

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Mohamed Boudiaf de M'sila
Faculté des Sciences
Département de Physique

Domaine : Sciences de la Matière
Filière : Physique
Option : Physique Théorique

Cours :

**Physique Statistique Classique
et Quantique**

Par Dr. MEDJBER Salim

Année universitaire 2017-2018

Préface

Ce polycopié est destiné aux étudiants du semestre 3 des sciences techniques du système LMD pour la spécialité de la physique théorique. Il contient un cours abrégé sur la physique statistique classique et quantique.

Ce polycopié contient les chapitres suivants:

- chapitre I : Ensemble Canonique et Ensemble grand Canonique
- chapitre II : Formulation de la statistique quantique
- chapitre III : Système de bosons
- chapitre IV : Système de fermions
- chapitre V : Etude des systèmes quantiques hors équilibre

Sommaire

chapitre I : Ensemble Canonique et Ensemble grand Canonique.....	01
1. Introduction.....	01
2. Ensemble micro-canonique	01
2.1 L'entropie.....	01
3. Ensemble canonique.....	01
3.1 La fonction de partition.....	04
3.2 Relation entre la fonction de partition et les grandeurs thermodynamiques.....	05
a) l'énergie interne.....	05
b) la pression.....	05
c) l'entropie.....	06
d) l'énergie libre.....	07
e) le potentiel chimique.....	07
4. Ensemble grand canonique.....	08
4.1 Fonctions thermodynamiques dans l'ensemble grand canonique.....	10
chapitre II : Formulation de la statistique quantique	11
1. Rappel des notions fondamentales de la mécanique classique.....	11
a. Description statistique du système mécanique.....	11
b. Densité de probabilité	11
c. La valeur moyenne.....	12
d. Ecart quadratique.....	12
2. Les postulats principaux de la physique statistique.....	12
a) postulat 1.....	12
b) postulat 2	12
2.1 Modèle quantique de la matière.....	13
2.2 La matrice de densité.....	14
a) Ensemble micro-canonique.....	14
b) Ensemble canonique.....	15
c) Ensemble grand canonique.....	16
3. Système de particules indiscernables.....	18
3.1 Introduction à la méthode de second quantification.....	18
a) Espace de Fock.....	18
3.2 Statistique de Fermi-Dirac.....	19
3.3 Statistique de Bose-Einstein.....	20
3.4 Limite classique.....	21

3.5 Système de particules libre.....	21
a) La fonction de partition.....	22
chapitre III : Système de bosons.....	23
1. Les écarts d'un gaz réel par rapport au gaz parfait.....	23
a) L'énergie libre.....	23
b) La pression.....	24
c) L'énergie interne.....	25
2. Gaz parfait de bosons.....	25
2.1 Comportement thermodynamique.....	25
2.2 Condensation de Bose-Einstein.....	27
3. Thermodynamique du rayonnement du corps noir.....	30
a) L'énergie libre.....	32
b) La pression.....	33
c) L'entropie.....	33
d) L'énergie totale.....	33
e) La chaleur spécifique.....	33
3.1 Echange d'énergie par rayonnement.....	33
chapitre IV : Système de fermions.....	35
1. Gaz parfait de fermions.....	35
1.1 Le gaz de fermions à $T = 0$	37
1.2 Gaz de Fermi à basse température.....	39
2. Gaz réel de fermions.....	40
chapitre V : Etude des systèmes quantiques hors équilibre.....	46
1. Collisions et section efficace.....	46
a) Libre parcours moyen.....	46
b) Section efficace.....	46
2. L'approximation du champs moyen.....	47
2.1 La fonction de distribution à un corps.....	47
2.2 Théorie de Liouville.....	48
3. Mouvement Brownien (Equation de Longevin).....	49
4. L'équation de Boltzmann sans collision.....	52
a) Collision de deux particules.....	54
b) Terme de collisions.....	55
c) Linéarisation de l'équation de Boltzmann.....	56
Bibliographie.....	58

Chapitre I : Ensemble Canonique et Ensemble grand Canonique

1-Introduction

La physique statistique permet de faire la liaison entre les mondes microscopiques et macroscopiques. A notre échelle, on peut définir une configuration particulière d'un système macroscopique (macro-état) en se donnant la valeur de toutes ses variables thermodynamiques indépendantes (la pression, le volume, la température, le nombre de particules,...).

-Un corps macroscopique est constitué d'un grand nombre de composants élémentaires que nous appelons : particules (atomes, molécules, électrons, nucléons, ...). Si l'on étudie le système au niveau de ses constituants, on s'intéresse au monde microscopique (micro-état).

2-Ensemble micro-canonique

Nous considérons un système de N objet microscopiques identiques : atomes, molécules, ions ou spins isolés : donc leurs énergie totale E est une constante, N est supposé fixé (système fermé) ; de même que le volume V du système.

Les micro-états qui sont accessibles au système sont pour lesquels l'énergie totale E appartient à l'intervalle $E_0 \leq E \leq E_0 + \delta E$. Tous les micro-états sont équiprobables puisque il y a équilibre statistique.

Si Ω est le nombre de micro-états accessibles, la probabilité de trouver un système dans un micro-état donné est égale à $\frac{1}{\Omega}$.

$$P = \frac{1}{\Omega} \quad (1)$$

avec $\Omega = \Omega(E, V, N)$

2.1-L'entropie

Soit Ω le nombre de micro-états accessibles à un système dont l'énergie est comprise entre E et $E + \delta E$; l'entropie est donné par l'équation :

$$S = K_B \ln \Omega \quad (2)$$

Remarque

-L'entropie est une fonction extensive : i.e. proportionnelle à N . C'est une propriété additive.

$S = \sum_i s_i$: l'entropie total est la somme des entropies des sous systèmes.

-Elle a les dimensions de K_B , c'est à dire d'une énergie divisé par la température, $K_B = 1.380664 \times 10^{-23} J / ^\circ K$. La distribution de probabilité microscopique s'écrit sous la forme : $P \propto e^{-S/K_B}$.

3-Ensemble Canonique

Soit un système S en équilibre thermique avec un thermostat R . Ce dernier est un système macroscopique dont la température T est constante malgré d'éventuels échange de chaleur

avec S . Comme le système $(S+R)$ est isolé en équilibre statistique, on peut le décrire par l'ensemble micro-canonique. Soit E_0 son énergie totale (défini à δE près). Considérons un micro-état particulier $r\{j\}$ du système S , d'énergie E_r . Nous caractérisons un micro état par : le nombre r auquel est associé le niveau d'énergie E_r , et l'ensemble $\{j\}$ qui contient les autres nombres quantiques nécessaires pour définir complètement le micro-état lorsque le niveau d'énergie est dégénéré. L'énergie totale est :

$$E_0 = E_R + E_r, \quad (3)$$

E_R : énergie de thermostat.

La probabilité d'obtenir S dans le micro-état $r\{j\}$ vaut :

$$P_r = \frac{\Omega(E_0, E_r)}{\Omega_T}, \quad (4)$$

avec : $P_r \rightarrow P_{r\{j\}}$

et $\Omega(E_0, E_r)$: le nombre de micro-état accessibles au système total, pour une partition particulière de E_0 entre les deux sous systèmes, est donné par :

$$\Omega(E_0, E_r) = \Omega_1(E_r) \cdot \Omega_2(E_R)$$

où $\Omega_i(E_i)$ est le nombre de micro-état accessibles au sous système i d'énergie E_i . ($i=1,2$).

$$P_r = \frac{\Omega(E_0, E_r)}{\Omega_T} = \frac{\Omega_1(E_r) \cdot \Omega_2(E_0 - E_r)}{\Omega_T}$$

L'état d'équilibre est obtenu lorsque $\Omega(E_0, E_r)$ est maximum. Cela correspond à :

$\Omega_1(E_r) = 1$. D'où :

$$P_r = \frac{\Omega_R(E_0 - E_r)}{\Omega_T}$$

où $\Omega_R(E_0 - E_r)$ est le nombre de micro-états accessibles à R dont l'énergie est

$E_R = E_0 - E_r$. La quantité au dénominateur, Ω_T , est le nombre total de micro-états accessibles au système total $(S+R)$.

$$\Omega_T = \sum_r \Omega_R(E_0 - E_r) = \frac{1}{C} \quad (5)$$

C : c'est une constante puisque E_0 est constante. Donc :

$$P_r = C' \Omega_R(E_0 - E_r) \quad (6)$$

La distribution de probabilité doit être normalisée :

$$\sum_r P_r = 1 \quad (7)$$

Comme le thermostat a un nombre de degrés de liberté beaucoup plus grand que S , on a $E_r \ll E_R$. Par conséquent, on a aussi $E_r \ll E_0$. Ceci va nous permettre de développer la fonction $\text{Log} \Omega_R(E_0 - E_r)$ au voisinage de E_0 :

$$\text{Log} \Omega_R(E_0 - E_r) = \text{Log} \Omega_R(E_0) - \left(\frac{\partial \text{Log} \Omega_R}{\partial E} \right)_{E=E_0} E_r + \dots \quad (8)$$

D'après la relation fondamentale de la thermodynamique :

$$dE = TdS - PdV + \mu dN \quad (9)$$

La différentielle de l'énergie interne est la somme de termes qui sont le produit d'une fonction interne (T, P ou μ), par la différentielle de la fonction conjuguée (S, V ou N) :

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, N} \quad (10)$$

et on a : $S = K_B \log \Omega$. d'où :

$$\frac{1}{K_B T} = \left(\frac{\partial \log \Omega_R}{\partial E} \right)_{V, N} = \beta \quad (11)$$

donc :

$$\log(E_0 - E_r) = \log \Omega_R(E_0) - \beta E_r \quad (12)$$

soit :

$$\Omega_R(E_0 - E_r) = \Omega_R(E_0) e^{-\beta E_r} \quad (13)$$

La quantité $\Omega_R(E_0)$ est une constante, donc :

$$P_r = C e^{-\beta E_r} \quad (14)$$

C : est une constante déterminée par la condition de normalisation :

$$\frac{1}{C} = \sum_r e^{-\beta E_r} \quad (15)$$

En physique statistique, on appelle la quantité $\frac{1}{C}$ la fonction de partition du système notée par :

$$Z = \sum_r e^{-\beta E_r} \quad (16)$$

On peut alors écrire :

$$P_r = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_r} \quad (17)$$

P_r est la probabilité d'obtenir le micro état r , d'énergie E_r , lorsque le système S est en équilibre statistique avec le thermostat T . Un ensemble canonique est une collection de système en équilibre statistique avec un thermostat à la température T . Le terme $e^{-\beta E_r}$ se nomme le facteur de Gibbs. La probabilité de trouver S avec une énergie E_r est égale à :

$$P(E_r) = \frac{1}{Z} \sum_{\{j\}} e^{-\beta E_r} = \frac{g_r}{Z} e^{-\beta E_r} \quad (18)$$

où g_r : est la dégénérescence du niveau d'énergie E_r .

Nous avons supposé jusqu'ici que le spectre en énergie du système est discret. S'il est continu, la probabilité d'obtenir une énergie comprise entre E et $E + \delta E$ est égale à :

$$P(E) = \frac{\Omega(E)}{Z} e^{-\beta E} \quad (19)$$

où : $\Omega(E)$: est le nombre de micro-états compris entre E et $E + \delta E$.

3.1-La fonction de partition

La fonction de partition joue un rôle très important en physique statistique :

$$Z = \sum_r \sum_{\{j\}} e^{-\beta E_r} \quad (20)$$

où la somme porte sur tous les niveaux d'énergies (somme sur l'indice r) et sur tous les niveaux micro-états ayant l'énergie E_r (somme sur $\{j\}$). Si g_r est la dégénérescence du niveau r , on peut écrire Z comme :

$$Z = \sum_r g_r e^{-\beta E_r} \quad (21)$$

Si le spectre des niveaux d'énergie est continu, où si ceux-ci sont très rapprochés les uns des autres, Z s'écrit :

$$Z = \int g(\varepsilon) e^{-\beta \varepsilon} d\varepsilon \quad (22)$$

où $g(\varepsilon)$ est la densité d'état d'énergie.

La quantité $g(\varepsilon)d\varepsilon$ est le nombre de micro-état dont l'énergie est comprise entre ε et $\varepsilon + \delta\varepsilon$, joue le rôle du facteur de dégénérescence g_r . $Z=Z(T, V, N)$.

3.2-Relation entre La fonction de partition et les grandeurs thermodynamiques

a) L'énergie interne

L'énergie interne est la valeur moyenne de l'énergie prise sur l'ensemble canonique.

$$\begin{aligned} U = \langle E \rangle &= \sum_r E_r P(E_r) \\ &= \frac{1}{Z} \sum_r \sum_{\{j\}} E_r e^{-\beta E_r} \end{aligned} \quad (23)$$

En remarquant que :

$$\sum_r \sum_{\{j\}} E_r e^{-\beta E_r} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \sum_r \sum_{\{j\}} e^{-\beta E_r} = -\frac{\partial}{\partial \beta} Z \quad (24)$$

On trouve :

$$\langle E \rangle = -\frac{1}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) = -\left(\frac{\partial \log Z}{\partial \beta} \right)_{V,N} \quad (25)$$

b) La pression

Lorsqu'un système de l'ensemble est dans un micro-état d'énergie E_r : $P_r = -\left(\frac{\partial E_r}{\partial V} \right)_{T,N}$, la pression mesurée à l'échelle macroscopique est la valeur moyenne de cette quantité prise sur l'ensemble canonique :

$$\begin{aligned} P = \langle P \rangle &= \sum_r P_r P_r(E_r) \\ &= \frac{1}{Z} \sum_r \sum_{\{j\}} -\left(\frac{\partial E_r}{\partial V} \right) e^{-\beta E_r} \end{aligned} \quad (26)$$

En remarquant que : $\frac{\partial}{\partial V} e^{-\beta E_r} = -\beta e^{-\beta E_r} \left(\frac{\partial E_r}{\partial V} \right)$,

il vient :

$$\begin{aligned} \langle P \rangle &= \frac{1}{\beta Z} \frac{\partial}{\partial V} \left[\sum_r \sum_{\{j\}} e^{-\beta E_r} \right] = \frac{1}{\beta Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial V} \right)_{T,N} \\ \langle P \rangle &= \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \log Z}{\partial V} \right)_{T,N} \end{aligned} \quad (27)$$

c) L'entropie

Supposons le nombre de particules constant. La fonction de partition dépend alors de deux variables T (où β) et V :

$$\begin{aligned} Z &= Z(\beta, V) = Z(T, V) \\ d \log Z &= \frac{\partial \log Z}{\partial \beta} d\beta + \frac{\partial \log Z}{\partial V} dV \end{aligned} \quad (28)$$

Soit :

$$d \log Z = - \langle E \rangle d\beta + \beta \langle P \rangle dV \quad (29)$$

où :

$$d(\beta \langle E \rangle) = \langle E \rangle d\beta + \beta d \langle E \rangle \quad (30)$$

Si l'on additionne (29) et (30), on obtient :

$$d(\log Z + \beta \langle E \rangle) = \beta(d \langle E \rangle + \langle P \rangle dV) \quad (31)$$

où :

$$d \langle E \rangle = T dS - \langle P \rangle dV \quad (32)$$

d'où :

$$d(\log Z + \beta \langle E \rangle) = \beta T dS = \frac{dS}{K_B} \quad (33)$$

Ce qui conduit, après intégration, à :

$$S = K_B (\log Z + \beta \langle E \rangle) \quad (34)$$

d) L'énergie libre

L'équation (34) peut s'écrire sous la forme :

$$\langle E \rangle - TS = -K_B T \log Z \quad (35)$$

où le premier membre représente la définition de l'énergie libre F :

$$F = -K_B T \log Z \quad (36)$$

où $Z = e^{-\frac{F}{K_B T}}$

e) Le potentiel chimique

Nous avons supposé jusqu'ici que le nombre de particules, N , du système était constant.

Supposant à présent qu'il puisse varier. Alors, $Z=Z(T, V, N)$.

En différentiant l'équation (36), on obtient :

$$\begin{aligned} dF &= -d(K_B T \log Z) \\ &= -K_B \frac{\partial}{\partial T} (T \log Z)_{V, N} dT - K_B T \left(\frac{\partial}{\partial V} \log Z \right)_{T, N} dV - K_B T \left(\frac{\partial}{\partial N} \log Z \right)_{T, V} dN \end{aligned} \quad (37)$$

où nous savons que :

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN \quad (38)$$

En identifiant (37) et (38), on trouve :

$$\begin{aligned} S &= K_B \left(\frac{\partial T \log Z}{\partial T} \right)_{V, N} = K_B \log Z - K_B T \left(\frac{\partial \log Z}{\partial T} \right)_{V, N} \\ &= K_B \left[\log Z - \beta \left(\frac{\partial \log Z}{\partial \beta} \right)_{V, N} \right] \frac{\partial}{\partial T} = -K_B \beta^2 \frac{\partial}{\partial \beta} \\ &= K_B \left[\log Z + \beta \langle E \rangle \right]_{T, N} \end{aligned} \quad (39)$$

$$P = K_B T \left(\frac{\partial \log Z}{\partial V} \right)_{T, N} \quad (40)$$

et

$$\mu = -K_B T \left(\frac{\partial \log Z}{\partial N} \right)_{T, V} = -\frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \log Z}{\partial N} \right)_{T, V} \quad (41)$$

Remarque : le potentiel chimique peut être calculé par la même méthode que celle utilisée pour calculer la pression moyenne. En effet, le potentiel chimique, associé au micro-état r est donné par : $\mu = -\left(\frac{\partial E_r}{\partial N}\right)_{T,V}$.

4- Ensemble grand canonique

Considérons un système S en contact avec un réservoir R très grand. Le petit système (micro-état $N, r, \{j\}$ du système S peut échanger à la fois de l'énergie et des particules).

Le réservoir est caractérisé par une température T et potentiel chimique μ . Le système ($S + R$) est isolé et en équilibre statistique. Son énergie est E_0 , son nombre de particules N_0 . Lorsque l'énergie de S est égale à $E_{N,r}$, celle du réservoir R est égale à E_R . Dans la limite thermodynamique nous avons :

$$E_0 = E_{N,r} + E_R \quad (42)$$

D'autre part, si N et N_R sont respectivement le nombre de particules contenues dans S et R , nous devons avoir :

$$N_0 = N + N_R \quad (43)$$

La probabilité $P_{N,r,\{j\}}$ d'obtenir S dans le micro état $N, r, \{j\}$ est obtenue en appliquant l'ensemble micro-canonique au système $S+R$ qui est isolé :

$$P_{N,r,\{j\}} = \frac{\Omega_R(E_R, N_R)}{\Omega_T} \quad (44)$$

où $\Omega_R(E_R, N_R)$ est le nombre de micro-états accessibles au système R . Ω_T : est une constante égale au nombre total de micro-états accessibles au système total ($S+R$) :

$$\Omega_T = \sum_{N,r,\{j\}} \Omega_R(E_0 - E_{N,r}, N_0 - N) = \frac{1}{C'} \quad (45)$$

donc :

$$P_{N,r,\{j\}} = C' \Omega_R(E_0 - E_{N,r}, N_0 - N) \quad (46)$$

Les probabilités $P_{N,r,\{j\}}$ sont normalisées :

$$\sum_N \sum_r \sum_{\{j\}} P_{N,r,\{j\}} = 1 \quad (47)$$

Pour obtenir l'ensemble grand canonique, on procède de manière analogue à celle qui a été utilisée pour l'ensemble canonique. (avec $E_{N,r} \ll E_R$ et $N \ll N_R$). On peut développer $\log \Omega_R(E_0 - E_N, N_0 - N)$ au voisinage de E_0, N_0 :

$$\log \Omega_R(E_0 - E_{N,r}, N_0 - N) = \log \Omega_R(E_0, N_0) - \left(\frac{\partial \log \Omega_R}{\partial E}\right)_{E=E_0} E_{N,r} - \left(\frac{\partial \log \Omega_R}{\partial N}\right)_{N=N_0} N + \dots \quad (48)$$

On a :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \log \Omega_R}{\partial E}\right)_{E=E_0} &= \beta = \frac{1}{K_B T} \\ \left(\frac{\partial \log \Omega_R}{\partial N}\right)_{N=N_0} &= -\beta\mu = -\frac{\mu}{K_B T} \end{aligned} \quad (49)$$

Par conséquent :

$$\log \Omega_R(E_0 - E_{N,r}, N_0 - N) = \log \Omega_R(E_0, N_0) - \beta E_{N,r} + \beta\mu N \quad (50)$$

et

$$\Omega_R(E_0 - E_{N,r}, N_0 - N) = \Omega_R(E_0, N_0) e^{-\beta E_{N,r} + \beta\mu N} \quad (51)$$

où $\Omega_R(E_0, N_0)$ est une constante. L'expression (46) peut alors s'écrire :

$$P_{N,r,\{j\}} = C e^{-\beta E_{N,r} + \beta\mu N} \quad (52)$$

où C est une constante que l'on détermine par la condition de normalisation Par analogie avec l'ensemble canonique, on pose :

$$\Xi = \sum_N \sum_r \sum_{\{j\}} e^{-\beta(\mu N - E_{N,r})} \quad (53)$$

La quantité Ξ s'appelle la fonction de partition grande canonique. La probabilité $P_{N,r,\{j\}}$ s'écrit :

$$P_{N,r,\{j\}} = \frac{1}{\Xi} e^{\beta(\mu N - E_{N,r})} \quad (54)$$

La valeur moyenne (calculée sur l'ensemble grand canonique) d'une quantité X , lorsque le système est dans le micro-état $N, r, \{j\}$ vaut :

$$\langle X \rangle = \frac{1}{\Xi} \sum_N \sum_r \sum_{\{j\}} X_{N,r,\{j\}} e^{\beta(\mu N - E_{N,r})} \quad (55)$$

4.1- Fonctions thermodynamiques dans l'ensemble grand canonique

Le grand potentiel thermodynamique Ψ est la quantité extensive définie par :

$$\Psi = -K_B T \log \Xi \quad (56)$$

Cette équation est à rapprocher de celle reliant l'énergie libre F à la fonction de partition Z .
On a :

$$\begin{aligned} d\Psi &= -SdT - PdV - Nd\mu \\ &= \left(\frac{\partial\Psi}{\partial T}\right)_{V,\mu} dT + \left(\frac{\partial\Psi}{\partial V}\right)_{T,\mu} dV + \left(\frac{\partial\Psi}{\partial\mu}\right)_{T,V} d\mu \end{aligned} \quad (57)$$

On peut écrire :

$$S = -\left(\frac{\partial\Psi}{\partial T}\right)_{V,\mu}, P = -\left(\frac{\partial\Psi}{\partial V}\right)_{T,\mu}, N = -\left(\frac{\partial\Psi}{\partial\mu}\right)_{T,V} \quad (58)$$

Compte tenu des équations (58) et de la formule : $\Psi = E - TS - \mu N$, on décrit :

$$\begin{aligned} P &= \langle P \rangle = K_B T \left(\frac{\partial \log \Xi}{\partial V}\right)_{T,\mu} \\ N &= \langle N \rangle = K_B T \left(\frac{\partial \log \Xi}{\partial \mu}\right)_{T,V} \\ S &= \frac{\partial}{\partial T} (K_B T \log \Xi)_{V,\mu} \end{aligned} \quad (59)$$

Ce qui permet de calculer explicitement l'énergie interne E :

$$E = K_B T^2 \left(\frac{\partial \log \Xi}{\partial T}\right)_{V,\mu} + K_B T \mu \left(\frac{\partial \log \Xi}{\partial \mu}\right)_{T,V} \quad (60)$$

Chapitre II : Formulation de la statistique quantique

1. Rappel des notions fondamentales de la mécanique classique

Soit un système de (N points matériels) qui se déplace selon la loi de mécanique classique. L'équation de Lagrange s'écrit :

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial \dot{q}_k} - \frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial q_k} = 0, k = 1, 2, \dots, s$$

s : est le degré de liberté du système.

où

$$\mathfrak{L} = T - U$$

\mathfrak{L} : fonction de Lagrange, T : énergie cinétique, U : énergie potentiel.
L'équation d'hamiltonien :

$$\begin{aligned} \dot{q}_k &= \frac{\partial H}{\partial p_k} \\ \dot{p}_k &= -\frac{\partial H}{\partial q_k} \end{aligned} \quad q=1, 2, \dots, s$$

avec

$$H = \sum_k p_k \dot{q}_k - \mathfrak{L}, p_k = \frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial \dot{q}_k}, \dot{q}_k = \frac{dq_k}{dt}$$

Pour déterminer l'état du système, il faut $2s$ coordonnées généralisées (sq_k, sp_k). Un état de ce système est représenté par un point dans cet espace qui est appelé espace de phase.

a. Description statistique du système mécanique

Pour décrire l'état du système on utilise quelques paramètres macroscopiques qu'on peut mesurer expérimentalement. Chaque paramètre correspond à plusieurs états macroscopiques (l'énergie, l'entropie, pression, ...).

b. Densité de probabilité :

On désigne par $\rho(p, q)$ la densité de probabilité du système. La probabilité pour que notre système se trouve dans un volume quelconque dans l'espace de phase est :

$$W_{V_1} = \int_{V_1} \rho(X) dX = \int \rho(p, q) dpdq, \rho(p, q) = \rho(x_1, x_2, \dots, x_{6N}, t)$$

$$dX = dx_1 dx_2 \dots dx_{6N}$$

avec

$$\int_V \rho(X) dX = \int \rho(p, q) dpdq = 1$$

c. La valeur moyenne

$$\bar{A} = \int \rho(X) A(X) dX$$

d. Ecart quadratique

$$\Delta A = \sqrt{(A - \bar{A})^2}$$

2. Les postulats principaux de la physique statistique

La physique statistique est construite à partir de postulats. Ce sont des hypothèses raisonnables choisies à priori.

a) Postulat 1

Tous les micro-états accessibles à un système isolé en équilibre sont équiprobables. Si $\Omega(E)$ est le nombre de micro-états accessibles à un système isolé en équilibre, la probabilité pour qu'il soit dans un micro-état donné est égale à $\frac{1}{\Omega(E)}$. Si ce n'est pas le cas, le système est hors équilibre et il va évoluer de manière à satisfaire au postulat d'équiprobabilité.

b) Postulat 2

La moyenne dans le temps d'un paramètre quelconque est égale à la moyenne de ce paramètre prise sur un ensemble de ce système. La moyenne dans le temps de la grandeur y est définie par :

$$\langle y \rangle_t = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t y(t') dt'$$

Considérons à présent un ensemble $\{\mathcal{E}\}$ de N systèmes au temps t . La moyenne de la variable y , prise sur l'ensemble $\{\mathcal{E}\}$, est égale à :

$$\langle y \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N y_i(t)$$

où $y_i(t)$ est la valeur de $y(t)$ pour le système i appartenant à l'ensemble $\{\mathcal{E}\}$.

2.1- Modèle quantique de la matière

A basse température, la statistique classique devient non valable, l'énergie E en mécanique classique est continue, alors que l'expérience montre que E est discrète. $(\vec{r}, \vec{p}, E, \dots)$ deviennent des opérateurs $\hat{r}, \hat{p}, \hat{H}, \dots$). La solution de l'équation de Schrödinger, nous donne l'énergie et la fonction d'onde.

$$\begin{aligned}\hat{H}|\Psi\rangle &= E_k|\Psi\rangle \\ \hat{H}(p, q) &= \sum_{k=1}^N \frac{p_k^2}{2m} + \hat{U}(q_k) \\ \hat{H}\Psi(q, t) &= E_k\Psi(q, t)\end{aligned}$$

\hat{H} : est l'opérateur d'hamiltonien.

$|\Psi|^2$: la densité probabilité, et la somme des probabilités de toutes les valeurs possibles des coordonnées du système doit, par définition, être égale à l'unité. $\int |\Psi|^2 dq = 1$.

-Si Ψ correspond à un seul valeur de E_k , on dit qu'il y a pas de dégénérescence.

-Si Ψ correspond à plusieurs valeurs de E_k , on dit qu'il y a de dégénérescence appelé g_k . (g_k : ordre de dégénérescence).

Soit $\varphi_n(q)$ un ensemble complet de fonctions orthonormées, c'est-à-dire :

$$\begin{aligned}\int \varphi_m(q)\varphi_n(q)dq &= \delta_{nm} \\ \delta_{nm} &= \begin{cases} 1, si, n=m \\ 0, si, n \neq m \end{cases}\end{aligned}$$

δ_{nm} : le symbole de Kronecker.

On peut développer la fonction Ψ sur la base formé par les fonctions φ_n :

$$\Psi(q, t) = \sum_n C_n(t)\varphi_n(q)$$

La valeur moyenne au sens de la mécanique quantique d'une grandeur physique \mathfrak{S} représenté par un opérateur (qui sera désigné par même lettre dans l'état Ψ) est :

$$\begin{aligned}\langle \mathfrak{S} \rangle &= \int \Psi^* \mathfrak{S} \Psi dq \\ \langle \mathfrak{S} \rangle &= \sum_{n,m} C_m^*(t)C_n(t) \int \varphi_m^* \mathfrak{S} \varphi_n dq \\ &= \sum_{n,m} C_m^*(t)C_n(t) \mathfrak{S}_{mn}\end{aligned}$$

où \mathfrak{T}_{mn} est l'élément de matrice de l'opérateur \mathfrak{T} entre les états φ_m et φ_n . Il est clair que la connaissance des \mathfrak{T}_{mn} et de la matrice d'élément $C_m^*(t)C_n(t)$ suffit pour déterminer $\langle \mathfrak{T} \rangle$. Pour avoir l'expression moyenne de \mathfrak{T} pour un système formé d'un grand nombre de particules, on effectue, en plus de la moyenne quantique, une moyenne sur l'ensemble :

$$\langle \overline{\mathfrak{T}} \rangle = \sum_{n,m} \overline{C_m^*(t)C_n(t)} \mathfrak{T}_{mn}$$

où le signe $\langle \mathfrak{T} \rangle$ désigne une moyenne apprenne sur l'ensemble. Si on pose

$$\rho_{mn} = \overline{C_m(t)C_n^*(t)},$$

la moyenne de \mathfrak{T} s'écrit :

$$\langle \overline{\mathfrak{T}} \rangle = \sum_{m,n} \rho_{nm} \mathfrak{T}_{mn} = Tr(\rho \mathfrak{T}),$$

où Tr désigne la trace.

On a $Tr\rho = 1$, car Ψ doit être normé à 1. Signalons encore que la matrice densité $\rho(q, q')$ est liée à la matrice ρ_{mn} par :

$$\rho(q, q') = \sum_{n,m} \rho_{mn} \Psi_n^*(q') \Psi_m(q).$$

2.2- La matrice de densité

a) Ensemble micro-canonique

La forme explicite de la densité de probabilité $\rho(E)$ dépend de la nature du système que l'on décrit. Considérons tout d'abord un système isolé. Son énergie interne E est déterminée avec une incertitude de δE : $E_0 \leq E \leq E_0 + \delta E$. On décrit un système isolé par une densité de probabilité, constant dans la couche de l'espace des phases et nulle en dehors de celle-ci :

$$\begin{aligned} & (E_0, E_0 + \delta E) : \\ & \rho(A) = A, E_0 \leq E \leq E_0 + \delta E \\ & = 0, \text{ autrement.} \end{aligned}$$

On peut l'écrire :

$$\rho = A \delta(E - E_0), \delta : \text{ la distribution de Dirac.}$$

b) Ensemble canonique

L'ensemble canonique est défini en se donnant une matrice de densité ρ sous forme d'opérateur,

$$\rho = \exp[\beta(F - H)] = A \exp(-\beta H), \beta = \frac{1}{K_B T}$$

F : l'énergie libre, $F = U - TS$, F : est une fonction.

H : L'opérateur d'Hamiltonien.

La condition de normalisation $Tr \rho = 1$, s'écrit :

$$\begin{aligned} Tr[\exp \beta(F - H)] &= 1 \\ Tr[\exp(\beta F)] Tr[\exp(-\beta H)] &= 1 \\ \exp(\beta F) Tr[\exp(-\beta H)] &= 1 \\ \exp(-\beta F) &= Tr[\exp(-\beta H)] \end{aligned}$$

Dans la base Ψ_k des fonctions propres de l'hamiltonien, $\exp(-\beta H)$ est diagonal.

$$\exp(-\beta H) = 1 - \frac{\beta H}{1!} + \dots + \frac{\beta^n H^n}{n!} + \dots; \exp(x) = \sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{x^n}{n!}.$$

d'où :

$$\exp(-\beta F) = \sum_k \exp(-\beta E_k), \text{ si les } E_k \text{ ne sont pas dégénérées.}$$

$$\text{et } \exp(-\beta F) = \sum_k g_k \exp(-\beta E_k), \text{ si les } E_k \text{ sont dégénérées.}$$

On introduit la fonction de partition Z par :

$$Z = \sum_k g_k \exp(-\beta E_k),$$

on obtient :

$$\exp(-\beta F) = Z, \text{ soit : } F = -\frac{1}{\beta} \log Z.$$

c) Ensemble grand canonique

Considérant un système constitué d'un grand nombre de particules non fixées. Soit $\hat{H}(N)$ l'opérateur Hamiltonien du système formé de N particules. Soit \hat{N} l'opérateur nombre de particules du système, et $\Psi_k(N)$ les fonctions propres de l'hamiltonien. On a :

$$H\Psi_k(N) = E_k(N)\Psi_k(N)$$

$$E_k = \sum_l n_l \varepsilon_l$$

$$n_0 \rightarrow \varepsilon_0$$

$$n_1 \rightarrow \varepsilon_1$$

$$n_2 \rightarrow \varepsilon_2$$

.

.

.

$$\hat{N}\Psi_k(N) = N\Psi_k(N)$$

En représentation de nombre d'occupation :

$$\hat{N} = \sum_l n_l$$

$\Psi_k(N)$ représente un état du système contient N particules, de l'énergie $E_k(N)$.

L'ensemble grand canonique sera représenté par un opérateur densité ρ par :

$$\rho = \exp[\beta(\Psi + \mu N - H)]$$

avec Ψ : grand potentiel, μ : le potentiel chimique.

On peut généraliser l'ensemble grand canonique pour décrire un système formé de particules de type 1,2,...,r.

$$\rho = \exp\left[\beta\left(\Psi + \sum_i N^{(i)} \mu_i - H\right)\right]$$

La valeur moyenne de la grandeur \mathfrak{S} dans l'ensemble grand canonique sera :

$$\langle \mathfrak{S} \rangle = Tr(\rho \mathfrak{S}).$$

On a :

$$\rho\Psi_k(N) = \exp[\beta(\Psi + \mu N - E_k(N))]$$

L'élément de matrice $\rho_{K,N,K',N'}$ est définie par :

$$\rho_{K,N,K',N'} = \int \Psi_K^*(N) \Psi_{K'}(N) dq_N,$$

où q_N est l'ensemble des coordonnées de N particules.

$$\rho_{K,N,K',N'} = \exp[\beta(\Psi + \mu N - E_k(N))] \delta_{KK'} \delta_{NN'}$$

L'opérateur ρ est diagonal dans la base $\Psi_K(N)$. La condition de normalisation de ρ s'écrit :

$$\begin{aligned} \text{Tr} \rho &= 1 \\ \sum_{N,K} \exp[\beta(\Psi + \mu N - E_k(N))] &= 1 \\ \exp(\beta\Psi) \cdot \sum_{K,N} \exp[\beta(\mu N - E_k(N))] &= 1 \\ \exp(-\beta\Psi) &= \sum_{K,N} [\beta(\mu N - E_k(N))] = \Xi \end{aligned}$$

Ξ : la fonction de partition de grand système canonique.

$$\begin{aligned} \Psi &= -\frac{1}{\beta} \log \Xi = -K_B T \log \Xi \\ \Xi &= \sum_{K,N} \exp[\beta(\mu N - E_K(N))] \end{aligned}$$

Comme les particules sont supposées être sans interaction, on a :

$$E_K(N) = \sum_i n_i \varepsilon_i, \text{ et } N = \sum_i n_i.$$

avec

$k = \{n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\}$ un état quantique à N particules est donc déterminé par la donnée de $\{n_1, \dots, n_i, \dots\}$ de somme N .

$$\Xi = \sum_{\{n_i\}} \exp \left[\sum_i \beta(\mu n_i - n_i \varepsilon_i) \right]$$

où nous avons remplacé N par son expression, en fonction de n_i : la somme entre parenthèse porte sur tous les micro-états à une particule. Ceux-ci sont numérotés de zéro à l'infini. La seconde sommation porte sur tous les ensembles $\{n_i\}$ des nombres d'occupations. L'exponentiel de l'équation peut aussi s'écrire :

$$\exp \left[\beta \sum_i (\mu n_i - n_i \varepsilon_i) \right] = \prod_i \exp[\beta(\mu n_i - n_i \varepsilon_i)];$$

d'où :

$$\Xi = \sum_{\{n_i\}} \prod_i \exp[\beta(\mu n_i - \varepsilon_i n_i)] = \prod_{i=1}^N \xi_i = \xi_i^N$$

avec

$$\xi_i = \sum_{\{n_i\}} \exp[\beta(\mu n_i - \varepsilon_i n_i)],$$

ce qui conduit à :

$$\log \Xi = \sum_i \log \xi_i,$$

et nous permet de calculer le grand potentiel Ψ :

$$\Psi = -K_B T \log \Xi = -K_B T \sum_i \log \xi_i = -\sum_i \Psi_i$$

où Ψ_i est le grand potentiel associé au micro état i . Le nombre d'occupation moyen du niveau micro état est donné par l'équation :

$$\bar{n}_i = \langle n \rangle = -\frac{\partial \Psi_i}{\partial \mu} = K_B T \frac{\partial \ln \xi_i}{\partial \mu}$$

L'équation au dessus est valable si les particules sont identiques mais discernables sans interaction.

Si, les particules sont indiscernables : la probabilité d'occupation d'un niveau à une particule est faible, ce qui implique une réduction d'un facteur à $N!$.

3. Système de particules indiscernables

3.1 Introduction à la méthode de seconde quantification

a) Espace de fock

C'est l'espace de Hilbert ε_H formé par une somme directe des espaces de Hilbert :

$\varepsilon_H^{(0)}, \varepsilon_H^{(1)}, \dots, \varepsilon_H^{(N)}$, à $0, 1, \dots, N$ particules indiscernables, bosons ou fermions.

- fermions : particules antisymétriques de spin demi entier.
- Bosons : particules symétriques de spin entier.

Nous choisissons pour base de l'espace $\varepsilon_H^{(1)}$ l'ensemble de vecteurs propres d'hamiltonien à un corps $H^{(1)}$.

Les états de base q et les valeurs propres correspondantes ε_q s'obtiennent en résolvant l'équation de Schrödinger.

Passons aux états à deux particules, formant l'espace de Hilbert $\mathcal{E}_H^{(2)}$, pour des particules sans interaction, le hamiltonien à la forme :

$$H^{(2)} = H_1^{(1)} + H_2^{(1)}$$

où les deux termes se réfèrent séparément à chacune des particules 1 et 2. Si on ne tient pas compte de l'indiscernabilité, les fonctions propres de $H^{(2)}$ s'obtiennent simplement comme un produit de deux fonctions, $q(1)$ pour la particule 1 et $q'(2)$ pour la particule 2, et leurs énergies vaut $\varepsilon_q + \varepsilon_{q'}$.

Cependant pour des fermions, l'espace de Hilbert $\mathcal{E}_H^{(1)}$ est celui des fonctions antisymétriques :

$$\Phi^F = \frac{1}{\sqrt{2}} [q(1)q'(2) - q(2)q'(1)]$$

Pour des bosons, les fonctions de $\mathcal{E}_H^{(2)}$ doivent être symétriques :

$$\Phi^B = \frac{1}{\sqrt{2}} [q(1)q'(2) + q(2)q'(1)]$$

Ce raisonnement s'étend facilement à des états à N particules.

Donc nous avons construit, à partir de la base des états q à une particule de l'espace de Hilbert \mathcal{E}_H , une base complète d'états de l'espace de Fock à un nombre quelconque de particules.

$$\mathcal{E}_H = \mathcal{E}_H^{(0)} \oplus \mathcal{E}_H^{(1)} \oplus \mathcal{E}_H^{(2)} \oplus \dots$$

dans les deux cas où les fonctions d'ondes doivent être antisymétriques (fermions) ou symétriques (bosons). Chaque état de cette base, noté : $|n_1, n_2, \dots, n_q, \dots\rangle$, est caractérisé par la donnée des nombres quantiques n_q , dont chacun peut prendre les valeurs 0,1 pour les fermions, ou 0,1,2,... ∞ pour les bosons.

Cette base porte le nom de base de Fock associé à la base q des états à une particule.

La construction de la base de Fock à partir de l'espace des états à une particule s'appelle 'la seconde quantification'.

3.2- Statistique de Fermi Dirac

La fonction de partition s'écrit :

$$\Xi = \prod_i \xi_i$$

avec

$$\xi_i = \sum_{\{n_i\}} \exp[\beta(\mu n_i - \varepsilon_i n_i)]$$

Pour les fermions $n_i = 0,1$, d'où :

$$\xi_i = 1 + \exp \beta(\mu - \varepsilon_i)$$

Le nombre d'occupation moyen du micro état est :

$$\begin{aligned} \overline{n_i} = \langle n_i \rangle &= -\frac{\partial \Psi_i}{\partial \mu} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \xi_i}{\partial \mu} \\ n_i^{FD} &= \frac{1}{\beta} \frac{\beta e^{\beta(\mu - \varepsilon_i)}}{1 + e^{\beta(\mu - \varepsilon_i)}} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} + 1} \end{aligned}$$

Pour les fermions μ peut être positif, négatif ou nul.

3.3- Statistique de Bose Einstein

On a :

$$\xi_i = \sum_{\{n_i\}} e^{\beta(\mu n_i - \varepsilon_i n_i)}$$

Pour les bosons $n_i = 0,1,\dots,\infty$

$$\varepsilon_i = \sum_{n_i=0}^{\infty} e^{\beta(\mu n_i - \varepsilon_i n_i)}$$

C'est une série géométrique de raison $e^{\beta(\mu - \varepsilon_i)} < 1$ dont le premier terme est égal à 1.

Le résultat vaut :

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\alpha n} = \frac{1}{1 - e^{-\alpha}},$$

d'où :

$$\xi_i = \frac{1}{1 - e^{-\beta(\mu - \varepsilon_i)}}$$

Le nombre d'occupation moyen du micro état i vaut :

$$\begin{aligned} \bar{n}_i &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \xi_i}{\partial \mu}, \ln \xi_i = -\ln(1 - e^{\beta(\mu - \varepsilon_i)}) \\ \bar{n}_i &= \frac{\beta e^{\beta(\mu - \varepsilon_i)}}{\beta [1 - e^{\beta(\mu - \varepsilon_i)}]} \\ \bar{n}_i^{BE} &= \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} - 1} \end{aligned}$$

Cette série converge si $\exp \beta(\mu - \varepsilon_i) < 1$, donc, $\mu \leq 0$ pour les bosons.

3.4- Limite classique

La limite classique s'obtient quand $\langle n_i \rangle \ll 1$, ce qui impose que les facteurs exponentiels présents dans les formules de Fermi Dirac ou de Bose Einstein soient grand devant 1, quelque soit ε_i .

$e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} \gg 1$, cette formule est vraie aussi pour $\varepsilon_i = 0$ (l'énergie fondamentale), $e^{-\beta\mu} \gg 1$, ou $\beta\mu \leq 0$.

Dans la limite classique, les deux statistiques (Fermi Dirac et de Bose Einstein) tendent toutes les deux vers la statistique de Maxwell Boltzmann.

$$\begin{aligned} \langle n_i \rangle &= e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)} = e^{\beta(\mu - \varepsilon_i)} \\ \langle n_i \rangle &= e^{\beta\mu} e^{-\beta\varepsilon_i} = \frac{N}{Z} e^{-\beta\varepsilon_i} \end{aligned}$$

3.5- Système de particules libres

Considérons un système constitué de N particules continues dans un volume V . L'énergie du système est exclusivement sous forme cinétique ;

$$E = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m};$$

où m : la masse des particules du gaz et p_i : l'impulsion de la particule i . Le nombre Ω de micro états accessibles au système, dont l'énergie est comprise entre E_0 et $E_0 + \delta E$, est égal au volume de l'espace de phase auquel peut avoir accès, divisé par le volume de la cellule élémentaire qui vaut h^{3N} .

$$\Omega = \frac{1}{h^{3N}} \int \dots \int d^{3N} q d^{3N} p.$$

L'intégrale est de dimension $6N$.

$$\Omega = \left[\frac{1}{h^3} \int d^3 q d^3 p \right]^N = \left[\int \int g(p) dp \right]^N$$

où $g(p)dp$: la densité d'état.

$$g(p)dp = \frac{V}{h^3} 4\pi p^2 dp .$$

a) La fonction de partition

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{N! h^{3N}} \int \dots \int \exp\left(-\beta \frac{\sum_i p_i^2}{2m}\right) d\vec{r}_i d\vec{p}_i \\ &= \frac{1}{N! h^{3N}} \prod_{i=1}^N \int \exp\left(-\beta \frac{p_i^2}{2m}\right) d\vec{r}_i d\vec{p}_i \\ &= \frac{1}{N! h^{3N}} \left[\exp\left(-\beta \frac{p_i^2}{2m}\right) d\vec{r}_i d\vec{p}_i \right]^N \\ &= \frac{V^N}{N! h^{3N}} \left[\int \exp\left(-\beta \frac{p_i^2}{2m}\right) d\vec{p}_i \right]^N \\ &= \frac{V^N}{N! h^{3N}} (4\pi)^N \left[\int_0^\infty \exp\left(-\beta \frac{p_i^2}{2m}\right) p_i^2 dp_i \right]^N \end{aligned}$$

On utilise l'intégral :

$$\int_0^\infty x^2 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{4} \alpha^{-\frac{3}{2}},$$

on pose : $\alpha = \frac{\beta}{2m}$, d'où :

$$\begin{aligned} Z &= \frac{V^N \cdot (4\pi)^N}{N! h^{3N}} \left[\frac{\sqrt{\pi}}{4} \left(\frac{\beta}{2m}\right)^{-\frac{3}{2}} \right]^N \\ &= \frac{1}{N!} \left[\frac{V}{h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}} \right]^N \end{aligned}$$

Chapitre III : Système de bosons

1- Les écarts d'un gaz réel par rapport au gaz parfait :

On peut pas appliquer l'équation d'état du gaz parfait aux gaz réels à cause des interactions mutuelles entre molécules. Pour trouver les écarts des grandeurs thermodynamiques, on suppose que le gaz réel est assez raréfié pour qu'on puisse négliger les interactions triples, quadratiques, etc. entre molécules et considérant seulement les interactions binaires.

Soit un gaz réel monoatomique de N molécules, l'énergie du gaz est :

$$E(p, q) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + U(q)$$

où le premier terme est l'énergie cinétique, et le second terme est l'énergie de leurs interactions mutuelles. U : ne dépend que des distances entre les atomes ; $U = U(\vec{r}_i - \vec{r}_j)$.

La fonction de partition s'écrit :

$$Z = \frac{1}{N! h^{3N}} \int e^{-E(p,q)/\theta} dX dV, \theta = \frac{1}{\beta} = K_B T$$

On a divisé par $N!$ pour tenir compte de l'indiscernabilité des particules :

$$dX = dx_1 dy_1 dz_1 \dots dx_N dy_N dz_N$$

$$dp = dp_{1x} dp_{1y} dp_{1z} \dots dp_{Nx} dp_{Ny} dp_{Nz}$$

$$Z = \frac{1}{N! h^{3N}} \int e^{-\frac{\sum p_i^2}{2m\theta} - \frac{U}{\theta}} dp_{1x} dp_{1y} dp_{1z} \dots dp_{Nx} dp_{Ny} dp_{Nz} \int dx_1 dy_1 dz_1 \dots dx_N dy_N dz_N$$

Pour un gaz parfait $U=0$.

a) L'énergie libre

$$F = -\theta \ln Z$$

$$= -\theta \ln \left[\frac{1}{N! h^{3N}} \int e^{-\frac{\sum p_i^2}{2m\theta}} dXdP \int \frac{e^{-U/\theta} dX}{dX} \right]$$

$$= -\theta \ln \left\{ \frac{1}{N! h^{3N}} \int e^{-\frac{\sum p_i^2}{2m\theta}} dXdP - \theta \ln \frac{1}{V^N} \int e^{-\frac{U}{\theta}} dX \right\}$$

$$F = F_{parf} + F_{ecart}$$

où F_{ecart} est l'écart de l'énergie libre par rapport au gaz parfait.

$$F_{ecart} = -\theta \ln \left[\frac{1}{V^N} \int e^{-U/\theta} dX \right]$$

En ajoutant et retranchant 1 dans l'expression placée sous le signe d'intégration. On réécrit cette formule comme suit :

$$F_{ecart} = -\theta \ln \left\{ \frac{1}{V^N} \int (e^{-U/\theta} - 1) dX + 1 \right\}$$

L'interaction entre les atomes d'un gaz réel sera considérable lorsque les atomes se trouvent à une petite distance entre eux. Donc :

$$F_{ecart} = -\theta \frac{N(N-1)}{2V^N} \int \dots \int (e^{-U_{12}/\theta} - 1) dx_1 \dots dx_N$$

où U_{12} est l'énergie d'interaction mutuelle de deux atomes.

Comme la valeur de U_{12} ne dépend pas alors plus que des coordonnées de deux atomes quelconques, on peut intégrer sur tous les autres atomes, ce qui donne V^{N-2} .

$$F_{ecart} = -\theta \frac{N(N-1)}{2V^2} \iint (e^{-U_{12}/\theta} - 1) dx_1 dx_2$$

Comme N est très grand, on peut remplacer $N(N-1)$ par N^2 , d'où :

$$F_{ecart} = -\theta \frac{N^2}{2V^2} \iint (e^{-U_{12}/\theta} - 1) dx_1 dx_2$$

On pose : $R = x_1, r = x_1 - x_2$;

On peut vérifier que le jacobéen de cette transformation est égal à 1.

$$dx_1 dx_2 = |J| d^3 R d^3 r = V d^3 r; \text{ d'où :}$$

$$F_{ecart} = -\theta \frac{N^2}{2V} \int (e^{-\frac{U(r)}{\theta}} - 1) d^3 r = \frac{N^2 \theta}{V} B(\theta),$$

$$\text{avec } B(\theta) = \frac{1}{2} \int (1 - e^{-\frac{U(r)}{\theta}}) d^3 r$$

b) La pression

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$$

Pour un gaz parfait : $pV = N\theta$; d'où $p_{parf} = \frac{N\theta}{V}$,

$$p = \frac{N\theta}{V} + \frac{N^2\theta}{V^2} B(\theta) = \frac{N\theta}{V} \left[1 + \frac{N}{V} B(\theta) \right]$$

c) L'énergie interne

$$U = F - \theta \left(\frac{\partial F}{\partial \theta} \right)_V$$

$$F = F_{parf} + \frac{N^2\theta}{V} B(\theta); \text{ d'où}$$

$$U = U_{parf} - \frac{N^2\theta^2}{V} \frac{\partial B(\theta)}{\partial \theta}$$

2- Gaz parfait de bosons

Considérant N particules de spins nul ou entier (bosons), de masse m (sauf pour les photons) et sans interaction, enfermés dans un volume V . Nous supposons que le système est en équilibre avec un thermostat à la température T .

2.1- Comportement thermodynamique

Nous allons étudier quelques propriétés de ce gaz parfait de bosons, nous supposons que le niveau d'énergie à une particule le plus bas n'est pas trop occupé :

$$\bar{n} = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{\theta}} - 1} \quad (1)$$

comme \bar{n} ne peut pas être négatif, on en déduit que le potentiel chimique μ doit toujours être inférieur à l'énergie le plus bas ε_0 . $\mu \leq 0$. Le nombre de particules total moyen s'écrit :

$$N = \sum_i n_i = \sum_i \frac{1}{e^{(\varepsilon_i - \mu)/\theta} - 1} \quad (2)$$

La somme \sum_i portant sur tous les micro-états à une particule peut être remplacée, lorsque les niveaux d'énergie sont nombreux et rapprochés, par une intégrale sur l'énergie des états à une particule.

$$\begin{aligned} \sum_i &\rightarrow \int g(p) dp = \frac{gV}{h^3} \int d^3 p, \\ &= \frac{4\pi gV}{h^3} \int p^2 dp \end{aligned} \quad (3)$$

g : le facteur de dégénérescence.

On a :

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m}, d\varepsilon = \frac{2pdp}{2m} \Rightarrow dp = \frac{m}{p} d\varepsilon = \frac{m}{\sqrt{2m\varepsilon}} d\varepsilon \quad (4)$$

donc :

$$dp = \sqrt{\frac{m}{2\varepsilon}} d\varepsilon \quad (5)$$

$$\sum_i \rightarrow \frac{4\pi Vg}{h^3} \int 2m\varepsilon \sqrt{\frac{m}{2\varepsilon}} d\varepsilon = \frac{2\pi Vg}{h^3} (2m)^{3/2} \int \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon \quad (6)$$

$$N = \frac{2\pi Vg}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon}}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{\theta}} - 1} d\varepsilon \quad (7)$$

Posons : $x = \frac{\varepsilon}{\theta}$, et $\eta = \frac{\mu}{\theta}$, alors :

$$\begin{aligned} N &= \frac{2\pi Vg}{h^3} (2m)^{3/2} \theta^{3/2} \int_0^\infty \frac{x^{1/2} dx}{e^{x-\eta} - 1} \\ &= \frac{2\pi Vg}{h^3} (2m)^{3/2} \theta^{3/2} J_{1/2}(\eta) \end{aligned} \quad (9)$$

où $J_\nu(\eta)$ est l'intégrale de Bose définie par :

$$J_\nu(\eta) = \int_0^\infty \frac{x^\nu dx}{e^{x-\eta} - 1} \quad (10)$$

dans notre cas $\nu = 1/2$.

L'énergie interne du système est donnée par :

$$\begin{aligned} E &= \sum_i \frac{\varepsilon_i}{e^{\frac{\varepsilon_i-\mu}{\theta}} - 1} \\ &= \int \frac{\varepsilon g(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{\theta}} - 1} \\ &= \frac{2\pi Vg}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2}}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{\theta}} - 1} d\varepsilon \\ &= \frac{2\pi Vg}{h^3} (2m)^{3/2} \theta^{5/2} J_{3/2}(\eta) \end{aligned} \quad (11)$$

La pression du gaz de Bose vaut :

$$P = -\sum_i \langle n_i \rangle \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial V} \quad (12)$$

Pour des particules dans une boîte cubique ($\varepsilon_i = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2}$), $V = L^3$, d'où :

$$\frac{d\varepsilon_i}{dV} = -\frac{2}{3} \frac{\varepsilon_i}{V} \quad (13)$$

$$P = \frac{2}{3} \sum_i \langle n_i \rangle \frac{\varepsilon_i}{V} = \frac{2}{3} \frac{E}{V} \quad (14)$$

donc :

$$\begin{aligned} P &= \frac{2}{3} \frac{E}{V} \\ &= \frac{4\pi g}{3} \frac{(2m)^{3/2}}{h^3} \theta^{5/2} J_{3/2}(\eta) \end{aligned} \quad (15)$$

L'équation d'état du gaz de bosons parfait est :

$$PV = (2/3)E \quad (16)$$

Le grand potentiel a pour expression :

$$\begin{aligned} \Psi &= -PV \\ &= -\theta \log \Xi \\ \Xi &= \prod_i \sum_{n_i=0}^{\infty} \exp\left(\frac{\mu n_i - \varepsilon_i n_i}{\theta}\right) \\ &= \prod_i \frac{1}{1 - e^{\frac{\mu - \varepsilon_i}{\theta}}}, d'où \\ \Psi &= \theta \sum_i \log \left\{ 1 - e^{\frac{\mu - \varepsilon_i}{\theta}} \right\} \\ &= -\frac{4\pi}{3} \frac{Vg}{h^3} (2m)^{3/2} \theta^{5/2} J_{3/2}(\eta) \end{aligned} \quad (17)$$

2.2- Condensation de Bose Einstein

Lorsque la température du système est nulle, tous les bosons doivent se trouver dans l'état de plus énergie, $\varepsilon = 0$. Cet état est exclu dans l'expression (9), et cette dernière n'est donc égale qu'au nombre de particules qui ne sont pas dans l'état $\varepsilon = 0$. Appelons $N_{\varepsilon>0}$ ce nombre. Nous avons :

$$N_{\varepsilon>0} = 2\pi \frac{Vg}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{\varepsilon}}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{\theta}} - 1} d\varepsilon \quad (18)$$

Le nombre de bosons dans l'état $\varepsilon = 0$ est :

$$N_{\varepsilon=0} = N - N_{\varepsilon>0} \quad (19)$$

Lorsque T est élevé, $N_{\varepsilon=0} \ll N_{\varepsilon>0}$, et l'équation (9) permet de calculer convenablement le nombre total de particules (la substitution 3) est une bonne approximation.

A $T=0$, ce n'est plus le cas car toutes les particules sont dans le micro état correspondant à $\varepsilon = 0$, par conséquent :

$$\langle n_0 \rangle = N = \frac{1}{e^{\frac{\mu}{\theta}} - 1} \quad (20)$$

d'où :

$$-\frac{\mu}{\theta} = \log\left(1 + \frac{1}{N}\right) = \frac{1}{N} \quad (21)$$

puisque N est grand. On en conclut qu'à $T=0$, $\mu = 0$.

Lorsque T augmente, tout en restant très basse, la majorité des bosons se trouvent encore dans le micro état $\varepsilon = 0$ est le potentiel chimique est négatif, mais très faible en valeur absolue. On peut donc considérer $\mu = 0$ dans ces conditions.

Dans ce cas le nombre de bosons qui se trouvent dans les états excités à une particule est donné par :

$$N_{\varepsilon>0} = \frac{2\pi Vg}{h^3} (2m)^{3/2} \theta^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{x}}{e^x - 1} dx \quad (22)$$

on a :

$$\int_0^{\infty} \frac{\sqrt{x}}{e^x - 1} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot 2,612.$$

d'où :

$$N_{\varepsilon>0} = 2.612 \frac{Vg}{h^3} (2\pi m \theta)^{3/2} \quad (23)$$

On appelle température de Bose T_B , la valeur de T pour laquelle $N_{\varepsilon>0} = N$. Elle est donnée par :

$$N = 2.612 \frac{Vg}{h^3} (2\pi m \theta_B)^{3/2}, \theta_B = K_B T_B \quad (24)$$

soit :

$$\theta_B = \frac{h^2}{2\pi m} \left(\frac{N}{2.612.Vg} \right)^{2/3} = \frac{3.31\hbar^2}{m} \left(\frac{N}{gV} \right)^{2/3} \quad (25)$$

d'où :

$$N_{\varepsilon>0} = N \left(\frac{\theta}{\theta_B} \right)^{3/2} = N \left(\frac{T}{T_B} \right)^{3/2} \quad (26)$$

Si $T < T_B$, le nombre de bosons dans le micro-état $\varepsilon = 0$, est égal à :

$$N_{\varepsilon=0} = N \left[1 - \left(\frac{\theta}{\theta_B} \right)^{3/2} \right] \quad (27)$$

Si l'on fait décroître la température au dessous de la valeur T_B , la population des bosons dans le micro-état $\varepsilon = 0$ a tendance à augmenter. On appelle ce phénomène la condensation de Bose-Einstein (exemple 4He).

Lorsque $T < T_B$, il est intéressant de calculer quelques quantités thermodynamiques associées au gaz de Bose. Comme $\mu = 0, \eta = 0$, l'énergie interne vaut :

$$E = 2\pi \frac{Vg}{h^3} (2m)^{3/2} \theta^{5/2} J_{3/2}(0) \quad (28)$$

Comme $J_{3/2}(0) = \frac{3}{4} \sqrt{\pi} \cdot 1,34$; on en déduit :

$$\begin{aligned} E &= 1,34 \cdot \frac{3}{2} \frac{Vg}{h^3} (2\pi m)^{3/2} \theta^{5/2} \\ &= 0,77 \cdot N \theta \left(\frac{\theta}{\theta_B} \right)^{3/2} = 0,77 \cdot N K_B T \left(\frac{T}{T_B} \right)^{3/2} \end{aligned} \quad (29)$$

L'énergie varie en dessous de la température de Bose Einstein comme $T^{5/2}$. Ce qui permet de calculer la capacité calorifique à volume constant.

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = 1,93 N K_B \left(\frac{T}{T_B} \right)^{3/2} = \frac{5}{2} \frac{E}{T} \quad (30)$$

L'entropie, qui est reliée au grand potentiel par $S = -(\frac{\partial \Psi}{\partial T})_{V, \mu}$, se déduit aisément de l'équation (17) :

$$S = -(\frac{\partial \Psi}{\partial T})_{V, \mu} = 1,28NK_B (\frac{T}{T_B})^{3/2} = \frac{5}{3} \frac{E}{T} \quad (31)$$

Elle tend vers zéro lorsque $T \rightarrow 0$. La pression est donnée par la formule :

$$\begin{aligned} P &= -(\frac{\partial F}{\partial V})_T \\ P &= -(\frac{\partial \Psi}{\partial V})_T \\ F &= E - TS = -\frac{2}{3}E = \Psi + \mu N = \Psi \\ d'où : P &= \frac{2}{3}(\frac{\partial E}{\partial V})_T = 0,0851g \frac{m^{3/2}}{\hbar^3} (K_B T)^{5/2} \end{aligned} \quad (32)$$

3- Thermodynamique du rayonnement du corps noir

Une des applications importantes du gaz de Bose concerne l'émission d'un rayonnement électromagnétique par un corps chauffé à la température T (rayonnement du corps noir). Ce rayonnement est constitué de photons qui sont des particules de spin 1, donc des bosons. La linéarité des équations de Maxwell implique que ce gaz de photons peut être considéré comme parfait. De plus, la théorie de la relativité entraîne que les photons ne peuvent avoir que deux états de polarisation transverse (la polarisation longitudinale interdite pour un photon réel). Donc le facteur de dégénérescence associé au spin de photon : $g=2$.

Nous allons considérer une cavité portée à la température T . Celle-ci est peuplée de photons qui sont émis et absorbés par les parois. La relation entre l'énergie et l'impulsion d'un photon est donnée par la relation :

$$E = Pc \quad (33)$$

Un photon se propage comme une onde de pulsation ω , de fréquence ν , et de longueur d'onde λ . Ces différentes quantités sont reliées entre elles par :

$$E = \hbar\omega = h\nu = h\frac{c}{\lambda} = pc \quad (34)$$

Comme le nombre de photons contenus dans la cavité maintenue à la température T est variable, il est tout indiquier d'utiliser l'ensemble grand canonique pour traiter ce problème. A l'équilibre, l'énergie libre du système, dont le volume et la température sont fixés, doit être minimum. Comme le nombre de particules est la seule quantité qui peut varier, on a :

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = \mu = 0 \quad (35)$$

Ce qui signifie que le potentiel chimique du gaz de photons est nulle : C'est un gaz de Bose dégénéré.

Le nombre moyen de photons, $\langle n_i \rangle$, qui sont dans un micro état d'énergie $\varepsilon_i = h\nu = P_i c$ est donné par la distribution de Bose Einstein dans laquelle $\mu = 0$:

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{K_B T}} - 1} = \frac{1}{e^{\frac{pc}{K_B T}} - 1} \quad (36)$$

Cette distribution, associée aux photons est appelée distribution de Planck.

Le nombre de micro états dont le module de l'impulsion, dans le volume V , est compris entre P et $P+dP$ est donné par :

$$gV \frac{4\pi p^2}{h^3} dp = \frac{V 8\pi p^2 dp}{h^3} = \frac{8\pi V \nu^2 d\nu}{c^3} (g = 2) \quad (37)$$

Le nombre de photons dN_ν , dont la fréquence est comprise entre ν et $\nu + d\nu$ est obtenu en multipliant le nombre précédent par le nombre d'occupation moyen d'un micro état :

$$dN_\nu = \frac{8\pi V \nu^2 d\nu}{c^3 (e^{\frac{h\nu}{KT}} - 1)} \quad (38)$$

L'énergie associé à ce rayonnement, dans la gamme comprise entre ν et $\nu + d\nu$ vaut :

$$\begin{aligned} dE_\nu &= \varepsilon_\nu dN_\nu = h\nu dN_\nu \\ &= \frac{8\pi V h \nu^3}{c^3 (e^{\frac{h\nu}{KT}} - 1)} d\nu \end{aligned} \quad (39)$$

C'est la formule de Planck. Elle donne la distribution spectrale de l'énergie du corps noir. Elle permis bien de produire les résultats expérimentaux relatifs au rayonnement du corps noir, et l'avènement de la mécanique quantique.

On introduit la densité de rayonnement du corps noir $U(\nu)d\nu$ qui est l'énergie moyenne par unité de volume comme :

$$U(\nu)d\nu = \frac{8\pi h \nu^3 d\nu}{c^3 (e^{\frac{h\nu}{KT}} - 1)} \quad (40)$$

Calculons à présent quelques quantités thermodynamiques.

a) L'énergie libre

Comme $\mu = 0$, l'énergie libre peut être identifiée au grand potentiel :

$$F = \Psi = KT \sum_i \log \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{KT}\right) \right\}; \varepsilon_i = cp_i \quad (41)$$

La loi de correspondance peut être remplacée par : $\sum_i \rightarrow \frac{V8\pi p^2 dp}{h^3}$

d'où :

$$F = 8KT \frac{V\pi}{h^3} \int_0^\infty p^2 \log(1 - e^{-\frac{cp}{KT}}) dp \quad (42)$$

On pose $x = \frac{cp}{KT}$, on peut réécrire cette expression sous la forme :

$$F(V, T) = \frac{V(KT)^4}{\pi^2 (\hbar c)^3} \int_0^\infty x^2 \log(1 - e^{-x}) dx \quad (43)$$

On intégrant par partie :

$$\begin{aligned} \int_0^\infty x^2 \log(1 - e^{-x}) dx &= \int_0^\infty d\left(\frac{x^3}{3}\right) \log(1 - e^{-x}) = \frac{x^3}{3} \log(1 - e^{-x}) \Big|_0^\infty - \frac{1}{3} \int_0^\infty \frac{x^3 e^{-x}}{1 - e^{-x}} dx \\ &= -\frac{1}{3} \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = -\frac{1}{3} \frac{\pi^4}{15} \end{aligned} \quad (44)$$

On obtient :

$$F(V, T) = -\frac{V\pi^2 (KT)^4}{45(\hbar c)^3} = -\frac{4}{3} \frac{\sigma}{c} VT^4$$

avec :

$$\sigma = \frac{\pi^2 K^4}{60\hbar^3 c^2} = 5,67 \times 10^{-8} (\text{Watt}/\text{m}^2 \text{K}^4) \quad (45)$$

σ : est la constante de Stephan.

Nous pouvons à présent calculer la pression et l'entropie.

b) La pression

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{4\sigma}{3c}T^4 \quad (46)$$

c) L'entropie

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \frac{16\sigma}{3c}VT^3 \quad (47)$$

d) L'énergie totale

On a : $E=F+TS$, on trouve :

$$E = \frac{4\sigma}{c}VT^4 = -3F \quad (48)$$

e) La chaleur spécifique

La chaleur spécifique à volume constant vaut :

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \frac{16\sigma}{c}VT^3 \quad (49)$$

L'équation d'état d'un gaz de photons :

$$PV = \frac{E}{3} \quad (50)$$

Enfin le nombre total moyen de photons présents dans la cavité est donné par :

$$\begin{aligned} N &= \frac{8\pi V}{c^3} \int_0^\infty \frac{\nu^2 d\nu}{(e^{\frac{h\nu}{KT}} - 1)} \\ &= \frac{VT^3 K^3}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \int_0^\infty \frac{x^2}{e^x - 1} dx = 0,24 \left(\frac{KT}{\hbar c}\right)^3 V \end{aligned} \quad (51)$$

3.1 Echange d'énergie par rayonnement

Pour vérifier expérimentalement la formule de Planck, nous évaluons l'énergie transportée par les photons dont la fréquence est comprise entre ν et $\nu + d\nu$, et qui sortent au cours du temps

dt par le trou d'aire ds dans l'angle solide $d\Omega$ direction faisant l'angle θ avec la normale à la paroi.

La formule de Planck nous donne l'énergie intérieure. Or les photons qui sortent sont contenus dans une cylindre oblique, de base ds , de hauteur $cdt \cos \theta$, donc de volume $cdt \cos \theta ds$. En raison de l'isotropie du rayonnement, le nombre de photons se réduit d'un facteur $d\Omega/4\pi$ ($d\Omega$: angle solide).

La puissance rayonnée par la surface ds , dans l'angle solide $d\Omega$ et dans la gamme de fréquence $\nu, \nu + d\nu$ est définie par :

$$dW = U(\nu) c \cos \theta ds \frac{d\Omega}{4\pi} d\nu \quad (52)$$

$$d\Omega = 2\pi \sin \theta d\theta$$

On mesure $U(\nu)$ directement par la spectrométrie, et cette expérience a permis de vérifier la loi de Planck.

La puissance totale rayonnée vers le demi-espace extérieur par unité de surface du trou, où radiance :

$$R = \int dW = \frac{c}{4\pi} \int_0^\infty U(\nu) d\nu \int_0^{\pi/2} \cos \theta d\Omega \quad (53)$$

$$R = \sigma T^4$$

Cette expression constitue la loi de Stephan, Boltzmann (1879).

L'accord remarquable entre la formule de Planck et l'expérience repose sur le fait que les photons sont vraiment sans interaction mutuelle.

Chapitre IV : Système de Fermions

L'étude de gaz de fermions sans interaction (gaz parfait) est important car il permet une bonne description de problèmes aux divers que ceux qui concernent les électrons de conduction dans un métal, ou les nucléons qui constituent le noyau atomique. Ces systèmes, pour lesquels les effets quantiques sont importants, n'obéissent pas à la distribution de Boltzmann qui est purement classique. En effet, cette dernière suppose que les états de particules individuelles sont faiblement peuplés. Dans le cas d'un gaz de fermions ou de bosons proches de la température nulle, les niveaux individuelles sont au contraire fortement peuplés.

1- Gaz parfait de Fermions

Considérons un gaz constitué de N fermions de masse m qui s'interagissent pas entre eux. L'énergie est de nature purement cinétique. Elle vaut :

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} \quad (1)$$

Le nombre de micro états à une particule contenus dans le volume élémentaire $dVdP$ de l'espace de phase vaut :

$$g \frac{dVdP}{h^3} \quad (2)$$

où $g=2s+1$: est le facteur de dégénérescence dû au spin s des fermions, pour un gaz d'électron, on a : $s = \frac{1}{2}$.

La probabilité, pour une particule, d'occuper un micro état particulier d'énergie ε , est donnée par la distribution de Fermi Dirac : $\frac{1}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} + 1}$, où μ est le potentiel chimique du système.

Le nombre de particules dN dont le module de l'impulsion est compris entre P et $P+dP$ est :

$$dN = gV \frac{4\pi P^2 dP}{h^3} \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} + 1} \quad (3)$$

nous avons utilisés les coordonnées sphériques (p, θ, φ) et intégrant sur les angles :

$$dp = 4\pi p^2 dp \quad \text{et} \quad \varepsilon = \frac{p^2}{2m}$$

Le nombre total de particules contenues dans le volume V :

On a : $p^2 = 2m\varepsilon$, d'où $dp = \sqrt{\frac{m}{2\varepsilon}} d\varepsilon$, et :

$$N = \frac{2\pi gV}{h^3} (2m)^{3/2} \int \frac{\sqrt{\varepsilon}}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{KT}} + 1} d\varepsilon \quad (4)$$

Posons : $x = \frac{\varepsilon}{KT}$ et $\eta = \frac{\mu}{KT}$, alors :

$$N = 2\pi \frac{gV}{h^3} (2m)^{3/2} (KT)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{x^{1/2}}{e^{x-\eta} + 1} dx \quad (5)$$

Si nous introduisons les intégrales $I_\nu(\eta)$ dites de Fermi, qui sont définie par :

$$I_\nu(\eta) = \int_0^{\infty} \frac{x^\nu}{e^{x-\eta} + 1} dx \quad (6)$$

nous obtenons :

$$N = \frac{2\pi gV}{h^3} (2m)^{3/2} (KT)^{3/2} I_{1/2}(\eta) \quad (7)$$

La quantité $\rho = \frac{N}{V}$ est le nombre de particules par unité de volume. D'où :

$$\rho = \frac{2\pi g}{V} (2m)^{3/2} (KT)^{3/2} I_{1/2}(\eta) \quad (8)$$

L'énergie total du gaz :

$$\begin{aligned} E &= \int_0^{\infty} \varepsilon dN \\ &= \frac{2\pi gV}{h^3} (2m)^{3/2} (KT)^{5/2} I_{3/2}(\eta) \end{aligned} \quad (9)$$

La pression :

$$P = \frac{4\pi}{3} \frac{g}{h^3} (2m)^{3/2} (KT)^{5/2} I_{3/2}(\eta) \quad (10)$$

Le grand potentiel Ψ , vaut :

$$\Psi = -PV = -\frac{4\pi}{3} \frac{gV}{h^3} (2m)^{3/2} (KT)^{5/2} I_{3/2}(\eta) \quad (11)$$

L'entropie total du système est relié à Ψ par l'équation :

$$\begin{aligned} S &= -\left(\frac{\partial \Psi}{\partial T}\right)_{V,\mu} \\ &= \frac{5}{2} K \left[\frac{4\pi}{3} \frac{gV}{h^3} (2m)^{3/2} (KT)^{3/2} I_{3/2}(\eta) \right] + \frac{4\pi}{3} \frac{gV}{h^3} (2m)^{3/2} (KT)^{5/2} \frac{dI_{3/2}(\eta)}{dT} \end{aligned} \quad (12)$$

où :

$$\begin{aligned} \frac{dI_{3/2}(\eta)}{dT} &= \frac{dI_{3/2}(\eta)}{d\eta} \cdot \frac{d\eta}{dT} = -\frac{\mu}{KT^2} \frac{dI_{3/2}}{d\eta} \\ \frac{dI_{3/2}}{d\eta} &= \frac{3}{2} I_{1/2}(\eta) \end{aligned} \quad (13)$$

Ce qui donne :

$$S = \frac{5}{3} \frac{E}{T} - \frac{\mu N}{T} \quad (14)$$

1.1- Le gaz de fermion à T=0

Un gaz de Fermi dont la température est nulle est dit complètement dégénéré. L'énergie totale est minimum. Les particules occupent les niveaux à une particule les plus bas. On va donc disposer les N particules sur les niveaux de particules individuelle en partant de l'état le plus bas et en respectant le principe d'exclusion de Pauli : On peut mettre $(2s+1)$ particules sur chaque niveau de particule individuelle. Le niveau d'énergie occupé le plus haut s'appelle le niveau de Fermi et l'énergie correspondante est l'énergie de fermi ε_F .

Le nombre moyen de particules dans un micro état donné lorsque $T \rightarrow 0$:

$$\begin{aligned} \bar{n} &= 1, \text{ pour, } \varepsilon < \mu \\ \bar{n} &= 0, \text{ pour, } \varepsilon > \mu \end{aligned} \quad (15)$$

Le potentiel chimique :

$$\mu(T=0) = \varepsilon_F = KT_F \quad (16)$$

Appelons p_F l'impulsion associée à l'énergie de Fermi. D'où :

$$\varepsilon_F = \frac{P_F^2}{2m} \quad (17)$$

Le nombre total de particules est :

$$N = \int_0^{P_F} gV \frac{4\pi P^2 dP}{h^3} = \frac{gV}{h^3} \frac{4\pi}{3} P_F^3 \quad (18)$$

Ce qui donne :

$$P_F = h \left(\frac{3}{4\pi g} \right)^{1/3} \rho^{1/3}, \rho = \frac{N}{V} \quad (19)$$

L'énergie de Fermi est explicitement :

$$\begin{aligned} \varepsilon_F &= \frac{p_F^2}{2m} = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3}{4\pi g} \right)^{2/3} \rho^{2/3} \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{6\pi^2}{g} \right)^{2/3} \rho^{2/3} \end{aligned} \quad (20)$$

L'énergie total est égal à :

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{2m} \int_0^{p_F} p^2 dN = \frac{2\pi g V}{mh^3} \int_0^{p_F} p^4 dp \\ &= \frac{2\pi g V}{mh^3} \frac{p_F^5}{5} \end{aligned} \quad (21)$$

Ce qui, compte tenu de l'équation (19) donne :

$$\begin{aligned} E &= \frac{3}{5} \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3}{4\pi g} \right)^{2/3} \rho^{5/3} V \\ &= \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{6\pi^2}{g} \right)^{2/3} \rho^{5/3} V \end{aligned} \quad (22)$$

Soit, en utilisant la définition de l'énergie de Fermi :

$$E = \frac{3}{5} \varepsilon_F N \quad (23)$$

L'énergie moyenne par particule vaut donc :

$$\frac{E}{N} = \frac{3}{5} \varepsilon_F \quad (24)$$

L'équation d'état d'un gaz parfait de fermions, permet de calculer la pression du gaz :

$$p = \frac{2}{3} \frac{E}{V} = \frac{2}{5} \varepsilon_F \frac{N}{V} = \frac{2}{5} \varepsilon_F \rho \quad (25)$$

1.2- Gaz de Fermi à base température

La plupart des quantités thermodynamiques sont exprimées en fonction des intégrales de Fermi $I_\nu(\eta)$. Il n'est pas possible de calculer celles-ci analytiquement.

Lorsque la température n'est pas trop élevée ($KT \ll \varepsilon_F$), on peut utiliser un développement limité pour $I_\nu(\eta)$ qui permet d'obtenir des formules analytiques approchées.

Considérons N fermions à température nulle. Leur nombre est relié à l'énergie de fermi par les équations (17) et (18). Si l'on chauffe légèrement le système, ce nombre de particules ne changent pas. Il est alors relié au potentiel chimique par l'intermédiaire de la relation (7) :

$$\frac{2}{3} \varepsilon_F^{3/2} = (KT)^{3/2} I_{1/2}(\eta) \quad (26)$$

avec $\eta = \frac{\mu}{KT}$. A basse température ($\eta \gg 1$), on peut utiliser pour $I_{1/2}(\eta)$ le développement suivant :

$$\int_0^\infty \frac{f(x)dx}{e^{x-\eta} + 1} = \int_0^\eta f(x)dx + \frac{\pi^2}{6} f'(\eta) + \frac{7\pi^4}{360} f''(\eta) + \dots \quad (27)$$

d'où :

$$I_{1/2}(\eta) = \frac{2}{3} \eta^{3/2} \left(1 + \frac{\pi^2}{8\eta^2}\right), \text{ et } I_{3/2}(\eta) = \frac{2}{5} \eta^{5/2} \left(1 + \frac{5\pi^2}{8\eta^2}\right) \quad (28)$$

soit :

$$\frac{2}{3} \varepsilon_F^{3/2} = (KT)^{3/2} \frac{2}{3} \left(\frac{\mu}{KT}\right)^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{KT}{\mu}\right)^2\right] \quad (29)$$

donc :

$$\varepsilon_F^{3/2} = \mu^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{KT}{\mu}\right)^2\right] \quad (30)$$

Le terme $\left(\frac{KT}{\mu}\right)^2$ est une correction par rapport à l'unité. Donc à l'ordre zéro, on a : $\varepsilon_F \propto \mu$.

A l'ordre deux en T il suffit donc de remplacer μ , dans le terme correctif, par ε_F , ce qui donne :

$$\varepsilon_F^{3/2} = \mu^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{KT}{\varepsilon_F} \right)^2 \right] \quad (31)$$

$$\mu = \frac{\varepsilon_F}{\left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{KT}{\varepsilon_F} \right)^2 \right]^{2/3}} \approx \varepsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{KT}{\varepsilon_F} \right)^2 \right] \quad (32)$$

En utilisant cette équation, ainsi que les développements limités de $I_\nu(\eta)$, on trouve :

$$E = \frac{3}{5} N \varepsilon_F \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{KT}{\varepsilon_F} \right)^2 \right] \quad (33)$$

$$S = \frac{\pi^2}{2} NK \left(\frac{KT}{\varepsilon_F} \right) \quad (34)$$

$$p = \frac{2}{5} \frac{N}{V} \varepsilon_F \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{KT}{\varepsilon_F} \right)^2 \right] \quad (35)$$

et,

$$C_V = \frac{\pi^2}{2} NK \left(\frac{KT}{\varepsilon_F} \right)$$

2- Gaz réel de Fermions

Considérons un gaz complètement ionisé (plasma, dont la température est suffisamment basse pour que sa composante électronique soit dégénérée) :

$$T \leq \frac{\hbar^2}{2m} \rho^{2/3}, \rho = \frac{N}{V} \quad (37)$$

Où m est la masse de l'électron. Grâce à la grande masse des ions, la composante ionique peut être loin de sa dégénérescence.

Le plasma dégénéré sera peut-être différent d'un gaz parfait :

$$\frac{mZ^{2/3}e^2}{\hbar^2 \rho^{1/3}} \ll 1 \quad (38)$$

e : la charge élémentaire.

Cette condition de la neutralité électronique du plasma :

$$\sum_a Z_a N_a = 0, \quad (39)$$

N_a : nombre de particules.

Z_a : nombre entier positif et négatif.

On a :

$$N_a = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu_a} \quad (40)$$

où : Ω : le grand potentiel.

μ_a : le potentiel chimique.

d'où :

$$\sum_a Z_a \frac{\partial \Omega}{\partial \mu_a} = 0 \quad (41)$$

Utilisons la formule :

$$\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \lambda}\right)_{T,V,\mu_a} = \langle \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \rangle \quad (42)$$

qui permet d'exprimer la dérivé de Ψ par rapport à un paramètre λ en fonction de la valeur moyenne de la dérivé de l'hamiltonien du système par rapport à ce même paramètre.

Ici nous prendrons pour paramètre λ le carré de la charge e^2 . D'où :

$$\left(\frac{\partial \Omega}{\partial e^2}\right)_{T,V,\mu_a} = \langle \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \rangle = \frac{1}{e^2} \langle \hat{U} \rangle \quad (43)$$

Le calcul de Ψ se ramène au calcul de la valeur moyenne $\langle \hat{U} \rangle$. Les corrections qu'il faut apporter aux grandeurs thermodynamiques d'un gaz parfait sont déterminées principalement par la partie des interactions électriques figurant dans l'opérateur \hat{U} . La méthode de second quantification conviennent le mieux au calcul de $\langle \hat{U} \rangle$.

Nous introduisons un système de fonctions d'ondes normalisées $\Psi_{p\sigma}$, décrivant les états des électrons libres se déplaçant dans le volume V avec des impulsions p et des projections du spin $\sigma(\sigma = \pm \frac{1}{2})$, et nous formons les opérateurs :

$$\hat{\Psi} = \sum_{p\sigma} \Psi_{p\sigma} \hat{a}_{p\sigma}, \hat{\Psi}^+ = \sum_{p\sigma} \Psi_{p\sigma}^* \hat{a}_{p\sigma}^+ \quad (44)$$

où $\hat{a}_{p\sigma}$ et $\hat{a}_{p\sigma}^+$ les opérateurs de création et d'annihilation des électrons se trouvent dans les états $\Psi_{p\sigma}$.

L'interaction Coulombienne des particules s'écrit sous la forme de l'intégrale :

$$U = \frac{1}{2} \iint \hat{\Psi}^+(r_1) \hat{\Psi}^+(r_2) \frac{e^2}{|r_1 - r_2|} \hat{\Psi}(r_2) \hat{\Psi}(r_1) dV_1 dV_2 \quad (45)$$

On prend la moyenne de cette intégrale en deux étapes successives, d'abord par rapport à l'état quantique du système, puis par rapport à la distribution statistique d'équilibre sur les différents états quantiques. Le moyen nage quantique se ramène au calcul de l'élément de matrice diagonal correspond.

$$\hat{U} = \frac{1}{2} \sum \langle p_1' p_2' | U_{12} | p_1 p_2 \rangle \hat{a}_{p_1\sigma_1}^+ \hat{a}_{p_2\sigma_2}^+ \hat{a}_{p_2\sigma_2} \hat{a}_{p_1\sigma_1} \quad (46)$$

où la sommation se fait sur toutes les impulsions et les projections du spin ;

$\langle p_1' p_2' | U_{12} | p_1 p_2 \rangle$ sont les éléments de matrice de l'énergie d'interaction de deux électrons :

$$U_{12} = \frac{e^2}{|r_1 - r_2|} \quad (47)$$

Comme l'interaction Coulombienne est indépendante des spins, on prend les fonctions purement orbitales :

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i \vec{p} \cdot \vec{r} / \hbar} \quad (48)$$

Parmi tous les termes de la somme (46) ne possèdent des éléments de matrices diagonaux que les termes qui contiennent deux couples d'opérateurs $\hat{a}_{p\sigma}, \hat{a}_{p\sigma}^+$ ayant les mêmes indices. Le produit $\hat{a}_{p\sigma}^+ \hat{a}_{p\sigma}$ pouvant être remplacé par le nombre d'occupation de l'état quantique considéré des électrons.

En posant $\vec{p}_1 = \vec{p}_1', \vec{p}_2 = \vec{p}_2'$, on trouve les termes :

$$I_1 = \frac{e^2}{2V^2} \sum_{p_1 \neq p_2} \sum_{\sigma_1 \sigma_2} n_{p_1\sigma_1} n_{p_2\sigma_2} \int \frac{dV_1 dV_2}{|r_1 - r_2|} \quad (49)$$

et on pose $p_1' = p_2, p_2' = p_1, \sigma_1 = \sigma_2$; on trouve les termes :

$$I_2 = -\frac{e^2}{2V^2} \sum_{p_1 \neq p_2} \sum_{\sigma} n_{p_1\sigma} n_{p_2\sigma} \int e^{i(\vec{p}_1 - \vec{p}_2)(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)/\hbar} \frac{dV_1 dV_2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \quad (50)$$

le signe moins apparaît par suite de la permutation des opérateurs $\hat{a}_{p_1\sigma}^+$ et $\hat{a}_{p_2\sigma}$.

Les termes (49) représentent simplement l'énergie de l'interaction Coulombienne directe des électrons uniformément répartis dans l'espace. Ces termes s'éliminent identiquement avec les termes analogues représentent l'énergie d'interaction d'autres particules (ions) entre elles et avec les électrons.

Les termes (50) contient les éléments de matrice non diagonaux.

On peut passer de la sommation sur p_1, p_2 à l'intégration sur $V^2 \frac{d^3 p_1 d^3 p_2}{(2\pi\hbar)^6}$.

L'intégrale figurant dans (50) vaut :

$$V \int e^{i(\vec{p}_1 - \vec{p}_2)\vec{r}/\hbar} \frac{dV}{r} \quad (51)$$

par changement de variable, $\vec{r}' = \frac{1}{2}(\vec{r}_1 + \vec{r}_2), \vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$.

Pour intégrer par rapport à \vec{r} , on utilise la formule de transformation de Fourier :

$$\int e^{-i\vec{k}\vec{r}} \frac{dV}{r} = \frac{4\pi}{k^2} \quad (52)$$

$$I_2 = -2\pi e^2 V \sum_{\sigma} \iint \frac{n_{p_1\sigma} n_{p_2\sigma}}{(\vec{p}_1 - \vec{p}_2)^2} \frac{d^3 p_1 d^3 p_2}{(2\pi)^6 \hbar^4} \quad (53)$$

On prend la moyenne statistique :

$$\langle n_{p_1\sigma} n_{p_2\sigma} \rangle = \overline{n_{p_1\sigma}} \cdot \overline{n_{p_2\sigma}} \quad (54)$$

où :

$$\overline{n_{p\sigma}} = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \mu)/KT} + 1} \quad (55)$$

d'où :

$$\delta\Omega = -\frac{4\pi e^2}{\hbar^4} V \iint \frac{n_{\vec{p}_1\sigma} n_{\vec{p}_2\sigma}}{(\vec{p}_1 - \vec{p}_2)^2} \frac{d^3 p_1 d^3 p_2}{(2\pi)^6} \quad (56)$$

Dans le cas limite d'une dégénérescence forte du gaz électronique : $T \ll \frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3}$

$$\bar{n}_p = 1, \text{ pour } p < p_F, \bar{n}_p = 0, p \geq p_F \quad (57)$$

donc :

$$\delta\Omega = -\frac{4\pi e^2 V}{\hbar^4} \iint \frac{d^3 p_1 d^3 p_2}{(\vec{p}_1 - \vec{p}_2)^2 (2\pi)^6}, p_1, p_2 \leq p_F \quad (58)$$

On pose $p_1 - p_2 = q$ et $(p_1 + p_2)/2 = s$, on obtient :

$$I = \int \frac{d^3 p_1 d^3 p_2}{(\vec{p}_1 - \vec{p}_2)^2} = \iint q^{-2} d^3 q d^3 s \quad (59)$$

cette intégrale étendu à une domaine $|s \pm \frac{q}{2}| \leq p_F$.

$$\int d^3 s = \frac{4\pi}{3} h^2 (3p_F - h), \text{ avec } h = p_F - \frac{q}{2}.$$

En intégrant ensuite sur $d^3 q$ dans le domaine $0 < q < 2p_F$, on obtient :

$$I = 4\pi^2 p_F^4 \quad (60)$$

soit :

$$\delta\Omega = -V \frac{e^2 p_F^4}{4\pi^3 \hbar^4} = -V \frac{e^2 m^2 \mu_e^2}{\pi^3 \hbar^4} \quad (61)$$

On a :

$$\mu_e = \varepsilon_F = (3\pi^2)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m} \rho_e^{2/3} \quad (62)$$

avec $\rho_e = N_e/V$, d'où :

$$\delta\Omega = -N_e \frac{3^{4/3}}{4\pi^{1/3}} e^2 \rho_e^{1/3} \quad (63)$$

La correction dû à l'énergie total et l'énergie libre :

$$(\delta E)_{S,V,N} = (\delta F)_{T,V,\mu} = (\delta\Omega)_{T,V,\mu} \quad (64)$$

d'où :

$$\delta F = -N_e \frac{3^{4/3}}{4\pi^{1/3}} e^2 \rho_e^{1/3} \quad (65)$$

Chapitre V : Etude des systèmes quantiques hors équilibre

La notion de système hors équilibre fait toujours intervenir une interaction avec le milieu extérieur. Lorsque cette interaction cesse, le système évolue vers une situation d'équilibre. Le temps nécessaire pour atteindre cet équilibre s'appelle le temps de relaxation du système.

Il existe deux types d'approches des phénomènes hors équilibre, l'une macroscopique (la thermodynamique des systèmes hors équilibre), l'autre microscopique (la physique statistique hors équilibre). Un gaz dilué en représente une bonne approximation.

On s'intéresse à l'équation de Boltzmann qui consiste une excellente introduction aux équations cinétiques. Ces dernières font le lien entre les propriétés des particules et les grandeurs macroscopiques qui résultent souvent de mouvements collectifs.

1-Collisions et section efficace

a) Libre parcours moyen

C'est la distance moyenne entre deux collisions. Il est défini par :

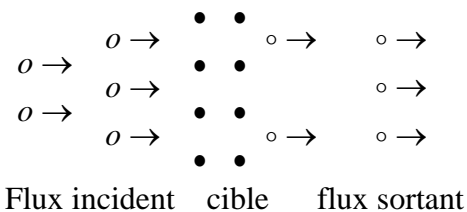
$$l = \langle v \rangle \bar{t} \tag{1}$$

où $\langle v \rangle$ est la vitesse des particules. \bar{t} : le temps moyen entre deux collisions.

Le libre parcours moyen des molécules d'un gaz dans les conditions normales de température et de pression varie de $0.1 \mu m$ à $1 \mu m$.

b) Section efficace

Considérons un flux de particules arrivent sur un ensemble de particules au repos (cible).



Le flux Φ est un nombre de particules par unité de surface et par unité de temps.

Le flux sortant nous permet de calculer le nombre n de particules qu'a eu une interaction :

$$n = \sigma N \Phi \tag{2}$$

où σ est la section efficace d'interaction qui a la dimension d'une surface.

Le rapport $n / \Phi = \sigma N$, qui est sans dimension, représente la probabilité d'interaction par unité de surface entre le projectile et la cible.

Il peut y avoir plusieurs types d'interaction lors du bombardement d'une cible par un faisceau de particules : la section efficace totale est la somme des sections efficaces de tous les processus ($\sigma = \sum_i \sigma_i$).

Nous allons généraliser la définition de la section efficace : soit dn le nombre de particules par unité de surface et de temps qui sont défléchis lors de l'interaction selon une direction dans l'espace.

$$dn = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) N \Phi d\Omega \quad (3)$$

$d\Omega$: un élément d'angle solide.

La quantité $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ s'appelle la section différentielle de la réaction. D'où :

$$\sigma = \int \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) d\Omega = \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) \sin\theta \quad (4)$$

2- L'approximation du champ moyen

Lorsque on veut traiter un ensemble de particules en interaction (problème dit à N corps), on utilise souvent l'approximation de champ moyen.

Les particules sont considérées comme indépendantes. Chacune d'entre elles évolue dans le champ moyen créé par les autres. Le potentiel moyen ne dépend que de la position r et non des coordonnées de chacune des particules. Le problème à N corps est ramené à N problèmes à 1 corps.

2.1- La fonction de distribution à un corps

Pour décrire complètement un système de particules indépendantes, il suffit de connaître la fonction de distribution $f_p(r, p, t)$ dans l'espace de phase. $f_p(r, p, t) d\vec{r} d\vec{p}$ représente à l'instant dt , le nombre moyen de particules contenues dans l'élément de volume de l'espace de phase $d\vec{r} d\vec{p}$ centré en \vec{r} et \vec{p} .

La connaissance de $f_p(r, p, t)$ permet de calculer les propriétés du système dans le cadre de l'approximation de particules indépendantes.

Le nombre moyen de particules par unité de volume $n(r, t)$ au temps t est :

$$n(r, t) = \int f_p(r, p, t) dp \quad (5)$$

Le nombre N de particules :

$$N = \int n(r, t) d\vec{r} \quad (6)$$

La valeur moyenne d'une quantité $Q(r, p, t)$ est :

$$\bar{Q}(r, p, t) = \frac{\int Q(r, p, t) f_p(r, p, t) d\vec{p}}{\int f_p(r, p, t) dp} = \frac{1}{n(r, t)} \int Q(r, p, t) f_p(r, p, t) d\vec{p} \quad (7)$$

2.2- Théorème de Liouville

La description d'un système de N particules indiscernables de masse m à l'aide de la fonction de distribution à un corps est une approximation car on néglige les corrélations entre les particules. L'énergie total d'un système :

$$E = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + V(r_1, \dots, r_N) = \mathfrak{H} \quad (8)$$

\mathfrak{H} : l'hamiltonien du système.

Les équations de Hamilton s'écrivent :

$$\dot{r}_i = \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial p_i} \text{ et } \dot{p}_i = -\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial r_i}, i = 1, \dots, N \quad (9)$$

Elles sont équivalentes aux équations de Newton :

$$\dot{r}_i = \frac{p_i}{m}, m \ddot{r}_i = -\dot{p}_i \quad (10)$$

Exprimons maintenant les équations de Hamilton sous une autre forme en introduisant la fonction de distribution à N corps $f^{(N)}(r_1, p_1, \dots, r_N, p_N, t)$. On a :

$$\int f^{(N)}(r_1, p_1, \dots, r_N, p_N, t) dr_1 dp_1 \dots dr_N dp_N = 1 \quad (11)$$

Considérons un élément de volume $dr_1 dp_1 \dots dr_N dp_N$ centré en $r_1, p_1, \dots, r_N, p_N$ au temps t , celui-ci deviendra $dr'_1 dp'_1 \dots dr'_N dp'_N$ centré en $r'_1, p'_1, \dots, r'_N, p'_N$ au temps $t+dt$. On a :

$$dr'_1 dp'_1 \dots dr'_N dp'_N = dr_1 dp_1 \dots dr_N dp_N \quad (12)$$

puisque le Jacobien de la transformation est, au second ordre près, égal à 1.

Ce résultat est connu sous le nom de théorème de Liouville.

Nous différencions l'équation (11) :

$$\begin{aligned}
& \frac{d}{dt} \int f^{(N)}(r_1, p_1, \dots, r_N, p_N, t) dr_1 dp_1 \dots dr_N dp_N \\
&= \int \left[\frac{\partial f^{(N)}}{\partial t} + \sum_i \frac{\partial f^{(N)}}{\partial r_i} \cdot \frac{dr_i}{dt} + \sum_i \frac{\partial f^{(N)}}{\partial p_i} \cdot \frac{dp_i}{dt} \right] dr_1 dp_1 \dots dr_N dp_N \\
&= \int \left[\frac{\partial f^{(N)}}{\partial t} + \sum_i \frac{\partial f^{(N)}}{\partial r_i} \cdot \dot{r}_i + \sum_i \frac{\partial f^{(N)}}{\partial p_i} \cdot \dot{p}_i \right] dr_1 dp_1 \dots dr_N dp_N \tag{13} \\
&= \int \left[\frac{\partial f^{(N)}}{\partial t} + \sum_i \frac{\partial f^{(N)}}{\partial r_i} \cdot \frac{\partial \mathfrak{S}}{\partial p_i} - \sum_i \frac{\partial f^{(N)}}{\partial p_i} \cdot \frac{\partial \mathfrak{S}}{\partial r_i} \right] dr_1 dp_1 \dots dr_N dp_N = 0
\end{aligned}$$

On déduit :

$$\frac{\partial f^{(N)}}{\partial t} + \sum_i \frac{\partial f^{(N)}}{\partial r_i} \cdot \frac{\partial \mathfrak{S}}{\partial p_i} - \sum_i \frac{\partial f^{(N)}}{\partial p_i} \cdot \frac{\partial \mathfrak{S}}{\partial r_i} = 0 \tag{14}$$

On appelle crochet de Poisson de deux quantités A et B l'expression :

$$\{A, B\} = \sum_i \left(\frac{\partial A}{\partial r_i} \cdot \frac{\partial B}{\partial p_i} - \frac{\partial A}{\partial p_i} \cdot \frac{\partial B}{\partial r_i} \right) \tag{15}$$

d'où :

$$\frac{\partial f^{(N)}}{\partial t} = \{ \mathfrak{S}, f^{(N)} \} \tag{16}$$

Cette équation s'appelle l'équation de Liouville.

3- Mouvement Brownien (Equation de Langevin)

Ce phénomène a été découvert en 1827 par Robert Brown, alors qu'il observait le mouvement de pollen dispersés dans l'eau. Il s'aperçut que ceux-ci avaient une trajectoire très erratique ne peut proposer une explication correcte de ses observations. Einstein a donné, en 1905, l'interprétation de ce phénomène qui a pour origine les collisions des molécules du liquide sur les grains de pollen.

Considérons une particule macroscopique de masse M (particule de Brown) immergée dans un liquide à la température T .

Sa vitesse $v = \dot{x} = \frac{dx}{dt}$, au niveau macroscopique, elle est soumise à 2 forces :

1°) $\mathfrak{F}(t)$, provient du champ extérieur appliqué (le champ pesanteur, $\mathfrak{F}(t) = mg$, le champ électrique ; $\mathfrak{F}(t) = eE$).

2°) La force de friction, $F = -\gamma v$, γ : le coefficient de friction.

L'équation de Newton s'écrit :

$$M \frac{dv}{dt} = \mathfrak{F} - \gamma v \quad (17)$$

L'équation de Newton est déterministe et ne peut pas décrire la trajectoire de la particule de Brown.

Une manière simple de décrire le phénomène observé, consiste à partir de l'équation de Newton et à lui ajouter un terme aléatoire ou stochastique qui traduit une particule de l'influence des molécules du fluide sur la particule de Brown ($F(t)$).

Cette équation appelée l'équation de Langevin (1908), c'est une équation stochastique. On peut l'écrire :

$$M \frac{dv}{dt} + \gamma v = F(t) + \mathfrak{F} \quad (18)$$

La solution général de cette équation différentielle s'obtient en deux étapes : dans la première, on cherche la solution sans second membre. Celle-ci est $e^{-\frac{\gamma}{M}t}$. Dans une 2^o étape, on varie la constante K . La solution générale est :

$$V(t) = \frac{1}{M} \int_0^{\infty} e^{-\frac{\gamma}{M}(t-\tau)} F(\tau) d\tau + V(0) e^{-\frac{\gamma}{M}t} \quad (19)$$

$(\mathfrak{F} = 0)$

Le 2^o terme est négligeable des que $t \gg \frac{M}{\gamma}$.

L'énergie cinétique moyenne $\langle \frac{1}{2} M V^2(t) \rangle$ de la particule de Brown est :

$$\begin{aligned} \langle \frac{1}{2} M V^2(t) \rangle &= \frac{1}{2M} \left\langle \int_0^t e^{-\frac{\gamma}{M}(t-\tau)} F(\tau) d\tau \int_0^t e^{-\frac{\gamma}{M}(t-\tau')} F(\tau') d\tau' \right\rangle \\ &= \frac{1}{2M} \left\langle \int_0^t \int_0^t e^{-\frac{\gamma}{M}(t-\tau)} F(\tau) e^{-\frac{\gamma}{M}(t-\tau')} F(\tau') d\tau d\tau' \right\rangle \\ &= \frac{1}{2M} e^{-\frac{2\gamma}{M}t} \int_0^t \int_0^t e^{\frac{\gamma}{M}(\tau+\tau')} \langle F(\tau) F(\tau') \rangle d\tau d\tau' \end{aligned} \quad (20)$$

Cette expression fait intervenir le moment d'ordre 2 de F . La moyenne sur l'ensemble des micro états (donc sur des systèmes différents ayant les mêmes propriétés macroscopiques) et l'intégration sur le temps sont deux opérations indépendantes que l'on peut permuter. On suppose qu'il n'y a pas de champ extérieur ($\mathfrak{F} = 0$) et le fluide est isotrope, $\langle F(t) \rangle = 0$.

De plus on suppose que la corrélation entre deux collisions se produisant l'une à t_1 , l'autre à t_2 est nulle dès que la différence $t_1 - t_2 > \tau_c$ (la durée de collision). Par conséquent, on peut écrire, pour le moment d'ordre 2 de F :

$$\langle F(t_1)F(t_2) \rangle = \Phi(t_1 - t_2) \quad (21)$$

où $\Phi(t_1 - t_2)$ est une fonction très piquée autour de $t_1 - t_2$, donc $\Phi = 0$, pour $|t_1 - t_2| \neq \tau_c$. La fonction de corrélation peut s'écrire sous la forme :

$$\langle F(t_1)F(t_2) \rangle = c\delta(t_1 - t_2) \quad (22)$$

d'où :

$$\begin{aligned} \langle \frac{1}{2}MV^2(t) \rangle &= \frac{c}{2M} e^{-\frac{2\gamma}{M}t} \int_0^t \int_0^t e^{\frac{\gamma}{M}(\tau+\tau')} \delta(\tau - \tau') d\tau d\tau' \\ &= \frac{c}{2M} e^{-\frac{2\gamma}{M}t} \int_0^t e^{\frac{2\gamma\tau}{M}} d\tau = \frac{c}{4\gamma} (1 - e^{-\frac{2\gamma}{M}t}) \end{aligned} \quad (23)$$

Pour $t \gg \frac{M}{\gamma}$: $e^{-\frac{2\gamma}{M}t} \rightarrow 0$, et :

$$\langle \frac{1}{2}MV^2(t) \rangle = \frac{c}{4\gamma} \quad (24)$$

On peut appliquer le théorème d'équipartition de l'énergie (équilibre statistique avec les molécules du milieu qui jouent le rôle d'un thermostat à température T) :

$$\langle \frac{1}{2}MV^2(t) \rangle = \frac{1}{2}KT, \text{ d'où : } c = 2\gamma KT \quad (25)$$

Étudions les propriétés liées au déplacement effectué par la particule de Brown. Si celle-ci est en $x=0$, à $t=0$. On a par raison de symétrie, $\langle x \rangle = 0$, en l'absence de champ extérieur. Calculons les fluctuations autour de cette valeur moyenne ($\langle x^2 \rangle$) : À partir de l'équation de Langevin sans champ extérieur ($\mathfrak{F} = 0$), on multiplie chaque terme par x . On obtient :

$$Mx \frac{d\dot{x}}{dt} = M \left[\frac{d}{dt}(x\dot{x}) - \dot{x}^2 \right] = -\gamma x \dot{x} + xF(t) \quad (26)$$

On a : $\langle xF(t) \rangle = \langle x \rangle \cdot \langle F(t) \rangle = 0$, d'autre part, on a : $M \langle \dot{x}^2 \rangle = KT$. Par conséquent :

$$M \frac{d}{dt} \langle x \dot{x} \rangle = KT - \gamma \langle x \dot{x} \rangle \Rightarrow M \frac{d}{dt} \langle x \dot{x} \rangle + \gamma \langle x \dot{x} \rangle = KT \quad (27)$$

C'est une équation différentielle du 1^o ordre a coefficients constants pour la variable $z = \langle x \dot{x} \rangle$. La solution est la somme de la solution générale de l'équation second membre ($Ae^{-\frac{\gamma}{M}t}$) et d'un solution particulière de l'équation avec second membre (KT/γ). Donc :

$$\langle x \dot{x} \rangle = \frac{1}{2} \langle x^2 \rangle = Ae^{-\frac{\gamma}{M}t} + \frac{KT}{\gamma} \quad (28)$$

A $t=0$, $x=0$, d'où : $A = -\frac{KT}{\gamma}$ et :

$$\frac{d}{dt} \langle x^2 \rangle = \frac{2KT}{\gamma} (1 - e^{-\frac{\gamma}{M}t}) \quad (29)$$

En intégrant encore une fois et en tenant compte que $\langle x^2 \rangle = 0$ pour $t=0$, on obtient :

$$\langle x^2 \rangle = \frac{2KT}{\gamma} \left[1 - \frac{M}{\gamma} (1 - e^{-\frac{\gamma}{M}t}) \right] \quad (30)$$

pour $t \gg M/\gamma$, on a :

$$\langle x^2 \rangle = \frac{2KT}{\gamma} t \quad (31)$$

La particule de Brown diffuse dans le milieu. Ainsi, nous avons affaire à un processus de diffusion caractérisé par la constante D :

$$D = \frac{KT}{\gamma} \quad (32)$$

Cette relation s'appelle la relation d'Einstein.

4- L'équation de Boltzmann sans collision

Considérons au temps t , l'élément de volume $d\vec{r} d\vec{p}$ centré en \vec{r} et \vec{p} de l'espace de phase. Il contient en moyenne $f_p(r, p, t)$ particules. Au temps $t+dt$, ces particules sont déplacées sous l'influence du potentiel moyen $U(r)$. Nous négligeons les collisions entre particules. Chaque particule à soumis une force :

$$\vec{F} = -\frac{\partial U(r)}{\partial r} \quad (33)$$

l'élément de volume $d\vec{r}d\vec{p}$ est devenu $d\vec{r}'d\vec{p}'$. On déduit \vec{r}' et \vec{p}' des équations du mouvement des particules.

$$\frac{d\vec{r}}{dt} = \vec{v} = \frac{\vec{p}}{m} \Rightarrow \vec{r}' = \vec{r} + \frac{\vec{p}}{m} dt \quad (34)$$

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = \vec{F} \Rightarrow \vec{p}' = \vec{p} + \vec{F} dt \quad (35)$$

On a : $d\vec{r}'d\vec{p}' = d\vec{r}d\vec{p}$, donc la conservation du nombre de particules implique :

$$f_p(\vec{r}', \vec{p}', t') d\vec{r}' d\vec{p}' = f_p(\vec{r}, \vec{p}, t) d\vec{r} d\vec{p} \quad (36)$$

soit :

$$f_p(\vec{r}', \vec{p}', t') = f_p(\vec{r}, \vec{p}, t) \quad (37)$$

où :

$$f_p(\vec{r}', \vec{p}', t) - f_p(\vec{r}, \vec{p}, t) = f_p(\vec{r} + d\vec{r}, \vec{p} + d\vec{p}, t + dt) - f_p(\vec{r}, \vec{p}, t) = 0$$

Un développement autour du point (r, p) et la simplification de l'expression conduit à :

$$\frac{\partial f_p(\vec{r}, \vec{p}, t)}{\partial t} dt + \frac{\partial f_p(\vec{r}, \vec{p}, t)}{\partial \vec{r}} d\vec{r} + \frac{\partial f_p(\vec{r}, \vec{p}, t)}{\partial \vec{p}} d\vec{p} = 0 \quad (38)$$

Après laquelle nous avons introduit les notions suivantes :

$$Df_p(\vec{r}, \vec{p}, t) = \frac{\partial f_p(\vec{r}, \vec{p}, t)}{\partial t} + \vec{r} \cdot \frac{\partial f_p}{\partial \vec{r}} + \vec{p} \cdot \frac{\partial f_p}{\partial \vec{p}} = 0 \quad (39)$$

Dans laquelle nous avons introduit les notions suivantes :

$$\dot{\vec{r}} = \frac{d\vec{r}}{dt}, \dot{\vec{p}} = \frac{d\vec{p}}{dt}, D = \frac{\partial}{\partial t} + \vec{r} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}} + \vec{p} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{p}} \quad (40)$$

Sachant que : $\dot{p} = F$, l'équation peut s'écrire encore :

$$Df_p = \frac{\partial f_p}{\partial t} + \frac{p}{m} \frac{\partial f_p}{\partial r} + F \frac{\partial f_p}{\partial p} = 0 \quad (41)$$

C'est l'équation de Boltzmann sans collision. C'est une équation linéaire aux dérivées partielles.

Dans la suite, nous allons prendre comme variables indépendantes la position \vec{r} et la vitesse \vec{v} plutôt que la position \vec{r} et l'impulsion \vec{p} . On a :

$$N = \int f_p(r, p, t) dr dp = \int f_p(r, p, t) dr dv \quad (42)$$

Si nous faisons le changement de variables $p=mv$, nous avons :

$$\int f_p(r, p, t) dr dp = \int f_p(r, p, t) dr \frac{dp}{m^3} \quad (43)$$

Le facteur m^3 provient de ce que l'intégrale sur les vitesses est triple (v_x, v_y, v_z).

On en déduit que:

$$f_p(r, p, t) = \frac{f(r, v, t)}{m^3} \quad (44)$$

L'équation de Boltzmann sans terme de collision s'écrit :

$$Df(r, v, t) = \frac{\partial f(r, v, t)}{\partial t} + v \frac{\partial f(r, v, t)}{\partial r} + \frac{F}{m} \frac{\partial f(r, v, t)}{\partial v} = 0 \quad (45)$$

a) Collision de deux particules

Considérons la collision de deux particules (\vec{v}_1, \vec{v}_2). Après le choc, leur vitesse (\vec{v}'_1, \vec{v}'_2). Soit $\sigma'(\vec{v}_1, \vec{v}_2 \rightarrow \vec{v}'_1, \vec{v}'_2)$ la section efficace associée à la collision. Nous supposons que la collision est élastique et la durée de choc est courte. Si Φ est le flux incident et N le nombre de particules cibles. Le nombre de particules diffusées par unité de temps dans l'élément de volume $dv'_1 dv'_2$ est :

$$\frac{d^6 n}{dv'_1 dv'_2} = \sigma' NK, \sigma' = \sigma'(\vec{v}_1, \vec{v}_2 \rightarrow \vec{v}'_1, \vec{v}'_2) \quad (46)$$

La conservation de l'énergie et de l'impulsion conduit à :

$$V' = V \text{ et } v'_{rel} = v_{rel} \text{ (dans le centre de masse)} \quad (47)$$

de plus :

$dv_1 dv_2 = dv_{rel} dV$, V : la vitesse du centre de masse, v_{rel} : la vitesse relative des deux particules.

$$dv_1 dv_2 = dv_{rel} dV = dv'_{rel} dV' dv'_1 dv'_2 \quad (48)$$

La section efficace σ' est nulle lorsque les conditions (47) ne sont pas satisfaites.

La collision entre deux particules a pour effet de changer leur direction ($d\Omega \rightarrow d\Omega'$). Par conséquent, il est commode d'introduire la section efficace $\sigma'(v_{rel})$ associé à la déflexion dans l'angle solide $d\Omega'$. Le nombre de particules qui sont défléchies par unité de temps dans $d\Omega'$ est donné par :

$$\frac{d^2 n}{d\Omega'} = \sigma(v'_{rel}) N \Phi \quad (49)$$

La relation $\sigma(v'_{rel})$ et $\sigma'(v_1, v_2 \rightarrow v'_1, v'_2)$ est :

$$\begin{aligned} \sigma(v'_{rel}) &= \int \int_{V' v'_{rel}} \sigma'(v_1, v_2 \rightarrow v'_1, v'_2) dv'_1 dv'_2 = \int \int_{V' v'_{rel}} \sigma' dv'_1 dv'_2 \\ &= \int \int_{V' v'_{rel}} \sigma' dV' dv'_{rel} = \int \int_{V' v'_{rel}} \sigma' \delta(V - V') \delta(v'_{rel} - v_{rel}) dV' v'_{rel}{}^2 dv'_{rel} d\Omega' \end{aligned} \quad (50)$$

où, $d\vec{v}'_{rel} = v'_{rel}{}^2 dv'_{rel} d\Omega'$ et δ est la distribution de Dirac.

b) Terme de collisions

Nous allons faire les hypothèses simplificatrices suivantes (hypothèse chaos moléculaire) :

-On suppose que le temps moyen entre deux collisions \bar{t} est très grand devant le temps de collision τ_c : $\tau_c \ll \Delta t \ll \bar{t}$ (les collisions peuvent être considérées comme instantanées).

-On néglige les interactions à 3, 4, ... corps.

-La section efficace à une particule est indépendante de champ moyen, i.e de la force F .

-La distribution à une particule $f(r, v, t)$ varie lentement (fonction continue).

-Chaque collision est indépendante des collisions précédentes.

L'équation de Boltzmann sans collision, $Df=0$, exprime la conservation du nombre de particules dans un élément de volume de l'espace de phase.

A cause des collisions, certaines particules vont sortir de cet élément de volume et d'autre y entrer, d'où l'équation de Boltzmann s'écrit :

$$Df(r, v, t) = -I^{(-)} + I^{(+)} \quad (55)$$

où : $I^{(-)}$: le terme de perte et $I^{(+)}$: le terme de gain par unité de volume et de vitesse.

Si on pose :

$$f = f(r, v, t), f_1 = f(r, v_1, t), f' = f(r, v', t), f'_1 = f(r, v'_1, t) \quad (56)$$

Le terme de collision total s'écrit :

$$I^{(+)} - I^{(-)} = \iiint_{v'_1 v' v_1} v_{rel} (f' f'_1 - ff_1) \sigma'(v, v_1 \rightarrow v', v'_1) dv' dv_1 dv'_1 \quad (57)$$

avec : $v_{rel} = v - v_1$ et $v'_{rel} = v' - v'_1$.

L'équation de Boltzmann s'écrit :

$$\begin{aligned} Df(r, v, t) &= \frac{\partial f(r, v, t)}{\partial t} + v \frac{\partial f(r, v, t)}{\partial r} + \frac{F}{m} \frac{\partial f(r, v, t)}{\partial v} \\ &= \iiint_{v'_1 v' v_1} v_{rel} (f' f'_1 - ff_1) \sigma'(v, v_1 \rightarrow v', v'_1) dv' dv_1 dv'_1 \end{aligned} \quad (58)$$

Le terme de collision peut être simplifié en faisant intervenir la section efficace différentielle $\sigma(\Omega')$ au lieu de $\sigma'(v, v_1 \rightarrow v', v'_1)$. Pour cela on passe de (v', v'_1) aux variables (v', v'_{rel}) .

Compte tenu des relations (48) :

$$\iiint_{v' v'_1} \dots dv' dv'_1 = \int_{v'} \int_{v'_{rel}} \int_{\Omega'} \dots dv' v'_{rel}{}^2 dv'_{rel} d\Omega' \quad (59)$$

d'où :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + v \frac{\partial f}{\partial r} + \frac{F}{m} \frac{\partial f}{\partial v} = \int_{v_1} \int_{\Omega'} (f' f'_1 - ff_1) v_{rel} \sigma(\Omega') d\Omega' dv_1 \quad (60)$$

L'équation de Boltzmann est une équation intégrodifférentielle non linéaire que l'on ne peut pas résoudre analytiquement dans le cas général.

c) Linéarisation de l'équation de Boltzmann

La difficulté pour résoudre l'équation de Boltzmann de ce que c'est une équation intégrodifférentielle non linéaire. Les approximations les plus usuelles sont basées sur le fait que cette équation décrit le retour vers l'équilibre d'un système qui souvent a été faiblement perturbé. Pour cela on utilise la méthode de relaxation :

On suppose que $f(r, v, t)$ tend vers une fonction de distribution d'équilibre $f^{(0)}(r, v, t)$ en un temps τ . L'idée alors est de remplacer le terme de collision par $-\frac{f - f^{(0)}}{\tau}$. L'équation de Boltzmann devient :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + v \frac{\partial f}{\partial r} + \frac{F}{m} \frac{\partial f}{\partial v} = -\frac{f - f^{(0)}}{\tau} \quad (61)$$

C'est une équation différentielle linéaire, donc plus facile à résoudre.

Bibliographie

1-Roger Balian, du microscopique au macroscopique, cours de physique statistique de l'école polytechnique Saclay, tome 1 et tome 2, 1982.

2-Christian Ngo et Hélène Ngo, physique statistique (cours et exercices corrigés), Dunod, paris 2000, 2^{ème} édition.

3-Claude Coulon et Stéphanie Moreau, physique statistique et thermodynamique (cours et exercices corrigés) Dunod, paris 2000.

4-L. Landau et E. Lifchitz, physique statistique, 4^{ème} édition, édition mir Moscou, 1994.

5-Chaire Luilier, cours physique statistique 2004.

6-C. Chahine et P. Deveaux, thermodynamique statistique, résumés de cours et problèmes résolus, Dunod 1976.

7-Elie Belorizky et Wladimir Gorcki, Exercices et problèmes corrigés de mécanique statistique, Presses universitaires de Grenoble 1994.