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 ; $U = U(\begin{vmatrix} r_i - r_j \\ r_i - r_j \end{vmatrix})$.

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.

$$dX = dx_1 dy_1 dz_1 ... dx_N dy_N dz_N$$

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

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

Pour un gaz parfait U=0.

a) L'énergie libre

$$\begin{split} F &= -\theta \ln Z \\ &= -\theta \ln \left[\frac{1}{N!h^{3N}} \int e^{-\frac{\sum\limits_{i}p_{i}^{2}}{2m\theta}} dX dP \int \frac{e^{-U/\theta} dX}{dX} \right] \\ &= -\theta \ln \left\{ \left[\frac{1}{N!h^{3N}} \int e^{-\frac{\sum\limits_{i}p_{i}^{2}}{2m\theta}} dX dP - \theta \ln \frac{1}{V^{N}} \int e^{-\frac{U}{\theta}} dX \right] \right\} \\ &F &= F_{parf} + F_{ecart} \end{split}$$

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 l dans l'expression placée sous le signe d'intégration. On récrire 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 :

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

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

Comme la valeur de U_{12} ne dépend pas alors plue 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.

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

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

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

b) La pression

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

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

$$\begin{split} U &= F - \theta (\frac{\partial F}{\partial \theta})_{V} \\ F &= F_{parf} + \frac{N^{2} \theta}{V} B(\theta); d'où \\ U &= U_{parf} - \frac{N^{2} \theta^{2}}{V} \frac{\partial B(\theta)}{\partial \theta} \end{split}$$

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.

$$\frac{\overline{n}}{n} = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{\theta}} - 1} \tag{1}$$

comme 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 . $\mu \le 0$. 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.

$$\sum_{i} \rightarrow \int g(p)dp = \frac{gV}{h^{3}} \int d^{3}p,$$
$$= \frac{4\pi gV}{h^{3}} \int p^{2}dp \quad (3)$$

g : le facteur de dégénérescence.

On a:
$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m}$$
, $d\varepsilon = \frac{2pdp}{2m} \Rightarrow dp = \frac{m}{p} d\varepsilon = \frac{m}{\sqrt{2m\varepsilon}} d\varepsilon$ (4)
Donc: $dp = \sqrt{\frac{m}{2\varepsilon}} d\varepsilon$ (5)

$$\sum_{i} \to \frac{4\pi Vg}{h^3} \int 2m\varepsilon \sqrt{\frac{m}{2\varepsilon}} d\varepsilon = \frac{2\pi Vg}{h^3} (2m)^{3/2} \int \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon$$
 (6)

$$N = \frac{2\pi Vg}{h^3} (2m)^{3/2} \int_{0}^{\infty} \frac{\sqrt{\varepsilon}}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{\theta}} - 1} d\varepsilon$$
 (7)

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

$$N = \frac{2\pi Vg}{h^3} (2m)^{3/2} \theta^{3/2} \int_0^\infty \frac{x^{1/2} dx}{e^{x-\eta} - 1}$$

$$= \frac{2\pi Vg}{h^3} (2m)^{3/2} \theta^{3/2} J_{1/2}(\eta)$$
(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 v = 1/2.

L'énergie interne du système est donnée par :

$$E = \sum_{i} \frac{\varepsilon_{i}}{e^{\frac{\varepsilon_{i} - \mu}{\theta}} - 1}$$

$$= \int \frac{\varepsilon g(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{\theta} - 1}}$$

$$= \frac{2\pi V g}{h^{3}} (2m)^{3/2} \int_{0}^{\infty} \frac{\varepsilon^{3/2}}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{\theta}} - 1} d\varepsilon$$

$$= \frac{2\pi V g}{h^{3}} (2m)^{3/2} \theta^{5/2} J_{3/2}(\eta)$$
(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 boite 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:

$$P = \frac{2}{3} \frac{E}{V}$$

$$= \frac{4\pi g}{3} \frac{(2m)^{3/2}}{h^3} \theta^{5/2} J_{3/2}(\eta)$$
(15)

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

$$PV=(2/3).E$$
 (16)

Le grand potentiel a pour expression :

$$\Psi = -PV
= -\theta \log \Xi
\Xi = \prod_{i} \sum_{n_{i}=0}^{\infty} \exp\left(\frac{\mu m_{i} - \varepsilon_{i} n_{i}}{\theta}\right)
= \prod_{i} \frac{1}{1 - e^{\frac{m - \varepsilon_{i}}{\theta}}}, d'où
\Psi = \theta \sum_{i} \log \left\{1 - e^{\frac{\mu - \varepsilon_{i}}{\theta}}\right\}
= -\frac{4\pi}{3} \frac{Vg}{h^{3}} (2m)^{3/2} \theta^{5/2} J_{3/2}(\eta)$$
(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, $N_{\varepsilon=0} << N_{\varepsilon>0}$, 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 correspondent à $\varepsilon = 0$, par conséquent :

$$< n_0 >= N = \frac{1}{e^{-\frac{\mu}{\theta}} - 1}$$
 (20)
d'où:
 $-\frac{\mu}{\theta} = \log(1 + \frac{1}{N}) = \frac{1}{N}$ (21)

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

Lorsque T augmente, tout en restant très base, 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 :

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

On a :
$$\int_{0}^{\infty} \frac{\sqrt{x}}{e^{x} - 1} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$
.2,612. D'où :

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

$$N_{\varepsilon>0} = N(\frac{\theta}{\theta_{\rm p}})^{3/2} = N(\frac{T}{T_{\rm p}})^{3/2}$$
 (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 tendre 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 $J_{3/2}(0) = \frac{3}{4}\sqrt{\pi}.1,34$; on en déduit :

$$E = 1,34. \frac{3}{2} \frac{Vg}{h^3} (2\pi m)^{3/2} \theta^{5/2}$$

$$= 0,77. N\theta \left(\frac{\theta}{\theta_B}\right)^{3/2} = 0,77. NK_B T \left(\frac{T}{T_B}\right)^{3/2}$$
(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.

$$C_V = (\frac{\partial E}{\partial T})_V = 1.93NK_B (\frac{T}{T_B})^{3/2} = \frac{5}{2} \frac{E}{T}$$
 (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 :

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

$$P = -\left(\frac{\partial \Psi}{\partial V}\right)_{T}$$

$$F = E - TS = -\frac{2}{3}E = \Psi + \mu N = \Psi$$

$$d'où: P = \frac{2}{3}\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T} = 0,0851g \frac{m^{3/2}}{\hbar^{3}}(K_{B}T)^{5/2}$$
(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 peut avoir que deux états de polarisation transverse (la polarisation longitudinal 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 :

$$E = Pc$$
 (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 :

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

Comme le nombre de photons contenus dans la cavité maintenue à la température T est variable, il est tout indiquer 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 $\varepsilon_i = h\nu = P_ic$ est donné par la distribution de Bose Einstein dans laquelle $\mu = 0$:

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{K_BT}} - 1} = \frac{1}{e^{\frac{pc}{K_BT}} - 1}$$
 (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 :

$$gV\frac{4\pi p^2}{h^3}dp = \frac{V8\pi p^2 dp}{h^3} = \frac{8\pi V v^2 dv}{c^3}(g=2) \quad (37)$$

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 :

$$dN_{v} = \frac{8\pi V v^{2} dv}{c^{3} (e^{\frac{hv}{KT}} - 1)}$$
 (38)

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

$$dE_{v} = \varepsilon_{v} dN_{v} = h v dN_{v}$$

$$= \frac{8\pi V h v^{3}}{c^{3} (e^{\frac{hv}{KT}} - 1)} dv$$
(39)

C'est la formule de Planck. Ella 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(v)dv qui est l'énergie moyenne par unité de volume comme :

$$U(v)dv = \frac{8\pi h v^3 dv}{c^3 (e^{\frac{hv}{KT}} - 1)}$$
 (40)

Calculons à présent quelques quantités thermodynamiques.

a) L'énergie libre

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

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

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 :

$$\int_{0}^{\infty} x^{2} \log(1 - e^{-x}) dx = \int_{0}^{\infty} d(\frac{x^{3}}{3}) \log(1 - e^{-x}) = \frac{x^{3}}{3} \log(1 - e^{-x}) \Big|_{0}^{\infty} - \frac{1}{3} \int_{0}^{\infty} \frac{x^{3} e^{-x}}{1 - e^{-x}} dx$$

$$= -\frac{1}{3} \int_{0}^{\infty} \frac{x^{3} dx}{e^{x} - 1} = -\frac{1}{3} \frac{\pi^{4}}{15}$$
(44)

On obtient:

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

$$avec:$$

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

 σ : est la constante de Stephan.

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

b) La pression

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

c) L'entropie

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

d) L'énergie total

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 :

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

L'équation d'état d'un gaz de photons :
$$PV = \frac{E}{3}$$
 (50)

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

$$N = \frac{8\pi V}{c^3} \int_0^\infty \frac{v^2 dv}{(e^{\frac{hv}{KT}} - 1)}$$

$$= \frac{VT^3 K^3}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \int_0^\infty \frac{x^2}{e^x - 1} dx = 0.24 (\frac{KT}{\hbar c})^3 V$$
(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 v et v+dv, 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 intérieur. 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 v, v + dv est définie par :

$$dW = U(v)c\cos\theta ds \frac{d\Omega}{4\pi} dv$$

$$d\Omega = 2\pi \sin\theta d\theta$$
(52)

On mesure U(v) directement par la spectrométrie, et cette expérience a permit de vérifier la loi de Planck.

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

$$R = \int dW = \frac{c}{4\pi} \int_{0}^{\infty} U(v) dv \int_{0}^{\frac{\pi}{2}} \cos\theta d\Omega$$
 (53)

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.