, le nombre de phonons n'est pas conservé.

On écrit souvent l'énergie interne précédente comme

$$U = U_0 + \sum_{\mathbf{k},s} \langle n_{\mathbf{k},s} \rangle \hbar \omega_s(\mathbf{k}) , \quad (9.79)$$

où

$$U_0 = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k},s} \hbar \omega_s(\mathbf{k}) \quad (9.80)$$

est l'énergie du *point zéro*.

Densité d'état. Formellement, elle est donnée par

$$D(\epsilon) = \sum_q \delta(\hbar \omega_q - \epsilon) . \quad (9.81)$$

Pour le *mode L* (vibration longitudinale), le quantum d'énergie est

$$\hbar \omega_q = c_L p , \quad (9.82)$$

où c_L est la *célérité* de l'onde longitudinale et p est l'impulsion d'un phonon. Pour les modes T_1 et T_2 (vibrations transversales), le quantum d'énergie est

$$\hbar \omega_q = c_T p . \quad (9.83)$$

Ici, c_T est la *célérité* des ondes transversales.

Dans la limite de grand volume, la densité d'état est

$$\begin{aligned} D(\epsilon) &= \frac{\Omega}{h^3} \int \{ \delta(c_L p - \epsilon) + 2\delta(c_T p - \epsilon) \} d\mathbf{p} \\ &= \frac{\Omega}{h^3} 4\pi \int_0^\infty \left\{ \frac{1}{c_L} \delta\left(p - \frac{\epsilon}{c_L}\right) + 2\frac{1}{c_T} \delta\left(p - \frac{\epsilon}{c_T}\right) \right\} p^2 dp . \end{aligned} \quad (9.84)$$

Une simple intégration aboutit à l'expression exacte de la densité d'état

$$D(\epsilon) = \frac{\Omega}{2\pi^2 h^3} \left(\frac{1}{c_L^3} + \frac{2}{c_T^3} \right) \epsilon^2 , \quad \epsilon > 0 . \quad (9.85)$$

Rappelons que $D(\epsilon) d\epsilon$ est le nombre de phonons d'énergie comprise entre ϵ et $\epsilon + d\epsilon$, avec $\epsilon = \hbar\omega$. Une intégration de la densité d'état sur l'énergie ϵ , d'expression (9.84), donne

$$\int_0^{\epsilon_D} D(\epsilon) d\epsilon = 3N . \quad (9.86)$$

Ici, on a introduit une *coupure d'énergie*, ϵ_D , pour éviter la divergence de l'intégrale sur les énergies. Le facteur 3, dans l'égalité précédente, est le nombre de polarisations (1 onde longitudinale et 2 ondes transversales) par atome.

L'approximation de Debye consiste à écrire la densité sous la forme

$$D(\epsilon) = \begin{cases} \frac{\Omega}{2\pi^2 h^3} \left(\frac{1}{c_L^3} + \frac{2}{c_T^3} \right) \epsilon^2 , & \epsilon < \epsilon_D , \\ 0 , & \epsilon > \epsilon_D . \end{cases} \quad (9.87)$$

Température de Debye. Elle est définie par

$$T_D = \frac{\epsilon_D}{k_B} . \quad (9.88)$$

Dans le cadre de l'approximation de Debye, l'égalité (9.87), après intégration de la densité d'état, aboutit à l'expression de la *température de Debye*,

$$T_D = \frac{\hbar}{k_B} (18\pi^2)^{1/3} \left(\frac{1}{c_L^3} + \frac{2}{c_T^3} \right)^{-1/3} \left(\frac{N}{\Omega} \right)^{1/3} . \quad (9.89)$$

Cette température caractéristique dépend donc de l'élasticité du cristal (à travers les célérités c_L et c_T) et de la densité des atomes, N/Ω .

Au Tab. 9.1, à titre indicatif, nous donnons des valeurs de cette température spécifique, pour quelques cristaux.

Cristal	T_D (K)
Argent	220 K
Germanium	400 K
Beryllium	920 K
Argon	92 K
Chrome	610 K
Cuivre	315 K
Or	170 K
Fer	464 K

TAB. 9.1 – Quelques cristaux, avec les températures de Debye correspondantes.

Énergie interne. Elle est donnée par

$$U = U_0 + U_{Phonon} , \quad (9.90)$$

avec l'énergie du point zéro, U_0 , et l'énergie provenant des phonons est la suivante

$$\begin{aligned} U_{Phonon} &= \int_0^{\epsilon_D} \frac{\Omega}{2\pi^2\hbar^3} \left(\frac{1}{c_L^3} + \frac{2}{c_T^3} \right) \frac{\epsilon^3}{e^{\epsilon/k_B T} - 1} d\epsilon \\ &= 9Nk_B \frac{T^4}{T_D^3} \int_0^{T_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx . \end{aligned} \quad (9.91)$$

Chaleur spécifique. La contribution des phonons à la chaleur spécifique est comme suit

$$C_{Phonon} = \frac{dU_{Phonon}}{dT} = 9Nk_B \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx . \quad (9.92)$$

Notons que cette intégrale ne peut être calculée exactement.

(i) *Régime basse température* ($T \ll T_D$) : A basse température, seuls les phonons de faible énergie qui interviennent, et l'approximation de Debye est parfaitement justifiée : On peut donc remplacer la borne supérieure dans l'intégrale précédente, T_D/T , par $l'\infty$, et l'on a

$$C_{Phonon} \simeq 9Nk_B \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{\infty} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx , \quad T \ll T_D . \quad (9.93)$$

L'intégrale dans cette égalité est calculable exactement, et sa valeur est

$$\int_0^{\infty} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx = \frac{4\pi^4}{15} . \quad (9.94)$$

L'on trouve alors l'expression de la chaleur spécifique, à très basse température,

$$C_{Phonon} \simeq \frac{12\pi^4}{5} Nk_B \frac{T^3}{T_D^3} , \quad T \ll T_D . \quad (9.95)$$

N.B. : Ce comportement en T^3 de la chaleur spécifique a été vérifié expérimentalement avec grande précision, pour les isolants (et l'hélium 4). Cependant, pour les métaux, à très basse température, la contribution linéaire en T , provenant des électrons libres, domine.

(ii) *Régime haute température* ($T \gg T_D$) : Dans ce cas, on développe l'intégrant dans (9.92), pour x petit, et l'on trouve, au premier ordre

$$C_{Phonon} = 3Nk_B \left(1 - \frac{1}{20} \left(\frac{T_D}{T} \right)^2 + \dots \right) , \quad T \gg T_D . \quad (9.96)$$

Pour $T \rightarrow \infty$, $C_{Phonon} \rightarrow 3Nk_B$, et l'on retrouve la *loi de Dulong et Petit*.

En guise de conclusion, nous affirmons que le modèle de Debye reproduit bien les résultats expérimentaux. ■

CHAPITRE IV

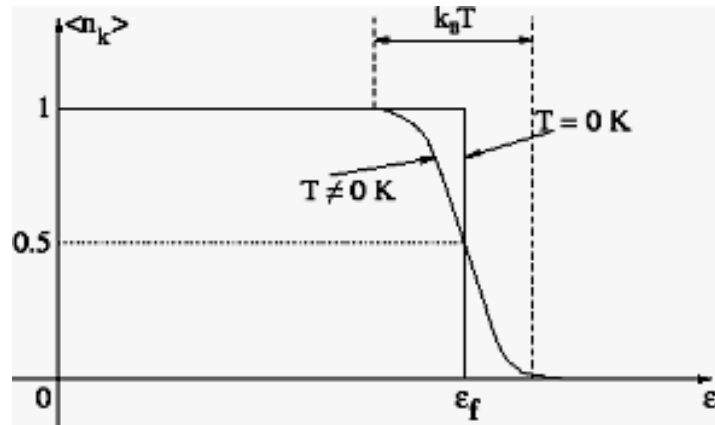


Figure 4.1

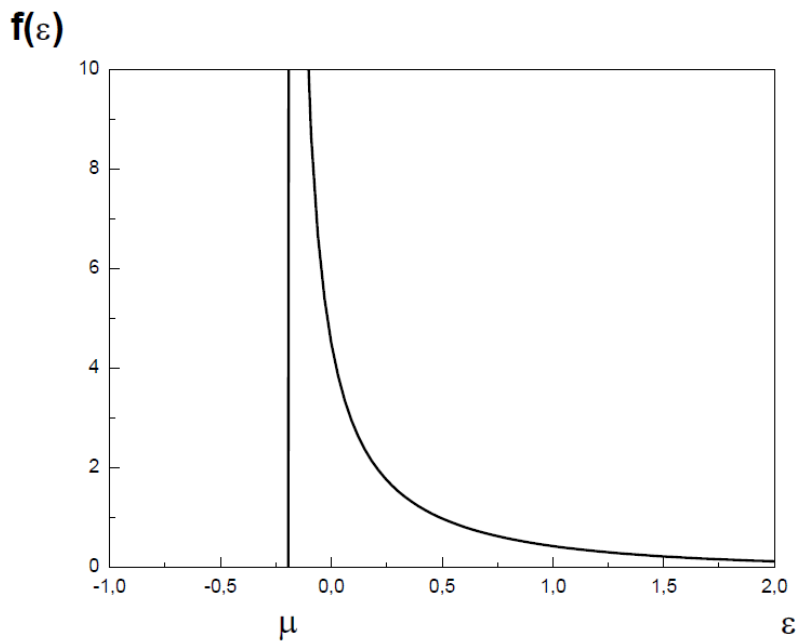


Figure 4.2

CHAPITRE VI

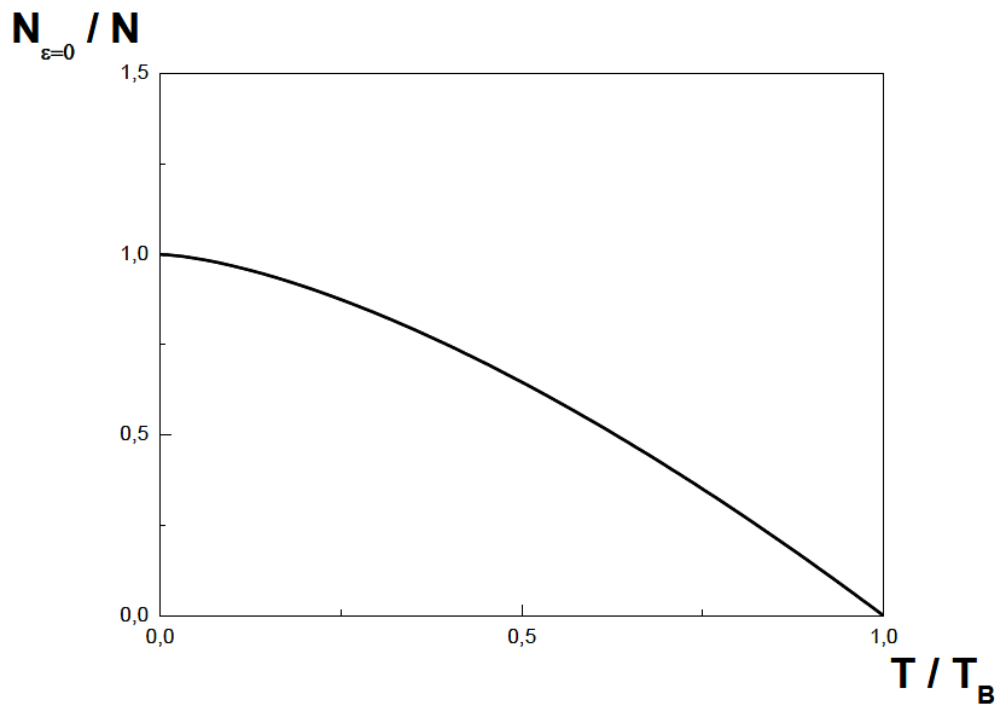


Figure 6.1

CHAPITRE VII

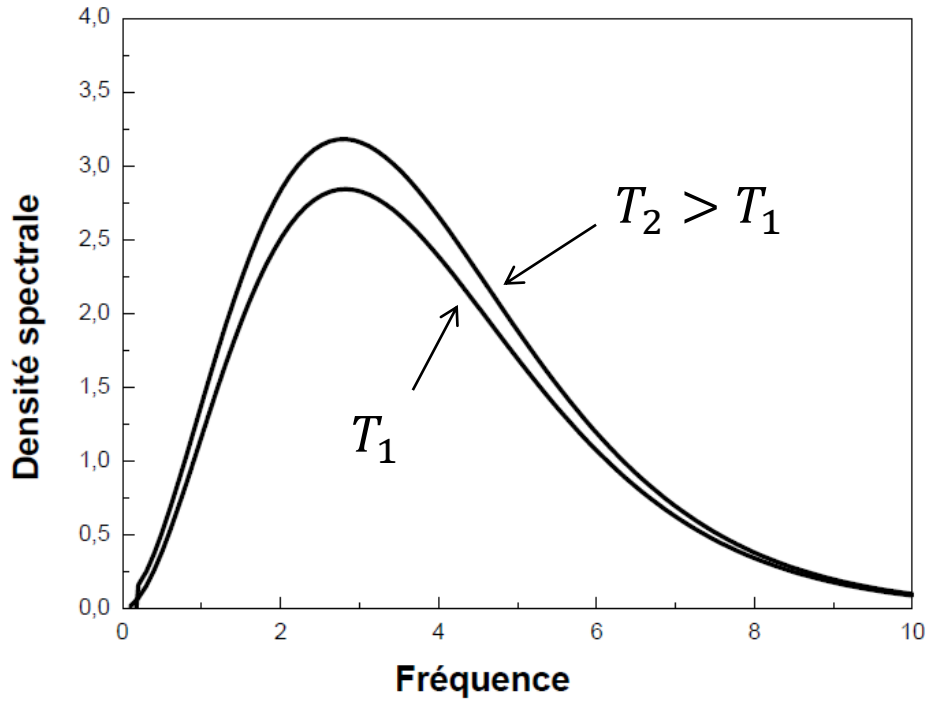


Figure 7.1

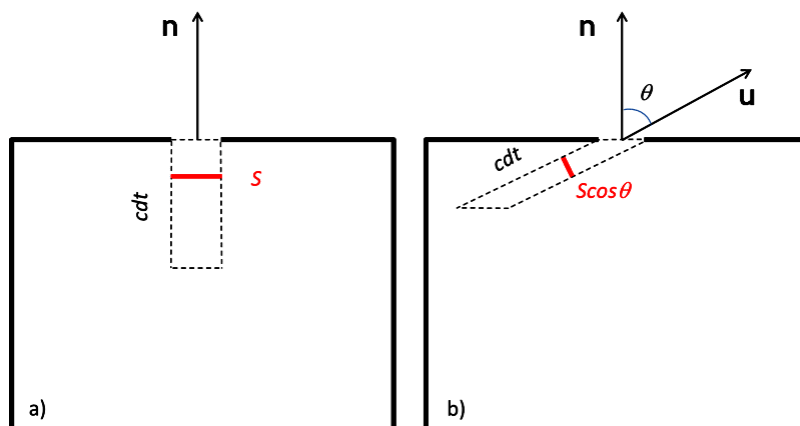


Figure 7.2

CHAPITRE VIII

Diagramme P(T) de l'Hélium

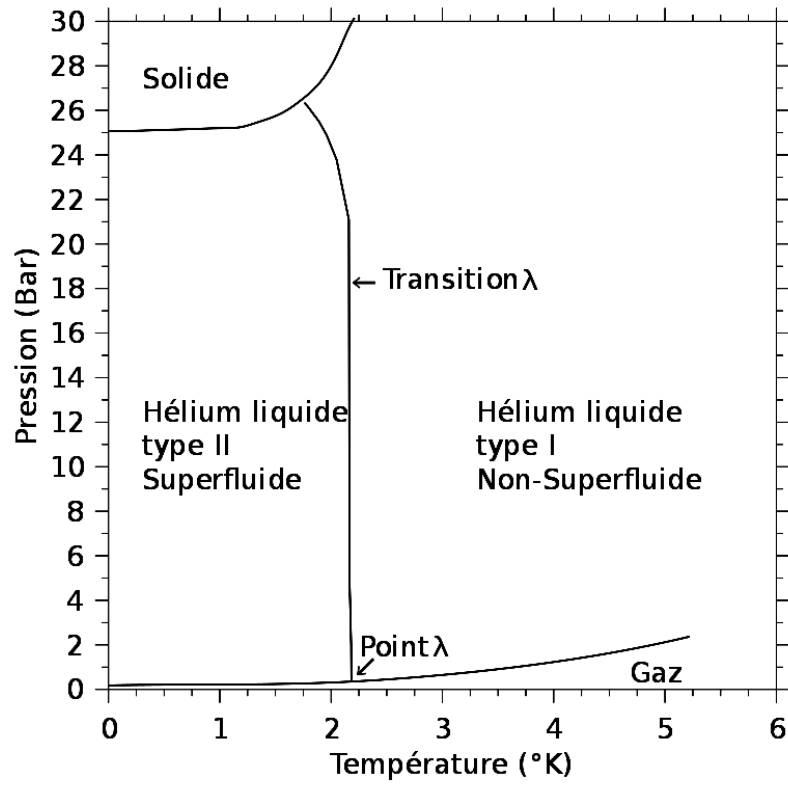


Figure 8.1

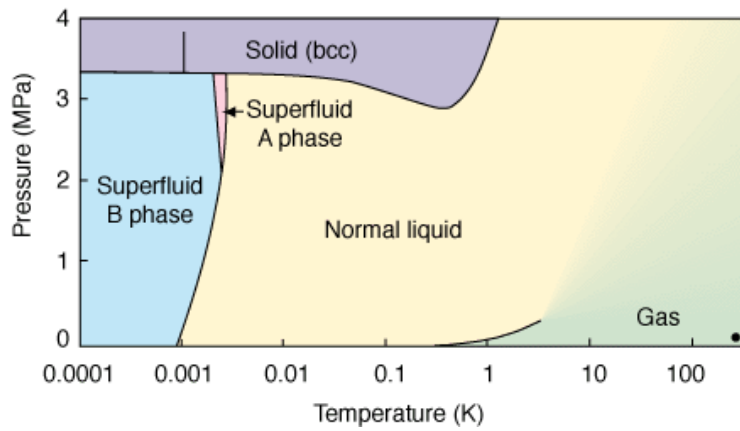


Figure 8.2

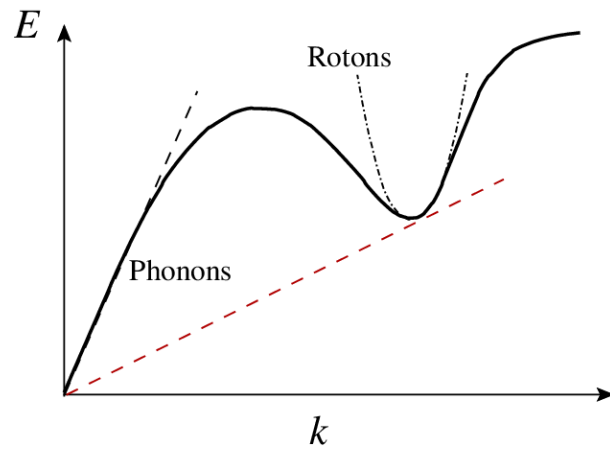


Figure 8.3

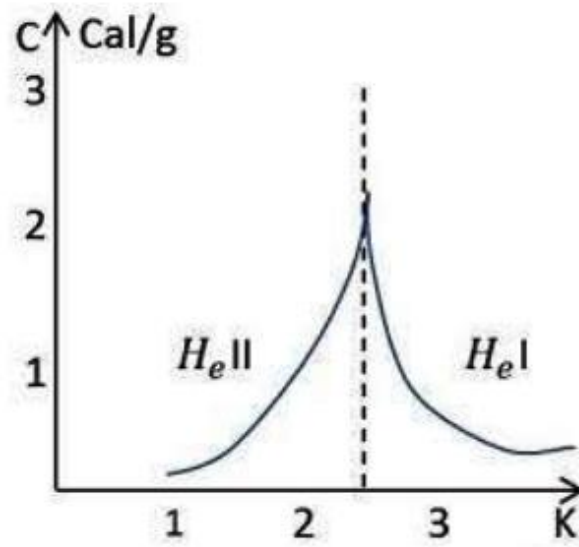


Figure 8.4

CHAPITRE IX

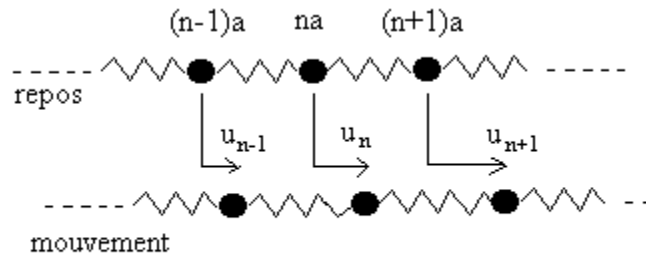


Figure 9.1

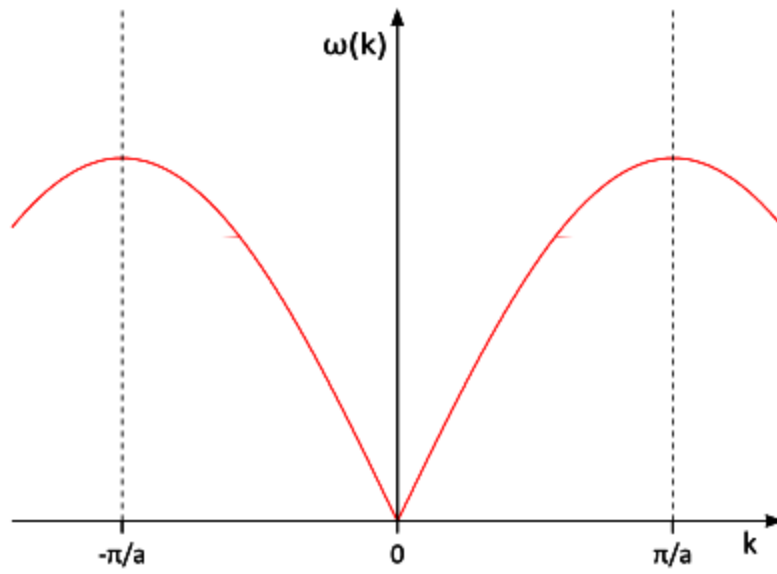


Figure 9.2

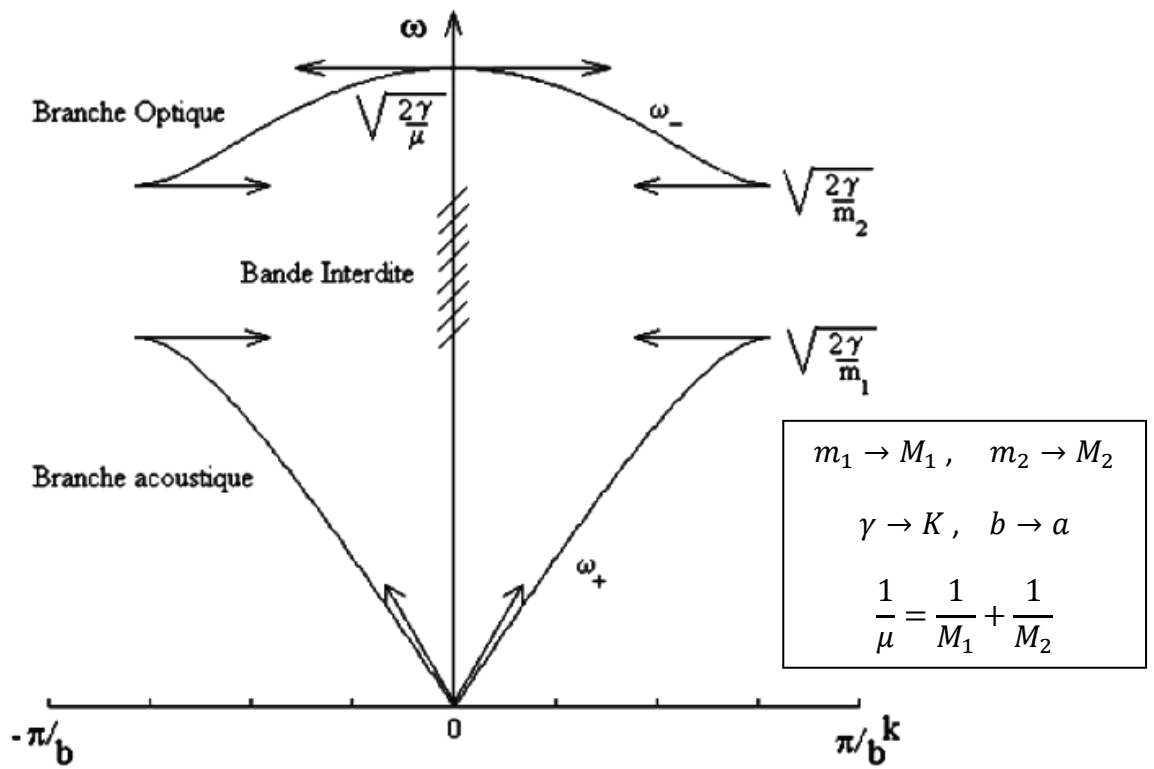


Figure 9.3

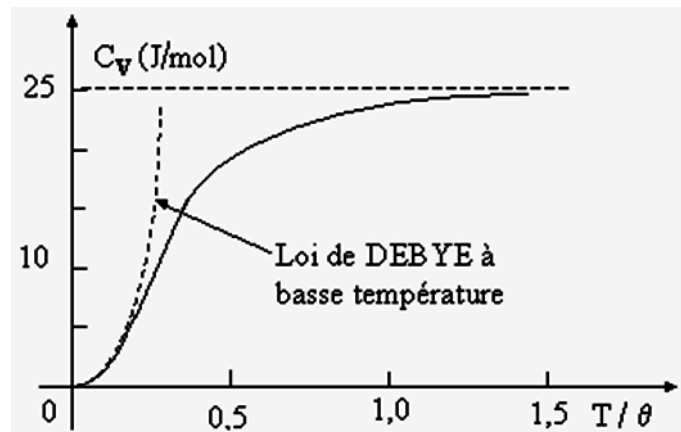


Figure 9.4