

## TD n°III : Mécanique statistique classique et quantique. Applications.

### Correction de l'exercice 10 : Quelques questions pour réviser le cours

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

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

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

2.

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

$$\text{Ensemble microcanonique} \Leftrightarrow \text{Ensemble } (E, V, N).$$

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

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

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

$$\text{Ensemble canonique} \Leftrightarrow \text{Ensemble } (T, V, N).$$

La probabilité pour le système d'être dans un micro-état  $\sigma$  d'énergie  $E_\sigma$  est proportionnelle au facteur de Boltzmann :  $P_\sigma = e^{-\beta E_\sigma} / Z$ .  $Z$  est appelée fonction de partition

et est obtenue pas de normalisation des probabilités i.e.

$$\sum_{\sigma} P_{\sigma} = \sum_{\sigma} \frac{e^{-\beta E_{\sigma}}}{Z} = 1 \Leftrightarrow Z = \sum_{\sigma} e^{-\beta E_{\sigma}}.$$

Cette formule peut être obtenue en partant du système isolé formé par le système et le thermostat dans lequel le postulat fondamental s'applique (voir cours).

Le potentiel thermodynamique dans ce cas est l'énergie libre donné par  $F = -k_B T \ln(Z)$ .

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

$$\text{Ensemble grand-canonique} \Leftrightarrow \text{Ensemble } (T, V, \mu).$$

Dans cet ensemble, la probabilité d'un micro-état  $\sigma$  caractérisé par une énergie  $E_\sigma$  et un nombre de particules  $N_\sigma$  s'écrit :

$$\frac{e^{-\beta(E_\sigma - \mu N_\sigma)}}{\Xi}.$$

Ici,  $\Xi$  est la fonction de partition, facteur de normalisation des probabilités, i.e.

$$\Xi = \sum_{\sigma} e^{-\beta(E_\sigma - \mu N_\sigma)}$$

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

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

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

Pour des systèmes évoluant dans un potentiel harmonique avec des contributions quadratiques en position  $kx^2/2$ , il faudra ajouter à l'énergie cinétique moyenne  $k_B T/2$  par degré de liberté pour avoir l'énergie mécanique moyenne.

Pour que ce théorème soit valide il faut que le système puisse être décrit par la mécanique classique, c'est-à-dire en général avoir  $h\nu \ll k_B T$  de sorte que la quantification n'est pas perceptible à l'échelle du système. Pour les systèmes intrinsèquement quantiques, il faut utiliser les statistiques adéquates selon que les particules sont des fermions ou des bosons !

4.

a. La fonction de partition est obtenue par normalisation (les micro-états sont caractérisés par  $l$ ) :

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

L'énergie moyenne peut alors s'écrire :

$$\langle E \rangle = \sum_l E_l P_l = \frac{1}{Z} \sum_l E_l e^{-\beta E_l} = \frac{1}{Z} \left( -\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) = -\frac{\partial \ln(Z)}{\partial \beta}.$$

b. On sait par définition que  $(\Delta E)^2 = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$ . On calcule alors :

$$\langle E^2 \rangle = \sum_l E_l^2 P_l = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2}$$

$$\text{d'où } (\Delta E)^2 = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \frac{1}{Z^2} \left( \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 = \frac{\partial}{\partial \beta} \left( \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)$$

$$= -\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial \beta}$$

$$(\Delta E)^2 = k_B T^2 C_V$$

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

$$\frac{\Delta E}{\langle E \rangle} \propto \frac{\sqrt{N}}{N} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}.$$

Ainsi, à la limite thermodynamique, c'est-à-dire  $N \rightarrow +\infty$  avec  $N/V$  et  $E/V$  constant, qui est par définition vérifiée pour les systèmes thermodynamiques puisqu'on y a typiquement  $N \propto \mathcal{N}_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ , on va pouvoir considérer les fluctuations autour de cette valeur moyenne comme très largement négligeables !  $E$  correspond alors tout à la fois à l'énergie moyenne, l'énergie la plus probable, ou encore l'énergie interne du système.

On peut considérer que les prédictions physiques seront les mêmes en canonique qu'en microcanonique à partir du moment où l'on est à la limite thermodynamique et où l'on a  $E_{\text{cano}} = E_{\text{micro}}$  (ou une condition similaire sur les températures). C'est ce qu'on appelle souvent l'**équivalence entre ensemble**.

c. Il suffit alors d'injecter la définition de l'énergie libre dans l'expression de l'énergie moyenne ( $\ln(Z) = -\beta F$ ) :

$$\langle E \rangle = \frac{\partial \beta F}{\partial \beta} = F + \beta \frac{\partial F}{\partial \beta} = F - T \frac{\partial F}{\partial T}$$

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

d. On peut écrire l'entropie en théorie de l'information sous la forme ( $l$  caractérise les états) :

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

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

## Correction de l'exercice 11 : Étude statistique du gaz parfait monoatomique

1. Il existe surtout deux types usuels de conditions aux limites : les conditions aux limites stationnaires, dites aussi conditions aux limites strictes, et les conditions aux limites périodiques. Celles-ci donnent en général le même résultat pour un système de taille macroscopique.

*Conditions aux limites stationnaires* : la fonction d'onde s'annule sur les bords (ce qui est par exemple justifié dans le cas d'une particule dans une enceinte fermée). Le vecteur d'onde est alors quantifié selon chaque direction, par exemple selon la direction ( $Ox$ ) il s'écrit :  $k_x = n_x \pi / L$  où  $n_x$  est un entier strictement positif. En effet  $n_x$  et  $-n_x$  correspondent au même système physique puisqu'il n'y a pas de propagation (probabilité de présence identique).

*Conditions aux limites périodiques* : la périodicité implique la quantification suivante :  $k_x = n_x 2\pi / L$  où  $n_x$  est un entier non nul et relatif puisque cette fois  $n_x$  et  $-n_x$  représentent deux solutions différentes : l'une propage vers la gauche, et l'autre vers la droite.

Remarquons que le facteur 2 supplémentaire dans la quantification de  $k$  est exactement compensé par le fait que l'ensemble accessible à  $n_x$  est deux fois plus vaste (entiers positifs Vs entiers relatifs).

2. Connaissant la relation entre l'énergie et le vecteur d'onde, on obtient  $E = \hbar^2 k^2 / 2m = \varepsilon_0 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$  avec  $\varepsilon_0 = \hbar^2 \pi^2 / 2mL^2$ . Cette dernière valeur donne l'ordre de grandeur de l'écart énergétique entre niveaux qui est de l'ordre de  $10 \times 10^{-40}$  J.

*Remarque* : l'énergie cinétique moyenne d'une particule, de l'ordre de  $k_B T$ , est de l'ordre de 25 meV  $\simeq 4 \times 10^{-21}$  J à température ambiante. On en déduit un ordre de grandeur des nombres quantiques selon  $\sqrt{E/\varepsilon_0} \simeq 10^9$ . Ce nombre est extrêmement grand ce qui permet de traiter l'énergie et les nombres quantiques comme des variables continues.

3.

a. *Première méthode* : on travaille dans l'ensemble canonique et les micro-états sont différenciés par le triplet d'entiers  $(n_x, n_y, n_z)$ . On peut alors écrire

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

En factorisant l'exponentielle et, considérant les  $n_i$  indépendants, en passant à la limite continue pour les nombres quantiques (possible d'après la 2.), on obtient :

$$z = \left[ \int_0^{+\infty} \exp(-\beta \varepsilon_0 n_x^2) dn_x \right]^3 = \frac{1}{2} \left( \frac{\pi}{\beta \varepsilon_0} \right)^{3/2} = \left( \frac{L}{\lambda_{th}} \right)^3$$

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

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

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

Il y a en général deux méthodes équivalentes pour évaluer une densité d'état : soit dénombrer directement les états d'énergie comprise entre  $E$  et  $E + \delta E$  ce qui donne

5. Cette grandeur correspond rigoureusement à ce qu'on a appelé « dégénérescence » dans le programme de prépa / dans le cas de niveaux discrets d'énergie.

$g(E)\delta E$ , soit dénombrer tous les états d'énergie inférieure à une borne fixée  $E$ , noté  $N(E)$ , puis remarquer que

$$g(E)\delta E = N(E + \delta E) - N(E) \simeq \frac{dN}{dE} \delta E.$$

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

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

On a alors

$$z = \sum_E g(E) \exp(-\beta E).$$

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

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

On fait le changement de variable  $X = \beta E$  et on obtient :

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

*Remarque* : vous serez souvent amenés à remettre en œuvre cette méthode, non seulement dans ce TD mais aussi ailleurs comme en physique du solide notamment.

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

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

On remarque alors que chaque somme prend la même valeur  $z$ , et donc  $Z = z^N$ .

Dans le cas du gaz parfait cependant, les particules sont bien entendu indiscernables. La factorisation n'est alors pas possible en général mais le calcul peut se

faire dans l'approximation de Maxwell-Boltzmann où on suppose que la probabilité d'avoir deux particules dans le même niveau d'énergie est négligeable. La fonction de partition s'obtient alors par le même calcul mais il faut tenir du compte du fait que les particules peuvent toutes être permutées sans que le micro-état s'en voit modifié. Il existe exactement  $N!$  permutations des  $N$  particules.

Cette approximation est légitime si le nombre d'états accessibles à  $k_B T$  près autour de l'énergie  $E$  est grand devant le nombre de particules  $N$ . C'est très souvent le cas à température ambiante pour un système macroscopique. La fonction de partition vaut alors  $Z = z^N / N!$ .

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

5. On a par définition  $F = -k_B T \ln(Z) = -k_B T [N \ln(z) - \ln(N!)]$ , donc, après développement du logarithme (ce n'est pas indispensable mais des calculs ultérieurs seront alors simplifiés), et étant rappelé que  $z = V/\lambda_{th}^3$ , on trouve :

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

On remarque plus facilement que l'énergie libre est extensive si on regroupe les termes en volume et nombre de particules puisqu'alors tous les termes contenus dans le crochet sont intensifs.

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

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

On retrouve la formule classique reliant énergie interne et température pour un gaz parfait monoatomique. On obtient ensuite la pression à partir de l'énergie libre :

$$P = \frac{\partial F}{\partial V} \Big|_{N,T} = \frac{Nk_B T}{V}$$

et on retrouve la relation des gaz parfaits. On peut d'ailleurs remarquer que la seule propriété  $z(V, T) = f(T)V$  suffit à garantir le caractère parfait du gaz. L'entropie s'obtient selon :

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

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

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

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

## Correction de l'exercice 12 : Condensation de Bose-Einstein

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

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

- Vu l'absence de viscosité, l'hélium superfluide peut remonter le long de toute surface par capillarité, formant un film de Rollin et peut s'échapper de tout récipient non fermé (cf figure 6).
- L'effet fontaine est le jaillissement spectaculaire d'un liquide superfluide lorsqu'il est soumis à une faible augmentation de température (cf figure 7).

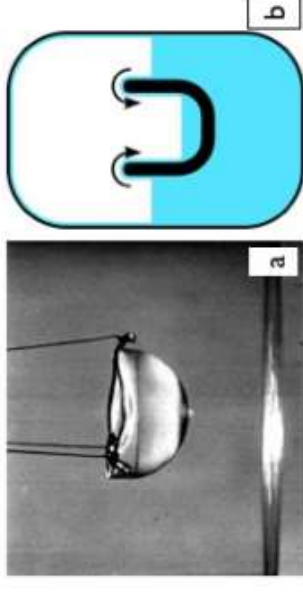


FIGURE 6 – a) Expérience du film de Rollin, on peut voir une goutte à la base de la coupe, le superfluide s'en échappe lentement. b) L'hélium est capable de remonter le long des parois de la coupe pour la remplir jusqu'à avoir un niveau égal au niveau extérieur. Le film de Rollin recouvre les parois de la coupe et de la boîte fermée.

2. L'énergie d'un niveau s'écrit :

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

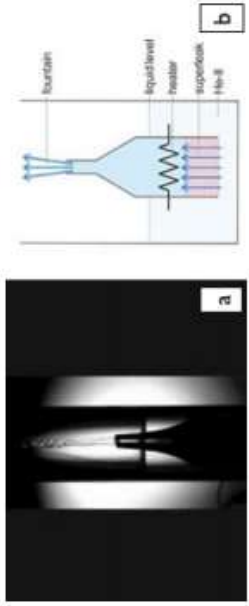


FIGURE 7 – a) Photographie d'une expérience sur l'effet fontaine. On peut voir l'hélium qui jaillit de la bouteille. b) Schéma de l'expérience.

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

3. Il s'agit de choisir la méthode qui vous convient le mieux. L'énergie ayant une expression simple ici on peut faire le calcul directement. On sait que le nombre d'onde est donné par  $k = \sqrt{2mE/\hbar^2}$  de sorte que  $dk = \sqrt{2m/\hbar^2} dE/(2\sqrt{E})$  et on sait que chaque mode occupe un volume  $(n\pi/L)^3$  à cause des conditions aux limites périodiques. Ainsi, on obtient  $g(k) dk$  en divisant le volume de la calotte sphérique contenant tout les modes de nombre d'onde  $k$  à  $dk$  près par le volume d'un mode :

$$g(k) dk = \frac{4\pi k^2 dk}{(2\pi/L)^3} = \dots = \frac{V}{4\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E} dE.$$

4. On a alors :

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

5. On fait le changement de variable  $u = \varepsilon/k_B T$  :

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

$$n \leq \left( \frac{2mk_B T}{\hbar^2} \right) \frac{I}{4\pi^2} \quad \text{car } \mu < 0.$$

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

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

6. Dans l'expression de  $D(\varepsilon)$ , on a  $D(0) = 0$ , ce qui est faux, bien sûr (il y a toujours des particules dans le niveau fondamental) mais n'est pas gênant pour calculer le comportement moyen du système tant que le fondamental n'est pas peuplé de manière significative.

Cependant ici, pour  $T < T_C$ , le niveau fondamental va se peupler de manière macroscopique : de manière très inhabituelle, les particules vont toutes "condenser" dans l'état de plus basse énergie, dans un état quantique pur et non un mélange statistique d'états purs comme on a usuellement. La fonction d'onde décrivant l'ensemble des atomes devient un mode collectif. C'est un phénomène "original", radicalement différent de ceux étudiés jusqu'à présent. On peut ainsi expliquer pourquoi un fluide bosonique à basse température va manifester des effets quantiques directement à l'échelle macroscopique, comme ceux que l'on a décrit en préambule. Ainsi, l'approximation sur l'expression de  $D(\varepsilon)$  ne tient plus pour l'état fondamental, et on rajoute "à la main" le terme correspondant à son peuplement. En revanche, pour tous les autres états, le peuplement n'est pas significativement modifié par cette condensation, ils vont juste se vider progressivement au cours de l'abaissement de température. On peut écrire :

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

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

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

Cette expression est valable bien sûr pour  $T \leq T_C$  ; au-delà le niveau fondamental n'est pas occupé de manière significative. Le rapport  $N_0/N$  est appelée fraction condensée, la mesurer permet d'en déduire la température du gaz de bosons qui peut donc être utilisé comme thermomètre.

7.

- a. La fraction condensée se trouve dans un état pur bien déterminé, il y a un unique état accessible, de sorte que si on se réfère à l'expression microcanonique de l'entropie, on voit bien que l'entropie correspondante est nulle. On a donc une corrépondance forte entre la fraction condensée et la phase superfluide.
- b. On utilise le fait que  $n = \rho \mathcal{N}_A / M$  et  $m = M / \mathcal{N}_A$ . On trouve alors :  $T_C = 3.16 \text{ K}$ .
- c. Dans ce modèle, on a négligé les interactions entre particules, or, dans un liquide, ces interactions sont importantes. L'écart entre l'expérience et le modèle s'explique donc par les interactions.

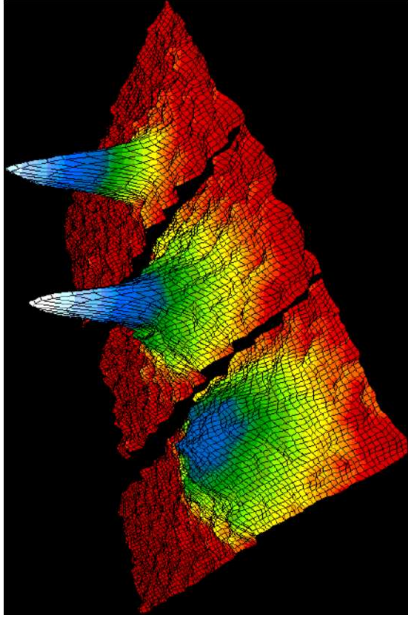


FIGURE 8 – Observation du condensat de Bose-Einstein par mesure en temps de vol, avec des températures de plus en plus froides. On voit que dans la dernière image, le nuage d'atomes est très dense, avec une distribution qui ressemble de plus en plus au peuplement d'un état unique. L'obtention d'un tel condensat a été réalisée pour la première fois en 1995 avec un gaz d'atomes ultrafroids de rubidium à Boulder au Colorado. Cette découverte a valu un prix Nobel en 2001 aux physiciens Cornell, Ketterle et Wieman.

### Correction de l'exercice 13 :

1. Selon une direction  $i$ , les conditions aux limites périodiques imposent une quantification du vecteur d'onde selon  $k_i = n_i 2\pi / L$  avec  $n_i$  entier non nul positif ou négatif (ondes progressives se déplaçant dans un sens ou dans le sens opposé). Le volume occupé par un mode dans l'espace  $(k_x, k_y, k_z)$  vaut alors  $(2\pi / L)^3$  et pour estimer, à la limite continue, le nombre  $dN$  de vecteurs d'onde de norme  $k$  à  $dk$  près il faut divi-

ser le volume contenant des modes de  $k$  convenable et le diviser par le volume d'un mode. Le volume global est celui de la calotte sphérique de rayon  $k$  et d'épaisseur  $dk$  de sorte qu'il vient (on utilise aussi  $2\pi v = kc$ )

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

En prenant enfin en compte le fait qu'à chaque mode de nombre d'onde  $k$  correspondent deux polarisations du photon on multiplie le résultat par deux pour obtenir :

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

2. Le théorème d'équipartition peut s'appliquer si l'écart énergétique entre niveaux d'énergie est petit devant l'énergie thermique de sorte qu'on néglige les effets quantiques. Sachant que la densité d'énergie électromagnétique comporte deux termes quadratiques (un en  $E^2$  et l'autre en  $B^2$ ), on trouve (si on suppose applicable le théorème d'équipartition) la densité spectrale d'énergie électromagnétique dans l'enceinte :

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

Remarquer que la densité spectrale d'énergie tend vers l'infini à haute fréquence. Cela voudrait dire que l'énergie, qui vaut l'intégrale de  $u$  sur l'ensemble des fréquences de 0 à l'infini, diverge ce qui n'est bien entendu pas acceptable. C'est ce qui était appelé "catastrophe ultraviolette" à la fin du 19<sup>e</sup> siècle et ce qui a amené Planck à introduire l'idée de quanta de lumière. Le calcul précédent n'est pas valable à haute fréquence car l'hypothèse  $h\nu \ll k_B T$  ne peut pas être valable pour des fréquences trop grandes. (cf Figure 9, courbe de Rayleigh-Jeans).

3.

- a. Le photon est une particule de spin 1 donc de spin entier. Parmi les bosons, on peut citer le fameux boson de Higgs, ou encore tout atome possédant un nombre pair de neutrons puisqu'on additionne les spins demi-entiers pour obtenir un spin entier :  $^7\text{Li}$ ,  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{87}\text{Rb}$ ... (éléments très utilisés pour l'observation de condensats de Bose-Einstein)
- b. On interprète traditionnellement le potentiel chimique comme l'augmentation d'énergie du système lorsqu'on ajoute une particule à ce système mais cette interprétation rapide peut devenir très bancal pour certains systèmes. Bien voir qu'à

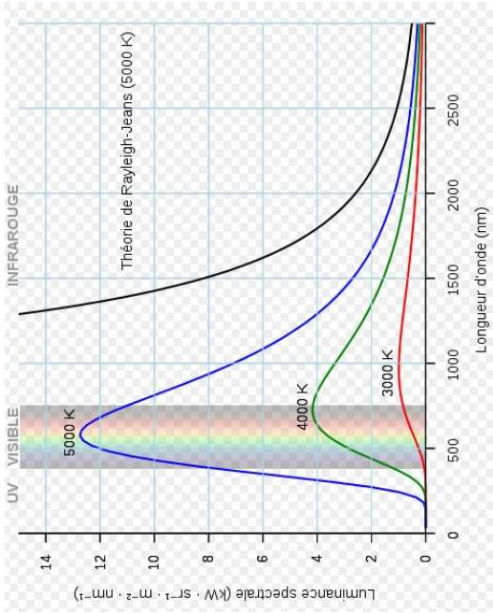


FIGURE 9 – Spectre d'émission du corps noir pour différentes températures selon la longueur d'onde. La courbe qui diverge correspond au calcul classique de la question 2.

l'équilibre entre un petit système  $S$  et un "réservoir de particules"  $R$ , le potentiel chimique de  $S$  est fixé par celui de  $R$ . Dans le cas où on considère des particules matérielles, leur nombre total est conservé et les grandeurs thermodynamiques du réservoir dépendent du nombre de particules dans  $S$  ou dans  $R$  (via  $dN_S = -dN_R$ ). On peut alors définir le potentiel chimique du réservoir par  $\mu_R/T = -\partial S_R/\partial N_R$ .

Toutefois, dans notre cas particulier où le petit système est le gaz de photon et le réservoir est le matériau de l'enceinte (qui sert aussi de thermostat), il n'est pas possible de définir de potentiel chimique pour la paroi de l'enceinte car celle-ci absorbe et émet les photons indépendamment de leurs nombres dans l'enceinte. Ainsi  $\mu_R = 0$  et par conséquent, à l'équilibre,  $\mu_S = 0$  aussi. On peut résumer ce raisonnement en "le potentiel chimique du gaz de photon est nul car leur nombre n'est pas conservé" (ce qui est dit trop rapidement dans les bouquins) ou "le nombre de particules n'est pas fixé, donc on n'introduit pas de multiplicateur de Lagrange  $\mu$  associé à cette conservation" (mieux mais il faut alors être à l'aise avec l'introduction des multiplicateurs de Lagrange, cf DGLR).

En écrivant alors la densité d'énergie à partir du nombre moyen d'occupation de

l'état d'énergie  $h\nu$ , on trouve :

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

et on remarque au passage que  $u_{\text{quantique}}$  est équivalente à  $u_{\text{classique}}$  pour  $h\nu \ll k_B T$ .

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

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

Cette fonction est représentée figure 9 pour plusieurs températures. En posant  $x = hc/\lambda k_B T$ , on montre après quelques réarrangements que  $u_{\text{quantique}}$  est maximum quand  $x$  vérifie l'équation :

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

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

5. On effectue le changement de variable  $x = h\nu/k_B T$  et on se sert de la formule fournie par l'énoncé pour obtenir :

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

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

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

Voici ce qu'on appelle la loi de Stefan-Boltzmann. Le facteur de proportionnalité devant  $T^4$  est appelé constante de Stefan, noté  $\sigma = 5.67 \times 10^8 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$ .

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

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

Le facteur 2 provient finalement de la différence des expressions donnant l'énergie d'une particule en fonction de l'impulsion et la vitesse :  $E_{\text{photon}} = pc$  et  $E_{\text{GP}} = p\nu/2$ . Hormis ce facteur  $1/2$ , le calcul de la pression cinétique sur les parois se fait de la même manière.

Correction de l'exercice 14 : Propriétés de la distribution de Fermi-Dirac

1.

a. Selon une direction  $i$ , des conditions aux limites périodiques imposent une quantification du vecteur d'onde selon  $k_i = n_i 2\pi/L$  avec  $n_i$  entier non nul positif ou négatif. Le volume d'un mode dans l'espace  $(k_x, k_y, k_z)$  vaut alors  $(2\pi/L)^3$ . Dans ce cas, à la limite continue, le nombre de modes  $dN$  de vecteur d'onde de norme  $k$  à  $dk$  près vaut (en prenant tout de suite en compte la polarisation via le spin  $s$ ) :

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

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

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

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

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

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

b. On a simplement :

$$N = \int_0^{+\infty} g(E) \overline{N}^{\text{FD}}(E) dE \quad \text{avec} \quad \overline{N}^{\text{FD}}(E) = \frac{1}{1 + e^{-\beta(E - \mu N)}}$$

c. À température nulle, i.e.  $\beta \rightarrow +\infty$ ,  $\overline{N}^{\text{FD}}(E)$  est très simple puisqu'elle vaut 1 pour  $E < \mu$  et 0 sinon. Ainsi, on obtient :

$$N = \int_0^\mu (2s + 1) \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \sqrt{E} dE$$
$$= (2s + 1) \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \frac{2}{3} \mu^{3/2}$$
$$\mu(T = 0) = E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{6\pi^2 n}{2s + 1}\right)^{2/3}$$

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

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

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

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

$$T_F = E_F / k_B.$$

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

$$E_0 = \int_0^{+\infty} E g(E) \overline{N}^{\text{FD}}(E) dE$$
$$= \int_0^\mu E g(E) dE.$$

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

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

et avec cette expression on peut écrire :

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

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

pas le niveau fondamental du système puisqu'il ne peut être occupé que par une unique particule.

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

3.

a. Les électrons sont des fermions de spin  $1/2$ . On considère une densité typique de l'ordre de  $10^{29}$  électrons libres par  $\text{m}^3$ . L'énergie de Fermi s'écrit :

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

On en déduit :  $E_F \simeq 8 \text{ eV}$ . C'est bien l'ordre de grandeur de l'énergie de Fermi des électrons dans un métal. Alors, on peut calculer directement leur température de Fermi :

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

Après calcul on obtient  $T_F \simeq 9 \times 10^4 \text{ K}$ . On comprend donc pourquoi à température ambiante on ne peut pas négliger les aspects quantiques de la physique d'un gaz d'électrons libres dans un métal. Il faut aussi retenir qu'à la température ambiante,  $k_B T_{\text{amb}} \simeq 25 \text{ meV}$  donc l'énergie d'agitation thermique est très faible en comparaison de l'énergie de Fermi calculée au-dessus.

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

$$v_F = \sqrt{2E_F/m} \simeq 2 \times 10^6 \text{ m s}^{-1}.$$

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

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

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