

Physique statistique

Table des matières

1	Rappels de thermodynamique	4
1.1	Potentiels thermodynamiques	4
1.2	Identités thermodynamiques	4
1.3	Outils mathématiques	5
1.3.1	La relation d'Euler	5
2	Notions et outils de base de la mécanique statistique	7
2.1	Introduction : du macroscopique au microscopique	7
2.2	Probabilités, information et entropie statistique	7
2.2.1	Définition de l'entropie statistique	7
2.2.2	Propriétés	8
2.3	État d'un système de taille macroscopique	8
2.3.1	Description quantique : un « état pur »	8
2.3.2	État macroscopique : un « mélange statistique »	8
2.3.3	La densité d'états (microscopiques)	9
2.4	Exemples importants : particules libres enfermées dans une boîte macroscopique	10
2.4.1	Cas d'une particule unique	10
2.4.2	Cas de N particules libres et indépendantes	11
2.5	Description d'un système classique	12
2.5.1	État microscopique classique	12
2.5.2	État macroscopique	13
2.6	Annexe - Le dénombrement des microétats (densité d'états)	13
2.6.1	Motivations et définitions	13
2.6.2	Densité d'état dans l'approximation semiclassique	14
3	Ensemble microcanonique	17
3.1	Postulat fondamental	17
3.1.1	Ensemble microcanonique	17
3.2	L'entropie microcanonique	18
3.2.1	Des hypothèses (plus ou moins) importantes	18
3.3	Température et stabilité	19
3.3.1	Température	19
3.3.2	Condition d'équilibre thermique, fluctuations et stabilité	20
3.4	Pression	21
3.4.1	Paroi diatherme	21
3.4.2	Paroi adiabatique	22
3.5	Potentiel chimique	22
3.6	Des exemples	23
3.6.1	Les solides d'Einstein	23
3.6.2	Gaz parfait monoatomique	24
3.7	Le paradoxe de Gibbs enfin résolu !	25

4	Ensembles canoniques	27
4.1	Distribution canonique	27
4.1.1	Thermostat	27
4.2	Distribution canonique	27
4.3	Grandeurs thermodynamiques associées	28
4.3.1	Énergie moyenne	28
4.3.2	Entropie canonique et énergie libre	28
4.3.3	Potentiel chimique canonique	29
4.3.4	Moyenne de grandeurs physiques et variables conjuguées	29
4.4	Fluctuation d'énergie	29
4.5	Sous-systèmes indépendants	30
4.6	Le cristal paramagnétique de spin 1/2	31
4.6.1	Rappel sur la distribution microcanonique	31
4.6.2	Distribution canonique	32
4.7	Oscillateur harmonique unidimensionnel	32
4.8	Description semi-classique	33
4.9	Théorème d'équipartition de l'énergie	34
4.10	Cas de particules indépendantes	34
4.11	Utilisation de la fonction de partition	37
5	Ensemble grand-canonique	40
5.1	Distribution grand canonique	40
5.1.1	Dénombrement d'états et probabilité	40
5.1.2	Relation entre fonction de partition grand canonique et canonique	41
5.2	Utilisation de Ξ et lien avec les grandeurs thermodynamiques	42
5.2.1	Le grand potentiel	42
5.2.2	Nombre de particules moyens, pression grand canonique	42
5.2.3	Entropie grand canonique	44
5.3	Fluctuations du nombre de particules et d'énergie	44
5.4	Exemples d'application	45
5.4.1	Gaz parfait monoatomique	45
5.4.2	Absorption - Modèle de Langmuir	46
5.5	Récapitulatif	47
6	Gaz parfait de bosons, rayonnement du corps noir et condensation de Bose-Einstein	49
6.1	Système à deux particules - deux niveaux	49
6.1.1	Cas des bosons - Statistique de Bose-Einstein	50
6.1.2	Cas des fermions - Statistique de Fermi-Dirac	51
6.1.3	Utilisation de la densité d'état	51
6.1.4	Exemple du gaz parfait de fermion	51
6.2	Oscillateur harmonique et bosons en nombre non conservé	52
6.2.1	Corps Noir	54
6.2.2	Cas des solide - Modèle de Debye	55
6.3	Bosons de masse nulle, condensation de Bose-Einstein	55
7	La méthode de Monte-Carlo	58
7.1	La méthode de Monte-Carlo pour l'intégration numérique	58
7.2	La méthode de Monte-Carlo en physique statistique	59
7.3	L'algorithme de Métropolis	59
7.4	Monte-Carlo cinétique	61
7.5	Monte-Carlo quantique	61
7.6	Le modèle d'Ising	62

8	La transition de phase paramagnétique-ferromagnétique	63
8.1	Rappels sur le cristal paramagnétique	63
8.2	Matériau magnétique	63
8.3	Origine du magnétisme - Interaction d'échange	63
8.4	Le modèle d'Ising	64
8.5	Forme de l'énergie libre	64
8.6	L'approximation du champ moyen	67
8.7	Critiques du champ moyen	70
8.8	Classes d'universalité	70

Chapitre 1

Rappels de thermodynamique

1.1 Potentiels thermodynamiques

Paramètres constants	Potentiel $\Delta\Theta$	Évolution spontanée ($dS > 0$)	Équilibre (S_{max})
V et S	U énergie interne	$dU \leq 0$	Minimum
S et P	H enthalpie	$dH \leq 0$	Minimum
T et V	F énergie libre	$dF \leq 0$	Minimum
T et P	G enthalpie libre	$dG \leq 0$	Minimum

1.2 Identités thermodynamiques

Énergie interne

L'énergie interne est une **fonction d'état extensive** qui dépend de l'entropie S , le volume V et la quantité de matière $\{n_i\}_i$ d'un système Σ .

$$U = \sum E_{cin,micro} + \sum E_{pot,micro} = \delta Q + \delta W \quad (1)$$

Une autre expression de U est donnée par le théorème d'Euler¹ :

$$U = TS - pV + \sum_i \mu_i n_i \quad (2)$$

La différentielle de U est donnée par :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,n_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,n_i} dV + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j^{j \neq i}} dn_i \quad (3)$$

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (4)$$

On peut, par l'équation (4), en déduire la différentielle de l'entropie S comme :

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \sum_i \frac{\mu_i}{T}dn_i \quad (5)$$

et alors, on obtient les expressions suivantes :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,n_i} = \frac{1}{T} \quad (6)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,n_i} = \frac{p}{T} \quad (7)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{U,V,n_j^{j \neq i}} = \frac{\mu_i}{T} \quad (8)$$

Enthalpie

L'enthalpie est un **potentiel thermodynamique** qui synthétise en une seule fonction l'énergie interne du système (liée à sa température et à sa quantité de matière) et le travail de frontière (liée

1. $\Phi(\{\omega_i\}_{intensive}, \{z_i\}_{extensive}) = \sum_j \frac{\partial \Phi}{\partial z_j} z_j$

à sa pression) requis pour occuper son volume. Il s'agit d'une **fonction d'état** qui est une grandeur **extensive**².

$$H = U + pV$$

1.3 Outils mathématiques

1.3.1 La relation d'Euler

Une preuve non rigoureuse est donnée ci-dessous, elle permet en outre de fixer les idées sur le théorème d'Euler appliqué en mathématiques et de pouvoir l'appliquer plus « facilement » dans le cadre de la thermodynamique.

Le théorème d'Euler, en thermodynamique, appliqué à une fonction d'état Φ qui dépend des variables intensives $\{\omega_i\}_i$ et des variables extensives $\{z_i\}_i$ s'énonce de la façon suivante :

$$\Phi(\{\omega_i\}_i, \{z_i\}_i) = \sum_j \frac{\partial \Phi}{\partial z_j} z_j \quad (9)$$

Preuve (non rigoureuse) : Par additivité des fonctions d'état, on a :

$$\Phi(\{\omega_i\}_i, \{\lambda z_i\}_i) = \lambda \Phi(\{\omega_i\}_i, \{z_i\}_i) \quad (\forall \lambda \in \mathbb{R}_+^*) \quad (10)$$

Différencions l'équation (10) :

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} \left(\Phi(\{\omega_i\}_i, \{\lambda z_i\}_i) \right) = \frac{\partial}{\partial \lambda} \left(\lambda \Phi(\{\omega_i\}_i, \{z_i\}_i) \right) \quad (11)$$

$$\sum_i \frac{\partial \Phi}{\partial \omega_i} \frac{\partial \omega_i}{\partial \lambda} + \sum_i \frac{\partial \Phi}{\partial (\lambda z_i)} \frac{\partial (\lambda z_i)}{\partial \lambda} = \Phi(\{\omega_i\}_i, \{z_i\}_i) \quad (12)$$

$$\sum_i \frac{\partial \Phi}{\partial \omega_i} \frac{\partial \omega_i}{\partial \lambda} + \sum_i \frac{\partial \Phi}{\partial (\lambda z_i)} z_i = \Phi(\{\omega_i\}_i, \{z_i\}_i) \quad (13)$$

$$\sum_i \frac{\partial \Phi}{\partial (\lambda z_i)} z_i = \Phi(\{\omega_i\}_i, \{z_i\}_i) \quad \text{qui est valable } \forall \lambda \quad (14)$$

$$\sum_i \frac{\partial \Phi}{\partial z_i} z_i = \Phi(\{\omega_i\}_i, \{z_i\}_i) \quad (\text{pour } \lambda = 1) \quad (15)$$

Exemple :

Pour l'énergie interne :

$$\begin{aligned} U(S, V, \{n_i\}_i) &= \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} S + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i} V + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j^{j \neq i}} n_i \\ &= TS - pV + \sum_i \mu_i n_i \end{aligned}$$

Pour l'entropie :

$$\begin{aligned} S(U, V, \{n_i\}_i) &= \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, n_i} U + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U, n_i} V + \sum_i \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{U, V, n_j^{j \neq i}} n_i \\ &= \frac{U}{T} + pV - \sum_i \mu_i n_i \end{aligned}$$

2. <https://fr.wikipedia.org/wiki/Enthalpie>

Pour l'enthalpie :

$$\begin{aligned} H(S, p, \{n_i\}_i) &= \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{p, n_i} S + \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, p, n_j^{j \neq i}} n_i \quad (= U + pV) \\ &= TS + \sum_i \mu_i n_i \end{aligned}$$

Pour l'énergie libre :

$$\begin{aligned} F(T, V, \{n_i\}_i) &= \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, n_i} V + \sum_i \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j^{j \neq i}} n_i \quad (= U - TS) \\ &= -pV + \sum_i \mu_i n_i \end{aligned}$$

Pour l'enthalpie libre :

$$\begin{aligned} G(T, p, \{n_i\}_i) &= \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j^{j \neq i}} n_i \quad (= U + pV - TS) \\ &= \sum_i \mu_i n_i \end{aligned}$$

Chapitre 2

Notions et outils de base de la mécanique statistique

2.1 Introduction : du macroscopique au microscopique

La **mécanique statistique** permet de comprendre les propriétés des corps à l'échelle macroscopique à partir de celles des constituants microscopiques (les atomes, ions, électrons, molécules, ...). Les phénomènes observés à notre échelle sont les conséquences, plus ou moins directes, de phénomènes et de réalités sous-jacents mettant en jeu les constituants microscopiques : on doit étudier les constituants microscopiques pour tirer une compréhension « fondamentale » de la physique.

Le passage entre les deux échelles fait intervenir le **nombre d'Avogadro** :

$$\mathcal{N}_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \quad (16)$$

Le nombre d'Avogadro est le rapport, pour un corps pur quelconque, entre la masse d'une mole et celle d'une molécule de ce corps *ie* le nombre de molécules constituant ce corps. Ce nombre énormément grand³ marque une **séparation nette des ordres de grandeurs** entre le domaine macroscopique (la mole) et microscopique (le nombre de constituants élémentaires). Grâce aux notions d'unités adaptées, on « définit » de manière semi-quantitative les termes « macroscopique » et « microscopique ». Les **phénomènes macroscopiques** auront comme unités adaptées le système légal M.K.S.A ; pour « l'échelle microscopique », les unités adaptées seront l'*électron-volt* et l'*angström*.

Il ne faut pas oublier que le passage de l'échelle microscopique à macroscopique est hautement non trivial. Le fait d'avoir affaire à des grands nombres suggère l'utilisation de **méthodes probabilistes** : les faibles nombres de grandeurs macroscopiques mesurables (par rapport à la quantité de données à l'échelle microscopique) laisse penser que les mesures sont « grossières ». Une observable macroscopique est donc sensible à des moyennes sur ces grands nombres d'objets. Au vu de l'énormité des nombres d'objets, la « loi des nombres » aboutit à des prédictions quasi certaines *i.e* une description quasi exacte du niveau macroscopique.

2.2 Probabilités, information et entropie statistique

La théorie de l'information démontre l'expression de l'entropie statistique à partir d'hypothèses sur les propriétés de la fonction qui doit servir à mesurer l'information.

2.2.1 Définition de l'entropie statistique

Considérons un ensemble discret fini (ou infini dénombrable) $\{e_m\}_{m \in \mathbb{N}}$ de probabilités respectives $\{P_m\}_{m \in \mathbb{N}}$ vérifiant les propriétés d'une loi de probabilité classique. Toutes distributions de probabilités⁴ correspondent à un **manque d'information** qui peut être chiffré par la fonction suivante :

$$S(\{P_m\}_{m \in \mathbb{N}}) \triangleq -k \sum_{n=0}^{+\infty} P_m \ln(P_m) \quad (17)$$

avec $P_m \ln(P_m) = 0$ si $P_m = 0$

En mécanique statistique, la constante positive k est prise égale à la constante de *Boltzmann* (c'est un choix). Avec ce choix, l'entropie statistique s'identifie exactement à l'entropie thermodynamique pour les systèmes en équilibre.

3. Cela démontre qu'il faut un choix d'unité adapté pour chaque domaine. En général, une unité est dite adaptée si les nombres qui mesurent la grandeur physique associée sont compris entre 10^{-4} et 10^4

4. On exclut le cas trivial où $P_{m_0} = 1$ et $P_m = 0 \forall m \neq m_0$. Dans ce cas, le système est, de manière sûre, dans l'état e_{m_0}

2.2.2 Propriétés

- ↪ **Positivité et symétrie** : d'une part, $S \geq 0$ par définition et $S(\{P_m\}_{m \in \mathbb{N}})$ ne dépend pas de l'ordre des $\{P_m\}_{m \in \mathbb{N}}$ grâce à la commutativité de l'addition dans $\mathbb{K}$.
- ↪ **Minimum** : L'entropie atteint son minimum qui est nul lorsque l'une des probabilités est égale à 1 et donc les autres sont nuls.
- ↪ **Maximum** : Pour un nombre d'événements M fixé, la fonction $S(P_1, P_2, \dots, P_M)$ est maximale lorsque les M événements sont équiprobables :

$$\forall m \ P_m = \frac{1}{M} \quad (18)$$

Et dans ce cas,

$$S_{max} = k \ln(M) \quad (19)$$

Quand les probabilités de réaliser tous les événements sont égales, on est dans une situation où le manque d'information est maximum : rien ne permet de déterminer qu'un événement à plus de chances de se produire par rapport à tous les autres.

- ↪ **Croissance de S avec le nombre d'événements possibles** : il est facile de le voir pour le cas d'une distribution uniforme.
- ↪ **Additivité** : Dans le cas de deux ensembles d'événements possibles **indépendants**, comme $P_{m,m'} \triangleq P(e_m \cap e'_m) = P_m P_{m'}$, il vient

$$S(P_{m,m'}) = S(P_m) + S(P_{m'}) \quad (20)$$

2.3 État d'un système de taille macroscopique

2.3.1 Description quantique : un « état pur ».

Le ket $|\psi\rangle$ détermine l'état d'un système quantique et son évolution dans le temps est donnée par l'équation de Schrodinger $\mathcal{H}$:

$$i\hbar \frac{d|\psi\rangle}{dt} = \mathcal{H}|\psi\rangle \quad (21)$$

Dans le cas où l'Hamiltonien est indépendant du temps (système conservatif), l'évolution temporelle qu'un tel système est assez simple à déterminer lorsque l'on a préalablement résolu l'équation aux valeurs propres de l'hamiltonien :

$$\mathcal{H}|n\rangle = E_n|n\rangle \quad (22)$$

Les valeurs propres E_n sont les valeurs permises d'énergie du système et les kets $|n\rangle$ sont appelés états stationnaires. On se rappellera que, si un système se trouve dans l'état propre $|n\rangle$ à un instant donné, il y demeure indéfiniment et ses propriétés sont indépendantes du temps. Les états $|n\rangle$ sont des états purs ; on appelle « micro-état » l'état quantique pur d'un système macro à un instant donné.

2.3.2 État macroscopique : un « mélange statistique »

Un système est un « mélange statistique » d'états purs $|1\rangle, \dots, |n\rangle$ avec les probabilités $P_1, \dots, P_n$ si l'on sait que le système a la probabilité P_1 d'être dans l'état $|1\rangle$.

Considérons l'observable $\hat{A}$, la probabilité d'obtenir le résultat a (tel que $\hat{A}|\psi_a\rangle = a|\psi_a\rangle$) pour la mesure du système dans l'état $|n\rangle$ est :

$$\mathcal{P}_n(a) = |\langle \psi_a | n \rangle|^2 \quad (23)$$

Comme le système a la probabilité P_n d'être dans l'état $|n\rangle$, il vient :

$$\mathcal{P}_n(a) = P_n |\langle \psi_a | n \rangle|^2 \quad (24)$$

Finalement, le système est dans un état quelconque $\{|n\rangle\}_{n \in \mathbb{N}}$ donc par la formule des probabilité totale :

$$\mathcal{P}(a) = \sum_{n=0}^{+\infty} \mathcal{P}_n(a) = \sum_{n=0}^{+\infty} P_n |\langle \psi_a | n \rangle|^2 \quad (25)$$

La valeur moyenne de la grandeur physique $\langle A \rangle$ pour un système dans l'état $|n\rangle$ s'obtient :

$$\langle A \rangle_n = \langle n | A | n \rangle \quad (26)$$

La valeur moyenne globale est donc :

$$\bar{A} = \sum_n P_n \langle A \rangle_n \quad (27)$$

Dans la suite, on caractérisera l'état macroscopique d'un système comme un mélange statistique d'états purs stationnaires. Nous envisagerons les états $|n\rangle$, noté (n) , comme des états microscopique possibles du système. Un état macroscopique est donc caractérisé par la donnée de l'ensemble des probabilités P_n pour que le système se trouvent dans chacun des états stationnaires (n) .

2.3.3 La densité d'états (microscopiques)

Pour un système macroscopique, il est assez souvent suffisant de connaître le nombre d'état microscopique (n) fourni grâce à la **densité d'états**. La mesure de A s'obtient en effectuant la valeur moyennes de l'observable sur les états microscopiques stationnaires :

$$\bar{A} = \sum_n P_n \langle A \rangle_n \quad (28)$$

Assez souvent, la quantité à sommer est une fonction de l'énergie :

$$P_n \langle A \rangle_n = f(E_n) \quad (29)$$

On note $g(E_n)$ le degré de dégénérescence associé à l'énergie E_n . Dans ce cas, on peut écrire :

$$\bar{A} = \sum_n P_n \langle A \rangle_n = \sum_{E_n} g(E_n) f(E_n) \quad (30)$$

Passage à une intégrale sur l'énergie

Bien que les systèmes étudiés soient grands, il sont avant tout **finis**, *i.e* il existe toujours une « boîte » de volume macroscopique fini qui englobe totalement le système. Ceci implique directement la quantification des niveaux d'énergie : spectre discret. Cependant, pour un système macroscopique l'écart entre deux niveaux d'énergie consécutifs est très faible : la quantification de l'énergie n'est pas visible à notre échelle. Considérons l'intervalle δE :

$\hookrightarrow$ Il est suffisamment petit pour être inappréciable à l'échelle macroscopique. Mathématiquement, en notant $\delta_0 E$ l'incertitude sur la mesure macro de l'énergie, il vient :

$$\delta E \lll \delta_0 E \quad (31)$$

$\hookrightarrow$ Il est suffisamment grand pour contenir un grand nombre de niveaux microscopique E_n :

$$\delta E \ggg |E_{n+1} - E_n| \quad (32)$$

$\hookrightarrow$ Considérons $\delta n(E)$ le nombre d'états microscopiques (n) donc l'énergie $E_n \in [E, E + \delta E]$. Par définition de la densité d'état $\rho(E)$, on a :

$$\delta n(E) \triangleq \rho(E) \delta E \quad (33)$$

et donc, en notation différentielle, il vient :

$$dn(E) \triangleq \rho(E) dE \quad (34)$$

On peut donc réécrire l'équation (30) en prenant en compte le fait que $f(E_n)$ varie de façon inappréciable macroscopiquement entre deux niveaux d'énergie consécutif *i.e* $f(E)$ est quasiment constante pour tous les niveaux dont l'énergie est comprise entre E et $E+dE$. La contribution à la somme de l'ensemble de ces niveaux est donc $f(E)$ multiplié par le nombre d'état $dn(E)$. Finalement, en considérant le niveau fondamental E_0 , on obtient :

$$\overline{A} = \sum_n P_n \langle A \rangle_n = \int_0^{+\infty} f(E) dn(E) \quad (35)$$

$$= \int_0^{+\infty} f(E) \rho(E) dE \quad (36)$$

Remarques :

- $\hookrightarrow \rho(E)dE$ est pas le nombre d'états dont l'énergie est comprise entre E et $E + dE$, mais pas le nombre de niveau (pour un niveau dégénéré, plusieurs états sont possibles).
- $\hookrightarrow$ Il est parfois commode de calculer le nombre d'état donc l'énergie est inférieure à E , noté $\Phi(E)$, et alors :

$$dn(E) = \Phi(E + dE) - \Phi(E) \quad (37)$$

i.e

$$\rho(E) = \frac{d\Phi(E)}{dE} \quad (38)$$

- $\hookrightarrow$ La formule intégrale donne une valeur approché de la somme initiale $\overline{A} = \sum_n P_n \langle A \rangle_n$. Mais pour des systèmes macroscopiques, cette approximation est excellente dans la plupart des cas.

2.4 Exemples importants : particules libres enfermées dans une boîte macroscopique

2.4.1 Cas d'une particule unique

On considère une unique particule libre (sans spin) enfermée dans une boîte de dimension macroscopique de taille L_x , L_y et L_z . Grâce à l'étude quantique et en imposant des conditions aux limites périodiques, on obtient les fonctions d'onde stationnaires suivantes :

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (39)$$

D'où

$$E_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} \quad (40)$$

Les impulsions possibles sont quantifiés pour les entiers relatifs l_x , l_y et l_z .

$$\mathbf{k} = l_x \frac{2\pi}{L_x} \hat{e}_x + l_y \frac{2\pi}{L_y} \hat{e}_y + l_z \frac{2\pi}{L_z} \hat{e}_z \quad (41)$$

On notera $(l) = (l_x, l_y, l_z)$. Les énergies forment un spectre discret mais les écarts entre niveaux sont d'autant plus faibles que les dimensions de la boîte sont grandes. On remarque que fixer l'énergie c'est équivalent à fixer la valeur du vecteur d'onde. Si l'énergie est comprise entre E et $E + dE$ alors ça revient à compter le nombre de vecteur d'onde dont le module est compris entre K et $K + dK$. On a :

$$K = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \quad (42)$$

$$dK = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} E^{-1/2} dE \quad (43)$$

Le volume occupé par la mésosphère est donné par la formule :

$$dV_{occ} = 4\pi K^2 dK \quad (44)$$

Donc le nombre d'états contenu dans la mésosphère est :

$$dn(K) = \frac{dV_{occ}}{V_K} = \frac{4\pi K^2 dK}{\frac{8\pi^3}{L_x L_y L_z}} \quad (45)$$

i.e

$$\rho(E)dE = \frac{V}{2\pi^2} K^2 dK \quad (46)$$

$$= \frac{V\sqrt{2}}{2\pi^2 \hbar^3} m^{3/2} E^{1/2} dE \quad (47)$$

Finalement, on trouve

$$\rho(E) = \frac{V\sqrt{2}}{2\pi^2 \hbar^3} m^{3/2} E^{1/2} \quad (48)$$

2.4.2 Cas de N particules libres et indépendantes

On considère N particules libres (sans spin) enfermées dans une boîte macroscopique de volume $V = L_x L_y L_z$.

a) États du système et états de chaque particule.

L'Hamiltonien du système est seulement la somme des hamiltoniens de chaque particules :

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \mathcal{H}_i \quad (49)$$

Les termes d'interactions entre particules sont, ici, nuls. On peut alors construire les **états propres de $\mathcal{H}$** par **produit tensoriel** des états propres de chaque $\mathcal{H}_i$. L'énergie propre correspondante est la somme des énergies propres de chaque particule. Dans notre cas, on peut écrire :

$$\mathcal{H}_i = \frac{P_i^2}{2m} \quad (50)$$

Mais le fait que les particules soient identiques et donc indiscernables complique l'étude. Un état stationnaire est caractérisé par la donnée de N vecteurs $\{\mathbf{K}_1, \dots, \mathbf{K}_N\}$, possédant une énergie $E = \epsilon_1 + \dots + \epsilon_N$ avec :

$$\epsilon_i = \frac{\hbar^2 \mathbf{K}_i^2}{2m} \quad (51)$$

b) Densité d'états du système.

On souhaite compter le nombre d'état dont l'énergie est comprise entre E et $E + dE$. On peut réaliser la même méthode géométrique que dans le cas précédent avec N particules, mais il existe une seconde manière de raisonné que nous allons développer ici. Nous allons déduire la densité d'états du système $\rho_N(E)$ en fonction de la densité d'état d'une seule particule $\rho(E)$. Comme les particules sont indépendantes, le nombre d'états $\Phi_N(E)$ du système dont l'énergie est comprise entre E et $E + dE$ est le produit des états possibles de chaque particules $\rho(\epsilon_i)d\epsilon_i$. Comme on souhaite avoir $\epsilon_1 + \dots + \epsilon_N \leq E$, il convient d'utiliser la fonction de Heavyside H et on obtient :

$$\Phi_N(E) = \int_0^{+\infty} d\epsilon_1 \dots d\epsilon_N \rho_1 \dots \rho_N H(E - \epsilon_1 - \dots - \epsilon_N) \quad (52)$$

De plus, on sait que $\rho_N(E) = \frac{d}{dE} \Phi_N(E)$. Or, $\frac{d}{dx} H(x) = \delta(x)$ donc on obtient :

$$\rho_N(E) = \int_0^{+\infty} d\epsilon_1 \dots d\epsilon_N \rho_1 \dots \rho_N \delta(E - \epsilon_1 - \dots - \epsilon_N) \quad (53)$$

Dans l'équation (53), on peut remarquer que la fonction δ assure que l'intégrale prend une valeur significative lorsque la somme des énergies individuelles est égale à E . On peut s'attendre à ce que $\epsilon_i = \frac{E}{N}$, on pose donc le changement de variable suivant (avec η_i une variable sans dimension) :

$$\epsilon_i = \frac{E}{N} \eta_i \quad (54)$$

De plus, d'après l'étude précédente, on sait que :

$$\rho_i(E) = AV\epsilon_i^{1/2} \text{ avec } A = \frac{\sqrt{2}}{2\pi^2\hbar^3} m^{3/2} \quad (55)$$

Finalement, l'intégrale du nombre d'état se réécrit :

$$\Phi_N(E) = \left(\frac{E}{N}\right)^N A^N V^N \left(\frac{E}{N}\right)^{N/2} \int_0^{+\infty} d\eta_1 \dots d\eta_N (\eta_1 \dots \eta_N)^{1/2} \times H\left(\frac{E}{N}(N - \eta_1 - \dots - \eta_N)\right) \quad (56)$$

$$= A^N V^N \left(\frac{E}{N}\right)^{3N/2} \int_0^{+\infty} \left(\prod_{i=1}^N d\eta_i \eta_i^{1/2}\right) \times H\left(N - \sum_{i=1}^N \eta_i\right) \quad (57)$$

Il suffit de dériver par rapport à E pour trouver la densité d'état et on obtient :

$$\rho_N(E) = \frac{3}{2} \left(\frac{mN}{2\pi\hbar^2}\right)^{3N/2} \frac{1}{\gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right)} V^N \left(\frac{E}{N}\right)^{\frac{3N}{2}-1} \quad (58)$$

La formule⁵ précédente montre que pour N grand, ρ_N est une fonction très rapidement croissante de E .

2.5 Description d'un système classique

En règle générale, c'est la mécanique quantique qui permet d'étudier les propriétés microscopiques d'un système. Mais, il existe certains cas où la mécanique newtonienne classique décrit avec une bonne approximation le comportement du système.

2.5.1 État microscopique classique

L'état d'une particule classique est déterminé par la connaissance de sa position $\mathbf{r}$ et sa vitesse $\mathbf{v}$ à chaque instant. Dans le formalisme hamiltonien, on utilise les couples $(\mathbf{r}, \mathbf{p})$. Pour un système de N particules, on obtient un jeu de $6N$ données $(N(x_i, y_i, z_i, p_{x,i}, p_{y,i}, p_{z,i}))$.

Pour un système quelconque, il faut se donner un certain nombre n de paramètres q_i appelés **coordonnées généralisées**, ainsi que les n **moments conjugués** p_i (dans le formalisme de Hamilton). On obtient le jeu complet $\{q_i(t), p_i(t) | i \in \llbracket 1, n \rrbracket\}$.

A chaque **grandeur physique** est associée une fonction des variables d'état q_i et p_i (qui peut dépendre du temps) qui donne la valeur de cette grandeur lorsqu'on connaît l'état. L'énergie totale du système est associée à la fonction de **Hamilton** $\mathcal{H}$.

Il est commode d'imaginer l'espace à $2n$ dimensions, appelé « espace des phases » dans lequel chaque état est représenté par un point. Le mouvement du système se traduit par un déplacement de ce point dans l'espace des phases décrit par une trajectoire caractérisée par la données des fonctions $q_i(t)$ et $p_i(t)$.

5. Elle est valable uniquement dans le cas de particules discernables.

2.5.2 État macroscopique

Si le nombre $2n$ de paramètres nécessaire à la description complète du système est grand, il est impossible de **connaître son état microscopique**. On fait donc appel aux probabilités pour définir un état macroscopique.

En mécanique classique, les états micro. possibles forment un continuum : on remplace les indices (l) par $2n$ variables continues. L'état macroscopique est caractérisé par **la densité de probabilité dans l'espace des phases** *i.e* par une fonction de la forme :

$$\mathcal{W}(q_1, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n, t) \quad (59)$$

telle que cette fonction donne la probabilité :

$$dP(q_1, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n, t) = \mathcal{W}(q_1, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n, t) dq_1 \dots dq_n dp_1 \dots dp_n \quad (60)$$

À l'instant t , l'état microscopique du système se retrouve dans le volume infinitésimal de l'espace des phases $dq_1 \dots dq_n dp_1 \dots dp_n$ centré au point $(q_1, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n)$.

De plus, la fonction est normalisée :

$$\int \mathcal{W}(q_1, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n, t) \prod_i dp_i dq_i = 1 \quad (61)$$

et la valeur moyenne d'une grandeur physique quelconque est donnée par :

$$\bar{f}(t) \triangleq \int f(q_1, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n, t) \mathcal{W}(q_1, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n, t) \prod_i dp_i dq_i \quad (62)$$

Le théorème de Liouville assure

$$\frac{d\mathcal{W}}{dt} = 0 \quad (63)$$

2.6 Annexe - Le dénombrement des microétats (densité d'états)

On peut se poser la question du dénombrement du nombre de microétats possibles, rendu possible par le caractère discret des états quantiques. La probabilité d'occupation d'un microétat dépend de son **énergie** : pour cela, on introduit **la densité des états quantiques** (ou densité d'états). C'est un concept purement quantique mais il permet d'encoder l'information microscopique nécessaire à des l'étude des propriétés thermodynamiques.

2.6.1 Motivations et définitions

Quand on analyse les propriétés thermodynamiques, on a souvent des fonctions des énergies des microétats de la forme $\sum_l f(\epsilon_l)$. Comme le spectre des microétats, à l'échelle macroscopique, est dense ; on peut remplacer la somme par une intégrale :

$$\sum_l f(\epsilon_l) = \int dE \rho(E) f(E) \quad (64)$$

avec $\rho(E)dE$ = nombre d'états dans $[E, E + dE]$. On peut la représenter à l'aide d'une distribution de Dirac (cas discret) où la somme porte sur les états quantiques :

$$\rho(E) = \sum_l \delta(E - E_l) \quad (65)$$

Quand il y a dégénérescence g_l des microétats $|l\rangle$, on remplace l'expression précédente par :

$$\rho(E) = \sum_l g_l \delta(E - E_l) \quad (66)$$

On peut alors considérer la densité d'état intégrée :

$$\Phi(E) = \text{nombre d'état d'énergie inférieures à } E \quad (67)$$

$$\Phi(E) = \int^E d\epsilon \rho(\epsilon) \quad (68)$$

En notation discrète, on intègre la distribution de Dirac : cela nous donne la fonction de Heavyside θ_H .

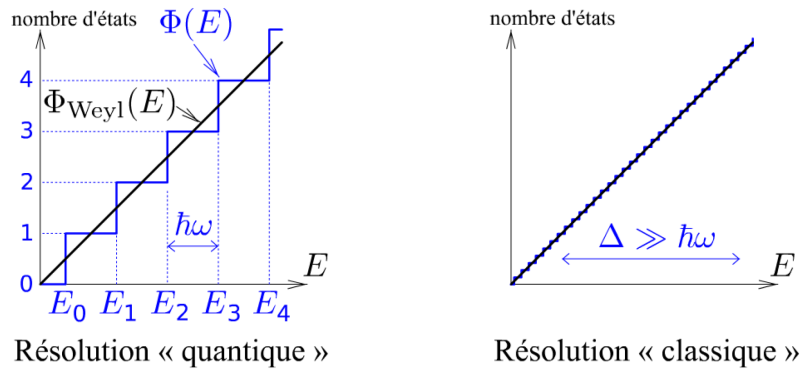
$$\Phi(E) = \sum_l \theta_H(E - E_l) \quad (69)$$

Tout le problème se concentre alors sur **la densité d'états**.

Illustration sur l'oscillateur harmonique quantique :

On a vu que le spectre est régulier $E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right)$. Si l'on suppose que la fonction f varie lentement à l'échelle des écarts entre niveaux, on obtient $\Delta E = \hbar\omega$. La somme est très bien approximée par une intégrale, beaucoup plus simple à calculer en pratique :

$$\sum_{n=0}^{+\infty} f(E_n) \simeq \frac{1}{\hbar\omega} \int dE f(E) \quad (70)$$



On approxime alors les paliers en énergie par une fonction linéaire passant par le milieu des « marches d'escalier ».

Cela revient à poser $\rho(E) = \frac{1}{\hbar\omega}$ et $\Phi(E) = \frac{E}{\hbar\omega}$. Cette fonction régulière s'appelle **terme de Weyl**.

2.6.2 Densité d'état dans l'approximation semiclassique

On introduit une méthode efficace pour calculer le terme de Weyl de la densité d'états. Le calcul de cette quantité, qui caractérise la **distribution** des énergies de l'état quantique, peut être formulé en termes classiques.

1. Particule libre dans une boîte cubique en dimension d

La dynamique de la particule de masse m est décrite par l'hamiltonien libre :

$$\mathcal{H} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \quad (71)$$

Les vecteurs propres sont des ondes planes $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \propto e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ dont les énergies sont $E_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}$. On suppose la boîte de forme hypercubique et de volume $V = L^d$.

On prend des conditions aux limites périodiques $\Psi(\dots, x_i + L, \dots) = \Psi(\dots, x_i, \dots)$ qui impliquent que $\mathbf{k}$ est quantifié par d entiers relatifs.

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L}(n_1, \dots, n_d) \text{ avec } n_i \in \mathbb{Z} \quad (72)$$

Les vecteurs d'ondes correspondant à ces états quantiques se trouvent dans les nœuds d'une grille de pas $2\pi/L$ en dimension d .

$$\Phi(E) = \sum_{\mathbf{k}} \theta_H\left(E - \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}\right) \quad (73)$$

$$= \sum_{n_1, \dots, n_d} \theta_H\left(E - \frac{\hbar^2 \pi^2}{mL^2}(n_1, \dots, n_d)^2\right) \quad (74)$$

On compte, ici, tous les vecteur d'onde dont la norme est inférieure à $\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$ i.e tous les $\mathbf{k}$ inclus dans l'hypersphère de rayon $\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$. Dans le cas où ce volume est grand, on peut approximer la somme par une intégrale :

$$\sum_{\mathbf{k}} \rightarrow \int d^d \frac{\mathbf{k}}{V_{\mathbf{k}}} \quad (75)$$

avec

$$V_{\mathbf{k}} = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^d \quad (76)$$

$$= \frac{(2\pi)^d}{V} \quad (77)$$

Dans ce cas,

$$\sum_{\mathbf{k}} \rightarrow \frac{V}{(2\pi)^d} \int d^d \mathbf{k} \quad (78)$$

Pour être plus général, on peut remplacer V par une intégrale sur la position :

$$V = \int d^d \mathbf{r} \quad (79)$$

Et, on peut effectuer le changement de variable $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$. On obtient :

$$\Phi(E) = \frac{1}{h^d} \int d^d \mathbf{r} \int d^d \mathbf{p} \theta_H\left(E - \frac{\mathbf{p}^2}{2m}\right) \quad (80)$$

On voit alors qu'on peut reformulé le calcul d'une fonction des énergies propres, par un calcul de grandeurs purement classique :

$$\Phi(E) = \frac{1}{h^d} \mathcal{V} \quad (81)$$

où $\mathcal{V}$ représente le **volume de l'espace des phases occupé par les microétats d'énergie $< E$** .

Finalement, h^d s'interprète comme le **volume occupé par un état quantique** dans l'espace des phases. On peut le voir avec la relation d'Heisenberg :

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2} \quad (82)$$

avec d qui correspond au nombre de **degrés de liberté**, soit la moitié de la dimension de l'espace des phases.

Donc on peut calculer $\Phi(E)$ en connaissant le volume de l'hypersphère de rayon $\sqrt{2mE}$ d'un espace de dimension d .

$$\Phi(E) = \frac{V}{\Gamma(d/2 - 1)} \left(\frac{mE}{2\pi\hbar}\right)^{d/2} \quad (83)$$

2. Particule soumise à un potentiel

$$\Phi(E) = \frac{1}{h^d} \int d^d \mathbf{r} d^d \mathbf{p} \theta_H(E - \mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p})) \quad (84)$$

3. Cas de N particules identiques

Le fait que les N particules soient identiques amène le principe d'indiscernabilité de la mécanique quantique : les états doivent être symétrique par rapport à l'opérateur échange. Si l'on considère deux particules identiques décrivant des ondes planes $\mathbf{k}_1$ et $\mathbf{k}_2$: elles constituent l'état $(l) = (\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2)$. Dans ce cas, les états $(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2)$ et $(\mathbf{k}_2, \mathbf{k}_1)$ sont identiques et doivent être compté que pour 1 état.

Il faut donc prendre en compte toutes les permutations dans un ensemble de N éléments, la densité d'états s'écrit :

$$\Phi(E) \frac{1}{N! h^{3N}} \int d^3 \vec{r}_1 \dots d^3 \vec{r}_N d^3 \vec{p}_1 \dots d^3 \vec{p}_N \theta_H(E - \mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p})) \quad (85)$$

avec un hamiltonien de la forme :

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (86)$$

Dans le cas de particules libres (gaz parfait, ...), on retrouve la formule précédente avec un facteur $N!$:

$$\Phi(E) = \frac{1}{N!} \frac{V^N}{\Gamma(3N/2 - 1)} \left(\frac{mE}{2\pi\hbar} \right)^{3N/2} \quad (87)$$

$$\simeq \frac{e^{5N/2}}{\pi\sqrt{6N}} \left(\frac{V}{N} \right)^N \left(\frac{mE}{3\pi\hbar N} \right)^{3N/2} \text{ (Stirling)} \quad (88)$$

Chapitre 3

Ensemble microcanonique

3.1 Postulat fondamental

Considérons un système **isolé** : cela signifie que les parois de l'enfermement ne laissent passer aucune particule et ne permettent aucun échange d'énergie avec l'extérieur. Dans ce cas, le nombre de particule N dans le volume V est constante, ainsi que leur énergie ϵ .

On suppose de plus, que le système est à l'**équilibre macroscopique**. Son état est caractérisé par les valeurs d'un certains nombres de paramètres extérieurs (N, V, ϵ). On considère E l'énergie totale du système, alors l'équilibre macroscopique est déterminé par la donnée de l'ensemble :

$$\{E, x_1, \dots, x_n\} = \{E, x\}$$

Il existe un grand nombre d'états microscopiques vérifiant les contraintes évoquées au dessus, *i.e* compatible avec les paramètres extérieurs. Un état microscopique compatible avec les valeurs macroscopiques des paramètres extérieurs est dit **accessible**.

Postulat : Pour un système isolé à l'équilibre (macroscopique), tous les états microscopiques accessibles sont équiprobables.

On considère E l'énergie totale, et δE l'incertitude macroscopique qui lui est associé. Les états microscopiques accessibles sont ceux qui vérifient toutes les contraintes extérieures et dont l'énergie E_l vérifie :

$$E \leq E_l \leq E + \delta E$$

Pour un gaz, on peut chercher les états propres de l'hamiltonien $\mathcal{H}$ correspondant à un système de N particules (ou molécules) enfermé dans un volume V fixe. On sélectionnera, parmi les états propres, ceux dont E_l vérifie la condition précédente.

Approche classique

Il faut trouver la trajectoire Γ parcourant l'espace des phases telle que $\mathcal{H}(\Gamma) = E$ à δE près.

On considère le volume $V(E)$ de l'espace des phases englobant tous les états d'énergie $\sum \epsilon \leq E$.

Alors, la densité de probabilités d'états d'énergie $\sum \epsilon \in [E, E + \delta E]$ s'écrit :

$$\rho(r) = \begin{cases} \left(\frac{\partial V}{\partial E} \delta E \right)^{-1} & \text{si } E \leq \mathcal{H}(\Gamma) \leq E + \delta E \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$$

Approche quantique

On note $\Omega(E)$ le nombre d'états accessibles (discret ici), alors :

$$\rho = \begin{cases} \frac{1}{\Omega(E)} & \text{si } E \leq E_l \leq E + \delta E \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$$

Rappelons que le principe d'équiprobabilité est équivalent à maximiser l'entropie de Shannon.

Les densités de probabilités d'états constituent la **distribution microcanonique**, valable pour un système isolé à l'équilibre macroscopique. Pour connaître la probabilité d'une propriété quelconque, rien de plus simple, il suffit de compter le nombre d'états microscopiques vérifiant la propriété et de diviser par le nombre total d'état accessibles Ω (car ils ont tous la même probabilité).

3.1.1 Ensemble microcanonique

On peut interpréter un tel ensemble comme un grand nombre de systèmes isolés identiques, tous préparés de la même façon du point de vue macroscopique

3.2 L'entropie microcanonique

On définit l'entropie microcanonique comme :

$$S^* = k_B \ln(\Omega(N, V, E))$$

où $\Omega(N, V, E)$ ⁶ est le nombre de micro-états accessibles au système isolé d'énergie $\in [E, E + \delta E]$.

C'est une fonction fondamentale (qui dépend des paramètres définissant le problème) permettant d'obtenir des propriétés thermodynamiques du systèmes : elle joue le rôle de **fonction génératrice des propriétés thermodynamique**.

Remarque : Ω dépend de l'incertitude δE sur l'énergie.

$$\Omega(E, x; \delta E) = \rho(E, x) \delta E$$

Or, en prenant le logarithme, on obtient :

$$\ln(\Omega(E, x; \delta E)) = \ln(\rho(E, x)) + \underbrace{\ln(\delta E)}_{\text{négligeable}}$$

Finalement, l'entropie microcanonique est une fonction de la densité d'état ρ :

$$S^* = k_B \ln(\rho(N, V, E))$$

NB : Si on considère le paramètre X , sa moyenne s'écrit :

$$\begin{aligned} \langle X \rangle &= \frac{\int dX \Omega(X) X}{\int dX \Omega(X)} \\ &= \frac{\int dX \Omega(X) X}{\Omega(E)} \\ &= \frac{\int dX e^{\frac{S(X)}{k_b}} X}{\Omega(E)} \end{aligned}$$

3.2.1 Des hypothèses (plus ou moins) importantes

↪ **Interaction à courte portée et additivité**

On considère que les interactions entre les constituants élémentaires ont une très courte portée. (Les interactions des Wan Der Waals entre molécule décroît en r^{-6} avec la distance / Dans les métaux, à cause de l'écrantage, l'interaction effective entre électron décroît exponentiellement sur des distances microscopique.) Cette hypothèse assure que l'énergie (et d'autres grandeurs physiques) obéit à des règles d'additivité. En effet, considérons les deux sous-systèmes $\mathcal{S}_1$ et $\mathcal{S}_2$. Le système $\mathcal{S} = \mathcal{S}_1 \otimes \mathcal{S}_2$ possède une énergie qui doit tenir compte de l'interaction entre les deux sous-systèmes :

$$E = E_1 + E_2 + E_{1 \leftrightarrow 2}$$

Les interactions entre constituants élémentaires ont une courte portée, alors les énergies de chaque sous systèmes croît avec le nombre de particules $E_{1,2} \propto N$ alors que l'énergie d'interaction ne fait intervenir que les particules à la surface de contact $E_{1 \leftrightarrow 2} \propto N^{2/3} \ll E_{1,2}$. Dans le cas où N est macroscopique, on peut écrire :

$$E = E_1 + E_2 + E_{1 \leftrightarrow 2} \simeq E_1 + E_2$$

Il faut garder en tête que, même si on les néglige parfois (Gaz Parfait), les interactions jouent un rôle crucial dans les échanges d'énergie entre deux sous systèmes et assure la thermalisation (*i.e* l'existence d'une équilibre macroscopique)

6. La dépendance en V et N est le cas particulier du gaz

↪ C'est l'hypothèse des **Interaction à courte portée** qui permet d'introduire une distinction entre variable extensive et intensive.

↪ **Extensivité de l'entropie**

$$S^*(\mathcal{S}_1 \otimes \cdots \otimes \mathcal{S}_N) \simeq S^*(\mathcal{S}_1) + \cdots + S^*(\mathcal{S}_N)$$

Et dans le cas où toutes les sous parties sont équivalentes, il vient :

$$S^*(\mathcal{S}) \simeq N S^*(\mathcal{S}_1)$$

3.3 Température et stabilité

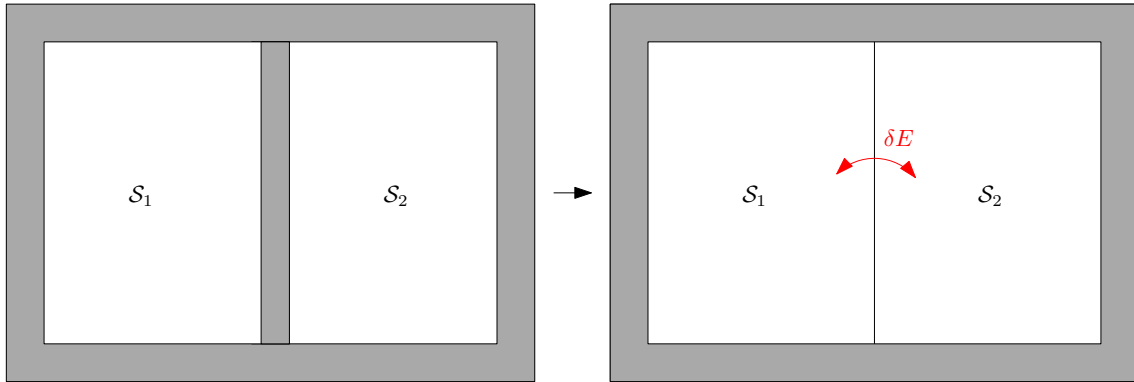
3.3.1 Température

La thermodynamique donne :

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

i.e si on apporte de l'énergie sans modifier N et V , cela s'appelle de la **chaleur**. On appelle T^* la « température microcanonique » puisqu'elle est définie à partir de l'entropie microcanonique associée à la distribution $\mathcal{P}^*$ particulière.

On met deux sous-systèmes $\mathcal{S}_1$ et $\mathcal{S}_2$ initialement isolé dont les énergies sont respectivement $E_1^{(i)}$ et $E_2^{(i)}$. À un certain instant, on met les deux sous-système en contact thermique et on laisse évoluer $\mathcal{S} = \mathcal{S}_1 \otimes \mathcal{S}_2$ vers l'**équilibre macroscopique**.



Initialement, le nombre de micro-états accessibles des $\mathcal{S}_1 \otimes \mathcal{S}_2$ est :

$$\Omega_{1 \otimes 2}^{(i)} = \Omega_1(E_1^{(i)}) \Omega_2(E_2^{(i)})$$

Après le contact, on a la contrainte $E = E_1 + E_2$ alors :

$$\Omega_{1 \otimes 2} = \sum_{E_1} \Omega_1(E_1) \Omega_2(E - E_1)$$

Remarque : En fait, la densité d'état de $\mathcal{S}$ s'exprime comme une convolution des densités d'états des deux sous-systèmes :

$$\begin{aligned} \rho_{1 \otimes 2}(E) &= \int dE_1 dE_2 \delta(E - E_1 - E_2) \sum_{l_1} \delta(E - E_{l_1}) \sum_{l_2} \delta(E - E_{l_2}) \\ &= \int dE_1 \rho_1(E_1) \rho_2(E - E_1) \\ \text{et } \Omega_{1 \otimes 2}(E) &\triangleq \rho_{1 \otimes 2}(E) \delta(E) = \underbrace{\int \frac{dE_1}{\delta(E)}}_{\Sigma_{E_1}} \Omega_1(E_1) \Omega_2(E - E_1) \end{aligned}$$

On utilise l'hypothèse d'équiprobabilité pour déterminer la probabilité des micro-états tels que $\mathcal{S}_1$ possèdent l'énergie E_1 :

$$\begin{aligned}\mathcal{P}^*(E_1) &= \frac{\Omega_1(E_1)\Omega_2(E - E_1)}{\Omega_{1\otimes 2}(E)} \\ &= e^{\frac{1}{k_B}[\tilde{S}^*(E_1, E) + S_{1\otimes 2}^*(E)]} \\ \rho(E_1) &= e^{\frac{S_1^*(E_1)}{k_B}} e^{\frac{S_2^*(E - E_1)}{k_B}}\end{aligned}$$

où,

$$\tilde{S}^*(E_1, E) \triangleq S_1^*(E_1) + S_2^*(E - E_1)$$

On suppose (bien qu'il y ait quelques contre exemples) que le nombre d'états accessibles pour le système est une fonction croissante de l'énergie. La probabilité précédente est égal au produit d'une fonction croissante de E_1 - $\Omega_1(E_1)$ - et une fonction décroissante de E_1 - $\Omega_2(E - E_1)$. On note E_1^{max} la valeur de E_1 telle que les variations de ces deux fonctions se compensent, ce qui correspond au maximum de $\mathcal{P}(E_1)$ et de l'entropie :

$$\frac{\partial \tilde{S}^*(E_1^{max}, E)}{\partial E_1} = 0 \quad (89)$$

$$\Leftrightarrow \frac{\partial S_1^*(E_1^{max})}{\partial E_1} = \frac{\partial S_2^*(E - E_1^{max})}{\partial E_1} \quad (90)$$

Cette condition permet de trouver la valeur E_1^{max} la plus probable caractérisant l'équilibre macroscopique.

3.3.2 Condition d'équilibre thermique, fluctuations et stabilité

L'équation (90) peut se réécrire :

$$\begin{aligned}\frac{1}{T_1^*(E_1^{max})} &= \frac{1}{T_2^*(E - E_1^{max})} \\ \Leftrightarrow T_1^*(E_1^{max}) &= T_2^*(E - E_1^{max})\end{aligned}$$

C'est la **condition d'équilibre thermique**

Considérons un développement limité au voisinage de ce maximum.

$$\tilde{S}^*(E_1, E) = \tilde{S}^*(E_1^{max}, E) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \tilde{S}^*}{\partial E_1^2} \right)_{E_1^{max}} (E_1 - E_1^{max})^2 + \mathcal{O}((E_1 - E_1^{max})^3) \quad (91)$$

Tout d'abord, l'existence d'un équilibre **stable** exige que E_1^{max} corresponde à un maximum de l'entropie. Ceci est vraie dans toutes les situations, c'est une propriété de l'entropie microcanonique.

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2 S^*}{\partial E^2} &\leq 0 \\ \Rightarrow \frac{\partial T^*}{\partial E} &\geq 0\end{aligned}$$

Si l'on injecte l'équation (91) dans la probabilité définie précédemment, on peut conclure que la distribution de E_1 est une gaussienne (manifestation du **théorème de la limite centrale**).

De plus, on peut étudier les fluctuations d'un tel phénomène.

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2 S^*}{\partial E^2} &= \frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{1}{T^*} \right) \\ &= -\frac{1}{T^{*2}} \frac{\partial T^*}{\partial E} \\ &= -\frac{1}{T^{*2}} \frac{1}{C_v^*}\end{aligned}$$

Donc

$$\frac{\partial^2 S^*}{\partial E^2} = -\frac{1}{T^*} \left(\frac{1}{C_{V,1}^*} + \frac{1}{C_{V,2}^*} \right)$$

On a dit que la distribution de probabilité suit une loi normale, dans ce cas :

$$\mathcal{P}^* \propto e^{-(E_1 - E_1^{max})^2 / 2\sigma_{E_1}^2}$$

En identifiant, on obtient :

$$\begin{aligned} \sigma_{E_1}^2 = \mathbb{V}(E_1) &= k_B \left[-\frac{\partial^2 S^*}{\partial E^2} \right]^{-1} \\ &= k_B T^{*2} \left[\frac{1}{C_{V,1}^*} + \frac{1}{C_{V,2}^*} \right]^{-1} \\ &= k_B T^{*2} \frac{C_{V,1}^* C_{V,2}^*}{C_{V,1}^* + C_{V,2}^*} \end{aligned}$$

En supposant $C_V^* \simeq N$ on obtient $\sigma_{E_1}^2 \propto N$. Les écarts du systèmes à la valeur moyenne sont de l'ordre de $N^{1/2}$ donc non négligeables à priori ($\simeq 10^{11}$).

On mesure des écarts relatifs *i.e*

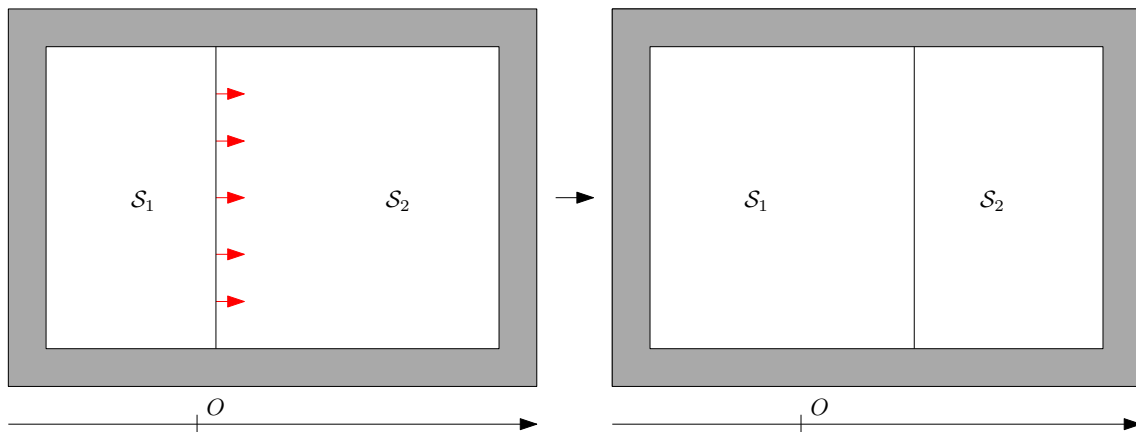
$$\frac{\sigma_{E_1}}{E_1} = \mathcal{O}(N^{-1/2})$$

Dans la limite où $N \rightarrow \infty$, l'écart relatif tend vers 0 : on peut négliger l'existence des fluctuations, c'est la **limite thermodynamique**.

3.4 Pression

3.4.1 Paroi diatherme

On considère le problème de la détente de Joule, le système est composé de 2 sous-systèmes séparés par une paroi fixe, initialement de volumes $V_1^{(i)}$ et $V_2^{(i)}$. On laisse la paroi se déplacer, et on attend l'état d'équilibre macroscopique. On permet aussi au système d'échanger de l'énergie, la paroi est **diatherme et mobile**.



Les contraintes sur le systèmes sont $E = E_1 + E_2$ et $V = V_1 + V_2$.

Si on introduit l'entropie du systèmes total $\tilde{S}^*$, elle est fonction de E et de V :

$$\tilde{S}^*(E_1, V_1, E, V) = S_1^*(E_1, V_1) + S_2^*(E - E_1, V - V_1)$$

D'après le théorème de maximisation de l'entropie,

$$\exists E_1^{max}, V_1^{max} / d\tilde{S}^*(E_1^{max}, V_1^{max}) = 0$$

i.e

$$\frac{\partial S_1^*}{\partial E_1}(E_1^{max}, V_1^{max}) = \frac{\partial S_2^*}{\partial E_1}(E - E_1^{max}, V - V_1^{max})$$

et $\frac{\partial S_1^*}{\partial V_1}(E_1^{max}, V_1^{max}) = \frac{\partial S_2^*}{\partial V_1}(E - E_1^{max}, V - V_1^{max})$

L'équilibre mécanique est un équilibre entre forces, entre pressions. On définit p^* la pression microcanonique comme :

$$-\frac{p^*}{T^*} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E, N}$$

Et dans ce cas, la concavité de S^* implique (à E et N fixés) $\frac{\partial p^*}{\partial V} \leq 0$, ce que l'on peut relier à la positivité de la compressibilité isotherme $\kappa_T \triangleq - \left[V \frac{\partial p^*}{\partial V} \right]^{-1}$.

3.4.2 Paroi adiabatique

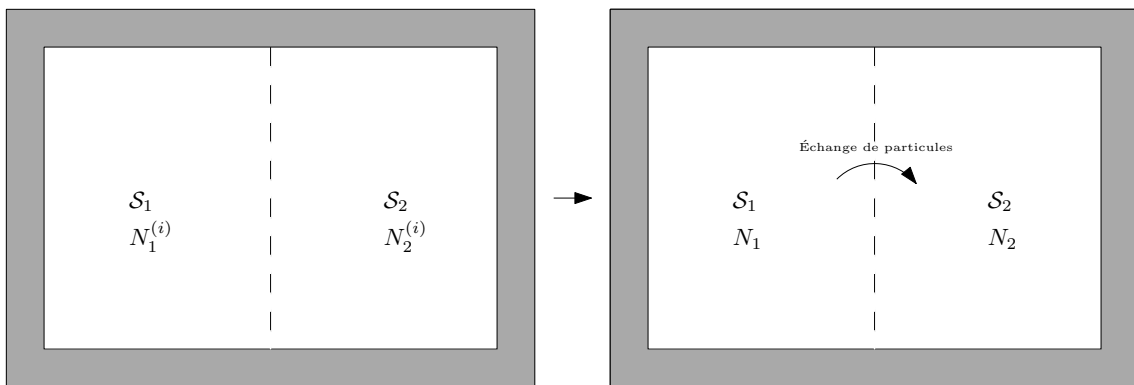
Même si les deux systèmes ne peuvent pas échanger de chaleur, ils peuvent échanger du travail : dans ce cas $dE_1 = d\mathcal{W}_1 = -F_{2 \rightarrow 1} dx = -p_2^* A dx = -p_2^* dV$. La variation d'entropie totale est donc égale à :

$$\begin{aligned} d\tilde{S}^* &= dS_1^* + dS_2^* \\ &= \frac{1}{T_1^{star}} dE_1 - \frac{p_1^*}{T_1^*} dV_1 + \frac{1}{T_2^*} dE_2 - \frac{p_2^*}{T_2^*} dV_2 \\ &= \left(\frac{1}{T_1^*} + \frac{1}{T_2^*} \right) (p_1^* - p_2^*) dV_1 \end{aligned}$$

Dans ce cas, l'équilibre implique $p_1^* = p_2^*$. Cependant, il manque une relation pour déterminer les quatre inconnues E_1 , E_2 , V_1 et V_2 . L'état d'équilibre dépend des détails dynamique au cours de la transformation.

3.5 Potentiel chimique

On considère que les deux sous-systèmes peuvent s'échanger des particules à travers une membrane. La contrainte imposée est $N = N_1 + N_2$.



On définit le potentiel chimique microcanonique :

$$\frac{\mu^*}{T^*} = - \frac{\partial S^*}{\partial N}$$

On maximise l'entropie du système, il vient :

$$\frac{\mu_1^*}{T_1^*} = \frac{\mu_2^*}{T_2^*}$$

Or, si l'on échange des particules, on échange des l'énergie donc le systèmes est à l'équilibre thermique. La condition d'équilibre s'écrit :

$$T_1^* = T_2^* \text{ et } \mu_1^* = \mu_2^*$$

NB : Le « paramètre conjugué de N » joue le même rôle qu'une pression, mais pour une population de particule. On vérifie que les particules se déplacent du système ayant initialement le potentiel chimique le plus élevé vers celui ayant le plus bas.

3.6 Des exemples

3.6.1 Les solides d'Einstein

On solide que les solides sont modélisé par des cristaux parfaits d'atomes (N atomes dans chaque direction de l'espace) qui vibrent autour d'une position d'équilibre (oscillateur harmonique de pulsation ω).

Dans ce cas, l'énergie E totale du solide est égale à : $E = E_0 + E_{OH}$ avec E_0 l'énergie potentielle des atomes immobiles et E_{OH} l'énergie des N oscillateur de fréquence ω (on prend 1 seule direction ici). Comme le système est isolé, la mécanique quantique suggère que E est quantifié $E = M\hbar\omega$ avec $M \in \mathcal{N}$.

On veut compter le nombre d'états $\Omega(E)$ d'énergie E à δE près. Pour construire un tel état, il faut :

- Oscillateur 1 : $E_1 = M_1\hbar\omega$
- $\vdots$
- Oscillateur N : $E_N = M_N\hbar\omega$

avec les contraintes $\sum_n E_n = E$ et $\sum_n M_n = M$. Ce problème est équivalent à compter le nombre de manière de mettre M objets dans N boites, soit :

$$\Omega(E) = \frac{(M+N)!}{N!M!}$$

Dans ce cas

$$\frac{1}{k_B} S(E) = (M+N)\ln(M+N) - M\ln(M) - N\ln(N)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{T^*} &= \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{\hbar\omega} \frac{\partial S}{\partial M} \\ &= \frac{k_B}{\hbar\omega} \left(\ln(M+N) - \ln(M) \right) \end{aligned}$$

Finalement,

$$\frac{M+N}{M} = e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T^*}}$$

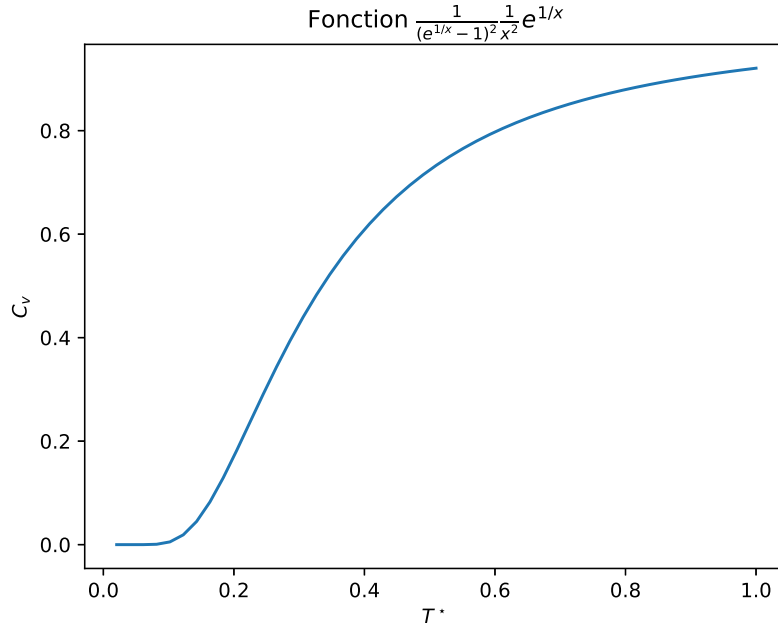
en utilisant le fait que $M = \frac{E}{\hbar\omega}$, on obtient :

$$E = \frac{N\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T^*}} - 1}$$

NB : La quantité $\hbar\omega$ correspond à l'énergie élémentaire quantique. La quantité $k_B T^*$ correspond à l'énergie d'agitation thermique, parfois appelée quantum d'énergie thermique.

On peut déduire de la relation précédente l'expression de la capacité calorifique microcanonique.

$$C_V^* = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{N\hbar\omega}{(e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T^*}} - 1)^2} \frac{\hbar\omega}{k_B T^{*2}} e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T^*}}$$



Remarque : Il existe une température caractéristique T_E telle que $\frac{\hbar\omega}{k_B T^*} = 1$ d'où $T_E = \frac{\hbar\omega}{k_B}$. Cette température caractéristique est de l'ordre de quelques centaines de K (300 K pour l'aluminium) : on observe le résultat de phénomène quantique à notre échelle macroscopique.

Alors, on peut réécrire la capacité calorifique microcanonique de la forme

$$C_V^* = \frac{Nk_B}{(e^{\frac{T_E}{T^*}} - 1)^2} \left(\frac{T_E}{T^*}\right)^2 e^{\frac{T_E}{T^*}} \quad (92)$$

Le résultat de Dulong-Petit était jusque là :

$$C_V^* = Nk_B = 3N_A k_B = 3R$$

On voit que ce résultat est seulement la limite de l'équation (92) quand $T^* \gg T_E$. En particulier, l'apport d'Einstein a permis de comprendre pourquoi la capacité calorifique des solides tendait vers 0 lorsque que la température se rapproche vers le zéro absolu.

3.6.2 Gaz parfait monoatomique

On considère N atomes contenus dans un volume V d'énergie cinétique totale E . On note $\Phi(E)$ le nombre d'état d'énergie inférieure ou égale à E .

$$\Psi(E) = \frac{1}{h^{3N}} \frac{1}{N!} V^N V_{\text{hyper-sphère}}$$

D'après les résultats obtenue section 2.6.2, on obtient (en appliquant la formule Stirling) :

$$\Phi(E) \simeq \frac{e^{5N/2}}{\pi\sqrt{6}N} \left(\frac{V}{N}\right)^N \left(\frac{mE}{3\pi\hbar N}\right)^{3N/2}$$

Finalement, le nombre d'état dont l'énergie est comprise entre E et $E + \delta E$ s'écrit :

$$\Omega(E) = \Phi'(E)\delta E \simeq \Phi(E) \frac{3N}{2} \frac{\delta E}{E}$$

L'entropie microcanonique s'écrit :

$$\begin{aligned} S^*(E) &= k_B \ln(\Omega(E)) \\ &= k_B \left[\underbrace{\ln(\Phi(E))}_{\mathcal{O}(N)} + \underbrace{\ln\left(\frac{3N}{2} \frac{\delta E}{E}\right)}_{\mathcal{O}(1)} \right] \\ &= k_B \ln(\Phi(E)) \end{aligned}$$

On aboutit à la formule de **Sackur-Tétrode**

$$S^*(E, V, N) = Nk_B \left[\frac{5}{2} + \ln\left(\frac{V}{N}\right) + \frac{3}{2} \ln\left(\frac{mE}{3\pi\hbar^2 N}\right) \right]$$

L'entropie microcanonique S^* est nécessairement positive (d'après sa définition). Pourtant, on remarque que la formule trouvée précédemment ne satisfait pas toujours cette condition. La formule de **Sackur-Tétrode** est valide pour les régimes dilués (basse densité, haute énergie) que l'on appelle **limite diluée** et pour laquelle $\frac{V}{N} \left(\frac{mE}{3\pi\hbar^2 N}\right)^{3/2} \gtrsim 1$.

Avec l'expression de l'entropie, on peut déduire des grandeurs thermodynamiques :

$$\begin{aligned} \frac{1}{T^*} &= \frac{\partial S^*}{\partial E} \Rightarrow E = \frac{3}{2} Nk_B T^* \\ \frac{P^*}{T^*} &= \frac{\partial S^*}{\partial V} \Rightarrow P^* = \frac{Nk_B T^*}{V} \end{aligned}$$

3.7 Le paradoxe de Gibbs enfin résolu !

Pour aider la discussion, nous introduirons la distinction entre particules discernables et indiscernables de la forme :

$$\Phi_{indisc}(E) = \frac{1}{N!} \Phi_{disc}(E)$$

Dans la cadre de la mécanique classique la notion de trajectoire permet (en principe) de distinguer les atomes, dans ce cas l'entropie microcanonique s'écrit :

$$S_{disc}^* = k_B \ln(\Phi_{disc}(E)) = Nk_B \left[\frac{3}{2} + \ln\left(V \left[\frac{mE}{3\pi\hbar^2 N}\right]^{3/2}\right) \right]$$

Mais cette entropie ne présente pas les **bonnes propriétés d'extensivité**. On a

$$\begin{aligned} S_{disc}^* &= Nk_B \ln[V f(T^*)] \\ \text{en remplaçant } E &= \frac{3}{2} Nk_B T^* \end{aligned}$$

Cette expression conduit à une conclusion paradoxale sur le **problème du mélange de deux gaz de même nature**.

On considère deux gaz identiques (à la même pression, température) dans deux volumes (respectivement) V_1 et V_2 , séparés par une paroi rigide à l'instant initial. On retire la paroi et on laisse se mélanger les gaz.

On note $\Delta S_{\text{mélange}} \triangleq S_{\text{final}} - S_{\text{initial}}$.

$$S_{disc}^{initial} = N_1 k_B \ln [V_1 f(T^*)] + N_2 k_B \ln [V_2 f(T^*)]$$

$$S_{disc}^{final} = N_1 k_B \ln [(V_1 + V_2) f(T^*)] + N_2 k_B \ln [(V_1 + V_2) f(T^*)]$$

$$\Delta S_{mélange} = k_B [(N_1 + N_2) \ln(N_1 + N_2) - N_1 \ln(N_1) - N_2 \ln(N_2)]$$

en utilisant $\frac{V_1}{N_1} = \frac{V_2}{N_2} = \frac{V_1 + V_2}{N_1 + N_2}$

Si les deux gaz sont de même nature, le fait d'enlever la paroi est une transformation réversible car remettre la paroi revient à revenir à l'état initial : c'est le « paradoxe de Gibbs ».

Si maintenant, on calcule $\Delta S_{mélange}$ à partir de S_{disc}^* , il vient :

$$S_{disc}^* = N k_B \ln \left[\frac{V}{N} f(T^*) \right]$$

et dans ce cas, le problème est résolu !

Chapitre 4

Ensembles canoniques

La plupart des situations rencontrées en physique sont celles où un système **non isolé** est maintenu à **température fixée** grâce à un thermostat (gros systèmes) avec lequel il peut échanger de l'énergie. C'est pourquoi on introduit un nouvel ensemble adapté à ce genre de situations.

4.1 Distribution canonique

4.1.1 Thermostat

On suppose que le système $\mathcal{S}$ est en contact avec un thermostat $\mathfrak{S}$ suffisamment « gros » pour que les échanges d'énergies entre les deux systèmes n'affectent pas les propriétés thermodynamiques du système $\mathcal{S}$.

$$E_{total} = E_{\mathcal{S}} + E_{\mathfrak{S}}$$

et

$$E_{\mathcal{S}} \lll E_{\mathfrak{S}}$$

De même pour V et N .

4.2 Distribution canonique

Quelle est la probabilité $\mathcal{P}^C$ que pour le système $\mathcal{S}$ soit dans l'état $|l\rangle$ d'énergie E_l ?

On note $\Omega_{total} = \mathcal{S} \otimes \mathfrak{S}$ l'ensemble des états possibles du système avec le thermostat. D'après le postulat fondamental, tous les microétats sont équiprobables si bien que :

$$\mathcal{P}_{\mathcal{S} \otimes \mathfrak{S}}^* = \frac{1}{\Omega_{total}}$$

Pour déterminer de la probabilité canonique $\mathcal{P}^C$, il faut identifier le **nombre d'états $|L\rangle$ de $\mathfrak{S}$ compatibles avec le fait que le système physique soit dans l'état $|l\rangle$** . Par définition, ils satisfont $E_{tot} \leq E_l + E_L \leq E_{tot} + \delta E$. On cherche alors $\Omega_{\mathfrak{S}}(E_{tot} - E_l)$:

$$\mathcal{P}_{|l\rangle}^C = \frac{\Omega_{\mathfrak{S}}(E_{tot} - E_l)}{\Omega_{tot}} \quad (93)$$

$$= \frac{1}{\Omega_{tot}} e^{\frac{S_{\mathfrak{S}}^*(E_{tot} - E_l)}{k_B}} \quad (94)$$

Or si on effectue un DL sur l'entropie du thermostat, il vient :

$$S_{\mathfrak{S}}^*(E_{tot} - E_l) \cong S_{\mathfrak{S}}(E_{tot}) - \frac{1}{T^*(E_{tot})} E_l + \mathcal{O}\left(\frac{\text{Taille } \mathcal{S}}{\text{Taille } \mathfrak{S}}\right)$$

On notera par la suite, $T \triangleq T^*(E_{tot})$.

Finalement, on a

$$\mathcal{P}_{|l\rangle}^C = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_l} \text{ avec } \beta = \frac{1}{k_B T}$$

On définit Z la fonction de partition :

$$Z \triangleq \sum_{|l\rangle} e^{-\beta E_l}$$

Les probabilités définissent de nouvelles règles d'occupation des microétats du système, **qui sont indépendants du thermostat** (qui intervient seulement dans le terme β).

On voit apparaître le paramètre clé $e^{-\beta E_l}$ appelé **facteur de Boltzman**.

4.3 Grandeurs thermodynamiques associées

4.3.1 Énergie moyenne

Dans cette situation, l'énergie du système n'est pas constante : elle fluctue. Mais on peut quand même introduire l'énergie moyenne

$$\begin{aligned}\overline{E}^C &= \sum_l \mathcal{P}_l^C E_l \\ &= \frac{1}{Z} \sum_l E_l e^{-\beta E_l} \\ &= -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta}\end{aligned}$$

$$\overline{E}^C = -\frac{\partial \ln(Z)}{\partial \beta}$$

On peut introduire la capacité calorifique canonique de la forme :

$$C_V \triangleq \frac{\partial}{\partial T} \overline{E}^C$$

4.3.2 Entropie canonique et énergie libre

On reprend la définition de l'entropie de *Gibbs-Shannon* caractérisant le manque d'information associé à une distribution de probabilité :

$$\begin{aligned}S^C &= -k_B \sum_l \mathcal{P}_l^C \ln(\mathcal{P}_l^C) \\ &= k_B \left(\underbrace{\sum_l \mathcal{P}_l^C \ln(Z)}_{=1} + \underbrace{\sum_l \mathcal{P}_l^C \beta E_l}_{\overline{E}^C/T} \right)\end{aligned}$$

$$S^C = k_B \ln(Z) + \frac{\overline{E}^C}{T}$$

On remarque que

$$\begin{aligned}k_B T \ln(Z) &= \overline{E}^C - T S^C \\ &= F\end{aligned}$$

avec F la fonction *énergie libre* de thermodynamique. On définit la fonction d'Helmotz de la façon suivante :

$$F(T, N, \dots) \triangleq -k_B T \ln(Z)$$

La relation $F = -k_B T \ln(Z)$ de la distribution canonique est l'exact analogue de $S^* = -k_B \ln(\Omega)$ de la distribution microcanonique. La connaissance de Z est équivalente à la connaissance de F ce qui donne un sens physique de la fonction de partition.

On obtient les formules suivantes :

$$S^C = \frac{\overline{E}^C - F}{T} = -\frac{\partial F}{\partial T}$$

$$C_V = T \frac{\partial S^C}{\partial T}$$

Remarque :

1. cette dernière relation fournit un moyen simple d'exprimer l'entropie en fonction de la capacité calorifique (que l'on peut mesurer) :

$$S(T) = S(T_0) + \int_{T_0}^T dT' \frac{C_V(T')}{T'} \quad (95)$$

2. L'énergie libre est une fonction extensive, cela veut dire qu'elle s'exprime en fonction de deux variables : $F(T, V, N) = F(T, V/N)$.
3. **Interprétation thermodynamique de l'énergie libre :** La variation d'énergie libre fixe une borne supérieure à la quantité de travail disponible $\mathcal{W}_{dis} \leq -\Delta F$.

4.3.3 Potentiel chimique canonique

On peut définir le potentiel chimique comme le coût en énergie libre nécessaire pour rajouter une particule dans le système :

$$\mu^C \triangleq F(T, N, \dots) - F(T, N-1, \dots)$$

$$\mu^C \triangleq \frac{\partial F}{\partial N}$$

Le potentiel chimique est donc une grandeur intensive, ayant la dimension d'une énergie. Mais, ce n'est pas l'énergie moyenne par particule ($\partial E / \partial N$) car elle comprend une contribution énergétique et entropique :

$$\mu^C = \frac{\partial \bar{E}^C}{\partial N} - T \frac{\partial S}{\partial N}$$

4.3.4 Moyenne de grandeurs physiques et variables conjuguées

On considère une grandeur physique X et on introduit son **paramètre conjugué** ϕ tel que $X_l = \frac{\partial}{\partial \phi} E_l$. Dans ce cas, l'expression de la moyenne canonique s'écrit :

$$\begin{aligned} \bar{X}^C &= \sum_l \mathcal{P}_l^C X_l \\ &= \frac{1}{\beta Z} \sum_l \frac{\partial}{\partial \phi} e^{-\beta E_l} \\ &= \frac{1}{\beta Z} \frac{\partial Z}{\partial \phi} \end{aligned}$$

Dans ce cas

$$\bar{X}^C = \frac{\partial F}{\partial \phi}$$

Au lieu d'avoir à calculer une moyenne qui peut dépendre de plusieurs paramètres, on remarque ici que $\bar{X}^C$ peut être obtenu simplement par une opération de dérivation sur l'énergie libre.

4.4 Fluctuation d'énergie

On remarque que pour calculer la variance, on a :

$$\begin{aligned} \sigma_E^2 &= \mathbb{V}(E) = \sum_l E_l^2 \mathcal{P}_l^C \\ \sigma_E^2 &= \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} \\ \sigma_E^2 &= -\frac{\partial \bar{E}^C}{\partial \beta} \end{aligned}$$

En utilisant la relation $T(\partial/\partial T) = -\beta(\partial/\partial\beta)$, il vient

$$C_V = \frac{1}{k_B T^2} \sigma_E^2$$

C'est la relation de **fluctuation-dissipation** reliant un coefficient de réponse (C_V) à la fluctuation d'une grandeur (ou plus généralement une fonction de corrélation).

4.5 Sous-systèmes indépendants

On regarde le cas de N sous-systèmes indépendant *i.e* un problème séparable qui donne une forme factorisée de la fonction de partition canonique.

On considère que les systèmes sont tous identiques, on note λ_i (un « état quantique individuel ») l'état du sous-système i . Le microétat de ces N sous-systèmes se note $l = (\lambda_1, \dots, \lambda_N)$. L'hypothèse de **séparabilité** permet de faire apparaître l'énergie totale comme la somme des énergies individuelles et la somme des microétats se décompose en somme séparable de chaque état individuel :

$$E_l = \sum_{i=1}^N \epsilon_{\lambda_i}$$

$$\sum_l = \sum_{\lambda_1} \dots \sum_{\lambda_N}$$

La fonction de partition s'écrit donc :

$$\begin{aligned} Z &= \sum_l e^{-\beta E_l} = \sum_{\lambda_1} \dots \sum_{\lambda_N} e^{-\beta \sum_{i=1}^N \epsilon_{\lambda_i}} \\ &= \sum_{\lambda_1} \dots \sum_{\lambda_N} \prod_{i=1}^N e^{-\beta \epsilon_{\lambda_i}} \\ &= \prod_{i=1}^N \left(\sum_{\lambda_i} e^{-\beta \epsilon_{\lambda_i}} \right) \end{aligned}$$

$$Z = z^N$$

où z correspond à la fonction de partition d'un sous-système. On peut donc factoriser notre fonction de partition :

$$Z = z^N \text{ avec } z = \sum_{\lambda} e^{-\beta \epsilon_{\lambda}}$$

Dans le cas où les sous-systèmes ne sont pas identiques mais restent séparables, on obtient la relation suivante :

$$Z = \prod_{i=1}^N z_i$$

C'est un moyen direct pour passer du problème d'un sous-système à N sous-systèmes.

Du côté des probabilités, on obtient :

$$p_{\lambda}^C = \frac{e^{-\beta \epsilon_{\lambda}}}{z} \text{ ou } p_{\lambda}^C = g_{\lambda} \frac{e^{-\beta \epsilon_{\lambda}}}{z}$$

$$\mathcal{P}_l^C = \prod_i p_{\lambda_i}^C$$

avec g_{λ} la dégénérescence du niveau d'énergie ϵ_{λ} .

Cette factorisation implique plusieurs simplifications notamment au niveau de l'énergie libre qui peut s'écrire comme la somme d'énergies libres individuelles, des énergies moyennes individuelles, du potentiel chimique, ...

Remarque importante : La règle de factorisation s'applique à des systèmes identiques mais **discernables**. L'approximation de *Maxwell-Boltzmann* pour des particules **indiscernables** donne :

$$Z \simeq Z^{MB} = \frac{1}{N!} z^N$$

4.6 Le cristal paramagnétique de spin 1/2

4.6.1 Rappel sur la distribution microcanonique

On considère un solide cristallin de N atomes formant un réseau cristallin (parfait), l'atome i porte un moment magnétique proportionnel au spin de l'électron : $\mathbf{m}_i = \gamma \mathbf{S}_i$ avec γ le facteur gyromagnétique.

Pour simplifier le problème, on suppose que le spin est égale à 1/2 et que le spin i peut se retrouver dans deux états quantiques $|\uparrow\rangle_i$ et $|\downarrow\rangle_i$ tels que :

$$\begin{aligned} S_z^i |\uparrow\rangle_i &= +\frac{\hbar}{2} |\uparrow\rangle_i \\ S_z^i |\downarrow\rangle_i &= -\frac{\hbar}{2} |\downarrow\rangle_i \end{aligned}$$

Le microétat du cristal est le produit tensoriel des microétats de chaque atome (on négligera toutes les **interactions** entre spin) :

$$|\uparrow\uparrow\downarrow\ldots\uparrow\rangle \triangleq |\uparrow\rangle_1 \otimes |\uparrow\rangle_2 \otimes |\downarrow\rangle_3 \otimes \ldots \otimes |\downarrow\rangle_N$$

Si l'on soumet le cristal à un champ magnétique $\mathbf{B} = \mathfrak{B}\mathbf{u}_z$, l'énergie magnétique s'écrit :

$$\mathcal{H}_{mag} = -\mathfrak{B}M_Z = -\mathfrak{B}\gamma \sum_{i=1}^N S_z^i$$

avec $\mathbf{M} = \sum_{i=1}^N \mathbf{m}_i$ l'aimantation totale du cristal.

Avec cette expression on remarque que l'énergie de chaque spin peut prendre deux valeurs :

$$\begin{aligned} \langle \downarrow | h_{mag} | \downarrow \rangle &= +\frac{\hbar\gamma\mathfrak{B}}{2} \\ \langle \uparrow | h_{mag} | \uparrow \rangle &= -\frac{\hbar\gamma\mathfrak{B}}{2} \end{aligned}$$

on notera $\epsilon_{\pm} = \mp\epsilon_{\mathfrak{B}}$ avec $\epsilon_{\mathfrak{B}} = \frac{\hbar\gamma\mathfrak{B}}{2}$.

On a un problème de N **systèmes ayant deux niveaux d'énergie possibles** (c'est simple!).

On regarde le système du point de vue microcanonique donc le cristal est supposé isolé, on a $\mathcal{H}_{mag} = E$ fixée et donc :

$$\begin{aligned} E &= (n_- - n_+) \epsilon_{\mathfrak{B}} \\ N &= n_+ + n_- \end{aligned}$$

d'où

$$n_{\pm} = \frac{1}{2} \left(N \mp \frac{E}{\epsilon_{\mathfrak{B}}} \right)$$

Le nombre de microétats accessibles correspond au nombre de manière de choisir n_+ spin $|\uparrow\rangle$ parmi N particules. Donc $\Omega = N!/(n_+!n_-!)$.

Donc l'entropie microcanonique s'écrit (en utilisant la formule de Stirling) :

$$\begin{aligned} S^*(E, \mathfrak{B}, N) &\simeq k_B [N \ln(N) - n_+ \ln(n_+) - n_- \ln(n_-)] \\ &= N k_B \left[\ln(2) - \frac{(1 - \xi) \ln(1 - \xi) + (1 + \xi) \ln(1 + \xi)}{2} \right] \end{aligned}$$

avec $\xi = E/(N\epsilon_{\mathfrak{B}}) \in [-1; 1]$.

4.6.2 Distribution canonique

La fonction de partition pour un spin est simple :

$$z = e^{-\beta\epsilon_{\mathfrak{B}}} + e^{\beta\epsilon_{\mathfrak{B}}} = 2\text{ch}(\beta\epsilon_{\mathfrak{B}})$$

d'où

$$Z_{\text{cristal}} = z^N$$

Puisque les propriétés du cristal se déduisent directement de celle du moment magnétique unique (par extensité), on va travailler uniquement sur un spin :

$$\begin{aligned} f(T, \mathfrak{B}) &= -k_B T \ln [2\text{ch}(\beta\epsilon_{\mathfrak{B}})] \\ \bar{\epsilon}^C(T, \mathfrak{B}) &= -\epsilon_{\mathfrak{B}}(\beta\epsilon_{\mathfrak{B}}) \\ s^C(T, \mathfrak{B}) &= k_B [\ln(2\text{ch}(\beta\epsilon_{\mathfrak{B}})) - \beta\epsilon_{\mathfrak{B}} \text{th}(\beta\epsilon_{\mathfrak{B}})] \end{aligned}$$

On peut relier l'énergie moyenne à l'aimantation moyenne d'un spin : $\overline{\mathfrak{m}}_z^C = -\bar{\epsilon}^C/\mathfrak{B}$.

$$\overline{\mathfrak{m}}_z^C = \mathfrak{m}_0 \text{th} \left[\frac{\epsilon_{\mathfrak{B}}}{k_B T} \right]$$

avec $\mathfrak{m}_0 = \gamma\hbar/2$ l'aimantation maximale.

On remarque que cette expression pour le moment magnétique de spin fait apparaître la compétition entre l'énergie magnétique $\epsilon_{\mathfrak{B}}$ qui tend à faire aligner le moment sur le champ extérieur $\mathfrak{B}$ et l'agitation thermique $k_B T$ (entropie) qui traduit le désalignement dû aux fluctuations thermiques.

$$\begin{aligned} k_B T \ll \epsilon_{\mathfrak{B}} \quad \overline{\mathfrak{m}}_z^C &\simeq \mathfrak{m}_0 \\ k_B T \gg \epsilon_{\mathfrak{B}} \quad \overline{\mathfrak{m}}_z^C &\simeq \mathfrak{m}_0 \frac{\epsilon_{\mathfrak{B}}}{k_B T} \end{aligned}$$

4.7 Oscillateur harmonique unidimensionnel

On considère un unique oscillateur harmonique unidimensionnel, son spectre en énergie est donné par : $E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$ avec $n \in \mathbb{N}$. La fonction de partition Z s'écrit :

$$Z = \sum_{n=0}^{+\infty} e^{-\beta E_n} \tag{96}$$

$$= \sum_{n=0}^{+\infty} e^{-\beta\hbar\omega(n+\frac{1}{2})} \tag{97}$$

$$= e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}} \sum_{n=0}^{+\infty} e^{-\beta\hbar\omega n} \tag{98}$$

$$= \frac{e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \tag{99}$$

$$= \frac{1}{2 \sinh \left[\frac{\beta\hbar\omega}{2} \right]} \tag{100}$$

Dans ce cas, on peut calculer l'énergie moyenne :

$$\overline{E}^C = \hbar\omega\left(\bar{n} + \frac{1}{2}\right) \quad (101)$$

$$\text{avec } \bar{n} = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \quad (102)$$

Pour le solide d'Einstein, on suppose que les N oscillateurs sont indépendants si bien que $Z_{\text{Einstein}} = Z_{\text{osc}}^N$ d'après ce qu'il précède.

L'Hamiltonien d'un tel système s'écrit :

$$\mathcal{H}(x, p_x) = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{m\omega}{2}x^2 \quad (103)$$

On considère l'espace des phases $\Gamma(x, p_x)$ alors :

$$p^C \propto e^{-\beta\mathcal{H}(\Gamma)} \quad (104)$$

$$\text{et } Z = \frac{1}{h} \int dx dp_x e^{-\beta\mathcal{H}(\Gamma)} \quad (105)$$

On peut définir une densité de probabilité de la forme :

$$\rho(x, p_x) = \frac{e^{-\beta\mathcal{H}(\Gamma)}}{hZ} \quad (106)$$

Étant donné que l'hamiltonien du système a une forme simple, on peut calculer la fonction de partition Z du système :

$$Z = \frac{1}{h} \int dx e^{-\beta\frac{m\omega}{2}x^2} \int dp_x e^{-\beta\frac{p_x^2}{2m}} \quad (107)$$

$$= \frac{1}{h} \sqrt{\frac{2\pi}{\beta m \omega^2}} \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} = \frac{1}{h\beta\omega} \quad (108)$$

Au sens des probabilités, on remarque que x et p_x sont indépendantes : $\rho(x, p_x) = \rho_1(x)\rho_2(p_x)$.

Dans ce cas, on retrouve le **théorème d'équipartition de l'énergie** :

$$\overline{E}^C = k_B T \quad (109)$$

4.8 Description semi-classique

D'après la règle de dénombrement des microétats, on peut écrire :

$$Z = \frac{1}{N!h^d} \int d^{2d}\mathbf{\Gamma} e^{-\beta\mathcal{H}(\mathbf{\Gamma})} \quad (110)$$

avec $\mathcal{H}(\mathbf{\Gamma})$ qui correspond à l'hamiltonien d'un système de N particules **indiscernables**. Dans ce cas, la densité de probabilité dans l'espace des phases s'écrit :

$$\rho^C(\mathbf{\Gamma}) = \frac{e^{-\beta\mathcal{H}(\mathbf{\Gamma})}}{h^d N! Z} \quad (111)$$

Avec ces formules, on peut écrire la valeur moyenne canonique d'une grandeur physique $\mathcal{A}$ telle que :

$$\overline{\mathcal{A}}^C = \int d^{2d}\mathbf{\Gamma} \rho^C(\mathbf{\Gamma}) \mathcal{A}(\mathbf{\Gamma}) \quad (112)$$

$$= \int \frac{d^{2d}\mathbf{\Gamma}}{N!h^d} \mathcal{A}(\mathbf{\Gamma}) \frac{e^{-\beta\mathcal{H}(\mathbf{\Gamma})}}{Z} \quad (113)$$

$$= \frac{\int d^{2d}\mathbf{\Gamma} \mathcal{A}(\mathbf{\Gamma}) e^{-\beta\mathcal{H}(\mathbf{\Gamma})}}{\int d^{2d}\mathbf{\Gamma} e^{-\beta\mathcal{H}(\mathbf{\Gamma})}} \quad (114)$$

4.9 Théorème d'équipartition de l'énergie

Il repose essentiellement sur les propriétés des intégrales gaussiennes. Considérons un hamiltonien ayant un degré de liberté $x \in \mathbb{R}$ et quadratique i.e $\mathcal{H} = \alpha x^2$ avec α une constante positive. On obtient :

$$\overline{E}^C = \langle \alpha x^2 \rangle \quad (115)$$

$$= \frac{\int_{\mathbb{R}} \alpha x^2 e^{-\beta \alpha x^2} dx}{\int_{\mathbb{R}} e^{-\beta \alpha x^2} dx} \quad (116)$$

$$= \frac{\alpha \frac{1}{2\beta\alpha} \sqrt{\frac{\pi}{\beta\alpha}}}{\sqrt{\frac{\pi}{\beta\alpha}}} \quad (117)$$

$$= \frac{1}{2\beta} \quad (118)$$

Finalement, on retrouve :

$$\boxed{\overline{E}^C = \frac{k_B T}{2}} \quad (119)$$

Ce résultat est indépendant de la nature de la variable (position ou impulsion) et de la constante multiplicative. On peut généraliser le résultat précédent en considérant l'hamiltonien suivant :

$$\mathcal{H}(\mathbf{y}, x) = A(\mathbf{y})x^2 + B(\mathbf{y}) \quad (120)$$

L'hamiltonien dépend, en plus de x , d'autres degrés de liberté regroupés dans le vecteur $\mathbf{y}$ ayant un nombre quelconque de composantes. Calculons la contribution à l'énergie moyenne du terme quadratique en x :

$$\langle A(\vec{y})x^2 \rangle = \frac{\int d^n \mathbf{y} dx A(\mathbf{y}) x^2 e^{-\beta \mathcal{H}(\mathbf{y}, x)}}{\int d^n \mathbf{y} dx e^{-\beta \mathcal{H}(\mathbf{y}, x)}} \quad (121)$$

$$= \frac{\int d^n \mathbf{y} e^{-\beta B(\mathbf{y})} A(\mathbf{y}) \int dx x^2 e^{-\beta A(\mathbf{y})x^2}}{\int d^n \mathbf{y} e^{-\beta B(\mathbf{y})} \int dx e^{-\beta A(\mathbf{y})x^2}} \quad (122)$$

$$= \frac{\int d^n \mathbf{y} e^{-\beta B(\mathbf{y})} A(\mathbf{y}) \frac{1}{2\beta A(\mathbf{y})} \sqrt{\frac{\pi}{\beta A(\mathbf{y})}}}{\int d^n \mathbf{y} e^{-\beta B(\mathbf{y})} \sqrt{\frac{\pi}{\beta A(\mathbf{y})}}} \quad (123)$$

$$= \frac{1}{2\beta} \quad (124)$$

On retrouve, encore une fois,

$$\langle A(\mathbf{y})x^2 \rangle = \frac{k_B T}{2} \quad (125)$$

Ce résultat porte le nom du **théorème d'équipartition de l'énergie** et se formule de la sorte : **Chaque terme quadratique dans l'hamiltonien apporte une contribution $\frac{1}{2}k_B T$ à l'énergie moyenne** sous les hypothèses de validité de la description semi-classique.

4.10 Cas de particules indépendantes

Avec une approche semi-classique, il suffit que l'hamiltonien se décompose comme une somme d'hamiltonien pour chaque particule (identique) pour qu'on puisse factoriser sa fonction de partition.

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \sum_{i=1}^N h(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i) \quad (126)$$

Dans ce cas,

$$e^{-\beta \mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p})} = \prod_{i=1}^N e^{-\beta h(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)} \quad (127)$$

Finalement, la fonction de partition s'écrit :

$$Z = \frac{1}{N!} \int \prod_{i=1}^N \frac{d^3\mathbf{r}_i d^3\mathbf{p}_i}{h^3} e^{-\beta h(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)} \quad (128)$$

$$= \frac{1}{N! h^{3N}} \prod_{i=1}^N \int d^3\mathbf{r}_i d^3\mathbf{p}_i e^{-\beta h(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)} \quad (129)$$

$$= \frac{1}{N! h^{3N}} \left(\int d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{p} e^{-\beta h(\mathbf{r}, \mathbf{p})} \right)^N \quad (130)$$

$$= \frac{z^N}{N!} \quad (131)$$

avec $z = \int \frac{d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{p}}{h^3} e^{-\beta h(\mathbf{r}, \mathbf{p})}$.

Dans ce cas, on calcule l'énergie libre :

$$F = -k_B T \ln(Z) = -k_B T (N \ln(z) - \ln(N!)) \quad (132)$$

$$= -k_B T (N \ln(z) - N \ln(N) + N) \quad (133)$$

$$= -N k_B T \left[\ln\left(\frac{z}{N}\right) + 1 \right] \quad (134)$$

$$= N f \text{ avec } f = -k_B T \left[\ln\left(\frac{z}{N}\right) + 1 \right] \quad (135)$$

L'énergie libre par particule f ne s'écrit donc pas $-k_B T \ln(z)$. En revanche, on a toujours $\overline{E}^C = N \overline{\epsilon}^C$.

Gaz parfait monoatomique : L'hamiltonien du système de N particules indépendantes, identiques et indiscernables s'écrit :

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} = N \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \quad (136)$$

La fonction de partition prend la forme :

$$Z = \frac{1}{N! h^{3N}} \left(\underbrace{\int d^3\mathbf{r}}_V \right)^N \left(\int d^3\mathbf{p} e^{-\frac{\beta \mathbf{p}^2}{2m}} \right)^N \quad (137)$$

$$= \frac{V^N}{N! h^{3N}} \left(\int d\mathbf{p} e^{-\frac{\beta p^2}{2m}} \right)^{3N} \quad (138)$$

$$= \frac{V^N}{N! h^{3N}} \left(\frac{2m\pi}{\beta} \right)^{3N/2} \quad (139)$$

Finalement, on peut écrire la fonction de partition Z comme le produit de fonction z avec :

$$z = \frac{V}{\Lambda_T^3} \text{ avec } \Lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad (140)$$

avec Λ_T la longueur d'onde thermique de de Broglie : elle correspond à l'échelle de longueur d'onde associé à l'impulsion thermique (ou énergie thermique $k_B T$).

Dans le cas **ultrarelativiste**, la longueur d'onde thermique est proportionnelle à $\frac{hc}{k_B T}$.

L'énergie du gaz parfait monoatomique s'écrit :

$$\overline{E}^C = -\frac{\partial Z}{\partial \beta} = \frac{3N}{2} k_B T \quad (141)$$

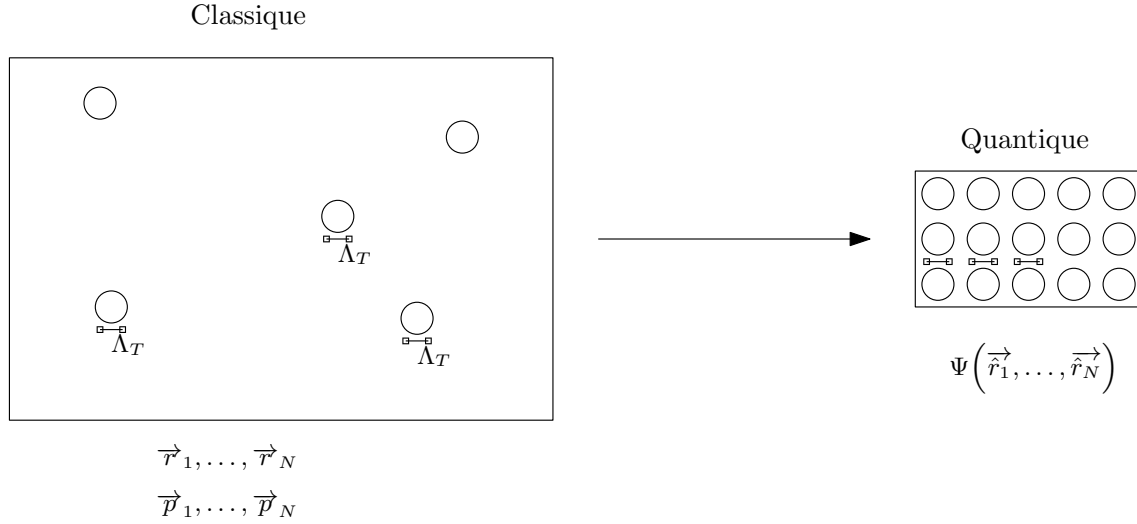
On peut calculer l'énergie libre, l'entropie et la pression canonique

$$F = -Nk_B T \left[\ln \left(\frac{V}{N\Lambda_T^3} \right) + 1 \right] \quad (142)$$

$$S^C = \frac{\overline{E}^C - F}{T} = Nk_B \left[\ln \left(\frac{V}{N\Lambda_T^3} \right) + \frac{5}{2} \right] \quad (143)$$

$$p^C \triangleq -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{Nk_B T}{V} \quad (144)$$

On remarque que dans la limite où $\frac{V}{N\Lambda_T^3} \sim 1$, l'entropie du gaz parfait peut devenir négative : c'est la limite de l'approche classique.



Gaz parfait diatomique



Les deux masses (atomes) sont reliées par un ressort. La molécule possède plusieurs contribution à l'énergie totale du système suivant les degrés de liberté :

$\hookrightarrow \mathcal{H}_{\text{trans}}$ qui correspond à la translation du centre de masse et s'écrit :

$$\mathcal{H}_{\text{trans}} = \frac{1}{2\mu} (\mathbf{p}_x^2 + \mathbf{p}_y^2 + \mathbf{p}_z^2) \quad (145)$$

$\hookrightarrow \mathcal{H}_{\text{vib}}$ qui correspond à l'élongation de la longueur de la liaison molécule modélisé par un oscillateur :

$$\mathcal{H}_{\text{vib}} = \frac{p_l^2}{2\mu} + \frac{\mu\omega}{2} l^2 \quad (146)$$

$\hookrightarrow \mathcal{H}_{\text{rot}}$ qui correspond à la rotation des deux noyaux par rapport au centre de symétrie :

$$\mathcal{H}_{\text{rot}} = \frac{I}{2} \left(p_\theta^2 + \frac{p_\varphi^2}{\sin^2(\theta)} \right) \quad (147)$$

Finalement,

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{trans}} + \mathcal{H}_{\text{vib}} + \mathcal{H}_{\text{rot}} \quad (148)$$

Dans une approche classique l'espace des phases est composé de 12 **dimensions** :

↪ 6 pour le centre de masse : x, y, z, p_x, p_y, p_z ,

↪ 2 associées à l'oscillateur : l, p_l ,

↪ 4 associées à la rotation : $\theta, \varphi, p_\theta, p_\varphi$.

La fonction de partition d'une telle molécule s'écrit :

$$Z = \int d^{12}\Gamma e^{-\beta\mathcal{H}(\Gamma)} \quad (149)$$

i.e (en séparant les intégrales)

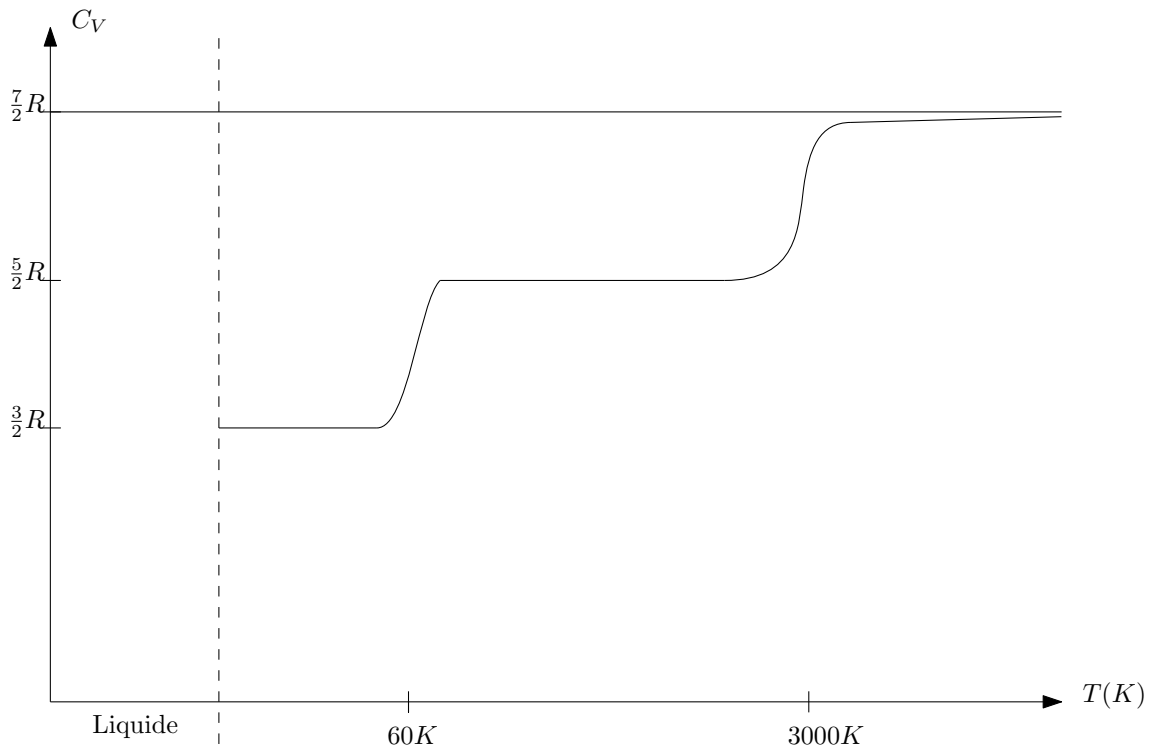
$$Z = \int dx dy dz dp_x dp_y dp_z e^{-\beta\mathcal{H}_{\text{trans}}} \int dl dl e^{-\beta\mathcal{H}_{\text{vib}}} \int \sin(\theta) d\theta d\varphi dp_\theta dp_\varphi e^{-\beta\mathcal{H}_{\text{rot}}} \quad (150)$$

$$(151)$$

Toutes ces intégrales sont des intégrales Gaussiennes qui contribuent à un facteur $\beta^{-1/2}$ à Z donc $Z \propto \beta^{-7/2}$.

On retrouve alors :

$$\overline{E}^C = \frac{7}{2} k_B T \quad (152)$$



$$Z = Z_{\text{trans}} Z_{\text{vib}} Z_{\text{rot}} \Leftrightarrow C_V = C_{V,\text{trans}} + C_{V,\text{vib}} + C_{V,\text{rot}}$$

4.11 Utilisation de la fonction de partition

On rappelle la forme de la fonction de partition, sous forme :

↪ **Intégrale sur l'espace des phases**

$$Z(\beta) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int d\Gamma e^{-\beta\mathcal{H}(\Gamma)} \quad (153)$$

↪ **Somme (discret)**

$$Z(\beta) = \sum_{|l\rangle} e^{-\beta\epsilon_l} \quad (154)$$

L'énergie moyenne $\overline{E}^C = -\frac{\partial \ln(Z)}{\partial \beta}$ du système se calcule de la forme :

↪ **Cas continue**

$$\overline{E}^C = \frac{1}{Z} \sum_{|l\rangle} \epsilon_l e^{-\beta\epsilon_l} = \sum_{|l\rangle} \rho_l \epsilon_l \quad (155)$$

↪ **Cas discret**

$$\overline{E}^C = \frac{\int d\mathbf{\Gamma} \mathcal{H}(\mathbf{\Gamma}) e^{-\beta \mathcal{H}(\mathbf{\Gamma})}}{\int d\mathbf{\Gamma} e^{-\beta \mathcal{H}(\mathbf{\Gamma})}} = \int d\mathbf{\Gamma} \rho(\mathbf{\Gamma}) \mathcal{H}(\mathbf{\Gamma}) \quad (156)$$

Ce mécanisme de dérivation du logarithme de la fonction de partition $\ln(Z)$ peut être utilisé pour obtenir d'autres quantités thermodynamiques. Considérons un système dépendant d'un paramètre B tel que l'hamiltonien est une fonction $\mathcal{H}(\mathbf{\Gamma}, B)$.

Au niveau thermodynamique, on va en général écrire que l'énergie libre F dépend du paramètre B et écrire $F(T, B)$. On peut donc identifier un travail élémentaire associé à la variation de B :

$$\delta \mathcal{W} = \frac{\partial F}{\partial B} dB \quad (157)$$

Exemple : B représente un champ magnétique donc $\frac{\partial F}{\partial B} = -M$ magnétisation totale du système et il vient :

$$dF = -M dB \quad (158)$$

Le couple (M, B) sont des variables conjuguées

Revenons au cas général et prenons la définition statistique de l'énergie libre F :

$$F(T, B) = -k_B T \ln [Z(\beta, B)] \quad (159)$$

Dans l'approche quantique,

$$\frac{\partial F}{\partial B} = \frac{1}{Z} \sum_{|l\rangle} \frac{\partial \epsilon_l}{\partial B} e^{-\beta \epsilon_l} \quad (160)$$

$$\text{avec } |l\rangle \text{ les états propres} \quad (161)$$

$$= \sum_{|l\rangle} \frac{\partial}{\partial B} \left(\langle l | \hat{\mathcal{H}} | l \rangle \right) \rho_l \quad (162)$$

$$= \sum_{|l\rangle} \rho_l \langle l | \frac{\partial \hat{\mathcal{H}}}{\partial B} | l \rangle \quad (163)$$

$$\text{par thm d'Hellman-Feynmann} \quad (164)$$

$$= \left\langle \frac{\partial \hat{\mathcal{H}}}{\partial B} \right\rangle \quad (165)$$

i.e

$$\frac{\partial F}{\partial B} = \text{Valeur moyenne} \quad (166)$$

Considérons le cas particulier où $\hat{\mathcal{H}}$ dépend linéairement du paramètre B :

$$\hat{\mathcal{H}}(B) = \hat{\mathcal{H}}_0 - B \hat{A} \quad (167)$$

avec $\hat{\mathcal{H}}_0$ indépendant de B et $\hat{A}$ un opérateur ou une fonction classique de l'espace des phases.

Exemple : Champ magnétique B et l'opérateur $\hat{A} = \sum_i \hat{m}_{iz}$ qui est le moment magnétique total selon un axe fixe.

$$\langle \hat{A} \rangle_B = -\frac{\partial F}{\partial B} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial B} \ln [Z(\beta, B)] \quad (168)$$

$$\langle \hat{A}^2 \rangle_B = \frac{1}{\beta^2} \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial B^2} \quad (169)$$

$$\langle \hat{A}^2 \rangle_B - \langle \hat{A} \rangle_B^2 = \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial^2}{\partial B^2} \ln(Z) \quad (170)$$

d'où le résultat

$$\langle \hat{A}^2 \rangle_B - \langle \hat{A} \rangle_B^2 = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \langle \hat{A} \rangle_B}{\partial B}$$

(171)

On en déduit une relation qui relie les fluctuations de la variable $\langle \hat{A} \rangle$ à B fixé avec sa dérivée par rapport à B définie comme :

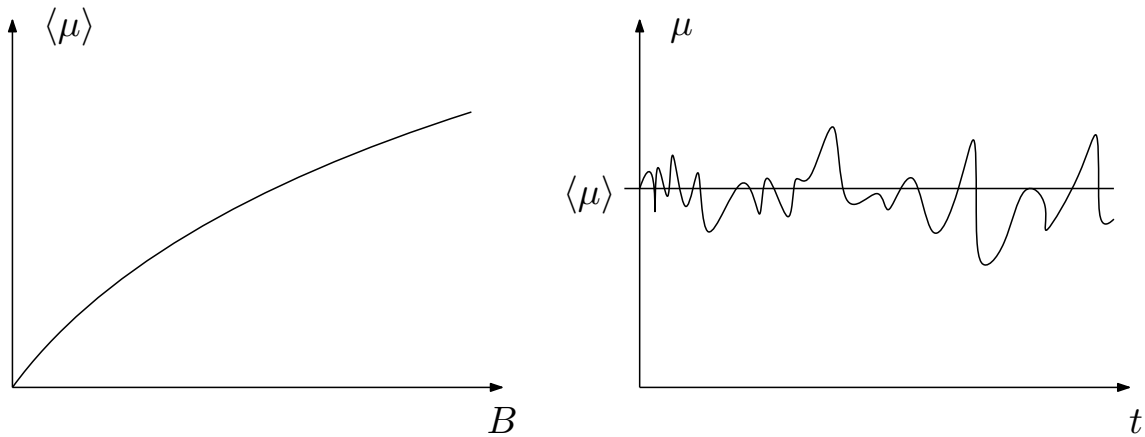
$$\chi_{\hat{A}B} = \frac{\partial \langle \hat{A} \rangle_B}{\partial B} \quad (172)$$

$$= \frac{1}{k_B T} \langle \hat{A}^2 \rangle_B - \langle \hat{A} \rangle_B^2 \quad (173)$$

$$= \frac{1}{k_B T} \sigma_{\hat{A}}^2 \quad (174)$$

La mesure de la susceptibilité $\chi_{\hat{A}B}$ peut s'effectuer de 2 manières : Mesurer la variation de $\hat{A}$ en fonction de B **ou** mesurer les fluctuations de $\hat{A}$ au cours du temps à B constant.

Cas du champ B et du moment magnétique :

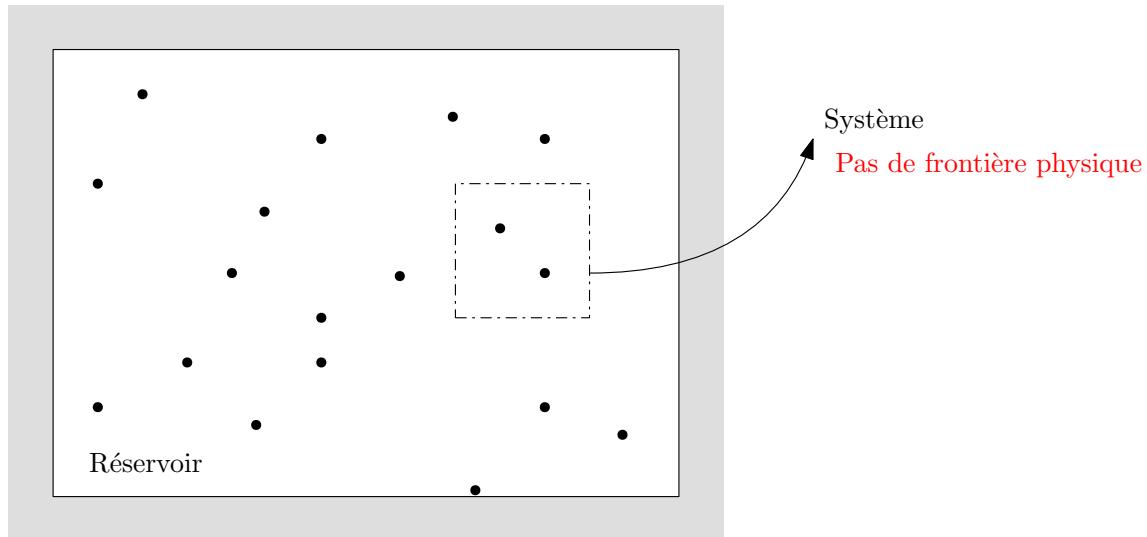


La mesure de la susceptibilité magnétique $\chi_B \triangleq \frac{\partial \langle \mu \rangle}{\partial B}$ peut s'effectuer grâce au deux graphes.

Chapitre 5

Ensemble grand-canonique

Dans l'ensemble canonique, on permet l'échange d'énergie thermique entre le système et un thermostat. On généralise à présent en autorisant l'échange de particules entre le système et un **grand réservoir de particules** (qui joue aussi le rôle de thermostat). On fixe donc les variables thermodynamiques conjuguées, respectivement, à l'énergie et le nombre de particule : soit la température T et le potentiel chimique μ .



De nombreuses situation physique renvoie vers l'hypothèse grand canonique. C'est le cas des phénomènes d'adsorption/désorption de molécules sur une paroi à l'équilibre (catalyse hétérogène), un conducteur relié à une batterie, une phase en équilibre avec une autre, ...

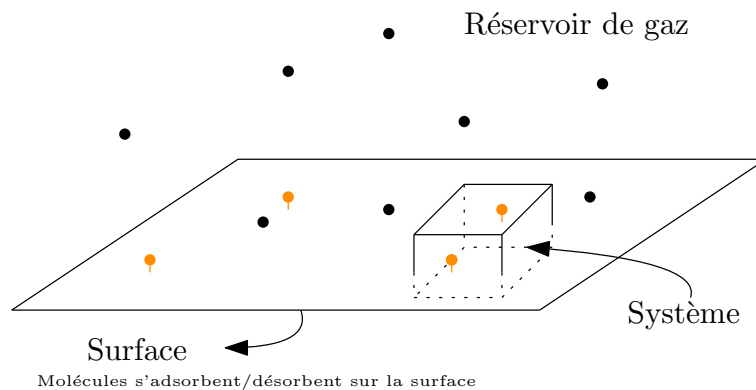


FIGURE 1 – Modèle de Langmuir

Dans tous les cas, on considère le systèmes $\mathcal{S}$ de volume V et on se pose la question : combien de particules $N_{\mathcal{S}}$ et quelle est l'énergie $E_{\mathcal{S}}$ d'un tel système ? On notera $E - E_{\mathcal{S}}$ et $N - N_{\mathcal{S}}$ l'énergie et le nombre de particules du réservoir $\mathcal{R}$ sachant que E et N sont des variables fixées.

5.1 Distribution grand canonique

5.1.1 Dénombrement d'états et probabilité

On note Ω le nombre d'état avec l'indice $\mathcal{S}$ s'ils sont relatifs au systèmes et $\mathcal{R}$ pour le réservoir. On cherche l'expression de la probabilité d'occupation $P_{|l\rangle}^G$ d'un microétat $|l\rangle$ dans le formalisme grand

canonique. On définit les deux variables thermodynamiques de la distribution grand canonique :

$$T \triangleq T_{\mathcal{R}}^{\star} \quad (175)$$

$$\mu \triangleq \mu_{\mathcal{R}}^{\star} \quad (176)$$

On considère le système total isolé $\mathcal{S} \otimes \mathcal{R}$ d'énergie E et de nombre de particules N . Le postulat fondamental de la thermodynamique statistique appliqué au système isolé nous donne :

$$P_{|l\rangle}^G = \frac{\Omega_{\mathcal{S}}(E_l, N_l) \Omega_{\mathcal{R}}(E - E_l, N - N_l)}{\Omega_{total}} \quad (177)$$

$$\propto \Omega_{\mathcal{S}}(E_l, N_l) e^{\frac{1}{k_B} S_{\mathcal{R}}^{\star}(E - E_l, N - N_l)} \quad (178)$$

L'hypothèse du réservoir très grand devant le système permet de faire l'approximation que le système agit comme une perturbation sur l'état d'équilibre du réservoir. On peut alors développer l'entropie microcanonique du réservoir :

$$S_{\mathcal{R}}^{\star}(E - E_l, N - N_l) = S_{\mathcal{R}}^{\star}(E, N) - \underbrace{\frac{\partial S_{\mathcal{R}}^{\star}}{\partial N} \Big|_{E, N}}_{\frac{-\mu}{T}} N_l - \underbrace{\frac{\partial S_{\mathcal{R}}^{\star}}{\partial E} \Big|_{E, N}}_{\frac{1}{T}} E_l + \mathcal{O}(N_l^2/N_{\mathcal{R}}) \quad (179)$$

$$= S_{\mathcal{R}}^{\star}(E, N) - \frac{E_l}{T} + \frac{\mu N_l}{T} \quad (180)$$

Finalement, on peut écrire :

$$P_{|l\rangle}^G \propto \Omega_{\mathcal{S}}(E_l, N_l) e^{\beta(\mu N_l - E_l)} \quad (181)$$

Étant donné que $\Omega_{\mathcal{S}}(E_l, N_l)$ est une constante, on peut finalement écrire la probabilité comme :

$$P_{|l\rangle}^G \propto e^{-\beta(E_l - \mu N_l)} \quad (182)$$

La condition de normalisation nous donne la constante appelée « **grand fonction de partition** », notée Ξ :

$$\sum_{E_l} \sum_{N_l} P_{|l\rangle}^G(E_l, N_l) = 1 \quad (183)$$

$$\Leftrightarrow P_{|l\rangle}^G = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta(E_l - \mu N_l)} \quad (184)$$

Selon les ouvrages la grande fonction de partition est définie comme :

$$\Xi \triangleq \sum_l e^{-\beta(E_l - \mu N_l)} \quad (185)$$

$$\text{ou } \Xi \triangleq \sum_l \Omega_{\mathcal{S}}(E_l, N_l) e^{-\beta(E_l - \mu N_l)} \quad (186)$$

qui sont deux formulations équivalentes. L'équation (185) est la fonction génératrice de l'ensemble grand canonique.

5.1.2 Relation entre fonction de partition grand canonique et canonique

Reprenons les expressions trouvées précédemment en réarrangeant les sommes :

$$\Xi = \sum_{N_l} e^{\beta \mu N_l} \sum_{E_l} \Omega_{\mathcal{S}}(E_l, N_l) e^{-\beta E_l} \quad (187)$$

Or le terme $\sum_{E_l} \Omega_{\mathcal{S}}(E_l, N_l) e^{-\beta E_l}$ correspond à la fonction de partition d'un système dont le nombre de particules est fixe, égal à $N = N_l$: c'est identique à un système à température constante et un

nombre de particule fixée *i.e* l'ensemble canonique. Donc $\sum_{E_l} \Omega_S(E_l, N_l) e^{-\beta E_l} \triangleq Z(N, \beta)$ et on peut réécrire Ξ de la forme :

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} Z(\beta, N) \quad (188)$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} f^N Z(\beta, N) \quad (189)$$

avec $f = e^{\beta \mu}$ appelé la **fugacité**.

On peut écrire Ξ à l'aide de l'énergie libre du système :

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} e^{-\beta F(\beta, N)} e^{\beta \mu N} \quad (190)$$

Remarques :

↪ Dans un certains nombres de situations, le nombre de particules maximum peut être fixé. La grande fonction de partition s'écrit :

$$\Xi = \sum_{N=0}^{N_{max}} e^{\beta \mu N} Z(\beta, N) \quad (191)$$

↪ Pour un gaz, la fugacité est d'autant plus grande que la pression est grande.

5.2 Utilisation de Ξ et lien avec les grandeurs thermodynamiques

5.2.1 Le grand potentiel

Comme pour les ensembles précédent, on peut introduire un nouveau potentiel thermodynamique appelé « grand potentiel » :

$$J(T, \mu, V \dots) \triangleq -k_B T \ln [\Xi(T, \mu, V, \dots)] \quad (192)$$

En thermodynamique classique, on note cette fonction Ω mais pour éviter toutes confusions avec les fonctions de dénombrement d'états, on notera le grand potentiel J . On ajoute le volume V qui était implicite précédemment et qui marque l'extensivité du système. Les « ... » signalent que la fonction peut dépendre d'autres paramètres physiques.

5.2.2 Nombre de particules moyens, pression grand canonique

D'après la définition précédente, on retrouve facilement :

$$\overline{N}^G = - \left. \frac{\partial J}{\partial \mu} \right|_T \quad (193)$$

Démonstration : On reviens à la définition de la valeur moyenne.

$$\overline{N}^G = \sum_l N_l P_{|l}^G \quad (194)$$

$$\overline{N}^G = \sum_l N_l \frac{e^{-\beta(E_l - \mu N_l)}}{\Xi} \quad (195)$$

Or

$$\Xi = \sum_l e^{-\beta(E_l - \mu N_l)} \quad (196)$$

$$\frac{\partial \Xi}{\partial \mu} = \sum_l \beta N_l e^{-\beta(E_l - \mu N_l)} \quad (197)$$

$$\text{donc} \quad (198)$$

$$\underbrace{\frac{1}{\beta \Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial \mu}}_{-\frac{\partial J}{\partial \mu} \Big|_T} = \sum_l N_l \frac{e^{-\beta(E_l - \mu N_l)}}{\Xi} = \bar{N}^G \quad (199)$$

$$-\frac{\partial J}{\partial \mu} \Big|_T = \bar{N}^G \quad (200)$$

Si, maintenant, on dérive $\ln(\Xi)$ par rapport à β , deux termes vont apparaître : nous n'obtenons pas l'énergie moyenne mais $\bar{E}^G - \mu \bar{N}^G$.

$$\bar{E}^G - \mu \bar{N}^G = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln(\Xi) \quad (201)$$

$$\bar{E}^G = \left(\frac{\mu}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} - \frac{\partial}{\partial \beta} \right) \ln(\Xi) \quad (202)$$

On peut utiliser la même approche que pour le cas de la distribution canonique et introduire N^* le nombre de particules N le plus probable. On a vu que :

$$\frac{\partial F}{\partial N} \Big|_{N^*} = \mu \quad (203)$$

et

$$-k_B T \ln(\Xi) = F^* - \mu N^* = J(T, \mu, V) \quad (204)$$

Démonstration :

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} e^{-\beta F(N, V, T)} e^{\beta N \mu} \quad (205)$$

La somme est composée d'un produit d'une fonction croissance $e^{\beta N \mu}$, et une autre fonction $e^{-\beta F(N, V, T)}$ décroissante quand N augmente. Il existe donc un nombre de particule N^* le plus probable qui maximise la quantité $-F(N, V, T) + N\mu$ i.e

$$-\frac{\partial F}{\partial N} \Big|_{N^*} + \mu = 0 \quad (206)$$

$$\frac{\partial F}{\partial N} \Big|_{N^*} = \mu \text{ imposé par le réservoir} \quad (207)$$

De plus comme $-k_B T \ln(\Xi) = F^* - \mu N^* = J(T, \mu, V)$, on peut dériver cette expression par rapport à V :

$$\frac{\partial J}{\partial V} = \frac{\partial F^*}{\partial V} = -p \quad (208)$$

Et d'après le théorème d'Euler (extensité de la fonction J), il vient :

$$J = -pV \quad (209)$$

La « densité volumique du grand potentiel » est la pression du système (au signe près).

On retrouve finalement l'équation de *Gibbs-Duheim*.

$$\boxed{-pV = F - \mu N = E - TS - \mu N} \quad (210)$$

5.2.3 Entropie grand canonique

On part de la définition de l'entropie statistique :

$$S^G = -k_B \sum_l P_{|l\rangle}^G \ln(P_{|l\rangle}^G) \quad (211)$$

$$= -k_B \beta \sum_l P_{|l\rangle}^G (E_l - \mu N_l) + k_B \ln(\Xi) \quad (212)$$

soit

$$S^G = \frac{\overline{E}^G - \mu \overline{N}^G - J}{T} = -\frac{\partial J}{\partial T} \quad (213)$$

5.3 Fluctuations du nombre de particules et d'énergie

On a vu précédemment que

$$\overline{N}^G = -\frac{\partial J}{\partial \mu} = \frac{1}{\Xi} \frac{1}{\beta} \frac{\partial \Xi}{\partial \mu} \quad (214)$$

Remarquons que :

$$\overline{N^2}^G = \sum_l N_l^2 P_{|l\rangle}^G = \frac{1}{\Xi} \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial^2 \Xi}{\partial \mu^2} \quad (215)$$

Dans ce cas, on peut exprimer la variance du nombre de particules comme :

$$(\sigma_N^G)^2 = \overline{N^2}^G - \overline{N}^{G^2} \quad (216)$$

$$= -\frac{1}{\beta} \frac{\partial^2 J}{\partial \mu^2} \quad (217)$$

$$= -k_B T \frac{\partial \overline{N}^G}{\partial \mu} \quad (218)$$

En tenant compte que $\mu = \frac{\partial F}{\partial N}$, il vient :

$$(\sigma_N^G)^2 = \frac{k_B T}{\frac{\partial^2 F}{\partial N^2}} \quad (219)$$

En utilisant la relation de Maxwell (dérivées secondes) :

$$\frac{\partial \mu}{\partial V} = -\frac{\partial p}{\partial N} \quad (220)$$

Puis en introduisant,

$$\mu(N, V, T) = f\left(\frac{N}{V}, T\right) \quad (221)$$

$$p(N, V, T) = g\left(\frac{N}{V}, T\right) \quad (222)$$

Il vient :

$$\frac{\partial \mu}{\partial V} = -\frac{N}{V^2} f' \quad (223)$$

$$\frac{\partial \mu}{\partial N} = \frac{1}{V} f' \quad (224)$$

Donc

$$\frac{\partial \mu}{\partial N} = -\frac{V^2}{N^2} \frac{\partial p}{\partial V} = \frac{1}{N \rho \chi_T} \quad (225)$$

avec $\rho = N/V$ et $\chi_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P}|_T$ la **compressibilité isotherme**.

Finalement,

$$(\sigma_N^G)^2 = \rho k_B T \chi_T N \quad (226)$$

Avec l'expression trouvée précédemment, on remarque que $\sigma_N^G \propto \sqrt{N}$. Donc l'écart relatif due au fluctuation de nombre de particule est de l'ordre de :

$$\frac{\sigma_N^G}{\overline{N}^G} = \mathcal{O}(N^{-1/2}) \quad (227)$$

$$\simeq 10^{-11} \quad (228)$$

Plus le volume est petit, plus les fluctuations du nombre de particules sont importantes. De plus, la compressibilité χ_T peut être importante à prendre en compte lorsque l'on est proche du point critique liquide/gaz car dans ce cas $\chi_T \rightarrow \infty$. Cela veut dire qu'il y a de grandes fluctuations de particules suivant les systèmes considérés : Les particules se regroupent dans des amas créant un brouillard par diffusion de mie : c'est l'**opalescence critique**.

5.4 Exemples d'application

5.4.1 Gaz parfait monoatomique

Dans l'approximation semi-classique, la fonction de partition pour des particules indiscernables s'écrit $Z = \frac{z^N}{N!}$, il vient alors :

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} \frac{z^N}{N!} \quad (229)$$

$$= \exp \left[e^{\beta \mu} z \right] \quad (230)$$

$$= \exp \left[e^{\beta \mu} \frac{V}{\Lambda_T^3} \right] \quad (231)$$

Dans ce cas,

$$J = -\frac{1}{\beta} \ln(\Xi) = -\frac{V}{\beta \Lambda_T^3} e^{\beta \mu} \quad (232)$$

$$p^G = \frac{-J}{V} = \frac{1}{\beta \Lambda_T^3} e^{\beta \mu} \text{ indépendant du volume} \quad (233)$$

$$\overline{N}^G = -\frac{\partial J}{\partial \mu} = \frac{V}{\Lambda_T^3} e^{\beta \mu} \quad (234)$$

Avec les équation (232) et (234), on retrouve l'équation d'état des gaz parfait (équivalence des ensembles) :

$$p^G V = \overline{N}^G k_B T \quad (235)$$

Et, il peut être utilisé d'inverser l'équation (234) pour avoir accès au potentiel chimique du gaz parfait :

$$\mu = \frac{1}{\beta} \ln \left[\frac{\overline{N}^G \Lambda_T^3}{V} \right] \quad (236)$$

Remarque : Connaître l'ensemble dans lequel on se trouve permet de savoir quelles quantités sont des valeurs moyennes ou exactes.

— **Canonique**

$$N \triangleq N \text{ exacte} \quad (237)$$

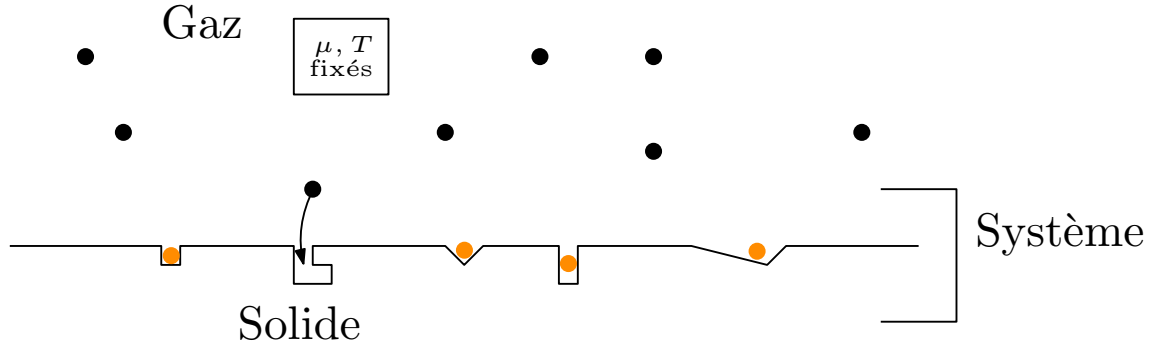
$$\mu \triangleq \bar{\mu}^C \text{ moyenne} \quad (238)$$

— Grand-canonique

$$N \triangleq \overline{N}^G \text{ moyenne} \quad (239)$$

$$\mu \triangleq \mu \text{ exacte} \quad (240)$$

5.4.2 Absorption - Modèle de Langmuir



On considère le système $\mathcal{S}$ qui est la surface solide en contact avec le réservoir de particules ; cette surface possède N_S site d'adsorption. Chaque atome peut s'adsorber sur la surface avec une énergie $-\epsilon_0$ avec $\epsilon_0 > 0$.

Un état du système est caractérisé entièrement par l'ensemble $\{n_1, \dots, n_{N_S}\}$ avec $\forall i, n_i = 1$ ou 0 qui donne accès à l'état de chaque site :

$\hookrightarrow n_i = 1$ le site est occupé,

$\hookrightarrow n_i = 0$ le site est libre.

Le nombre de particules et l'énergie du système d'un état quelconque $|l\rangle$ sont donnés par :

$$N_l = \sum_i n_i \quad (241)$$

$$E_l = -\left(\sum_i n_i\right)\epsilon_0 \quad (242)$$

La fonction de partition grand canonique s'écrit :

$$\Xi = \sum_{|l\rangle} e^{\beta\mu N_l} e^{-\beta E_l} \quad (243)$$

$$= \sum_{n_1=0}^1 \dots \sum_{n_{N_S}=0}^1 e^{\beta(\mu+\epsilon_0)\sum_i n_i} \quad (244)$$

$$= \left(1 + e^{\beta(\mu+\epsilon_0)}\right)^{N_S} \quad (245)$$

car chacun des facteurs est identique.

On calcul à présent le nombre moyen de particules :

$$\overline{N}^G = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln(\Xi)}{\partial \mu} \quad (246)$$

$$= \frac{1}{\beta} \frac{N_S \beta e^{\beta(\mu+\epsilon_0)}}{1 + e^{\beta(\mu+\epsilon_0)}} \quad (247)$$

$$= \frac{N_S}{e^{-\beta(\mu+\epsilon_0)} + 1} \quad (248)$$

Finalement, on peut introduire le paramètre $\theta = \overline{N}^G/N_S$ qui correspond à la fraction de sites occupés :

$$\theta = \frac{1}{e^{-\beta(\mu+\epsilon_0)} + 1} \leq 1 \quad (249)$$

On remarque que si le potentiel chimique augmente ou que la température diminue, alors le nombre de sites occupés augmente (et resp.).

Considérons que le réservoir contient du gaz assimilé au gaz parfait, on a vu précédemment que :

$$p^G = \frac{k_B T}{\Lambda_T^3} e^{-\beta\mu} \quad (250)$$

Alors, on peut réécrire la fraction de sites occupés comme :

$$\theta = \frac{1}{1 + \frac{k_B T}{\Lambda_T^3 p^G} e^{-\beta\epsilon_0}} \quad (251)$$

$$= \frac{1}{1 + \frac{p_0(T)}{p^G}} \quad (252)$$

$$= \frac{p^G}{p^G + p_0(T)} \quad (253)$$

avec

$$p_0(T) = \frac{k_B T}{\Lambda_T^3} e^{-\beta\epsilon_0} \triangleq \left(\frac{2\pi m}{h^3} \right)^{3/2} (k_B T)^{5/2} e^{\frac{-\epsilon_0}{k_B T}} \quad (254)$$

qui est une échelle caractéristique de pression. Pour différentes températures T , cette relation définit un ensemble de ligne appelé « isothermes de Langmuir » dans le diagramme (θ, p) .

5.5 Récapitulatif

Ensembles	Variables fixées	Potentiel $\theta\Delta$
Microcanonique	N, V, E	S*
Canonique	N, V, T	F
Grand-Canonique	μ, V, T	J

L'**équivalence des ensembles** assure que les relations entre grandeurs thermodynamiques moyennes ne dépendent pas de l'ensemble choisi.

Remarques : On peut introduire un autre ensemble où l'on fixe N, P et T appelé **ensemble isotherme-isobare** qui peut être utilisé dans la situation suivante.



Le potentiel thermodynamique utile est l'énergie libre de Gibbs ou enthalpie libre :

$$G(N, P, T) = \mu N \propto \ln(Z) \quad (255)$$

Les principes d'extrémisation en thermodynamique peuvent se voir comme des principes de maximum de probabilité :

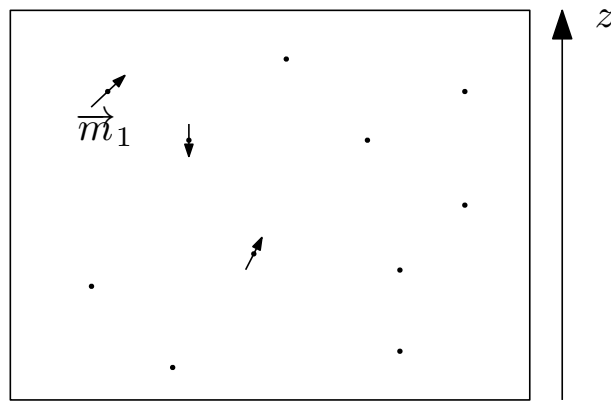
$$Z = \sum_M \sum_l \delta(M_l - M) e^{-\beta E_l} \quad (256)$$

$$= \sum_M e^{-\beta F(M,T)} \quad (257)$$

avec M une contrainte interne.

Le principe général pour un système canonique se formule de la forme : **Si on relâche une contrainte sur un système, il évolue vers une situation qui minimise son énergie libre en présence de la contrainte** *i.e* l'énergie libre est minimale par rapport aux variables internes (qui sont libres de varier).

Exemple : Les moments magnétiques (variable qu'on ne contrôle pas)



$$M_z = M \triangleq \sum_i \mathbf{m}_i \cdot \hat{e}_z \quad (258)$$

On peut écrire la fonction de partition restreintes aux états ayant la magnétisation M_0 comme :

$$Z(M_0, V, T) = \sum_{|l\rangle / M=M_0} e^{-\beta E_l} \quad (259)$$

Finalement, la fonction de partition total est :

$$Z = \sum_{M_0} Z(M_0, V, T) = \sum_{M_0} e^{-\beta F(M_0, V, T)} \quad (260)$$

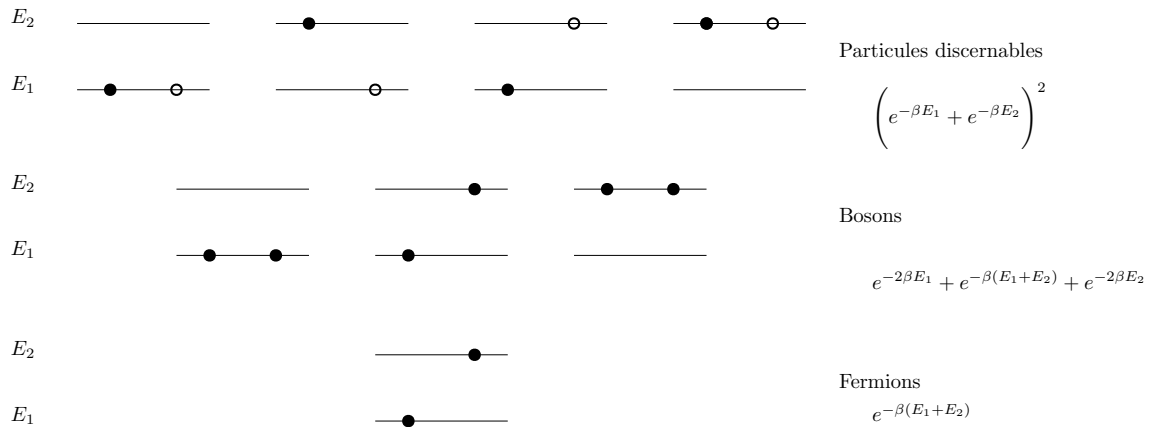
où $F(M_0, V, T)$ est l'énergie libre du système contraint à la magnétisation M_0 . Dans ce cas, la somme peut être évalué par la valeur qui minimise la quantité $F(M_0, V, T)$. Le système aura la valeur M^* la plus probable telle que :

$$\left. \frac{\partial F}{\partial M} \right|_{M^*} = 0 \quad (261)$$

Chapitre 6

Gaz parfait de bosons, rayonnement du corps noir et condensation de Bose-Einstein

6.1 Système à deux particules - deux niveaux



Même sans interaction entre particules, on voit des comportements particuliers qui viennent de la quantification et du principe d'exclusion de Pauli.

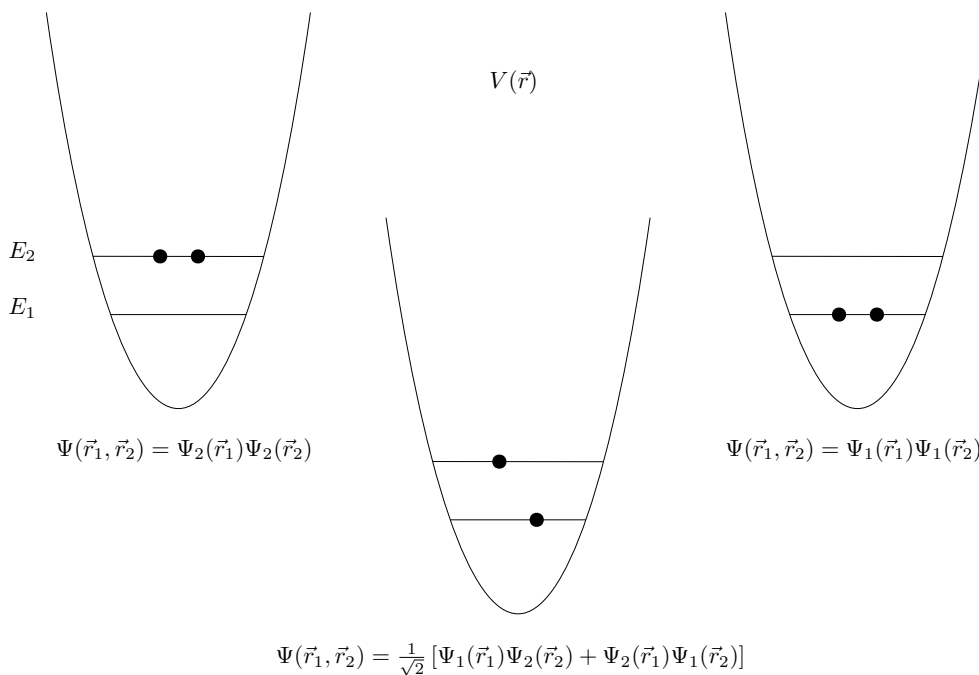
Remarque :

↪ **Bosons**

Particule indiscernables, symétriques par rapport à l'échange de deux particules

↪ **Fermions**

Particule indiscernables, antisymétriques par rapport à l'échange de deux particules



6.1.1 Cas des bosons - Statistique de Bose-Einstein

On considère un état quantique d'énergie ϵ_λ occupé par n_λ particules. Ici, l'information pertinente c'est le nombre de particules dans l'état d'énergie ϵ_λ et non « la particule i est dans l'état $|\lambda\rangle$ » car les particules sont indiscernables. On considère le système dans un état $(l) = \{n_\lambda\}$ d'énergie $E_l = \sum_\lambda \epsilon_\lambda$ et dont le nombre de particules est $N_l = \sum_\lambda n_\lambda$. La fonction de partition d'un tel système s'écrit :

$$Z = \sum_{\{n_\lambda | \sum n_\lambda = N_l\}} e^{-\beta E_l} = \sum_{\{n_\lambda | \sum_\lambda n_\lambda = N_l\}} e^{-\beta \sum_\lambda n_\lambda \epsilon_\lambda} \quad (262)$$

La contrainte $\sum_\lambda n_\lambda = N_l$ ne permet pas de factoriser une telle expression. Passons donc à l'ensemble grand canonique où N_l n'est pas fixé, la grande fonction de partition s'écrit :

$$\Xi = \sum_{l=0}^{\infty} e^{-\beta(E_l - \mu N_l)} \quad (263)$$

$$= \sum_{\{n_\lambda\}} \prod_\lambda e^{-\beta n_\lambda (\epsilon_\lambda - \mu)} \quad (264)$$

$$= \prod_\lambda \left(\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n (\epsilon_\lambda - \mu)} \right) = \prod_\lambda \xi_\lambda \quad (265)$$

$$= \prod_\lambda \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_\lambda - \mu)}} \quad (266)$$

La quantité $\xi_\lambda = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n (\epsilon_\lambda - \mu)}$ contient toute les informations sur les propriétés statistiques de l'état individuel λ . Cet état dépend uniquement de l'énergie ϵ_λ supposée connue.

Par linéarité de l'espérance, $\overline{N}^G = \sum_\lambda \overline{n}_\lambda^G$.

La probabilité d'être dans l'état (l) caractérisé par les nombres d'occupations $\{n_\lambda\}$ s'écrit :

$$P_{(l)}^G = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta(E_l - \mu N_l)} \quad (267)$$

qui se factorise selon :

$$P_{(l)}^G = \prod_\lambda p_\lambda^G(n_\lambda) \quad (268)$$

avec

$$p_\lambda^G(n) = \frac{1}{\xi_\lambda} e^{-\beta(\epsilon_\lambda - \mu)n} \quad (269)$$

Donc, le nombre d'occupation moyen est donné par :

$$\overline{n}_\lambda^G = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln(\xi_\lambda) \quad (270)$$

Pour la statistique de **Bose-Einstein**, on a vu que :

$$\xi_\lambda^{BE} = \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_\lambda - \mu)}} \quad (271)$$

Donc

$$\overline{n}_\lambda^{BE} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_\lambda - \mu)} - 1} \text{ pour } \mu < \epsilon_0 \quad (272)$$

La contrainte $\mu < \epsilon_0$ est essentielle pour expliquer, entre autre, la condensation de Bose-Einstein.

6.1.2 Cas des fermions - Statistique de Fermi-Dirac

On retrouve le même raisonnement que pour les bosons sauf que n_λ ne peut valoir que 0 ou 1. On retrouve donc :

$$\xi_\lambda^{FD} = 1 + e^{-\beta(\epsilon_\lambda - \mu)} \quad (273)$$

Ce qui donne pour la distribution d'occupation du niveau d'énergie ϵ_λ :

$$\overline{n}_\lambda^{FD} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_\lambda - \mu)} + 1} \text{ pour } \mu < \epsilon_0 \quad (274)$$

Limite diluée (classique) : On remarque que ces deux statistiques tendent vers la même limite aux grandes énergies, dans ce cas $\overline{n}_\lambda^{FD} \simeq \overline{n}_\lambda^{BE} \simeq e^{-\beta(\epsilon_\lambda - \mu)} \ll 1$. Le système est insensible au postulat de symétrisation, c'est la limite classique. Cette situation correspond à l'approximation de **Maxwell-Boltzmann** :

$$\overline{n}_\lambda^{MB} = e^{-\beta(\epsilon_\lambda - \mu)} \quad (275)$$

On peut l'expliquer qualitativement car pour des grandes énergies, la probabilité que l'état soit peuplé est faible et donc il est au maximum peuplé 1 fois.

6.1.3 Utilisation de la densité d'état

On rappelle que $\rho(\epsilon)d\epsilon$ correspond au nombre d'état à une particule dans l'intervalle $[\epsilon, \epsilon + d\epsilon]$ et que $\Omega = k_B T \ln(\Xi)$.

$$\Omega^{BE} = k_B T \int_{\epsilon_{min}}^{+\infty} d\epsilon \rho(\epsilon) \ln(1 - e^{-\beta(\epsilon - \mu)}) \quad (276)$$

$$\Omega^{FD} = k_B T \int_{\epsilon_{min}}^{+\infty} d\epsilon \rho(\epsilon) \ln(1 + e^{-\beta(\epsilon - \mu)}) \quad (277)$$

d'où

$$N^{BE} = \int_{\epsilon_{min}}^{+\infty} d\epsilon \frac{\rho(\epsilon)}{1 - e^{-\beta(\epsilon - \mu)}} \quad (278)$$

$$N^{FD} = \int_{\epsilon_{min}}^{+\infty} d\epsilon \frac{\rho(\epsilon)}{1 + e^{-\beta(\epsilon - \mu)}} \quad (279)$$

et

$$E^{BE} = \int_{\epsilon_{min}}^{+\infty} d\epsilon \frac{\rho(\epsilon)\epsilon}{1 - e^{-\beta(\epsilon - \mu)}} \quad (280)$$

$$E^{FD} = \int_{\epsilon_{min}}^{+\infty} d\epsilon \frac{\rho(\epsilon)\epsilon}{1 + e^{-\beta(\epsilon - \mu)}} \quad (281)$$

6.1.4 Exemple du gaz parfait de fermion

On considère N fermions dans une boîte de volume V sans interaction. Cette situation peut se rapprocher du cas des électrons de conduction dans un solide en supposant l'absence d'interaction entre électrons (écranage) et avec le réseau. Comme on est en présence de fermions, l'état fondamental est peuplé 1 seule fois et donc les états excités doivent être peuplés par les autres fermions (et même à $T = 0K$).

Regardons le comportement lorsque $T = 0K$: la distribution de Fermi-Dirac est une crénneau $\theta(\mu - \epsilon)$ et pour une densité donnée, on a :

$$N = \int_0^{\epsilon_F} \rho(\epsilon) d\epsilon \quad (282)$$

où ϵ_F définit l'énergie de Fermi.

Pour un gaz parfait dans une boîte tri-dimensionnel, il vient :

$$\rho(\epsilon) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \epsilon^{1/2} \quad (283)$$

Donc

$$\frac{N}{V} = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \epsilon_F^{3/2} \quad (284)$$

d'où

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} (2\pi^2 n)^{2/3} \text{ avec } n = \frac{N}{V} \quad (285)$$

De plus, on a

$$E = \int d\epsilon \rho(\epsilon) \epsilon = \frac{3}{5} N \epsilon_F \quad (286)$$

La température de Fermi T_F est donnée par $\epsilon_F = k_B T_F$, elle correspond donc à la température en dessus de laquelle le gaz est « froid ».

Applications numériques : Pour des électrons de valence

$$\begin{aligned} n &= 10^{29} \text{ m}^{-3} \\ \epsilon_F &\simeq 5 \text{ eV} \\ T_F &\simeq 500000 \text{ K} \\ v_F &\simeq 1.10^6 \text{ m.s}^{-1} \end{aligned}$$

6.2 Oscillateur harmonique et bosons en nombre non conservé

Rappel : Oscillateur harmonique à la température T

$$e_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \quad (287)$$

$$\text{et} \quad (288)$$

$$\bar{e} = \left(\bar{n} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \quad (289)$$

$$\text{avec } \bar{n} = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \quad (290)$$

On peut dire que l'oscillateur harmonique contient un nombre $\bar{n}$ « nombre de quanta d'énergie » $\hbar \omega$, et noter la similarité avec la fonction de Bose-Einstein (quand $\mu = 0$).

Le nombre de *quanta* à la fréquence ω est

$$\bar{n} = \rho_{BE}(\hbar \omega, \mu = 0, T) \quad (291)$$

Considérons un champ électromagnétique dans une cavité vide de volume V . La paroi contenant des atomes, il peut y avoir des transitions entre niveaux d'énergie et donc émission d'une onde électromagnétique qui se retrouve dans la cavité. La paroi agit comme un « réservoir d'énergie électromagnétique » à la température T .

L'énergie de l'onde EM vaut :

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{r} \left[\epsilon_0 \mathbf{E}^2 + \frac{\mathbf{B}^2}{\mu_0} \right] \quad (292)$$

$$= \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{r} \left[\epsilon_0 \left(\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \right)^2 + \frac{1}{\mu_0} \nabla \times \mathbf{A} \right] \quad (293)$$

$$\text{en appliquant la jauge } \nabla \cdot \vec{A} = 0 \quad (294)$$

On peut introduire les composantes de Fourier du potentiel vecteur $\vec{A}$ sous la forme d'une série de Fourier (car les états sont discrets) :

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_{\mathbf{k}} \tilde{\mathbf{A}}_{\mathbf{k}}(t) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (295)$$

avec $\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L}(n_x, n_y, n_z)$ pour des conditions périodiques.

L'énergie électromagnétique se réécrit (théorème de Parseval-Pancherel) comme la somme d'énergie d'oscillateurs harmoniques indépendants, un pour chaque vecteur $\mathbf{k}$.

$$\mathcal{H} = \frac{\epsilon_0}{2} \sum_{\mathbf{k}} \left[\left(\frac{\partial \tilde{\mathbf{A}}_{\mathbf{k}}}{\partial t} \right)^2 + \omega_{\mathbf{k}} |\tilde{\mathbf{A}}_{\mathbf{k}}|^2 \right] \quad (296)$$

avec la relation de dispersion classique $\omega_{\mathbf{k}}^2 = c^2 \mathbf{k}^2$.

Le champ électromagnétique est donc représenté par un ensemble d'**oscillateurs harmoniques indépendants**. Pour chaque $\mathbf{k}$ (direction de propagation d'une onde plane), il y a 2 oscillateurs correspondant aux deux polarisations possibles.

Un état du champ peut être représenté par la donner des nombres $n_{\mathbf{k}}$ de quanta de chaque mode. Mais on peut aussi associer une « particule », le photon, à un quantum et décrire l'état du champ en disant :

Le mode de vecteur $\mathbf{k}$ contient $n_{\mathbf{k}}$ particules d'énergie $\hbar\omega_{\mathbf{k}}$.

Finalement, « l'état » c'est le nombre de photons dans des **états à 1 photon** de fréquence $\omega_{\mathbf{k}}$. Cette description en terme de particule n'a aucune contrainte en nombre, une particule peut apparaître ou disparaître en fonction des transitions énergétiques des atomes : on parle bien de systèmes en **nombre non conservés**.

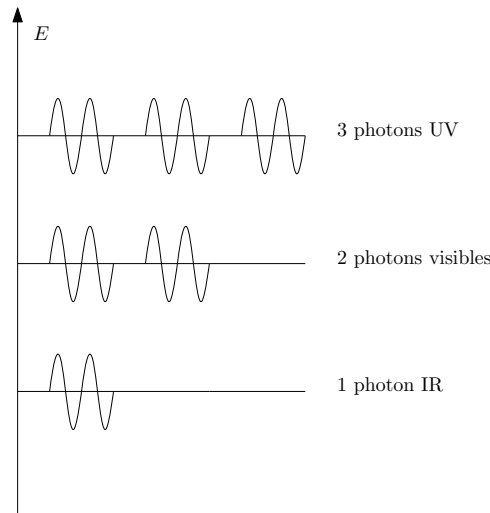


FIGURE 2 – Un exemple de répartition des quantas

On peut calculer la fonction de partition du champ à la température T :

$$z_{e_n} = \sum_{n_{\mathbf{k}}} e^{-\beta \sum_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}} \hbar \omega_{\mathbf{k}}} \quad (297)$$

$$= \prod_{\mathbf{k}} \left[1 + e^{-\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}}} + e^{-2\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}}} + \dots \right] \quad (298)$$

$$= \prod_{\mathbf{k}} \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}}}} \quad (299)$$

On remarque qu'on a pas défini, ici, un point zero de l'énergie (une référence) mais ce n'est pas utile pour cette étude.

La différence avec le chapitre précédent est qu'il n'y a pas de contrainte sur le nombre de photons.

On a une fonction de partition qui s'écrit comme la grande fonction de partie Ξ mais avec $\mu = 0$.

On en déduit immédiatement le nombre de photons de le mode $\mathbf{k}$.

$$n_{\mathbf{k}} = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}}} - 1} \quad (300)$$

On peut multiplier par 2 cette expression si on veut prendre en compte la polarisation.

6.2.1 Corps Noir

On appelle corps noir le rayonnement enfermé dans une cavité à la température T , dont on imagine prélever une petite partie par un trou de petite (pour ne pas perturber le système à l'intérieur qui est à l'équilibre thermodynamique) dans l'enceinte pour en faire l'analyse spectrale.

$$\text{Énergie} = I(T) = \int_0^{+\infty} d\omega u(\omega, T) \quad (301)$$

Calcul de la densité d'énergie électromagnétique

$\rho(\omega)d\omega$ nombre d'oscillateur dans l'intervalle $d\omega$. Nombre de mode d'énergie $\leq \hbar\omega$.

$$\mathcal{N}(\omega) = \left(\frac{L}{2\pi} \right)^3 \underbrace{\frac{4}{3}\pi \left(\frac{\omega}{c} \right)^3}_{\text{volume sphère } r=\omega/c} \times 2 \text{ (polarisation)} \quad (302)$$

$$\rho(\omega) = \frac{d\mathcal{N}}{d\omega} = \frac{V}{\pi^2} c^3 \omega^2 \quad (303)$$

Énergie dans le volume V

$$U(T) = \int_0^{+\infty} d\omega \frac{\rho(\omega) \hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \quad (304)$$

$$\frac{U(T)}{V} \triangleq u(T) = \frac{\pi^2}{15} \frac{(k_B T)^4}{(\hbar c)^3} \quad (305)$$

La puissance lumineuse surfacique émise par le petit orifice du corps noir est proportionnelle à T^4 : c'est la **loi de Stefan**.

$$P = c \frac{u(T)}{3} S \quad (306)$$

avec S la surface d'émission.

La quantité d'intérêt est **la densité spectrale d'énergie**, c'est à dire la contribution de l'intervalle $d\omega$ à $u(T)$: on retrouve la loi de Planck.

$$\tilde{u}(T) = \frac{\hbar^2}{\pi^2 c^2} \frac{\omega^3}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \quad (307)$$

À basses fréquences (ou hautes températures), on obtient la loi « classique » de **Rayleigh-Jeans**.

$$\tilde{u}_{RJ}(T, \omega) = \frac{k_B T}{\pi^2 c^2} \omega^3 \quad (308)$$

Cette loi ne contient pas $\hbar$ ce qui nous sépare du monde quantique, si elle s'appliquait à toute les fréquence la densité totale divergerait.

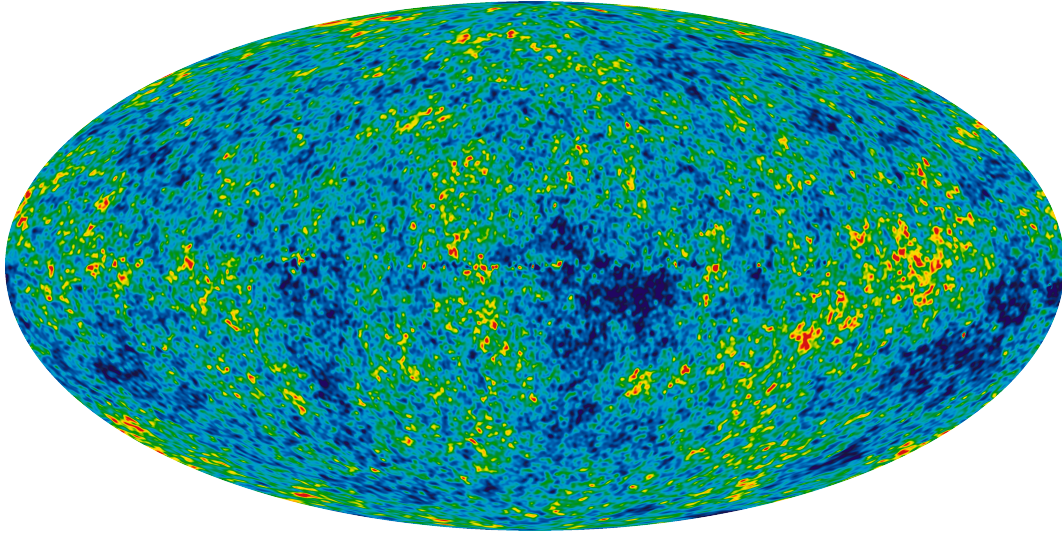


FIGURE 3 – Fond diffu cosmologique : un exemple de corps noir

6.2.2 Cas des solide - Modèle de Debye

Dans un solide, on a des ondes élastiques de relation de dispersion $\omega = c_{son}k$ (qui sont longitudinales et transverses). Ces ondes élastique sont comme des ondes électromagnétique correspondant à des oscillateurs, chaque oscillateur contient un nombre de quanta appelé « phonons ».

La densité d'énergie associée va se comporter comme $\frac{(k_B T)^4}{(\hbar c_{son})^3}$.

6.3 Bosons de masse nulle, condensation de Bose-Einstein

On considère ici un gaz parfait de bosons : atomes sans interaction entre eux.

$$\mathcal{H} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} \quad (309)$$

On peut décrire des états d'impulsion propre $\mathbf{p}$ différente pour chaque état. On a vu que les relations entre le nombre de particules et le potentiel chimique s'écrit :

$$N = \int_0^{+\infty} \frac{\rho(\epsilon) d\epsilon}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} - 1} \quad (310)$$

En utilisant,

$$\rho(\epsilon) = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \epsilon^{1/2} \quad (311)$$

(pour des bosons de spin nul, pour un spin S il faut multiplier par $2S + 1$).

On peut écrire ceci :

$$\frac{N}{V} \Lambda_T^3 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{+\infty} \frac{x^{1/2} dx}{e^{x/f} - 1} = I(f) \quad (312)$$

avec $f = e^{\beta\mu}$ la fugacité et $\Lambda_T^3 = \left(\frac{2m\hbar^2}{mk_B T} \right)^{3/2}$ la longueur d'onde de de Broglie.

La fugacité f varie entre 0 ($\mu \rightarrow -\infty$) et 1 ($\mu \rightarrow +\infty$).

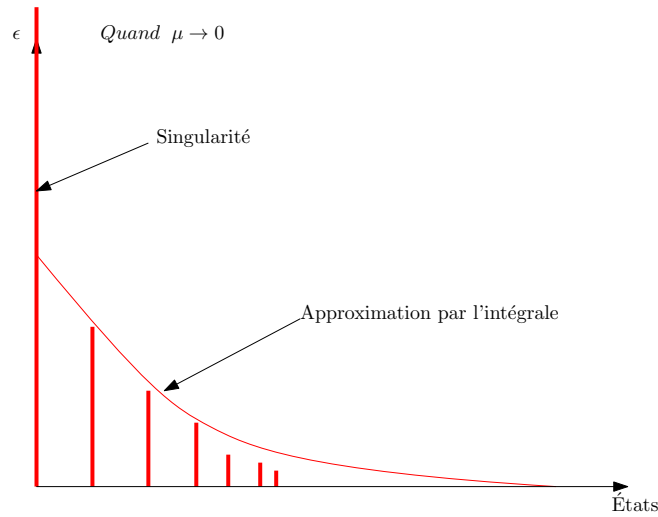
On vérifie facilement que $I(f) \propto f$ pour f petit et $I(f) \rightarrow_{f \rightarrow 1} \zeta\left(\frac{3}{2}\right)$.

De plus, on peut montrer qu'au voisinage de $f = 1$ que

$$I(f) = I(1) - 2\pi^{1/2}(1-f)^{1/2} \quad (313)$$

Pour une valeur donnée de $\frac{N}{V} \Lambda_T^3$ on obtient donc μ en choisissant f tel que $I(f) = \frac{N}{V} \Lambda_T^3$.

Problème : si n (la densité) augmente ou la température diminue, on a $\frac{N}{V} \Lambda_T^3$ qui peut être supérieur à $I(1)$ et on a plus de solution pour μ .



La problème est qu'on a remplacé la somme sur des états discret en intégrale.

$$N = \sum_l \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_l - \mu)} - 1} \quad (314)$$

En pratique, il faut écrire

$$\frac{N}{V} \Lambda_T^3 = \underbrace{\frac{N_0}{V} \Lambda_T^3}_{\text{Contribution singulière } \epsilon=0} + I(1) \quad (315)$$

Cette apparition d'une fonction macroscopique N_0/N des particules dans le même état $\epsilon = 0$ est le phénomène de condensation de Bose-Einstein. Pour une densité $n = N/V$ donnée, il se produit à une température T_{BE} telle que :

$$k_B T_{BE} = \frac{n^{1/2}}{\zeta(3/2)^{2/3}} \frac{2\pi\hbar^2}{m} \quad (316)$$

On obtient N_0 en écrivant

$$\frac{N}{V}\Lambda_T^3 = \frac{N_0}{V}\Lambda_T^3 + I(1) \quad (317)$$

$$N_0 = N \left[1 - \left(\frac{T}{T_{BE}} \right)^{3/2} \right] \quad (318)$$

On montre (*c.f* TD) que la capacité calorifique à une singularité à T_{BE} , et que pour $T \leq T_{BE}$ la pression est indépendante du volume.

Chapitre 7

La méthode de Monte-Carlo

C'est une méthode numérique très versatile pour explorer le comportement de systèmes en **interaction** décrits par des modèles pour lesquels le calcul exact de $Z(\beta)$ n'est pas possible. Elle permet de tester des approximations, d'obtenir des résultats « numériquement exacts » *i.e* avec des incertitudes contrôlées.

Référence : Book and lecture by Werner Krauth (http://www.lps.ens.fr/~krauth/index.php/Main_Page).

7.1 La méthode de Monte-Carlo pour l'intégration numérique

Supposons que l'on veut calculer $I = \int_0^1 f(x)dx$, on considère la variable aléatoire x distribuée uniformément entre 0 et 1. Par définition, $p(x) = 1$ si $x \in [0, 1]$ et $p(x) = 0$ sinon. De plus,

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} p(x)f(x)dx = \langle f \rangle \quad (319)$$

où f est définie de manière arbitraire en dehors de l'intervalle $[0, 1]$.

Si on considère la variable aléatoire.

$$I_N = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N f(x_i) \quad (320)$$

où x_i est une variable aléatoire de distribution $p(x)$.

Alors on a évidemment,

$$\langle I_N \rangle = I \quad (321)$$

$$\langle I_N^2 \rangle - \langle I_N \rangle^2 = \frac{1}{N^2} \sum_{i,j} [\langle f(x_i)f(x_j) \rangle - \langle f(x_i) \rangle \langle f(x_j) \rangle] \quad (322)$$

$$= \frac{1}{N^2} \sum_i [\langle f(x_i)^2 \rangle - \langle f(x_i) \rangle^2] \quad (323)$$

car x_i et x_j sont des variables aléatoires indépendantes donc $\langle f(x_i)f(x_j) \rangle = \langle f(x_i) \rangle \langle f(x_j) \rangle$ si $i \neq j$.

$$\langle I_N \rangle^2 - \langle I_N \rangle^2 = \frac{1}{N} \int_0^1 \delta f(x)^2 dx \quad (324)$$

avec $\delta f = f - \langle f \rangle$.

En calculant I_N , on obtient donc une valeur de l'intégrale avec une incertitude bien définie en $1/N^{1/2}$.

On peut le comparer à des méthodes de type rectangle, trapèzes, Simpson qui pour un calcul de N points régulièrement espacés donnent des précisions $1/N^2$, $1/N^3$ voire $1/N^4$.

La méthode de Monte-Carlo n'est pas efficace pour ce type d'intégrale 1d.

Mais en dimension $d > 1$:

↪ Pour N points, la méthode donne toujours une erreur en $1/N^{1/2}$.

↪ Pour N points, une méthode de grille donne une précision en $h^{-\alpha}$ avec h la taille de la grille et α un exposant fixe. Dans ce cas, N et h sont liés pour la relation $h \sim N^{-1/d}$.

Précision de $N^{-\alpha/d}$ qui devient $< \frac{1}{2}$ quand d est grand.

7.2 La méthode de Monte-Carlo en physique statistique

En physique statistique, on cherche à évaluer les quantités du type :

$$\langle A \rangle = \int d\Gamma w(\Gamma) A(\Gamma) \quad (325)$$

où w est la **distribution canonique** : par exemple $w(\Gamma) = \frac{1}{Z} e^{-\beta \mathcal{H}(\Gamma)}$.

On a alors deux situations :

↪ On sait échantillonner $w(\Gamma)$ *i.e* tirer des points Γ_i donc la distribution est w directement. Dans ce cas, on est dans la situation du paragraphe précédent et il suffit de tirer N valeur de Γ_i indépendant et de calculer :

$$\langle A \rangle = \frac{1}{N} \sum_i A(\Gamma_i) \quad (326)$$

Exemple : calcul de π . On prend $w(X, Y)$ uniforme dans le carré $[0, 1]^2$, nulle ailleurs. On note $A(X, Y)$ la fonction caractéristique du cercle inscrit dans ce carré ($= 1$ si le point (X, Y) est dans le cercle, $= 0$ sinon).

$$\pi = \int_{-\infty}^{+\infty} dX \int_{-\infty}^{+\infty} dY w(X, Y) A(X, Y) \quad (327)$$

On tire des points X, Y uniformément dans le carré, $\pi = \sum$

Cette situation d'échantillonnage "direct" est rarement possible ; elle fonctionne par exemple si w est uniforme sur un domaine simple (cube) ou si w est une fonction Gaussienne. Par exemple, on peut calculer :

$$w(X, Y) = \frac{1}{2\pi\sigma^2} e^{-\frac{X^2+Y^2}{2\sigma^2}} \quad (328)$$

↪ Alternative (**Algorithme de Métropolis**)

Engendrer une suite de points Γ_i donc la distribution converge (pour un nombre de point assez grand) vers $w(\gamma)$ (marche aléatoire).

Dans le cas de la distribution uniforme sur le carré, ceci se fait de la manière suivante :

On part d'un point arbitraire Γ_i ,

On fait un pas dans une direction aléatoire :

$$X_1 = X_0 + \delta x_0 \quad (329)$$

$$Y_1 = Y_0 + \delta y_0 \quad (330)$$

où δx_0 et δy_0 sont dans l'intervalle $[-\delta, \delta]$ avec $\delta \ll 1$.

Que faire si à partir du point Γ_6 le pas suivant amène en dehors du carré ? La réponse (non triviale) est que dans ce cas on rejette le pas et on introduit dans le calcul un point $\Gamma_7 = \Gamma_6$.

7.3 L'algorithme de Métropolis

Pour fixer les idées, on va envisager le système dont l'espace des phases est un ensemble de points discrets Γ_l dans un espace de grande dimension. Chaque point a une énergie E_l , et on souhaite échantillonner la distribution $\rho_l = \frac{e^{-\beta E_l}}{Z}$.

On considère une marche aléatoire dans l'espace des états, indexé par une « temps » discret t ; on appelle :

$\pi_l(t)$ = probabilité que la marche soit dans l'état l au temps t . Cette probabilité vérifie :

$$\pi_l(t+1) - \pi_l(t) = \sum_{l' \neq l} p_{l \rightarrow l'} \pi_{l'}(t) - \pi_l(t) \sum_{l' \neq l} p_{l \rightarrow l'} \quad (331)$$

où $p_{l \rightarrow l'}$ est la probabilité de passer de l à l' dans le pas de temps.

L'idée est de choisir $p_{l \rightarrow l'}$ pour que w_l soit une solution stationnaire de cette équation, et d'espérer (!) que $\pi_l(t)$ converge vers cette solution. Une condition suffisante pour que w_l soit solution est que :

$$\forall l, l' \quad w_{l'} p_{l' \rightarrow l} = w_l p_{l \rightarrow l'} \quad \text{Condition de « bilan détaillé »} \quad (332)$$

La proposition dite de Métropolis est :

$$p_{l \rightarrow l'} = \min\left(1, \frac{w_{l'}}{w_l}\right) p_{l,l'}^0 \quad (333)$$

$$p_{l' \rightarrow l} = \min\left(1, \frac{w_l}{w_{l'}} p_{l',l}^0\right) \quad (334)$$

où $p_{l,l'}^0$ une probabilité « à priori » est symétrique par échange de l et l' : c'est une sorte de réseau de connexion « à priori » qu'on met en place entre les points. On appelle la probabilité $p_{l \rightarrow l'}$ une probabilité d'acceptance.

L'implémentation pour une **marche aléatoire** est la suivante :

- ↪ À l'instant t , on se trouve au point Γ_l ,
- ↪ On choisit au hasard un site $\Gamma_{l'}$ avec une probabilité $p_{l,l'}^0$ (typiquement un des sites « voisins » de l dans l'espace des phases),
- ↪ On calcule $r = \frac{w_{l'}}{w_l} = e^{-\beta(E_{l'} - E_l)}$.
- ↪ Si $E_{l'} > E_l$, $r > 1$ et $\min(1, r) = 1$: on fait évoluer le système vers $\Gamma_{l'}$,
- ↪ Si $E_{l'} < E_l$, $r < 1$ et $\min(1, r) = r$. On tire un nombre aléatoire x uniforme entre 0 et 1 :
 - ▷ Si $x > r$, on laisse le système en Γ_l ,
 - ▷ Si $x < r$, on fait évoluer le système vers $\Gamma_{l'}$.

Dans ce schéma, par construction on a :

$$p_{l,l'}^0 = 1 - \sum_{l \neq l'} p_{l,l'}^0 \quad (335)$$

Si on revient à la marche pour échantillonner la distribution uniforme sur le carré, on voit que l'étape $p_{l,l'}^0$ correspond au pas aléatoire δ_x, δ_y . Si on sort du carré, $w_{l'} = 0$ donc le mouvement est refusé, on reste sur l .

Beaucoup d'astuces peuvent être utilisées pour accélérer la convergence, par exemple utiliser une « probabilité à priori » $p_{l,l'}^0$ non symétrique et qui contient une partie qu'on sait échantillonner exactement, et corriger dans la « probabilité d'acceptance ».

$$p_{l \rightarrow l'} = p_{l \rightarrow l'}^0 \min\left(1, \frac{w_{l'} p_{l' \rightarrow l}^0}{w_l p_{l \rightarrow l'}^0}\right) \quad (336)$$

Par exemple, si on a une énergie qui dépend d'une variable X comme :

$$\mathcal{H}(X) = \underbrace{\frac{1}{2} k X^2}_{\text{quadratique}} + \underbrace{\mathcal{H}_1(X)}_{\text{perturbation}} \quad (337)$$

On peut prendre

$$p_{l \rightarrow l'}^0 \propto e^{-\frac{\beta}{2} k X_{l'}^2} \quad \text{indépendante de } l \quad (338)$$

7.4 Monte-Carla cinétique

Dans l'exploration de l'espace des états par la méthode *MC*, la notion de temps physique est absente. Le *Monte-Carlo cinétique* rétablit la notion de temps en interprétant les probabilités $p_{l \rightarrow l'}$ comme des probabilités de transition pour unité de temps. Il permet en outre d'accélérer la simulation (« faster than the clock »).

Supposons qu'on est dans un état l et qu'on fait un catalogue des états accessibles $l'_1, \dots, l'_k$; les probabilités d'acceptance sont $p_{l \rightarrow l'_1} = \Lambda_1 \dots p_{l \rightarrow l'_k} = \Lambda_k$ avec Λ_i des taux de transition.

Si les $p_{l \rightarrow l'}$ sont petites, on va faire beaucoup d'essais avant de faire évoluer le système, ce qui est très inefficace. Par contre, on sait que si la probabilité par unité de temps de rester dans l'état l décroît exponentiellement :

$$p_l(t) = e^{-\Lambda_{total}t} \quad (339)$$

avec $\Lambda_{total} = \Lambda_1 + \dots \Lambda_k$.

On sait donc que la temps de résidence dans l'état l , $\tau(t)$, va être une variable aléatoire distribuée suivant la loi :

$$P(\tau) = \frac{1}{\Lambda_{total}} e^{-\Lambda_{total}t} \quad (340)$$

On peut, au lieu de faire beaucoup d'essais :

- Choisir τ_l suivant cette loi : $\tau_l = -\Lambda_{total}^{-1} \ln(u)$ avec u distribuée uniformément sur $[0; 1]$.
- Choisir l'état final $i \in [1; k]$ avec la probabilité $\alpha_i = \frac{\Lambda_i}{\Lambda_{total}}$. On tire un nombre uniformément entre $[1; \Lambda_{total}]$ et on choisit la transition qui correspond à l'intervalle dans lequel on tombe.

Exemple : Utiliser cette approche pour générer une séquence de pile ou face réaliste, avec une pièce qui donne pile avec la probabilité p et face avec $q = 1 - p$, sans faire aucun tirage à pile ou face.

7.5 Monte-Carlo quantique

En physique quantique, un microétat correspond à une fonction d'onde à N particules. Il faudrait imaginer une marche aléatoire dans l'espace des fonctions $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ ce qui est très difficile (marche aléatoire dans une base de fonction).

On peut cependant résoudre le problème en se ramenant à un problème classique, c'est un formalisme dit « intégrales de chemin ».

Considérons pour simplifier une particule à 1d, dans un potentiel $V(X)$. Son hamiltonien est :

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{X}) \quad (341)$$

Et la fonction de partition s'écrit :

$$Z = \text{Tr} \left[e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}} \right] \quad (342)$$

$$= \sum_{\text{états propres}} e^{-\beta E_i} \quad (343)$$

On peut calculer la base en se plaçant dans la représentation $|X\rangle$.

$$Z = \int dX_0 \langle X_0 | e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}} | X_0 \rangle \quad (344)$$

$$= \int dX_0 \dots dX_{p-1} \langle X_0 | e^{-\frac{\beta \hat{\mathcal{H}}}{p}} | X_1 \rangle \dots \langle X_{p-1} | e^{-\frac{\beta \hat{\mathcal{H}}}{p}} | X_0 \rangle \quad (345)$$

où on a introduit $p - 1$ relation de fermeture $\int dX_i |X_i\rangle \langle X_i| = 1$.

Si p est grand, on peut montrer que l'élément de matrice $\langle X_i | e^{-\frac{\beta \hat{H}}{p}} | X_{i+1} \rangle$ peut être apprécié par $\langle X_0 | e^{-\frac{\beta \hat{H}}{p}} | X_1 \rangle$ (formule de Trotter) et on obtient finalement une fonction de partition de la forme :

$$\int dX_0 \dots dX_{p-1} e^{-\frac{\beta}{p}(V(X_0) + \dots + V(X_{p-1}))} e^{-\frac{\beta}{p} \sum_i k_p \frac{(X_{i+1} - X_i)^2}{2}} \quad (346)$$

qui est une fonction de partition d'une molécule « cyclique » faite à partir de ressorts $k_p = \frac{p^2 m}{\beta^2 \hbar^2 \pi}$, avec chaque atome dans le potentiel $V(X)$ et à la température β/p .

7.6 Le modèle d'Ising

↪ Réseau carré (en 2D) : sur chaque site un « spin » $s_i = \pm 1$.

↪ Microétat : $\{S_i\}$.

↪ Énergie du microétat :

$$\mathcal{H}(\{S_i\}) = -J \sum_{(i,j) \text{ voisin}} S_i S_j - B \sum_i S_i \quad (347)$$

J = interaction ferromagnétique.

B = champ magnétique extérieur

Algorithme (Métropolis) :

↪ On choisit un site au hasard,

↪ On calcule le changement d'énergie ΔE si on retourne ce spin,

↪ On retourne si $\Delta E < 0$,

↪ Si $\Delta E > 0$, on retourne avec une probabilité $\propto e^{-\beta \Delta E}$ ou on laisse inchangé avec une probabilité $\propto 1 - e^{-\beta \Delta E}$.

Chapitre 8

La transition de phase paramagnétique-ferromagnétique

8.1 Rappels sur le cristal paramagnétique

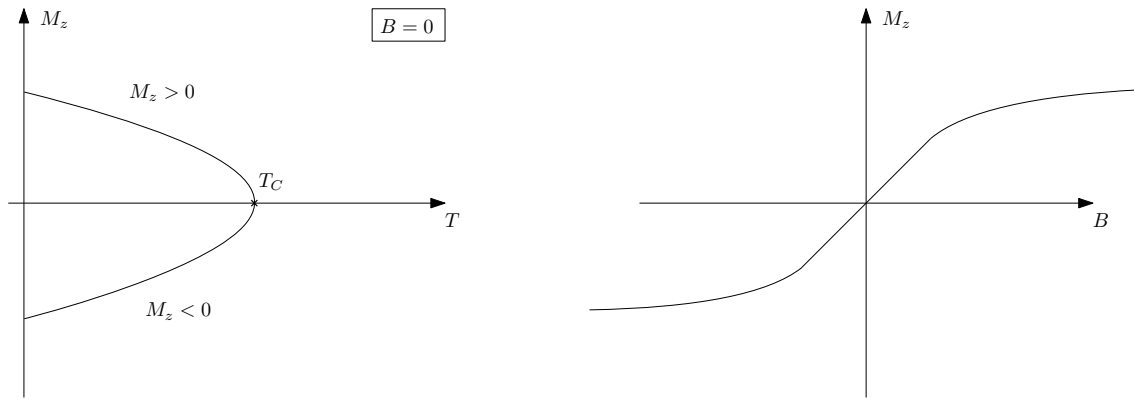
On considère les moments magnétiques $\pm\mu\vec{e}_z$ sur un réseau sans interaction entre atomes, dans un champ magnétique B :

$$\langle\vec{m}\rangle = \frac{1}{N} \sum_i \langle\mu_i\rangle \vec{e}_z \quad (348)$$

$$= \mu \tanh\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right) \quad (349)$$

8.2 Matériau magnétique

De nombreux métaux (Fe, Ni, Co), leurs alliages, et leurs oxydes développent en dessous d'une certaine température une aimantation spontanée, en l'absence de champ extérieur. L'aimantation prend la direction d'une axe du réseau (axe de facile aimantation) ; le sens peut être positif ou négatif, pour la faire basculer dans le sens opposé il faut appliquer un champ magnétique important (champ coercitif).



8.3 Origine du magnétisme - Interaction d'échange

La magnétisme est lié à l'alignement des moments magnétiques d'électrons : $k_B T_C$ donne une échelle caractéristique d'énergie. Si deux électrons voisins ont leur spin dans la même direction $\uparrow\uparrow$ on va avoir une énergie plus basse que s'ils sont en configuration $\uparrow\downarrow$ de l'ordre de $k_B T_C$.

Moment magnétique de l'électron :

$$2\mu_B \simeq \frac{e\hbar}{m_e} \quad (350)$$

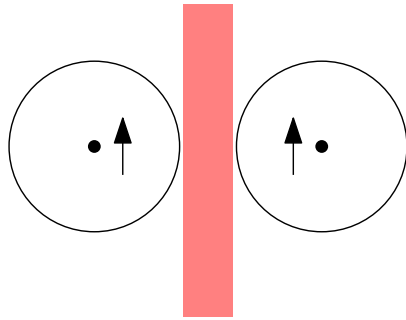
Interaction magnétique entre deux voisins distinct de d :

$$\simeq \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\mu_B^2}{d^3} \quad (351)$$

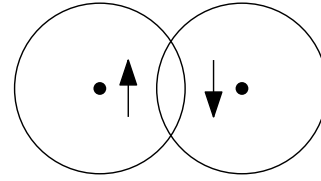
L'interaction pertinente est « **l'interaction d'échange** » (Heisenberg) liée au principe de Pauli. Deux électrons $\uparrow\uparrow$ ne peuvent être à la même **position dans l'espace** et donc ont une répulsion électrostatique plus faible qu'une paire $\uparrow\downarrow$ (qui peuvent être à la même position) qui ne sont pas dans le même état de spin.

$$k_B T_C \simeq \frac{e^2}{4\pi\epsilon d} \quad (352)$$

Remarque : En général, ce sont les électrons de la sous-couche d qui sont responsables du magnétisme. Cela explique pourquoi tous les matériaux ne sont pas magnétique.



Principe de Pauli

Énergiquement peu favorable
2 électrons proches

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 ||\vec{r}_{\uparrow} - \vec{r}_{\downarrow}||}$$

8.4 Le modèle d'Ising

$$m_i = S_i \mu \text{ avec } S_i = \pm 1 \quad (353)$$

$$H(\{S_i\}) = -J \underbrace{\sum_{(i,j)} S_i S_j}_{\text{Paire de voisin}} - \mu B \sum_i S_i \quad (354)$$

avec $J > 0$ l'interaction d'échange. Dans la suite, on prendra $\mu = 1$.

Modèle introduit par Lenz, sujet de la thèse de Ising. Utilité en magnétisme mais aussi dans beaucoup d'autres domaines.

↪ **1 dimension (chaîne de spin) :** On montre que pour $B = 0$ on a $\langle S_i \rangle = 0$ quelle que soit la température.

↪ **2 dimensions (réseau carré) :** Solution exacte due à Onsager (1940) pour $B = 0$.

$$k_B T_C = 2,27 \text{ J} \quad (355)$$

$$M = |T - T_C|^\beta \text{ avec } \beta = 0,125 \quad (356)$$

↪ **3 dimensions :**

$$k_B T_C \simeq 4,5 \text{ J} \quad (357)$$

$$M = |T - T_C|^\beta \text{ avec } \beta = 0,36 \quad (358)$$

8.5 Forme de l'énergie libre

De manière générale, on peut écrire :

$$Z = \sum_{\{S_i\}} e^{-\beta H(\{S_i\})} \quad (359)$$

$$= \sum_M \left[\sum_{\{S_i\}} \delta_{M, \sum S} e^{-\beta H(\{S_i\})} \right] \quad (360)$$

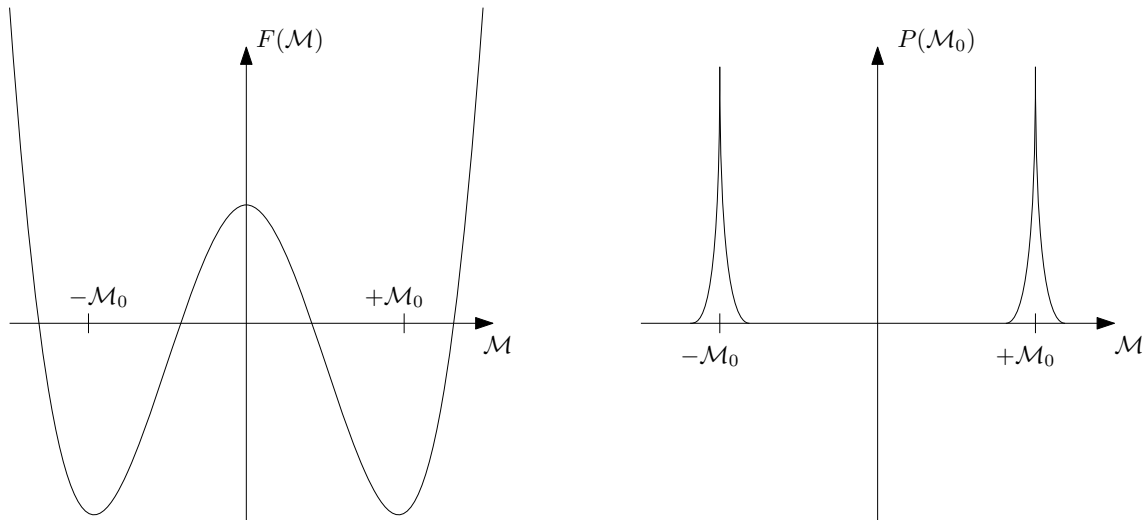
où $\delta_{M,\sum S} = 1$ si $\sum_i S_i = M$ et $= 0$ sinon. M est appelé le « paramètre d'ordre ».

$$e^{-\beta F(M)} = \sum_{\{S_i\}} \delta_{M,\sum S} e^{-\beta H(\{S_i\})} \quad (361)$$

$F(M)$ définit une énergie libre restreinte aux configurations qui ont une valeur donnée de l'aimantation. Par construction, on a $F(M) = F(-M)$ et la valeur moyenne est :

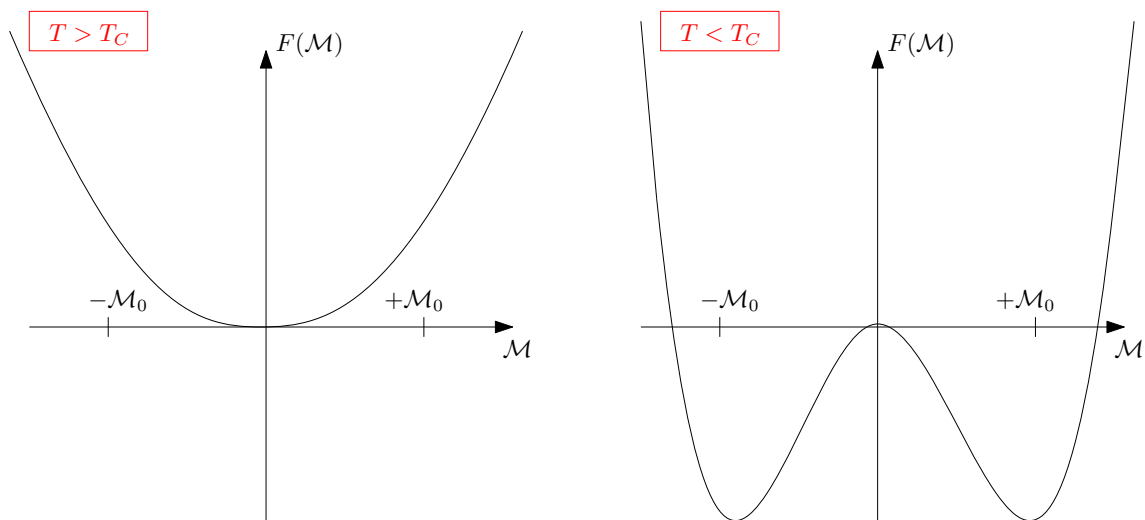
$$\langle M \rangle = \frac{\sum_M M e^{\beta F(M)}}{\sum_M e^{\beta F(M)}} = 0 \text{ par symétrie} \quad (362)$$

L'apparition d'une valeur non nulle de M dans un système correspond à une brisure spontanée de symétries. Elle ne peut s'expliquer que par le fait que $F(M)$ développe 2 minima symétriques $\pm M_0$, qui sont dominés par la distribution de probabilité de M .



Cette brisure de symétrie s'accompagne d'une brisure d'ergodicité. Le système se bloque dans une des deux « composantes ergodiques » $M > 0$ ou $M < 0$ et les fluctuations thermiques ne peuvent pas permettre de passer de $M > 0$ à $M < 0$. Même si on ne sait pas calculer $F(M)$, cette structure permet de comprendre différents aspects du diagramme de phase.

↔ Au voisinage de T_C , à $B = 0$



Si on passe de la situation de droite à celle de gauche de manière continue, on s'attend génériquement

à :

$$M_0 \simeq |T - T_c|^\beta \quad M_0 \text{ s'annule pour } T = T_C \quad (363)$$

$$\left. \frac{\partial^2 F(M)}{\partial M^2} \right|_{M=0, T=T_C} = 0 \quad (364)$$

Cette relation implique une divergence de la susceptibilité magnétique quand $T \rightarrow T_C$. En effet, en présence d'un champ B on peut écrire :

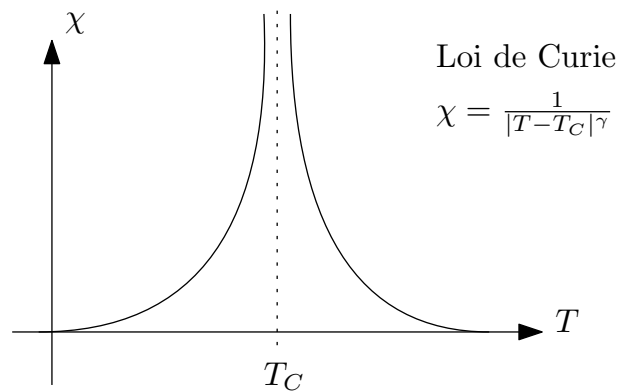
$$Z(\beta, B) = \sum_M e^{-\beta F(M) + \beta MB} \quad (365)$$

On a donc une magnétisation $M^*(B)$ qui maximise l'argument de l'exponentielle :

$$\left. \frac{\partial F(M)}{\partial M} \right|_{M^*} = B = F'(M^*) \quad (366)$$

En prenant la dérivée par rapport à B , il vient :

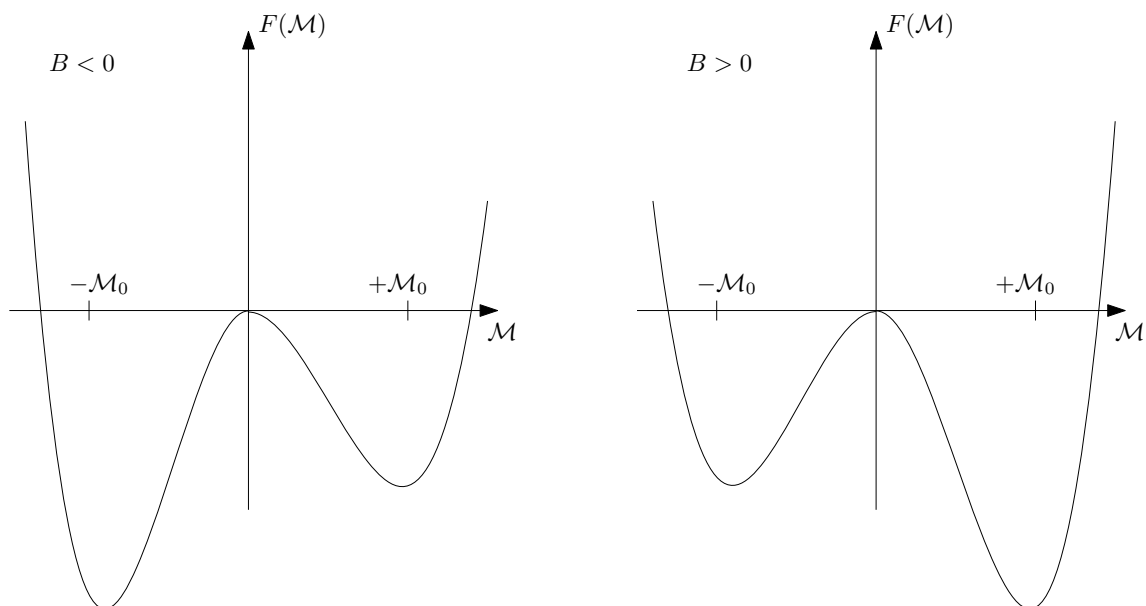
$$1 = F''(M^*) \underbrace{\frac{\partial M^*}{\partial B}}_{\chi_M} \quad (367)$$



Les exposants β, γ sont universels dans le sens où ils ne dépendent que de la dimension de l'espace, pas du réseau ou du type d'interaction (par exemple si on rajoute des interactions avec les 2nd voisins on change T_C mais pas β, γ).

Comportement pour $T < T_C, B \neq 0$

On doit regarder les minima de $F(M) - MB$.



On doit donc avoir un saut de M d'une valeur $M > 0$ à $M < 0$ quand on traverse la ligne $B = 0$. Mais en pratique on reste dans le minimum « méta-stable » jusqu'à ce qu'il disparaisse (Champ coercitif).

8.6 L'approximation du champ moyen

On cherche à estimer la fonction de partition restreinte à une partie des états, ceux pour lesquels $\sum_i S_i = M$ pour obtenir $F(M)$.

$$e^{-\beta F(M)} = \sum_{\{S_i, \sum_i S_i = M\}} e^{-\beta H(\{S_i\})} \quad (368)$$

Il est facile d'estimer d'abord le nombre d'états et donc l'entropie, on écrit :

$$N = N_+ + N_- \text{ et } M = N_+ - N_- \quad (369)$$

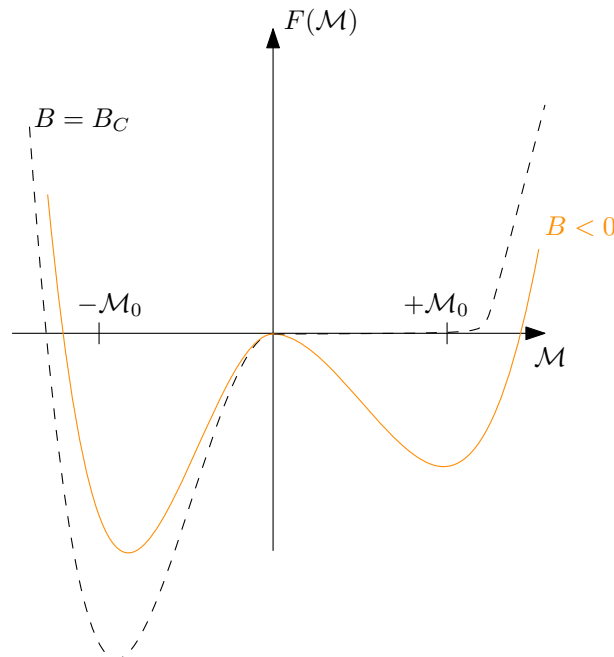
$$\Omega(M) = \frac{N!}{N_+!N_-!} = \frac{N!}{\frac{N+M}{2}! \frac{N-M}{2}!} \quad (370)$$

On obtient l'entropie comme

$$S = k_B \ln(\Omega(M)) = N k_B s(m) \quad (371)$$

avec $s(m)$ l'entropie par site et $m = M/N$ la magnétisation moyenne.

$$s(m) = -k_B \left[\frac{1+m}{2} \ln \left(\frac{1+m}{2} \right) + \frac{1-m}{2} \ln \left(\frac{1-m}{2} \right) \right] \quad (372)$$



On doit, pour obtenir F , calculer l'énergie moyenne

$$E(M, N) = -J \sum_{(i,j)} \langle S_i S_j \rangle - B \underbrace{\sum_i \langle S_i \rangle}_{BM} \quad (373)$$

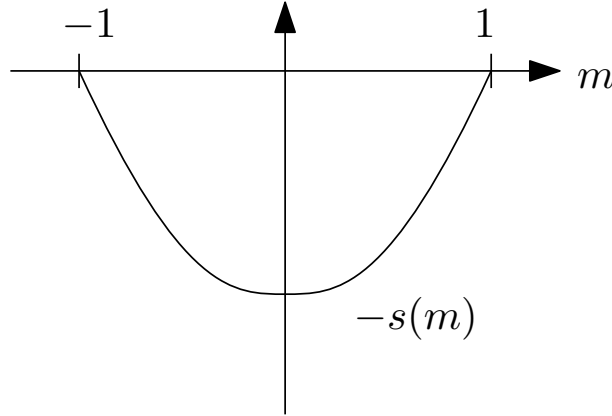
S_i et S_j voisins étant corrélés, calculer $\langle S_i S_j \rangle$ n'est pas facile. L'approximation de champ moyen consiste à remplacer :

$$\langle S_i S_j \rangle \simeq \langle S_i \rangle \langle S_j \rangle = m^2 \quad (374)$$

Dans ce cas, l'énergie devient

$$E(M, N) = Ne(m) = N \left[\frac{-Jz}{2} m^2 - Bm \right] \quad (375)$$

où z est le nombre de voisins (coordination) d'un site et $Nz/2$ est le nombre de liens entre voisins.



On doit, pour calculer l'énergie libre, combiner les deux courbes :

$$F(M) = N(e(m) - Ts(m)) \quad (376)$$

si T est grand, le résultat est toujours convexe, avec un seul minimum en $m = 0$. Si T est petit on va avoir un maximum en 0 et deux minima symétriques en $\pm m_0$.

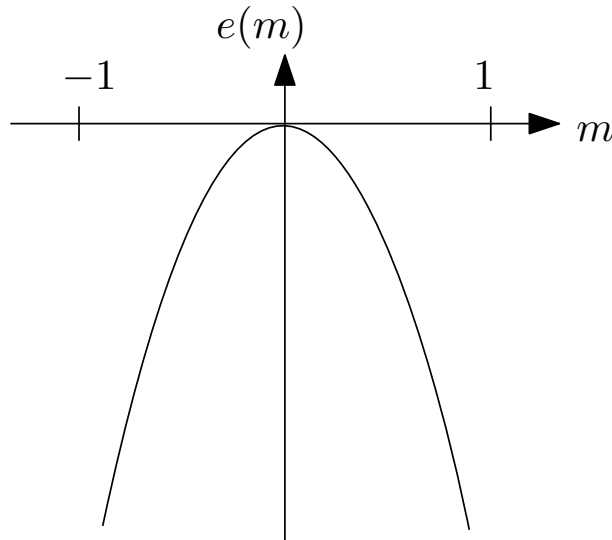
Si on minimise $e(m) - Ts(m)$ on obtient (pour $B = 0$) :

$$-Jzm - \frac{k_B T}{2} \ln \left[\frac{1+m}{1-m} \right] = 0 \quad (377)$$

ce qui se transforme en

$$m = \tanh \left[\frac{Jzm}{k_B T} \right] \quad (378)$$

C'est l'équation pour un moment magnétique unique, plongé dans le champ moyen ($zJm = B_{loc}$) que créent ses z voisins : c'est la champ de *Curie-Weiss*.



On a toujours si $f(m) = e(m) - Ts(m)$:

$$\left. \frac{\partial f(m)}{\partial m} \right|_{m=0} = 0 \quad (379)$$

$$\left. \frac{\partial^2 f(m)}{\partial m^2} \right|_{m=0} = 0 \quad (380)$$

pour $T = T_C$.

Donc on peut écrire, en tenant compte de la parité de f , au voisinage de $m = 0$:

$$f(m) = \frac{1}{2}a(T - T_C)m^2 + \frac{1}{4}b(T)m^4 + \mathcal{O}(m^6) \quad (381)$$

Il s'agit d'un développement très général, dit « de Landau » :

- Analyticité de f (c'est le cas pour le calcul de champ moyen)
- Symétrie $f(m) = f(-m)$
- Passage par 1 minimum à 2 minimum à $T = T_C$

$$f''(m) = -zJ + \frac{k_B T}{2} \left(\frac{1}{m+1} + \frac{1}{1-m} \right) \quad (382)$$

$$f^{(4)}(m) = \frac{k_B T}{(1+m)^3} + \frac{k_B T}{(1-m)^3} \quad (383)$$

Au voisinage de T_C d'après le développement, on trouve

$$m = \left(\frac{a}{b} \right)^{1/2} (T - T_C)^{1/2} \quad (384)$$

ici, $\beta = 1/2$.

En introduisant un champ magnétique B on voit que la solution pour m doit minimiser $f(m) - mB$. Toujours au voisinage de T_C , on en déduit :

$$m \simeq \frac{B}{a(T - T_C)} \quad (385)$$

Donc la susceptibilité varie comme

$$\chi_M = \lim \frac{m}{B} = \frac{1}{a(T - T_C)} \quad (386)$$

Loi de Curie avec $\gamma = 1$.

Quand on fait varier la température en champ nul, on a :

$$e = 0 \text{ quand } T > T_C \quad (387)$$

$$e = -\frac{Jz}{2}m^2 \text{ quand } T < T_C \quad (388)$$

La chaleur spécifique présente une discontinuité.

8.7 Critiques du champ moyen

Résultats incorrects :

- ↪ Transition de phase en $d = 1$,
- ↪ Valeur de T_C incorrect,
- ↪ Valeur des exposants critiques (β, γ) incorrecte car indépendant de l'espace.

Raison : On a supposé $\langle S_i S_j \rangle = \langle S_i \rangle \langle S_j \rangle$. Or, on observe que quand on approche T_C les spins voisins sont fortement corrélés, on voit se former des « amas » de spins $\uparrow$ et spins $\downarrow$ de grande taille. On parle de « longueur de corrélation » qui diverge. Cette divergence est cohérente avec le résultats général :

$$\chi = \left(\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2 \right) \quad (389)$$

$$= \sum_{i,j} \langle S_i S_j \rangle - \langle S_i \rangle \langle S_j \rangle \quad (390)$$

Comme χ diverge à $T = T_C$, il y a des corrélations à longue distance dans la fonction $\langle S_i S_j \rangle - \langle S_i \rangle \langle S_j \rangle$.

8.8 Classes d'universalité

L'approche de groupe de renormalisation permet de classer les transitions de phase suivant :

- ↪ Nature du paramètre d'ordre S_i, m (scalaire, vecteur),
- ↪ dimension de l'espace d .

Les exposants critiques tels que β ne dépendent que de ces deux aspects, 2 transitions qui ont les mêmes exposants sont dans la même « classe d'universalité ».