



**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET  
POPULAIRE**



**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE DE TISSEMSILT**

Faculté des sciences et technologies  
**Département des sciences de la matière**

# **Polycopie de Cours**

## **En**

**Physique Statistique**

**Master**

**Préparé par :Dr. MISSOUM ADDA**

# Table de matière

## Table de matière

<b>Préface :</b>	<b>3</b>
<b>Références et bibliographie:</b>	<b>4</b>
<b>Chapitre 1 Généralités :</b>	<b>5</b>
<b>1.1 INTRODUCTION :</b>	<b>5</b>
<b>1.2 NOTION DE MICRO-ETAT :</b>	<b>5</b>
<b>1.2.1 Définition de l'espace des phases :</b>	<b>5</b>
<b>1.2.2. Définition des micro-états :</b>	<b>6</b>
<b>1.2.3. Micro-états quantiques :</b>	<b>6</b>
<b>1.3. DEFINITION DU MACRO-ETAT :</b>	<b>7</b>
<b>1.3.1. L'ENSEMBLE STATISTIQUE :</b>	<b>7</b>
<b>1.3.2 La densité de probabilité en espace de phase :</b>	<b>7</b>
<b>1.3.3. Les ensembles stationnaires :</b>	<b>8</b>
<b>1.4 LES POSTULATS DE LA PHYSIQUE STATISTIQUE :</b>	<b>9</b>
<b>1.4.1 .Le postulat de l'équiprobabilité des micro-états :</b>	<b>9</b>
<b>A .L'axiome de la loi de conservation de l'énergie :</b>	<b>9</b>
<b>B . Énoncé du postulat de l'équiprobabilité des micro-états :</b>	<b>9</b>
<b>1.4.2. Répartition microscopique des particules et état macroscopique d'équilibre :</b>	<b>10</b>
<b>1.4.3. Les différents types de particules :</b>	<b>10</b>
<b>1.5. Répartition statistique de Bose-Einstein :</b>	<b>11</b>
<b>1.6. Répartition statistique de Fermi-Dirac :</b>	<b>13</b>
<b>1.7. L'entropie statistique :</b>	<b>13</b>
<b>1.8. ENSEMBLES REPRESENTATIFS :</b>	<b>14</b>
<b>1.8.1. L'ensemble micro-canonique :</b>	<b>14</b>
<b>1.8.2. L'ensemble canonique :</b>	<b>15</b>
<b>Distribution canonique : Probabilité d'un état:</b>	<b>15</b>
<b>1.8.3. L'ensemble grand canonique :</b>	<b>17</b>
<b>Chapitre 2 Formulation de la statistique quantique :</b>	<b>21</b>
<b>2.1. Matrice-densité :</b>	<b>21</b>

<b>2.1.2. Propriétés de la matrice-densité :</b>	<b>22</b>
<b>2.1.3. Etats purs, états mixtes :</b>	<b>22</b>
	<b>23</b>
<b>2.2. Evolution de l'opérateur densité.</b>	
<b>2.3. OPÉRATEUR DENSITE À L'ÉQUILIBRE :</b>	<b>24</b>
<b>2.4. ENTROPIE STATISTIQUE ET MATRICE DENSITE :</b>	<b>25</b>
<b>2.5. Particules indiscernables en mécanique quantique :</b>	<b>26</b>
<b>2.3. PARTICULES INDEPENDANTES :</b>	<b>28</b>
<b>2.3.1 CAS GÉNÉRAL :</b>	<b>28</b>
<b>Chapitre 3 Systèmes de fermions :</b>	<b>30</b>
<b>3.1. LA DISTRIBUTION DE FERMI-DIRAC :</b>	<b>30</b>
<b>3.2. LE GAZ PARFAIT DE FERMI :</b>	<b>31</b>
<b>3.3. Gaz de Fermi complètement dégénéré :</b>	<b>33</b>
<b>3.4. Utilisation de la fonction de partition grande canonique :</b>	<b>35</b>
<b>3.5. La limite classique :</b>	<b>37</b>
<b>3.6. Gaz de Fermi à basse température :</b>	<b>38</b>
<b>Chapitre 4 Systèmes de bosons :</b>	<b>40</b>
<b>4.1. LE GAZ PARFAIT DE BOSE :</b>	<b>40</b>
<b>4.2. Utilisation de la fonction de partition grande canonique :</b>	<b>42</b>
<b>4.3. Le rayonnement du corps noir :</b>	<b>44</b>
<b>Chapitre 5 Etude des systèmes quantiques hors équilibre. :</b>	<b>48</b>
<b>5.1. Introduction aux processus hors équilibre :</b>	<b>48</b>
<b>5.2. Perturbation extérieure, Equation de Liouville et de Von Neumann :</b>	<b>49</b>
<b>5.3. Perturbation extérieure :</b>	<b>51</b>
<b>5.3.1 Correction du premier ordre à l'opérateur densité :</b>	<b>51</b>
<b>5.3.2 Calcul des valeurs moyennes des grandeurs physiques hors équilibre:</b>	<b>53</b>
<b>fonction réponse :</b>	<b>53</b>
<b>5.4. Le mouvement brownien quantique :</b>	<b>54</b>
<b>5.4.2. L'équation pilote :</b>	<b>56</b>
<b>Chapitre 5 Fonction de Green température :</b>	<b>57</b>
<b>5.1. Introduction et définitions:</b>	<b>57</b>
<b>A. Fonctions de Green en temps réel :</b>	<b>57</b>
<b>B. Fonctions de Green en temps imaginaire complexe de Matsubara :</b>	<b>58</b>
<b>5.2 Fonction de Green à une particule et à deux particules :</b>	<b>58</b>
<b>5.3. DIAGRAMMES DE FEYNMAN :</b>	<b>60</b>
<b>Chapitre 6 Applications :</b>	<b>62</b>
<b>6.1. Condensation de Bose-Einstein :</b>	<b>62</b>
<b>6.2. Gaz réel dilué :</b>	<b>63</b>
<b>6.3. Ferromagnétisme :</b>	<b>65</b>
<b>6.4. Définition du modèle d'Ising :</b>	<b>67</b>

## **Préface**

Ce polycopié est destiné aux étudiants du second cycle universitaire, Master et en partie pour la 3<sup>ème</sup> année physique, cet ouvrage est une introduction à la mécanique statistique avancée.

La lecture de ce polycopié introductif ne nécessite que des notions de mathématiques qui correspondent à celles que l'on peut acquérir dans le premier cycle de l'Université ou dans les classes de mathématiques supérieures. Ce choix nous a amenés à présenter ce sujet en insistant plus sur l'aspect formel que le contexte physique sur ce domaine. Nous avons souvent admis de manière sous-jacente que l'on peut retrouver la thermodynamique à partir de la physique statistique et nous avons parfois utilisé ce résultat lorsque cela permettait de simplifier notablement les démonstrations. Nous pensons que cette démarche pragmatique est plus utile dans un cours d'introduction que celle qui consiste à construire tout l'édifice de manière rigoureuse.

Les approches macroscopique et microscopique y sont développées de manière formelle où le lecteur trouvera une introduction concise et originale à la physique statistique.

L'approche microscopique comprend un traitement complet des bases de la mécanique statistique classique et quantique, à l'équilibre et une introduction pour la théorie des processus hors équilibre ainsi que de la théorie cinétique.

## **Références et bibliographie:**

- 1-An introduction to statistical physics, W.G.V. Rosser, Ellis Hordwood Limited (1982).**
- 2-Physique statistique, B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer et B. Roulet, Hermann (1989).**
- 3- Statistical mechanics of phase transitions, J.M. Yeomans, Clarendon Press Oxford (1992).**
- 4- Thermodynamics and statistical mechanics, Walter Greiner, Ludwig Neise, Horst Stocker, Translated by D. Rischke, (Original German edition published by Harri Deutsch Verlag) 1987, Springer (1995)**
- 5-Elements de physique statistique, hasard organisation evolution, Sylvie Vaulair, InterEditions (1997).**
- 6-Physique statistique. Introduction, cours et exercices corrigés, Christian Ngô, Hélène Ngô, 2ème édition, Dunod (2000).**
- 7-Thermodynamics: for physicists, chemists and materials scientists, (undergraduate lecture notes in physics), Reinhard Hentschke, 2nd edition, Springer (2014).**
- 8-An Introduction to Thermodynamics and Statistical Physics (UNITEXT for Physics), Piero Olla, Springer (2015).**
- 9-Physique statistique L. Couture Ellipses**
- 10-Physique statistique L. Landau Ellipses**
- 11-Eléments de statistique quantique A. Lagoutine OPU**
- 12-Le problème à N corps Ph. Nozières Dunod**
- 13-The many-body problem Parry**
- 14-Numerical Study of Quantum Transport in Carbon Nanotube Based Transistors  
DISSERTATION: Mahdi Pourfath**
- 15-PHYSIQUE STATISTIQUE QUANTIQUE NOTES DE COURS. 4P300 PHYTEM  
JEROME BEUGNON**
- 16-Cours de Physique statistique. UNIVERSITÉ PARIS SACLAY ORSAY**
- 17-EPFL - ENS - Physique - Philippe-André Martin - Cours de mécanique statistique avancée - Physique des processus irréversibles**
- 1-Université Joseph Fourier M1 PHYSIQUE FONDAMENTALE Année 2015-2016  
PHYSIQUE STATISTIQUE AVANCEE Léonie CANET**

# Chapitre 1

## Généralités

### 1.1 INTRODUCTION :

La thermodynamique est basée sur des postulats, ce sont les principes de la thermodynamique. Également la physique statistique est aussi construite à partir des postulats, qui sont les hypothèses raisonnables choisies à priori. Le fondement sur ce choix permet de reproduire, et de comprendre, un grand nombre de propriétés des corps macroscopiques.

Comme la physique statistique tient compte des propriétés des constituants microscopiques, alors la thermodynamique ne s'occupe que des propriétés macroscopiques des corps, c'est une science plus complète que cette dernière.

### 1.2 NOTION DE MICRO-ETAT :

En mécanique classique, un système constitué d'un nombre de particules ( $N$ ), elles se sont présentées par les  $S$  coordonnées généralisées que l'on note  $\{ q_i \}$  avec  $i$  appartenant à  $[ 1, s ]$ , pour prédire complètement l'évolution ultérieure de ce système, il faut préciser ses impulsions généralisées  $\{ p_i \}$  avec  $i$  appartenant à  $[ 1, s ]$  des particules à chaque instant.

#### 1.2.1 Définition de l'espace des phases :

L'espace des phases d'un système est l'espace à  $2S$  dimensions, il est formé par les coordonnées généralisées  $\{ q_i \}$   $i$  appartenant à  $[ 1, s ]$  et les impulsions généralisées  $\{ p_i \}$   $i$  appartenant à  $[ 1, s ]$ , dans le quel on peut représenter ce système repéré par ses coordonnées et impulsions généralisées.

### 1.2.2. Définition des micro-états :

En mécanique classique on appelle micro-états les états déterminés par les paramètres de toutes les coordonnées généralisées et de toutes les impulsions généralisées du système.

D'après le principe d'incertitude d'Heisenberg, il est impossible de préciser à la fois la position et l'impulsion d'une particule. Donc on ne peut pas définir un micro-état comme un point dans l'espace des phases.

Un micro-état est représenté par un petit volume obtenu après avoir discrétisé l'espace des phases de telle sorte que:  $\Delta\Gamma = \prod_i \Delta p_i \Delta q_i = h^s$  où  $h$  est la constante de Planck.

### 1.2.3. Micro-états quantiques

En Physique quantique, on apprend que l'énergie d'une particule est quantifiée, c'est à dire que les valeurs possibles pour l'énergie forment un spectre discret. Même si, dans un certain nombre de situations courantes, pour une particule et encore plus pour un système constitué d'un grand nombre de particules, les niveaux d'énergie sont si serrés que l'on peut traiter, sur le plan mathématique, ce spectre comme continu, il n'empêche qu'en toute rigueur ils sont quantifiés. Une particule, ayant un niveau d'énergie  $E_i$ , peut être dans différents sous-états. Nous savons (nous n'avons pas utilisé l'équation de Schrödinger pour le montrer strictement) que, pour décrire un atome, on introduit quatre nombres quantiques, à savoir :

- le nombre quantique principal qui quantifie l'énergie,
- le nombre quantique secondaire qui quantifie le moment cinétique,
- le nombre quantique magnétique qui quantifie le moment magnétique,
- le spin qui quantifie la rotation propre des électrons de l'atome.

Ainsi pour une même énergie (pour une valeur particulière du nombre quantique principal), un atome peut posséder différentes valeurs des nombres quantiques secondaires, magnétiques ou de spin.

Pour qualifier la possibilité de sous-états correspondant à une même énergie, on emploie l'expression dégénérescence (ou poids statistique) et on traduit par la variable  $g_i$  le nombre de dégénérescences correspondant à un même niveau d'énergie  $E_i$ .

### **1.3. DEFINITION DU MACRO-ETAT :**

Un macro-état est l'état macroscopique d'un système qui peut être défini en précisant un tout petit nombre de variables d'état macroscopique. Donc un macro-état est l'état macroscopique de tel système que ceux définis en thermodynamique classique.

#### **1.3.1. L'ENSEMBLE STATISTIQUE :**

L'ensemble statistique c'est un ensemble de systèmes identiques au système original, dont l'Hamiltonien possède la même fonction des coordonnées généralisées, des impulsions des coordonnées et du temps, mais a un état dynamique différent à l'instant (t).

#### **1.3.2 La densité de probabilité en espace de phase :**

A chaque système correspond un point  $\Gamma$  dans l'espace des phases, l'ensemble statistique est représenté par un nuage de points  $D$  que l'on peut associer une densité  $\rho$  appelée densité de phase, qui est définie comme une grandeur scalaire positive  $\rho(p_i; q_i, t)$  qui est fonction des coordonnées généralisées  $\{p_i; q_i\}$  et le temps  $t$  qui définit une loi de probabilité sur l'ensemble des micro états

$$\int P(p_i; q_i, t) d\Gamma = 1$$

$$\text{Avec } P(p_i; q_i, t) = \frac{\rho(p_i; q_i, t)}{\int \rho(p_i; q_i, t) d\Gamma}$$

Où l'intégration est étendue à  $D$ .

Le choix de  $P(p_i; q_i, t)$  est motivé par les conditions expérimentales du système. En général, une distribution  $\rho(p_i; q_i, t)$  évoluera dans le temps. Pour un système à l'équilibre,  $\rho(p_i; q_i, t)$  est stationnaire (indépendante du temps).

**Observables :**

Soit  $A$  une grandeur physique mesurable (qu'on appellera "observable"), qui a pour valeur  $A(\Gamma)$  quand le système se trouve dans le micro-état  $\Gamma$ . On peut alors calculer sa moyenne :

$$\langle A \rangle := \int P(\Gamma)A(\Gamma) d\Gamma = \int P(p_i; q_i, t)A(p_i; q_i, t) d\Gamma$$

On considère cette moyenne comme la prédiction théorique pour le résultat d'une mesure expérimentale. Pour justifier cette identification, on note d'abord que l'intervalle de temps  $\Delta t$  nécessaire pour une mesure expérimentale macroscopique est très long à l'échelle microscopique. C'est dire que le micro-état  $\Gamma(t)$  varie beaucoup à l'échelle de temps  $\Delta t$ .

Soit donc  $R$  la région de l'espace de phase où  $\rho(p_i; q_i, t)$  diffère sensiblement de zéro. Ensuite, abandonnant l'interprétation originale d'une loi de probabilité pour un seul système physique, on peut imaginer que chacun de ces points représente un système physique différent. D'où le nom "ensemble" pour  $\rho(\Gamma)$ .

**Remarque :** Le formalisme des ensembles que l'on va développer n'exclut pas d'étudier, le cas échéant, un micro-état précis. Si on sait que le système est dans le micro état  $\Gamma_0$ , on peut exprimer cette connaissance en posant  $\rho(\Gamma) = \delta(\Gamma - \Gamma_0)$  où  $\delta$  est la distribution de Dirac.

**1.3.3. Les ensembles stationnaires**

En général un ensemble  $\rho(\Gamma, t)$  dépend du temps. Par conséquent toutes les moyennes  $\langle A \rangle$  qui correspondent à des observations expérimentales dépendent du temps.

Or on sait expérimentalement qu'un système physique isolé tend vers un état d'équilibre. Quand cet équilibre est atteint, les valeurs macroscopiques décrivant le système ne changent pas avec le temps.

C'est pourquoi on s'intéresse particulièrement à des ensembles  $\rho(\Gamma)$  qui sont stationnaires (Indépendants du temps).

Dans une section précédente on a déjà considéré la quantité  $\int \rho(p_i; q_i, t) d\Gamma$  qui a priori intervient comme facteur de normalisation (pour calculer les moyennes). Pour les ensembles stationnaires, on note cette quantité par le symbole spécifique  $Z$  :

$$Z := \int \rho(p_i; q_i, t) d\Gamma$$

$Z$  est appelée fonction de partition de l'ensemble stationnaire. Elle joue un rôle déterminant dans la physique statistique de systèmes à l'équilibre.

## **1.4 LES POSTULATS DE LA PHYSIQUE STATISTIQUE :**

### **1.4.1 .Le postulat de l'équiprobabilité des micro-états :**

C'est le premier postulat de la physique statistique. Avant d'énoncer ce postulat nous poserons cet **axiome** :

#### **A .L'axiome de la loi de conservation de l'énergie :**

Dans un système à l'équilibre thermodynamique, à l'échelle microscopique il n'a y a pas de forces de types frottement, c'est pourquoi nous poserons comme axiome **la conservation de l'énergie du système**. Le premier principe de la thermodynamique est une forme particulière.

#### **B . Énoncé du postulat de l'équiprobabilité des micro-états :**

Dans un système isolé (système conservatif) en équilibre, tous les micro-états accessibles à ce système en équilibre sont équiprobables.

Si  $\Omega$  est le nombre de micro-états accessible à un système isolé en équilibre, la probabilité pour qu'il soit dans un micro-état donné est égale à  $1/\Omega$

Si ce n'est pas le cas, le système est hors équilibre et il va évoluer de manière à satisfaire au postulat d'équiprobabilité. Si la seule information que nous ayons sur un système est son énergie  $E$ , avec éventuellement d'autres contraintes sur certains paramètres externes comme le volume ou le nombre de particules par exemple, il n'y a à priori aucune raison de favoriser un des micro-états plutôt qu'un autre.

En ce sens, **ce premier postulat est l'hypothèse la plus raisonnable que l'on puisse formuler.**

### 1.4.2. Répartition microscopique des particules et état macroscopique d'équilibre.

On considère un grand nombre  $N$  de particules, de même nature, à l'équilibre, d'énergie interne  $E$  fixée ; les niveaux d'énergie possibles  $E_i$  pour chaque particule étant eux aussi fixés. Par suite,  $E = \sum_i n_i E_i$  où  $n_i$  est le nombre de particules (parmi les  $N$ ) occupant le niveau d'énergie  $E_i$ . La quantité  $P(E_i) = n_i/N$  représente la probabilité pour une particule occupe le niveau d'énergie  $E_i$ .

Compte tenu de la dégénérescence et du grand nombre de particules, il existe un grand nombre de sous-états (chaque sous-état est appelé micro-état) correspondant à la même répartition  $n_i$  sur les niveaux d'énergie  $E_i$ . On note  $\Omega$  le nombre de micro-états et la répartition la plus probable est celle qui correspond à un maximum du nombre de micro-états. Quiconque a étudié un tant soit peu le calcul des probabilités en Mathématiques sait que ce maximum est très aigu si le nombre d'éléments est grand. Le maximum du nombre de micro-états correspond à un état de répartition si énormément plus probable que les autres que cette répartition est d'une part pratiquement sur et d'autre part, lorsqu'elle est réalisée, stable : elle correspond à l'état d'équilibre macroscopique qui n'est déplaçable que par une action extérieure et vers lequel a évolué tout système.

Nos propos traduisent un lien, une corrélation entre le nombre de micro-états et l'entropie qui, rappelons le, est maximale pour un système isolé en équilibre.

### 1.4.3. Les différents types de particules

Sans entrer dans des explications qui feraient intervenir la parité ou non des fonctions d'onde, il existe deux types de particules :  
- celles ayant un spin nul ou entier (photon, phonon,  ${}_4\text{He}$ , Méson  $\pi$ ) qui obéissent à la statistique de Bose-Einstein : ces particules sont appelées des **bosons**, elles peuvent occuper plusieurs sous-états identiques,

- celles ayant un spin demi-entier (électron, proton, neutron, neutrino, méson  $\mu$ ) qui obéissent à la statistique de Fermi-Dirac : ces particules sont appelées des **fermions**, il ne peut y avoir plus d'un fermion par sous-état (principe d'exclusion de Pauli)

### 1.5. Répartition statistique de Bose-Einstein

Le niveau d'énergie  $E_i$  est divisé en  $g_i$  sous-états où " se répartissent ", sans règle,  $n_i$  particules.

Nous disposons de  $(g_i - 1)$  sous-états indépendants et de  $n_i$  particules interchangeables.

Nous pouvons faire  $(n_i + g_i - 1)!$  permutations qui ne correspondent pas toutes à des sous-états différents. En effet, nous pouvons inter changer les sous-états sans qu'il y ait de différence entre les sous-états.

Au niveau microscopique, pour vérifier les résultats expérimentaux, nous devons faire l'**hypothèse de l'indiscernabilité des particules** (cette hypothèse n'est pas évidente puisqu'au niveau macroscopique deux objets identiques sont reconnaissables c'est à dire discernables).

Ceci revient à diviser le nombre de permutations respectivement par  $(g_i - 1)!$  et par  $n_i!$  ; on obtient le nombre de combinaisons  $\frac{(n_i + g_i - 1)!}{(g_i - 1)! n_i!}$ .

Il en sera, de même pour les autres niveaux d'énergie et nous devons combiner tout sous-état d'un niveau d'énergie avec tous les autres sous-états des autres états d'énergie.

Par suite

$$\Omega_{BE} = \prod_i \frac{(n_i + g_i - 1)!}{(g_i - 1)! n_i!}$$

Nous cherchons le maximum de  $\Omega_{BE}$  (en fait de  $\ln \Omega_{BE}$ , la fonction logarithme étant monotone) en utilisant la relation de Stirling  $\ln x! \sim x \ln x - x$  si  $x$  est grand. Les  $g_i$  étant fixés, il vient :

$$d \ln \Omega_{BE} = \sum_i \ln \left( \frac{n_i + g_i}{n_i} \right) dn_i$$

Auquel nous devons associer :

$$dE = \sum_i E_i dn_i = 0 \text{ et } dN = \sum_i dn_i = 0$$

[cette dernière relation ne peut être appliquée pour les photons qui ne sont pas en nombre constant puisqu'ils peuvent être absorbés ou créés et émis].

Nous appliquons la méthode des multiplicateurs de Lagrange :

$$\sum_i \left[ \ln \left( \frac{n_i + g_i}{n_i} \right) + \alpha - \beta E_i \right] dn_i = 0 \quad \text{d'où } n_i = \frac{g_i}{B e^{\beta E_i - 1}}$$

en posant  $B = e^{-\alpha}$

Le facteur B se calcule à partir de  $N = \sum_i n_i$ , le facteur  $\beta$  sera identifié à  $\frac{1}{kT}$ .

Pour les photons, on ne peut utiliser la relation  $\sum_i dn_i = 0$  et la méthode des multiplicateurs de Lagrange se limite à

$$\sum_i \left[ \ln \left( \frac{n_i + g_i}{n_i} \right) - \beta E_i \right] dn_i = 0 \quad \text{d'où } n_i = \frac{g_i}{e^{\beta E_i - 1}}$$

## 1.6. Répartition statistique de Fermi-Dirac

Il ne peut y avoir qu'une particule par sous-état d'où  $n_i < g_i$ .  
Il y a donc  $g_i$  sous-états occupés et  $g_i - n_i$  sous-états non occupés.

Par suite

$$\Omega_{FD} = \prod_i \frac{g_i!}{(g_i - n_i)! n_i!}$$

Par la même démarche on obtient

$d \ln \Omega_{FD} = \sum_i \left[ \ln \left( \frac{g_i - n_i}{n_i} \right) + \alpha - \beta E_i \right] dn_i = 0$  et  $n_i = \frac{g_i}{B e^{\beta E_i + 1}}$  à l'aide de la méthode des multiplicateurs de Lagrange.

## 1.7. L'entropie statistique :

Le nombre de micro-états correspondant à l'addition de deux systèmes est donné par

$$\Omega(S) = \Omega(S_1 + S_2) = \Omega(S_1) \cdot \Omega(S_2)$$

Ceci à l'équilibre et on supposant que les 2 systèmes ne s'interagissent pas, la dernière équation fonctionnelle conduit à :

$$S = \text{constante} \cdot \ln \Omega$$

La constante est identifiée à la constante de Boltzmann  $k$ , et S n'est que l'entropie correspondant à l'addition de deux systèmes vérifiant  $S = S_1 + S_2$ .  
Nous avons déjà noté la nécessité d'un lien entre nombre de micro-états et entropie. Ce lien est connu sous le nom de relation de Boltzmann :

$$S = k \cdot \ln \Omega$$

## **1.8. ENSEMBLES REPRESENTATIFS :**

Dans ce paragraphe, on exposera les trois principaux Ensembles Statistiques à savoir :

- L'Ensemble Micro-canonique
- L'Ensemble Canonique
- L'Ensemble Grand-Canonique

Et on indiquera les conditions physiques auxquelles chacun d'entre eux correspond.

La physique statistique fournit une base microphysique à la thermodynamique. On verra en effet qu'on peut retrouver les propriétés thermodynamiques des systèmes à l'aide de chacun des ensembles ci-dessus. C'est pourquoi on dit que ces ensembles sont équivalents.

Avant de calculer des propriétés d'un système en physique statistique, nous devons utiliser toute la connaissance que nous avons sur le système étudié, puis trouver un ensemble qui nous permet de faire des prédictions statistiques au sujet des quantités que nous ne pouvons pas prédire avec précision.

### **1.8.1. L'ensemble micro-canonique :**

Dans l'ensemble micro-canonique, nous considérons un seul système isolé du monde extérieur et nous supposons son énergie totale connue à une précision donnée. D'autres quantités mécaniques sont aussi spécifiées tel le volume et le nombre de particules.

C'est-à-dire que l'ensemble micro-canonique est un système (un ensemble statistique) isolé d'énergie totale fixé à présent, et qui n'échangeant pas de la matière (de particules) avec le milieu extérieur.

Alors cet ensemble représente les états d'équilibre d'un tel système (isolé) d'énergie totale  $\epsilon$  fixé entre  $E$  et  $E+\delta E$  à donc une densité de phase entre les états d'énergie  $\epsilon$  et  $\epsilon + \delta \epsilon$ .

Ainsi, la probabilité  $P$  que le système soit dans un état microscopique donné d'énergie totale  $\epsilon$  et de volume  $V$  est donnée par :

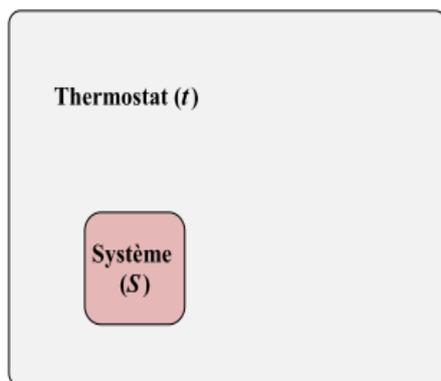
$$P(E, V) = \begin{cases} 1/\Omega(E, V) & \text{si } E < \epsilon < E + \delta E \\ 0 & \text{ailleurs} \end{cases}$$

Où  $\Omega(E, V)$  est le nombre total d'états microscopiques accessibles dans l'intervalle d'énergie  $E < \epsilon < E + \delta E$ .

### 1.8.2. L'ensemble canonique :

Dans l'ensemble canonique, nous considérons un système fermé qui peut échanger de l'énergie mais pas de la matière avec le milieu extérieur. Pour cela, nous allons considérer un système en équilibre thermique avec un réservoir qui se comporte comme un thermostat pour le système (Figure 1.1). La température du thermostat est constante malgré l'éventuel d'échange de température avec le système.

L'ensemble canonique est un ensemble statistique introduit par le physicien W.Gibbs. Il correspond au cas d'un système physique de volume  $V$  donné et contenant un nombre fixe  $N$  de particules, en interaction avec un autre système, appelé réservoir ou thermostat, beaucoup plus grand que le système considéré et avec lequel il peut échanger de l'énergie mais pas de matière. Le thermostat se comporte comme un réservoir « océan » supposé infini d'énergie, la réunion des deux systèmes étant considérée comme isolée. Le couplage entre le système étudié et le réservoir est considéré comme faible, c'est-à-dire que l'état du réservoir n'est pas modifié quels que soient les échanges d'énergie entre lui et le système.



**Figure 1.1 :** Système (S) en contact avec un réservoir « thermostat (t) ».

Alors l'ensemble canonique permet d'étudier les systèmes fermés qui échangent que de l'énergie avec un thermostat à cause du contact thermique (l'évolution de l'énergie ou la pression au court du temps), mais pas de la matière (nombre de particules constant) et le volume constant.

Comme l'ensemble est isolé et en équilibre statistique, on peut le décrire par l'ensemble micro-canonique. Soit son énergie totale (définie à près, cette quantité est négligée car elle n'influe pas sur les résultats relatifs au système macroscopique).

Lorsque l'énergie d'un micro-état particulier du système égale à , et du thermostat égale à , dans la limite thermodynamique, l'énergie totale l'ensemble micro-canonique égale à la somme de l'énergie du système et de l'énergie du thermostat :  $E_0 = E_i + E_t$

### **Distribution canonique : Probabilité d'un état**

La probabilité  $P_i(E_i)$  d'obtenir le système (S) dans l'état i d'énergie  $E_i$ , qui est en contact avec le thermostat (t) d'énergie  $E_t$  :

$$P_i(E_i) = \frac{g_i e^{-\beta E_i}}{\sum_i g_i e^{-\beta E_i}} = n_i/N$$

qui représente aussi le nombre de particules  $n_i$  occupant l'état i.

Cette expression représente la Distribution Canonique

En physique statistique on appelle la quantité :  $Z = \sum_i g_i e^{-\beta E_i}$  la fonction de partition du système.

Après identification  $\beta = \frac{1}{k_B T}$  on peut déduire :

**Energie interne :**

$$\langle E \rangle = \sum_i n_i E_i = - \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_{N,V} = k_B T^2 \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{N,V}$$

**La pression :**

$$\langle P \rangle = k_B T \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{N,T}$$

### Capacité calorifique :

$$C_v = \left( \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_{N,V} = k_B \beta^2 \left( \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} \right)_{N,V}$$

en fonction de l'écart quadratique moyen de l'énergie  $(\Delta E)^2 = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$

$$C_v = k_B \beta^2 (\Delta E)^2$$

### L'entropie :

On peut la dériver directement de la relation fondamentale de Boltzmann ou bien de la relation thermodynamique pour N fixe :

$$S = k_B (\ln Z + \beta \langle E \rangle)$$

On choisit la constante d'intégration nulle car lorsque  $T \rightarrow 0 \Leftrightarrow \beta \rightarrow \infty$ ,

$S \rightarrow k_B \ln g_0$  où  $g_0$  est la dégénérescence de l'état fondamental (troisième principe de la thermodynamique)

### L'énergie libre :

$$F = -k_B T \ln Z$$

en thermodynamique on sait que quand les variables indépendantes choisies sont T, V, et N, l'énergie libre est la fonction d'état la plus appropriée pour traiter les problèmes.

### 1.8.3. L'ensemble grand canonique :

L'ensemble canonique permet d'étudier soit un système en équilibre avec un thermostat, soit un système dont l'énergie moyenne est fixée. Nous allons maintenant nous intéresser à l'ensemble grand canonique qui permet de décrire les propriétés d'un système en équilibre avec un réservoir de chaleur et de particules. On suppose ce réservoir suffisamment grand pour que les échanges de chaleur et de particules avec le système étudié ne modifient ni sa température. ni son potentiel chimique.

Il est bon de rappeler que deux systèmes macroscopiques en contact échangent de la chaleur si leurs températures sont différentes. S'ils ont la même température, ils échangent du travail mécanique si leurs pressions sont différentes et des particules si leurs potentiels chimiques sont différents. Ces résultats, établis au chapitre 4, sont importants et doivent être gardés en mémoire.

On peut, par exemple, appliquer l'ensemble grand canonique à l'étude de l'équilibre d'un sous-système qui est séparé du reste du système total par une paroi diatherme fixe (pour qu'il n'y ait pas d'échange de travail) perméable aux particules. L'ensemble grand canonique peut aussi s'appliquer à un système dont l'énergie moyenne et le nombre de particules moyens sont fixés. L'intérêt d'introduire un nouvel ensemble est de permettre de traiter de manière plus simple certains problèmes de physique statistique comme les gaz de fermions ou de bosons pour lesquels les effets quantiques sont importants. Nous allons nous limiter, dans cette section, aux systèmes constitués d'un seul type de particules car la généralisation à un mélange ne présente pas de difficultés mais alourdirait les notations.

Dans cette section, on va rappeler un formalisme qui nous permet d'étudier les propriétés thermodynamiques des systèmes qui peuvent échanger la chaleur et les particules avec l'extérieur (systèmes ouverts).

Nous allons considérer un micro-état particulier  $N, r, \{j\}$  du système  $S$  dont l'énergie est  $E_{N,i}$ . L'ensemble  $\{j\}$  caractérise les autres nombres quantiques nécessaires pour préciser exactement le micro-état lorsque le niveau d'énergie est dégénéré.

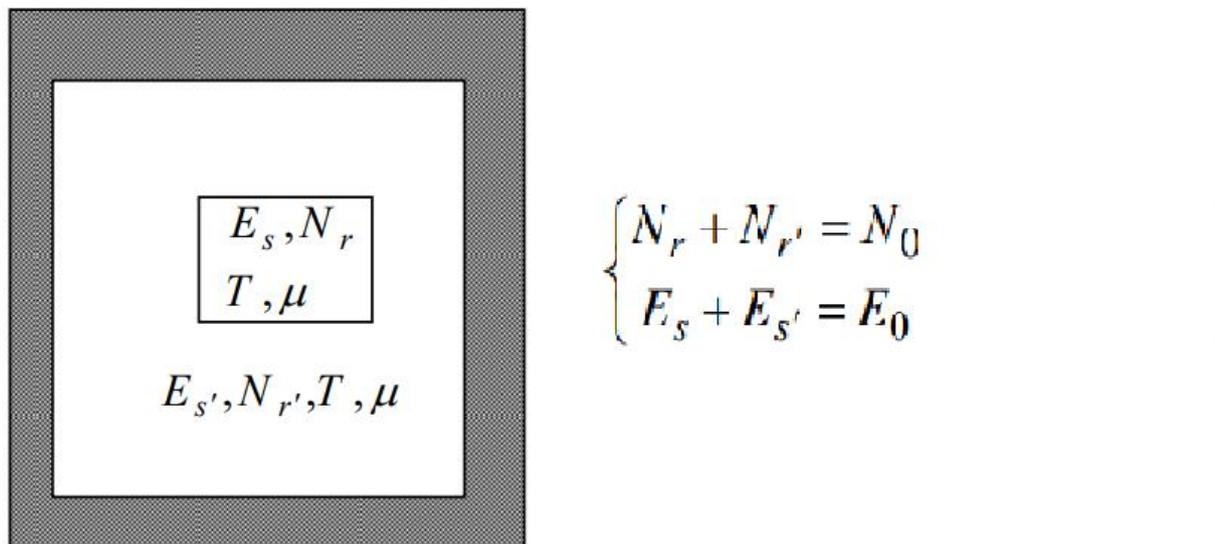
Il est important de noter que  $E_{N,i}$  représente, lorsque  $i$  varie, les niveaux d'énergie d'un système constitué de  $N$  particules. Ces niveaux sont différents pour chaque valeur de  $N$ .

Par exemple, pour  $N = 1$ ,  $E_{1,i}$  représente, lorsque  $i$  varie, les niveaux à une particule.

Par analogie avec l'ensemble canonique on pose , la fonction de partition grand canonique :

$$Z_G = \sum_N \sum_i \sum_{\{j\}} e^{-\beta(E_{N,i} - \mu N)}$$

Qui se dérive soit par raisonnement sur l'ensemble des micro états des systèmes décrits ci haut suivant la conservation de de l'énergie totale et le nombre total des particule du système  $\{S + r\}$  (figure 1.2 ) ou en minimisant par les multiplicateurs de Lagrange pour trouver le maximum de l'entropie d'information :  $S = -k \sum_i p_i \ln p_i$  où  $p_i$  est la probabilité d'obtenir le micro-état.



**Figure 1.2 : Système (S) en contact avec un réservoir r qui peuvent échanger des particules identiques avec un « thermostat (t) » .**

**Potentiel chimique :**

$$\mu = -k_B T \left( \frac{\partial \ln Z_G}{\partial N} \right)_{N,T}$$

Résultat obtenu en supposons que N varie et en différentiant  $F = -k_B T \ln Z$  et en identifiant à  $dF = -SdT - PdV + \mu dN$  .

**Energie interne :**

$$\langle E \rangle = k_B T^2 \left( \frac{\partial \ln Z_G}{\partial T} \right)_{\mu, V} + k_B T \mu \left( \frac{\partial \ln Z_G}{\partial \mu} \right)_{T, V}$$

**La pression :**

$$\langle P \rangle = k_B T \left( \frac{\partial \ln Z_G}{\partial V} \right)_{\mu, T} \text{ et } \langle N \rangle = k_B T \left( \frac{\partial \ln Z_G}{\partial \mu} \right)_{V, T}$$

**L'entropie :**

$$S = \left( \frac{\partial (k_B T \ln Z_G)}{\partial T} \right)_{V, \mu}$$

**le grand potentiel :**

$$F_G = -k_B T \ln Z_G$$

Cette équation est à rapprocher de l'énergie libre F en canonique.  $F^G$  est une fonction d'état :

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

# Chapitre 2

## Formulation de la statistique quantique

Matrice densité Statistique des différents ensembles, Systèmes de particules indiscernables, Matrice densité et fonction partition pour un système de particules libres

### 2.1. Matrice-densité

En mécanique quantique, on considère un espace de Hilbert  $\mathcal{H}$ . Les états quantiques du système sont caractérisés par des fonctions d'ondes  $\psi \in \mathcal{H}$  (des ket-vecteurs  $|\psi\rangle$ ). Comme  $\mathcal{H}$  est muni d'un produit scalaire  $\langle . | . \rangle$  pour chaque ket-vecteur, il existe un bra-vecteur, élément du dual de  $\mathcal{H}$  qu'on note  $\langle \psi |$ . Une observable  $\hat{f}$  est un opérateur sur  $\mathcal{H}$  et sa moyenne dans l'état  $|\psi\rangle$  est donnée par  $\langle \hat{f} \rangle = \langle \psi | \hat{f} | \psi \rangle$ .

Si on veut introduire une description statistique, on doit considérer un mélange statistique de différents états  $\psi_i$ . Notons par  $p_i$  la probabilité de l'état  $\psi_i$ , alors la moyenne (statistique et quantique) de  $\hat{f}$  devient :

$$\langle \hat{f} \rangle = \sum_i p_i \langle \psi_i | \hat{f} | \psi_i \rangle = \text{Tr}(\hat{\rho} \cdot \hat{f})$$

où  $\text{Tr}$  dénote la trace d'une matrice et  $\hat{\rho} = \sum_i p_i |\psi_i\rangle\langle\psi_i|$  est la matrice-densité. On interprète les  $p_i$  comme la probabilité que le système  $x$  soit dans l'état  $|\psi_i\rangle$ .

Noter que  $|\psi_i\rangle\langle\psi_i|$  n'est autre que le projecteur  $P_i$  sur l'état  $|\psi_i\rangle$  (il satisfait  $P_i^2 = P_i$ ).

La matrice-densité est une description d'un système quantique qui est plus générale que la description en terme de fonction d'onde  $\psi$  : elle consiste en un mélange statistique (classique !) de différents états quantiques. Le calcul de la moyenne suivante

$$\langle \hat{f} \rangle = \text{Tr}(\hat{\rho} \cdot \hat{f})$$

contient les deux moyennes : la moyenne quantique  $\langle \psi_i | \hat{f} | \psi_i \rangle$  sur chaque état ainsi que la moyenne classique  $\sum_i p_i \langle \hat{f} \rangle$ . Mais dans la matrice-densité, il est impossible de dissocier ces deux moyennes.

### 2.1.2. Propriétés de la matrice-densité

1.  $\hat{\rho}$  est hermitienne ;  $\hat{\rho}^\dagger = \hat{\rho}$
2.  $\text{Tr} \hat{\rho} = 1$
3. Toutes les valeurs propres de  $\hat{\rho}$  se trouvent dans  $[0, 1]$ .

### 2.1.3. Etats purs, états mixtes

- Un état pur peut être représenté par une fonction d'onde  $\psi \in \mathcal{H}$ .
- Un état mixte est un état (statistique) qui n'est pas pur, donc qui est représenté par une matrice-densité  $\hat{\rho}$  mais pas par un vecteur de  $\mathcal{H}$ .

Pour les distinguer, on calcule  $\hat{\rho}^2$  ; en effet, pour un état pur, la matrice-densité dans une base contenant  $\psi$  est donnée par  $\hat{\rho} = |\psi\rangle\langle\psi| \Rightarrow \hat{\rho}^2 = |\psi\rangle\langle\psi| = \hat{\rho}$ .

Et réciproquement, si  $\hat{\rho}^2 = \hat{\rho}$ , alors, en écrivant  $\hat{\rho}$  dans une base de vecteurs propres (où elle est diagonale), on a que les valeurs propres de  $\hat{\rho}$  vérifiant :

$$\lambda_k^2 = \lambda_k \Rightarrow \lambda_k \in \{0, 1\} \forall k,$$

mais  $\sum_k \lambda_k = 1 \Rightarrow$  il y a une seule valeur propre  $\lambda_i = 1$ , et les autres sont toutes nulles, donc  $\hat{\rho} = |\psi_i\rangle\langle\psi_i|$  est une matrice-densité d'un état pur.

D'où :

$$\hat{\rho}^2 = |\psi\rangle\langle\psi| = \hat{\rho} \Leftrightarrow \hat{\rho} \text{ est un état pur.}$$

## 2.2. Evolution de $\hat{\rho}$ au cours du temps en mécanique quantique

à partir de l'équation de Schrödinger

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi_i\rangle = \hat{H} |\psi_i\rangle$$

Et la définition de la matrice densité on montre que

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{\rho} = [\hat{H}, \hat{\rho}]$$

Qui est l'équation de Schrödinger pour la matrice-densité appelée aussi l'équation de Liouville-von Neumann.

Les éléments de la matrice densité  $\rho_{ij} = \langle\psi_i|\hat{\rho}|\psi_j\rangle$

L'équation de Schrödinger pour la matrice-densité devient

$$i\hbar \frac{d}{dt} \rho_{ij} = (E_i - E_j) \rho_{ij}$$

Qui conduit à :

$$\rho_{ij}(t) = \rho_{ij}(t_0) \cdot \text{Exp}\left[-\frac{i}{\hbar} \cdot (E_i - E_j)t\right]$$

On en déduit que les éléments diagonaux de la matrice-densité sont invariants au cours du temps.

Les éléments non-diagonaux par contre oscillent avec une fréquence  $\omega_{ij}(t) = \frac{(E_i - E_j)}{\hbar}$ .

Si la matrice-densité est diagonale dans cette base, elle reste invariante au cours du temps:  $\rho_{ij} = p_i \delta_{ij}$ . Les éléments diagonaux  $p_i$  sont les probabilités d'occuper les états  $\psi_j$  propres de l'hamiltonien.

### 2.3. OPÉRATEUR DENSITÉ À L'ÉQUILIBRE

On a vu au chapitre précédent que l'opérateur densité permet de décrire l'état d'équilibre du système. Pour déterminer l'opérateur densité on procède comme dans le cas classique : on postule que l'entropie est maximale à l'équilibre.

La méthode des multiplicateurs de Lagrange permet de déterminer l'expression de l'opérateur densité à l'équilibre avec les contraintes données pour chacun des ensembles statistiques mentionnés plus haut. Cette méthode permet de retrouver des résultats similaires à ceux connus.

Pour l'ensemble micro canonique, l'opérateur densité est proportionnel à l'identité.

$$\widehat{\rho}_C = \text{constante} \cdot \hat{1}$$

La constante est l'inverse du nombre des micro états du système isolé

Pour l'ensemble canonique, on peut l'écrire sous la forme :

$$\widehat{\rho}_C = \frac{1}{Z_C} e^{-\beta \hat{H}} \quad \text{avec} \quad Z_C = \text{Tr} e^{-\beta \hat{H}}$$

Pour l'ensemble grand-canonique on peut l'écrire sous la forme :

$$\widehat{\rho}_G = \frac{1}{Z_G} e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})} \quad \text{avec} \quad Z_G = \text{Tr} e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})}$$

Comme en haut, le formalisme avec l'opérateur densité et le formalisme avec les distributions de probabilités des états microscopiques sont équivalents. On passe du premier au second en travaillant dans la base propre de l'opérateur densité.

Dans le cas canonique, à l'équilibre,  $\hat{H}$  et  $\hat{\rho}$  commutent et la base fig et aussi la base des états stationnaires. Donc on peut écrire  $\hat{H} = \sum_i E_i |\psi_i\rangle\langle\psi_i|$ . et on retrouve directement la fonction de partition.

Dans le cas grand-canonique, l'opérateur de comptage de particules  $\hat{N}$  intervient. Les états stationnaires  $\{|l\rangle\}$  qui sont donc définis par la donnée de l'ensemble des nombres d'occupation  $n_\lambda$  des états à une particule sont-ils aussi états propres de cet opérateur ? En fait, pour chaque valeur du nombre de particules N on cherche les vecteurs propres communs à  $\hat{H}$  et  $\hat{\rho}$  avec le nombre de particules fixés. Les vecteurs ainsi déterminés sont donc vecteurs propres de  $\hat{H}$ ,  $\hat{\rho}$  et  $\hat{N}$ . Ainsi, en calculant  $Z_G = Tr e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})}$  on retrouve la forme de la fonction de partition grand-canonique.

## 2.4.ENTROPIE STATISTIQUE

Rappelons tout d'abord la définition de l'entropie statistique S vue en physique statistique classique :

$$S = -k_B \sum_i p_i \ln p_i$$

L'entropie s'exprime donc directement en fonction de la distribution statistique  $\{p_i\}$  des états microscopiques. En physique statistique quantique, la définition de l'entropie statistique doit reposer sur l'opérateur densité.

En effet, ces deux quantités caractérisent l'information que l'on a sur le système. On montre que l'entropie statistique peut être définie dans ce cas par :

$$S(\hat{\rho}) = -k_B Tr (\hat{\rho} \ln \hat{\rho})$$

$S(\hat{\rho})$  caractérise l'information "manquante" sur le système.

On démontre qu'avec cette définition l'entropie possède les mêmes propriétés que son équivalent classique aux chapitres précédents.

On remarque que pour un cas pur, et dans la base propre de l'opérateur densité tous les éléments diagonaux sont nuls sauf un qui vaut 1.

Ainsi la matrice représentant  $\hat{\rho} \ln \hat{\rho}$  a des éléments diagonaux tous nuls. Donc l'entropie d'un cas pur est nulle comme attendue pour un système dans un état parfaitement défini.

Le logarithme d'un opérateur  $\hat{A}$  est défini comme l'opérateur qui exprime dans la base de vecteurs propres de  $\hat{A}$  est diagonal avec sur la diagonale le logarithme des valeurs propres associé.

## 2.5. Particules indiscernables en mécanique quantique

Le fait que des particules de même espèce soient indiscernables est une caractéristique fondamentale de la mécanique quantique. Ce principe se manifeste également en mécanique statistique classique, dans le cadre du paradoxe de Gibbs et de la définition correcte de l'entropie. Dans un contexte purement quantique, on peut relier ce principe à l'impossibilité de suivre des particules à la trace, en raison du principe d'incertitude : comme la notion de trajectoire n'a plus de sens, on ne peut plus distinguer deux particules de même type qui émergent d'une collision . Donc les particules identiques sont indiscernables en mécanique quantique, car à cause du possible recouvrement de leur fonction d'onde on ne peut pas les numéroter.

Si l'on considère une permutation mettant en jeu toutes, ou seulement une partie des particules il se passe la chose suivante. Soit  $\sigma$  une telle permutation ( $1 \rightarrow \sigma(1), 2 \rightarrow \sigma(2), \dots$ ), elle correspond à l'opérateur quantique  $\hat{P}_\sigma$  tel que :

$$\hat{P}_\sigma \psi(\xi_1, \xi_2, \dots) = \psi(\xi_{\sigma(1)}, \xi_{\sigma(2)}, \dots).$$

Les mathématiciens appellent transposition une permutation qui échange seulement deux particules. Toute permutation est décomposable en un produit de transpositions. Si le nombre de ces transpositions est pair on dit que la permutation est paire et on définit  $\varepsilon_\sigma = +1$ . Si le nombre de transpositions est impair, la permutation est impaire et  $\varepsilon_\sigma = -1$ . On doit alors avoir :

$$\hat{P}_\sigma \psi = \begin{cases} \psi & \text{pour des bosons} \\ \varepsilon_\sigma \psi & \text{pour des fermions} \end{cases}$$

Mentionnons le résultat du théorème spin-statistique obtenu dans le cadre de la théorie quantique des champs QFT que les propriétés de permutabilité d'un ensemble des particules identiques dépendent de leur spin entier pour les bosons ou demi entier pour les fermions ainsi que le résultat du principe de Pauli.

Pour des bosons, la fonction d'onde est totalement symétrique, pour des fermions, elle est totalement antisymétrique.

Les propriétés d'antisymétrie de la fonction d'onde d'un système de fermions identiques implique que deux de ces fermions ne peuvent pas occuper le même état quantique, c'est le "principe de Pauli".

Rien de tel n'existe pour les bosons qui peuvent parfois s'accumuler tous dans le même état (c'est le phénomène de "condensation de Bose-Einstein" qui sera étudié au dernier chapitre).

Les particules de spin demi-entier (électrons, protons, atomes d'<sup>3</sup>He...) sont des fermions, celles de spin entier sont des bosons (photons, mésons, atomes d'<sup>4</sup>He...). Le théorème "spin-statistique" que l'on démontre en théorie quantique des champs permet de considérer cette règle comme la conséquence d'hypothèses très générales, mais on peut imaginer que certaines de ces hypothèses soient violées, ou contournées par des statistiques quantiques plus complexes que celles des simples bosons et fermions.

Pour cela la construction des états à N particules identiques : l'état quantique du système est entièrement spécifié par la donnée des facteurs d'occupation  $n_\lambda$  des états individuels où :

Pour les bosons  $n_\lambda = 0, 1, 2, \dots$

Et pour les fermions  $n_\lambda = 0, 1$

$$|\lambda_{bosons / fermions}\rangle = \sqrt{\frac{n_{\lambda_1}! n_{\lambda_2}! \dots n_{\lambda_N}!}{N!}} \sum_{\sigma} (-1)^{\epsilon_{\sigma}} |\lambda_{\sigma(1)}\rangle_1 \otimes |\lambda_{\sigma(2)}\rangle_2 \otimes \dots \otimes |\lambda_{\sigma(N)}\rangle_N$$

## 2.3 PARTICULES INDEPENDANTES

### 2.3.1 CAS GÉNÉRAL

On considère un ensemble de  $N$  particules identiques. On suppose qu'elles sont indépendantes c'est à dire qu'il n'y a pas d'interaction entre elles. L'hamiltonien du système s'écrit donc :

$$\hat{H} = \hat{h}(1) + \hat{h}(2) \dots + \hat{h}(N)$$

Où  $\hat{h}$  est le hamiltonien à une particule (c'est le même pour toutes les particules car elles sont identiques) et le nombre entre parenthèses est l'indice associé à une particule donnée. On appelle  $|\lambda\rangle$  les états propres de  $\hat{h}$  et  $\epsilon_\lambda$  les énergies propres associées ,

On notera bien la différence entre les états propres du hamiltonien à une particule  $\hat{h}$  repérées par la notation  $\lambda$  et les états propres du hamiltonien du système  $\hat{H}$  repérées par l'indice  $l$ . Dans le cas grand-canonique le nombre de particules n'est pas fixe. Il est donc commode d'introduire l'opérateur  $\widehat{N}_\lambda$  dont la valeur propre est  $n_\lambda$ , le nombre de particules dans l'état  $|\lambda\rangle$  :

$$\widehat{N}_\lambda |\lambda\rangle = n_\lambda |\lambda\rangle$$

On a donc :

$$\widehat{N} = \sum_\lambda \widehat{N}_\lambda \quad \text{et} \quad \widehat{H} = \sum_\lambda \epsilon_\lambda \widehat{N}_\lambda$$

Un état  $|l\rangle$  est donc défini par la donnée de l'ensemble des nombres d'occupation  $n_\lambda$  des états à une particule :

$$\widehat{N}_\lambda |l\rangle = N_l |l\rangle \quad \text{avec} \quad N_l = \sum_\lambda n_\lambda \quad \text{et}$$

$$\widehat{H} |l\rangle = E_l |l\rangle \quad \text{avec} \quad E_l = \sum_\lambda n_\lambda \epsilon_\lambda$$

A partir de ce résultat, on peut factoriser la fonction de partition grand canonique.

Faisons ce calcul de façon détaillée. Tout d'abord, en calculant la

trace dans la base des états stationnaires du hamiltonien global  $\widehat{H}$  pour lequel les deux opérateurs sont diagonaux on obtient :

$$Z_G = \text{Tr} e^{-\beta(\widehat{H} - \mu \widehat{N})} = \sum_l e^{-\beta(E_l - \mu N_l)}$$

Ensuite, on peut remplacer  $E_l$  et  $N_l$  par les expressions trouvées précédemment et remarquer que la somme sur  $l$  (c'est-à-dire sur tous les états microscopique possibles)

peut être transformée en une somme sur toutes les configurations  $\{n_\lambda\}$  de  $n_\lambda$  autorisées :

$$Z_G = \sum_l e^{-\beta(E_l - \mu N_l)} = \sum_{\{n_\lambda\}} e^{-\beta \sum_\lambda n_\lambda (\epsilon_\lambda - \mu)}$$

Pour factoriser la fonction de partition récrivons la somme sur les configurations  $\{n_\lambda\}$  sous la forme  $\sum_{\{n_\lambda\}} = \sum_{n_1} \cdot \sum_{n_2} \cdot \dots$

On remarque ici que cette égalité est valable si le remplissage de chaque état à une particule est indépendant du remplissage des autres. Ceci ne peut être vrai que si le nombre de particules n'est pas fixe et donc dans l'ensemble grand-canonique et pas dans l'ensemble canonique. On trouve :

$$Z_G = \sum_{\{n_\lambda\}} e^{-\beta \sum_\lambda n_\lambda (\epsilon_\lambda - \mu)} = \left( \sum_{n_1} e^{-\beta n_1 (\epsilon_1 - \mu)} \right) \left( \sum_{n_2} e^{-\beta n_2 (\epsilon_2 - \mu)} \right) \dots = \prod_\lambda \zeta_\lambda$$

où l'on a introduit  $\zeta_\lambda$  qui correspond à la grande fonction de partition pour un état donné

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

Le problème, pour le cas de particules indépendantes, est relativement simple puisqu'il suffit de calculer la fonction de partition  $\zeta_\lambda$  pour chaque état  $\lambda$  pour déduire toutes les propriétés du système. Insistons sur le fait que cette factorisation est très différente de la factorisation faite usuellement dans l'ensemble canonique pour des particules indépendantes (par exemple un gaz parfait) où la fonction de partition totale est le produit des fonctions de partition pour chacune des particules.

Dans  $\zeta_\lambda$ ,  $n_\lambda$  prend toutes les valeurs permises par la statistique :

-BOSE :  $n_\lambda = 0, 1, 2, \dots$  et  $\zeta_\lambda$  est donnée par :

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

-FERMI :  $n_\lambda = 0, 1$  et  $\zeta_\lambda$  est donnée par :

$$\zeta_\lambda = 1 + e^{-\beta(\epsilon_\lambda - \mu)}$$

# Chapitre 3

## Systemes de fermions

### 3.1.LA DISTRIBUTION DE FERMI-DIRAC

Au chapitre 2 on avait vu comment se factorise  $Z_G$

$$Z_G = \sum_N \sum_i \sum_{\{j\}} e^{-\beta(E_{N,i}-\mu N)} = \prod_i \zeta_i \text{ avec } \zeta_i = \sum_{n_i} e^{-\beta n_i(\epsilon_i-\mu)}$$
$$n_i = 0, 1 \text{ et donc } \zeta_i = 1 + e^{-\beta(\epsilon_i-\mu)}$$

Le nombre moyen de fermions occupant le micro-état  $i$  peut être calculé soit directement

$$\langle n_i \rangle = \frac{e^{-\beta(\epsilon_i-\mu)}}{\zeta_i}$$
$$F_G = -k_B T \ln Z_G$$
$$\langle n_i \rangle = - \left( \frac{\partial F_G}{\partial \mu} \right)_{V,T} = \frac{e^{-\beta(\epsilon_i-\mu)}}{1 + e^{-\beta(\epsilon_i-\mu)}} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i-\mu)} + 1}$$

La distribution du nombre de fermions qui suit cette loi de probabilité s'appelle la distribution

de Fermi-Dirac. Il est très important de noter que  $\langle n_i \rangle$  se rapporte au micro-état à une particule  $i$  et non au niveau d'énergie  $i$ . En effet, pour des fermions de spin  $s$ , le niveau d'énergie  $\epsilon_i$  est  $2s + 1$  fois dégénéré à cause du spin. Ce niveau peut, par ailleurs, être  $g_i$  fois dégénéré.

Comme le nombre total de particules est égal à  $N$ , on doit avoir :

$$N = \sum_{\{i\}} \langle n_i \rangle = \sum_1^{\infty} \frac{(2s + 1)g_i}{1 + e^{\beta(\epsilon_i - \mu)}}$$

Où la dernière somme porte à présent sur les niveaux d'énergie  $i$  classés par ordre croissant et dont la dégénérescence est égale à  $(2s + 1)g_i$

La dernière équation représente la normalisation de la distribution de Fermi-Dirac, permet de déterminer de manière implicite le potentiel chimique du système. Dans le cas d'un système de fermions,  $\mu$  peut être positif, négatif ou nul.

### 3.2.LE GAZ PARFAIT DE FERMI :

Nous allons établir, à l'aide de considérations simples, les principales propriétés d'un gaz constitué de  $N$  fermions de masse  $m$  qui n'interagissent pas entre eux (gaz parfait). Avec ces hypothèses, l'énergie des particules est de nature purement cinétique est :

$$\epsilon = \frac{\vec{p}^2}{2m}$$

Le nombre,  $d^6N$  de particules qui sont contenues dans un volume  $dV = d^3\vec{r}$  et qui ont une impulsion comprise entre  $\vec{p}$  et  $\vec{p}+d\vec{p}$  peut être évalué simplement si on se place dans l'espace de phase et que l'on décompte le nombre de micro-états accessibles, pondéré par leur probabilité d'occupation .

Le nombre de micro-états à une particule contenus dans le volume élémentaire  $dV d^3\vec{p}$  de l'espace de phase vaut :

$$g \frac{dV d^3\vec{p}}{h^3}$$

où  $g = 2s + 1$  est le facteur de dégénérescence dû au spin  $s$  des fermions, la probabilité, pour une particule, d'occuper un micro-état particulier d'énergie  $\epsilon$  est donnée par la distribution de Fermi-Dirac :

$$d^6N = g \frac{dV d^3\vec{p}}{h^3} \frac{1}{1 + e^{\beta(\epsilon - \mu)}}$$

Le nombre de particules  $d^3N$  dont l'impulsion est comprise entre  $\vec{p}$  et  $\vec{p}+d\vec{p}$  est obtenu

en intégrant  $d^3N$  par rapport à  $dV$  :

$$d^3N = gV \frac{d^3\vec{p}}{h^3} \frac{1}{1 + e^{\beta(\epsilon-\mu)}}$$

Puisqu'elle est à symétrie sphérique dans l'espace des impulsions on intègre suivant les coordonnées sphériques on aura :

$$dN = gV \frac{4\pi p^2 dp}{h^3} \frac{1}{1 + e^{\beta(\epsilon-\mu)}}$$

Qui est le nombre de particules  $dN$  dont le module de l'impulsion est compris entre  $p$  et  $p + dp$

d'où :

$$\frac{dN}{d\epsilon} = \frac{2\pi gV(2m)^{3/2}}{h^3} \frac{\sqrt{\epsilon}}{1 + e^{\beta(\epsilon-\mu)}}$$

Comme  $\int_0^\infty \frac{dN}{dp} dp = \int_0^\infty \frac{dN}{d\epsilon} d\epsilon = N$

L'équation ci-dessus permet de déterminer le potentiel chimique  $\mu$  du système :

$$\frac{2\pi gV(2m)^{3/2}(kT)^{3/2}}{h^3} \int_0^\infty \frac{\sqrt{\epsilon}}{1 + e^{\beta(\epsilon-\mu)}} d\epsilon = N$$

On posant  $J_\nu(\eta) = \int_0^\infty \frac{x^\nu}{1+e^{(x-\eta)}} dx$  (les intégrales de Fermi) avec  $x = \beta\epsilon$  et  $\eta = \beta\mu$

On obtient  $\rho = \frac{2\pi g(2m)^{3/2}(kT)^{3/2}}{h^3} J_{1/2}(\eta)$  avec  $\rho = \frac{N}{V}$  la densité de particules

De même l'énergie total du gaz de Fermi :

$$E = \int_0^\infty \epsilon dN = \frac{2\pi gV(2m)^{3/2}(kT)^{5/2}}{h^3} J_{3/2}(\eta)$$

Les niveaux d'énergie à une particule sont donnés par l'équation déduite de la résolution de l'équation de Schrödinger pour une particule libre confinée dans un volume  $V$  :

$$E = C.V^{-2/3}$$

La pression du gaz de fermi est donc déduite de (voir cours de mécanique quantique et thermodynamique) :

$$P = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{N,S} \quad d'o\grave{u} \quad PV = \frac{2}{3}E$$

Ou on peut déduire  $P$  à partir du grand potentiel  $F_G = -k_B T \ln Z_G$  :

$$F_G = -PV \quad \text{et}$$

$$P = -\left(\frac{\partial F_G}{\partial V}\right)_{T,\mu} = \frac{2E}{3V}$$

Le grand potentiel  $F_G$  est une grandeur fondamentale permettant de calculer les différentes quantités thermodynamiques. Ainsi, l'entropie totale du système est reliée à  $F_G$  par l'équation

Et l'entropie du gaz de Fermi :

$$S = -\left(\frac{\partial F_G}{\partial T}\right)_{V,\mu} = \frac{5E}{3T} - \frac{\mu N}{T}$$

### 3.3. Gaz de Fermi complètement dégénéré :

Un gaz de Fermi dont la température est nulle est dit complètement dégénéré. Il est intéressant d'étudier ce cas particulier car il permet de modéliser certains systèmes existant dans la nature, comme les nucléons dans un noyau par exemple ou le modèle cristallin. Lorsque le système est complètement dégénéré, son énergie totale est minimum.

Les particules occupent les niveaux à une particule les plus bas mais elles ne peuvent pas toutes se mettre sur le niveau le plus profond à cause du principe d'exclusion de Pauli. On va donc disposer les

$N$  particules sur les niveaux de particule individuelle en partant de l'état le plus bas et en respectant le principe d'exclusion de Pauli. Ainsi, si le spin des particules vaut  $s$ , on peut mettre  $2s + 1$  particules sur chaque niveau de particule individuelle. Le niveau d'énergie occupé le plus haut s'appelle le niveau de Fermi et l'énergie correspondante l'énergie de Fermi. Nous noterons cette dernière par le symbole  $E_F$ . En terme d'occupation des niveaux cela signifie que tous ceux qui ont une énergie  $\epsilon$  inférieure à  $E_F$  sont occupés alors que ceux pour lesquels  $\epsilon > E_F$  sont vides.

Le nombre moyen de particules dans un micro-état donné pour un gaz parfait de fermions à la température  $T$  vaut :

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} + 1}$$

Il est important de noter que  $\langle n_i \rangle$  se rapporte à un micro-état et non à un niveau d'énergie. En effet, même si ce dernier n'est pas dégénéré il contient  $2s+1$  micro-états. Lorsque  $T \rightarrow 0$  l'expression (28) est nulle si  $E_F > \mu$  et elle est égale à l'unité si  $E_F < \mu$ . Le potentiel chimique à température nulle est égal à l'énergie de Fermi :

$$\mu(T = 0) = E_F$$

Lorsque  $T$  augmente, le potentiel chimique  $\mu$  d'un gaz de fermions diminue. Il s'annule pour une température très légèrement inférieure à  $T_F = \frac{E_F}{K_B}$ . Ceci est illustré schématiquement dans la partie gauche de la figure 2.2

Si  $N$  est grand, on peut évaluer le nombre de micro-états comme dans la section précédente, dans l'espace de phase. Appelons  $E_F$  l'impulsion associée à l'énergie de Fermi :

$$E_F = \frac{p_F^2}{2m}$$

Le nombre de particules dont le module de l'impulsion  $p$  est supérieur à  $p_F$  est nul par définition. Pour calculer le nombre de particules telles que  $p < p_F$ , nous pouvons

reprendre les résultats de la section précédente :

$$dN = gV \frac{4\pi p^2 dp}{h^3}$$

Donc :

$$N = \int_0^{p_F} gV \frac{4\pi p^2 dp}{h^3} = g \frac{V}{h^3} \frac{4\pi p_F^3}{3}$$

$$E = \frac{3}{5} N E_F$$

$$PV = \frac{2}{5} N E_F$$

### 3.4. Utilisation de la fonction de partition grande canonique

Dans cette section, nous allons reprendre le problème des fermions sans interaction confinés dans un volume  $V$  en partant du formalisme que nous avons développé dans le chapitre 2 et le début de cette section qui repose sur la fonction de partition grand canonique donnée par l'expression :

$$Z_G = \sum_N \sum_i \sum_{\{j\}} e^{-\beta(E_{N,i} - \mu N)}$$

la sommation est faite sur tous les micro-états possibles du système dont le nombre de particules peut varier de 0 à l'infini. Avant de présenter la méthode plus en détails, il est nécessaire de faire quelques remarques sur une façon commode de représenter un état constitué de  $N$  particules indiscernables sans interaction. On a vu au chapitre 2 comment  $Z_G$  se factorise dans le cas général :

$$Z_G = \sum_{\{n_i\}} \prod_i e^{-\beta n_i (\epsilon_i - \mu)} = \prod_i \sum_{n_i=0}^{n_i=1} e^{-\beta n_i (\epsilon_i - \mu)}$$

$$\text{pour les fermions } Z_G = \prod_i (1 + e^{-\beta (\epsilon_i - \mu)})$$

ce qui conduit au grand potentiel :

$$F_G = -k_B T \ln Z_G = -k_B T \sum_{i=0}^{\infty} \ln(1 + e^{-\beta (\epsilon_i - \mu)})$$

$F_{G,i} = -k_B T \ln(1 + e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)})$  est le grand potentiel associé au micro-état  $i$ .

A partir de  $Z_G$  et les relations thermodynamique établies au chapitre 1 dans la section de l'ensemble grand canonique on peut déterminer tous les paramètres  $P, N, S, E$  en tenant en compte les résultat de la physique quantique relative à une particule confinée dans une boite de volume  $V$  que :  $\frac{d\epsilon_i}{dV} = -\frac{2}{3} \frac{\epsilon_i}{V}$

En effet, la somme  $\sum_i$  portant sur tous les micro-états  $i$  à une particule peut être remplacée, lorsque les niveaux d'énergie sont nombreux et rapprochés, par une intégrale sur l'énergie des états à une particule. Nous avons vu au début de la section 3.1, que le nombre de micro-états à une particule dont l'énergie est comprise entre  $\epsilon$  et  $\epsilon + d\epsilon$  est égale, lorsque  $\epsilon > 0$ , à :

$$g \frac{2\pi V (2m)^{3/2}}{h^3} \sqrt{\epsilon} d\epsilon$$

Cette expression résulte du dénombrement des micro-états dans l'espace de phase (équation 2). L'équation (59) représente en quelque sorte la dégénérescence des niveaux

d'énergie compris entre  $\epsilon$  et  $\epsilon + d\epsilon$ .

En conséquence, pour les systèmes macroscopiques, une excellente approximation des expressions obtenues dans cette section peut être faite par la substitution suivante :

$$\sum_i \dots \rightarrow g \frac{2\pi V (2m)^{3/2}}{h^3} \int_0^\infty \sqrt{\epsilon} \dots d\epsilon$$

Par

exemple

$$N = \sum_i \langle n_i \rangle = \sum_i \frac{1}{1 + e^{\beta(\epsilon_i - \mu)}} \rightarrow N = g \frac{2\pi V (2m)^{3/2}}{h^3} \int_0^\infty \sqrt{\epsilon} \frac{1}{1 + e^{\beta(\epsilon - \mu)}} d\epsilon$$

Nous laissons le soin au lecteur de vérifier les autres.

Cette approximation n'est valable que pour les énergies  $\epsilon$  qui ne sont pas

trop proches du niveau le plus bas. Pour une boîte cubique, il faut typiquement que  $\epsilon$  soit très grande devant  $\frac{\pi^2 \hbar^2}{2m V^{2/3}}$  et que le nombre de particules soit grand, i.e. être dans le cadre de la limite thermodynamique. Ceci n'est pas un problème pour un gaz classique, ou pour un gaz de fermions contenant beaucoup de particules, car le nombre de particules occupant les niveaux les plus bas est faible comparé au nombre de particules restant. Nous verrons par contre que ce n'est pas vrai pour un gaz de bosons à basse température.

### 3.5. La limite classique :

Celle-ci correspond au cas où la température n'est pas trop proche du zéro absolu, lorsque la densité du gaz n'est pas trop grande. Lorsque cette situation est réalisée  $kT \gg E_F$ . L'examen de la figure 4 montre que la condition  $-\beta\mu \gg 1$ , donc  $e^{-\beta\mu} \gg 1$ , va être très vite satisfaite. Dans ce cas, le nombre d'occupation moyen d'un micro-état donné  $i$ , devient :

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} + 1} \approx e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)}$$

Nous retrouvons la distribution de Maxwell-Boltzmann. Elle est proportionnelle à  $e^{-\epsilon_i/kT}$  et elle se substitue à la distribution de Fermi-Dirac dans le cas classique.

Nous remarquons également que, dans le cas où la distribution de Boltzmann s'applique, le nombre d'occupation  $\langle n_i \rangle \ll 1$ .

À partir de l'expression de  $\langle n_i \rangle$  et de l'entropie calculée à partir de  $S = - \left( \frac{\partial F_G}{\partial T} \right)_{V, \mu}$  et

$$Z_G = \prod_i \frac{1}{(1 - e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)})} \quad \text{et} \quad F_G = -k_B T \ln Z_G = k_B T \sum_i \ln(1 - e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)})$$

$$S = k_B T \left( \frac{\partial \ln Z_G}{\partial T} \right)_{V, \mu} + k_B \ln Z_G$$

on peut obtenir les expressions de  $e^{\beta(\epsilon_i - \mu)}$  et  $\beta(\epsilon_i - \mu)$  en fonction de  $\langle n_i \rangle$  :

$$S = -k_B \sum_i [\langle n_i \rangle \ln \langle n_i \rangle + (1 - \langle n_i \rangle) \ln(1 - \langle n_i \rangle)]$$

Cette expression permet de calculer l'entropie d'un gaz parfait de fermions à partir des nombres d'occupation moyens. Il est important de noter que  $\langle n_i \rangle = n_i$ .

En effet,  $n_i$  ne peut prendre que deux valeurs 0 ou 1, alors que  $\langle n_i \rangle$  peut prendre n'importe quelle valeur comprise entre 0 et 1. L'intérêt de cette expression est qu'on peut l'utiliser comme la définition de l'entropie d'un gaz de Fermi hors d'équilibre. Dans ce cas, les  $\langle n_i \rangle$  ne sont plus donnés par la distribution de Fermi-Dirac.

### 3.6. Gaz de Fermi à basse température

Considérons N fermions à température nulle. Leur nombre est relié à l'énergie de Fermi par les équations  $N = \int_0^{p_F} gV \frac{4\pi p^2 dp}{h^3} = g \frac{V}{h^3} \frac{4\pi p_F^3}{3}$  et  $E = \frac{3}{5} N E_F$  trouvées en haut. Si l'on chauffe légèrement le système, ce nombre de particule ne change pas. Il est alors relié au potentiel chimique par l'intermédiaire de la relation

$$N = \frac{2\pi gV (2m)^{3/2} (kT)^{3/2}}{h^3} J_{1/2}(\eta)$$

permet d'écrire :

$$\frac{2}{3} E_F^{3/2} = (kT)^{3/2} J_{1/2}(\eta)$$

On posant  $J_\nu(\eta) = \int_0^\infty \frac{x^\nu}{1+e^{(x-\eta)}} dx$  (les intégrales de Fermi) avec  $x = \beta\epsilon$  et  $\eta = \beta\mu$

À basse température  $\eta \gg 1$ , on peut utiliser pour  $J_{1/2}(\eta)$  le développement pour en déduire :

$$E_F^{3/2} = \mu^{3/2} \left[ 1 + \frac{\pi^2}{8} \left( \frac{kT}{\mu} \right)^2 \right]$$

Ce qui conduit aux approximations

$$\mu = E_F \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{kT}{E_F} \right)^2 \right]$$

$$E = \frac{3}{5} N E_F \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left( \frac{kT}{E_F} \right)^2 \right]$$

$$E = \frac{2N}{5V} E_F \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left( \frac{kT}{E_F} \right)^2 \right]$$

$$C_V = \frac{\pi^2}{2} Nk \left( \frac{kT}{E_F} \right)$$

On retrouve avec cette dernière équation le troisième principe de la thermodynamique.

À basse température, il est bon de noter que l'énergie et la pression d'un gaz de Fermi sont supérieures à la valeur qu'elles auraient si ce gaz avait un comportement classique. Ceci provient du principe d'exclusion de Pauli qui induit une certaine « répulsion » entre les particules. Lorsque la température augmente, le gaz de Fermi se comporte comme un gaz classique.

L'évolution de la distribution de Fermi en fonction de la température est illustrée dans la figure 3. Pour  $T = 0$ , tous les états dont l'énergie est inférieure à  $E_F$  sont occupés. Pour  $T > T_F$ , la probabilité d'occupation des niveaux devient petite devant l'unité et le gaz de Fermi a un comportement qui tend vers celui d'un gaz classique.

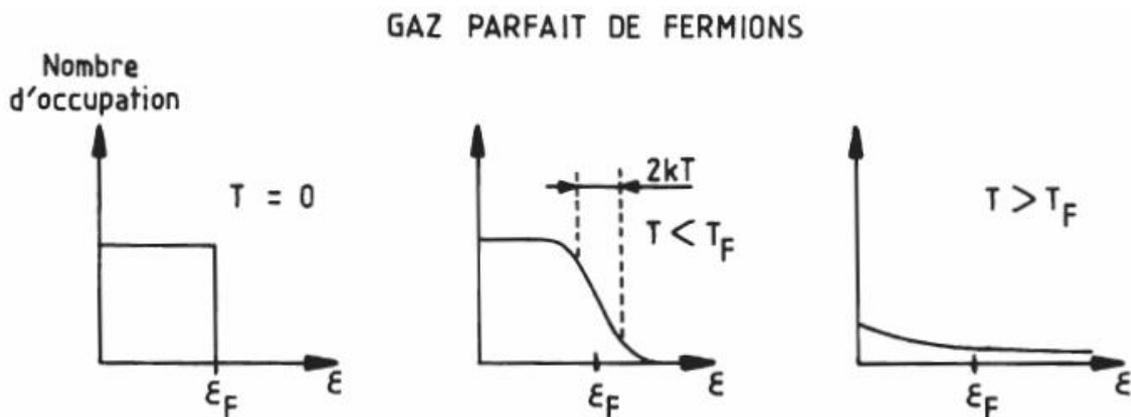


figure 2 : L'évolution de la distribution de Fermi en fonction de la température

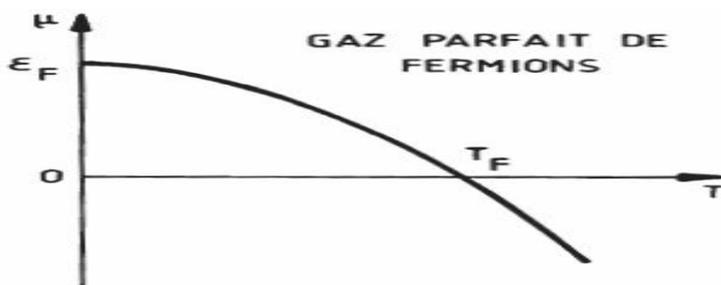


figure 3 : Dépendance du potentiel chimique  $E_F$  en T .

# Chapitre 4

## Systemes de bosons

### 4.1.LE GAZ PARFAIT DE BOSE

Nous allons à présent considérer  $N$  particules de spin nul ou entier (bosons), de masse  $m$  (Sauf pour les photons) et sans interaction, enfermés dans un volume  $V$ . Nous supposons que ce système est en équilibre avec un thermostat à la température  $T$ . Nous allons étudier quelques propriétés de ce gaz parfait de bosons en passant brièvement sur les démonstrations qui sont similaires à celles que nous avons présentées précédemment pour le gaz de Fermi.

Le gaz de Bose peut être traité en utilisant l'ensemble grand canonique. Remarquons que plusieurs bosons peuvent occuper le même micro-état à une particule contrairement aux fermions.

Nous allons procéder ici de façon analogue à celle que nous avons décrite dans la Chapitre 3 pour les fermions. Comme nous l'avons explicité dans la fin du chapitre des fermions, cette approche n'est valable que si le niveau d'énergie à une particule le plus bas n'est pas très occupé, i.e. si la température n'est pas trop petite. Par commodité, nous choisirons le niveau le plus bas comme origine de l'échelle des énergies. En effet, pour un système macroscopique, ce niveau correspond à une valeur extrêmement faible de l'énergie (traitement quantique d'une particule libre dans une boîte cubique). Il faut néanmoins garder à l'esprit que l'impulsion d'une particule enfermée dans un volume fini ne peut pas être nulle à cause du principe d'incertitude de Heisenberg. Ceci étant posé, le raisonnement tenu dans la section 3.1 est valable pour les bosons à condition de remplacer la distribution de Fermi-Dirac par celle de Bose-Einstein :

$$\frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} - 1}$$

Comme le nombre d'occupation, donné par l'expression ci-dessus, ne peut pas être négatif, on en déduit que le potentiel chimique  $\mu$  doit toujours être inférieur à l'énergie du niveau le plus bas 0, que nous avons choisi nul par convention. Par conséquent,  $\mu \leq 0$ . L'évolution du potentiel chimique en fonction de la température du thermostat est montrée schématiquement dans la figure 3 dont nous précisons certains détails par la suite. Comme la démarche est analogue à celle de la section 3.1 où il suffit de remplacer dans l'expression la distribution de Fermi-Dirac le signe + en signe -, nous ne présenterons ici que les principaux résultats : le potentiel chimique est défini par l'équation :

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

On posant  $I_\nu(\eta) = \int_0^\infty \frac{x^\nu}{e^{(x-\eta)} - 1} dx$  (les intégrales de Fermi) avec  $x = \beta\epsilon$  et  $\eta = \beta\mu$  que l'on appelle intégrale de Bose.

L'énergie interne du système est donnée par :

$$E = \frac{2\pi gV(2m)^{3/2}(kT)^{5/2}}{h^3} I_{3/2}(\eta)$$

La pression du gaz de Bose vaut :

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

L'équation d'état du gaz de Bose est la même que celle du gaz de Fermi ou d'un gaz classique ; elle est donnée par l'expression

$$PV = \frac{2}{3}E$$

Enfin le grand potentiel a pour expression  $F_G = -PV$  d'où on peut calculer l'entropie et le reste des paramètres thermodynamiques.

## 4.2. Utilisation de la fonction de partition grande canonique

Tout comme le gaz de Fermi, le gaz de Bose peut être traité en utilisant l'ensemble grand canonique. La démarche est analogue à celle des fermions et nous ne signalerons ici que les différences. La première apparaît dans l'équation de factorisation de  $Z_G$  vue dans le cas général dans un ensemble grand canonique où la somme sur le nombre d'occupation n'est plus effectuée de 0 à 1, comme pour les fermions, mais de 0 à l'infini, puisque plusieurs bosons peuvent occuper le même micro-état à une particule.

La fonction de partition grand canonique s'écrit par conséquent :

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

La somme qui intervient dans l'équation ci-dessus est une progression géométrique de raison  $e^{-\beta n_i (\epsilon_i - \mu)} < 1$  dont le premier terme est égal à 1. Le résultat vaut:

$$\sum_{n_i=0}^{n_i=\infty} e^{-\beta n_i (\epsilon_i - \mu)} = \frac{1}{(1 - e^{-\beta (\epsilon_i - \mu)})}$$

$$\text{Donc pour les bosons } Z_G = \prod_i \frac{1}{(1 - e^{-\beta (\epsilon_i - \mu)})}$$

ce qui conduit au grand potentiel :

$$F_G = -k_B T \ln Z_G = k_B T \sum_i \ln(1 - e^{-\beta (\epsilon_i - \mu)})$$

D'où on peut calculer les quantités thermodynamiques:

$$P = k_B T \left( \frac{\partial \ln Z_G}{\partial V} \right)_{T, \mu} = - \sum_i \frac{1}{(e^{\beta (\epsilon_i - \mu)} - 1)} \frac{d\epsilon_i}{dV}$$

$$N = k_B T \left( \frac{\partial \ln Z_G}{\partial \mu} \right)_{T, V} = \sum_i \frac{1}{(e^{\beta (\epsilon_i - \mu)} - 1)}$$

$$S = k_B T \left( \frac{\partial \ln Z_G}{\partial T} \right)_{V, \mu} + k_B \ln Z_G$$

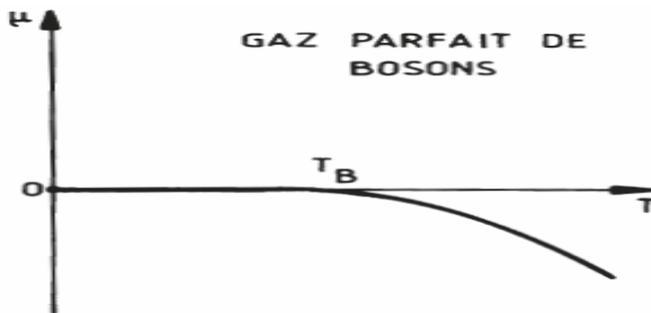
$$E = \sum_i \frac{\epsilon_i}{(e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} - 1)}$$

Les résultats de cette section dans l'approximation par le continu sont équivalents à ceux du chapitre 3 du cas réel et discret dans la mesure où la substitution  $\sum_i \dots \rightarrow g \frac{2\pi V (2m)^{3/2}}{h^3} \int_0^\infty \sqrt{\epsilon} \dots d\epsilon$  est valable.

Cela n'est vrai que si l'état d'énergie le plus bas ( $\epsilon_i = 0$ ) n'est que très faiblement occupé. En effet, à cause du terme  $\sqrt{\epsilon}$  présent sous l'intégrale, le terme correspondant à  $\epsilon = 0$  ne contribue pas à l'intégrale alors qu'il contribue dans les sommes exprimant P, N, S et E. Si la proportion des N particules occupant le micro-état  $\epsilon_i = 0$  est importante, l'erreur commise est grande et il n'est pas possible de faire la substitution. Le problème peut se poser pour les bosons car plusieurs particules peuvent occuper ce micro-état, ce qui n'est pas le cas pour un gaz de Fermi à cause du principe d'exclusion de Pauli.

Lorsque la température n'est pas trop proche du zéro absolu (cf. figure 4), le potentiel chimique devient très négatif et  $-\beta\mu \gg 1$ . Comme pour les fermions, on a alors :

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} - 1} \approx e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)}$$



**figure 4 : Dépendance du potentiel chimique en T .**

On retrouve la distribution de Maxwell-Boltzmann ce qui signifie que le gaz a un comportement classique. dans cette situation  $\langle n_i \rangle \ll 1$ . Nous obtenons donc la justification formelle des conditions d'application de l'approximation qui consiste à traiter classiquement un gaz parfait. Comme pour les fermions, on peut calculer l'entropie en fonction du nombre moyen d'occupation des micro-états  $\langle n_i \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} - 1}$ .

On trouve :

$$S = k_B \sum_i [(1 + \langle n_i \rangle) \ln(1 + \langle n_i \rangle) - \langle n_i \rangle \ln \langle n_i \rangle]$$

Cette expression peut être utilisée pour définir l'entropie d'un gaz de Bose hors d'équilibre.

### 4.3. Le rayonnement du corps noir

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

La dégénérescence en spin n'est donc pas de trois comme le laisserait penser la valeur du spin qui est égale à 1, mais de deux seulement. En fait, la définition du spin pour un photon est un abus de langage car il n'est pas possible de se placer dans un référentiel où le photon est au repos (la vitesse de la lumière est la même dans tous les référentiels). En résumé, il faut toujours prendre pour le facteur de dégénérescence associé au spin des photons :  $g = 2$ .

Nous allons considérer une cavité portée à la température T. Celle-ci est peuplée de photons qui sont émis et absorbés par les parois. Lorsque la vitesse d'une particule est proche de celle de la lumière, c, il n'est plus possible d'appliquer la mécanique classique et il faut utiliser la mécanique relativiste. Dans ce cadre, la relation entre l'énergie et l'impulsion d'un photon est donnée par la relation :  $E = pc$ .

Si on prend le point de vue ondulatoire, un photon se propage comme une onde de pulsation  $\omega$ , de fréquence  $\nu$ , et de longueur d'onde  $\lambda$ . Ces différentes quantités sont reliées entre elles par :

$$E = \hbar\omega = h\nu = h\frac{c}{\lambda} = pc$$

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

$$\mu = \left( \frac{\partial \ln F_G}{\partial N} \right)_{T,V} = 0$$

ce qui signifie que le potentiel chimique du gaz de photons est nul : c'est un gaz de Bose dégénéré. Le nombre moyen de photons,  $\langle n_i \rangle$ , qui sont dans un micro-état d'énergie  $\epsilon_i = \hbar\omega_i$  est donné par la distribution de Bose-Einstein dans laquelle  $\mu = 0$  :  $\langle n_i \rangle = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_i} - 1}$  appelée distribution de Planck.

Le nombre de micro-états dont le module de l'impulsion, dans le volume  $V$ , entre  $p$  et  $p + dp$  est donné par :

$$gV \frac{4\pi p^2 dp}{h^3} = \frac{V\omega^2 d\omega}{c^3\pi^2}$$

Avec 2 polarisation du photons  $g = 2$ .

C'est aussi le nombre de micro-états dont la pulsation est comprise entre  $\omega$  et  $\omega + d\omega$ . Le nombre de photons  $dN_\omega$ , dont la pulsation est comprise entre  $\omega$  et  $\omega + d\omega$  est obtenu en multipliant le nombre précédent par le nombre d'occupation moyen d'un micro-état :

$$dN_\omega = \frac{V}{c^3\pi^2} \frac{\omega^2 d\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}$$

l'énergie associée à ce rayonnement, dans la gamme comprise entre  $\omega + d\omega$ , vaut :

$$dE_\omega = \hbar\omega dN_\omega = \frac{V}{c^3\pi^2} \frac{\hbar\omega^3 d\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}$$

$$dE_\omega = 8\pi \frac{hcV}{\lambda^5} \frac{\hbar\omega^3 d\omega}{e^{\frac{\hbar c}{\lambda kT}} - 1}$$

Cette dernière c'est la formule de Planck qui donne la distribution spectrale de l'énergie du corps noir.

Elle a une importance historique considérable. Elle a été obtenue par Planck de manière phénoménologique et a permis de bien reproduire les résultats expérimentaux relatifs au rayonnement du corps noir. Ce bon accord, entre la formule de Planck et l'expérience, fait partie des faits expérimentaux importants qui ont permis l'avènement de la mécanique quantique. Deux cas limites sont intéressants à étudier :  $\hbar\omega \ll kT$  et  $\hbar\omega \gg kT$ . Lorsque  $\hbar\omega \ll kT$  (basses fréquences) on aura :

$$dE_\omega = \frac{V}{c^3\pi^2} kT \omega^2 d\omega$$

Qui est la formule de Rayleigh-Jeans, la lumière pouvant être considérée comme une superposition d'oscillations harmoniques de pulsation  $\nu$ , la condition  $\hbar\omega \ll kT$  correspond à la limite classique pour les basses fréquences.

Lorsque  $\hbar\omega \gg kT$  (hautes fréquences), le comportement quantique de chaque oscillation est important et on aura :

$$dE_\omega = \frac{V}{c^3\pi^2} kT \omega^3 e^{-\beta\hbar\omega} d\omega$$

Qui est la formule de Wien. Elle a été obtenue initialement par Wien en appliquant seulement les lois de la thermodynamique et de l'électromagnétisme. La distribution spectrale obtenue à partir de la formule de Planck  $\frac{dE_\omega}{d\omega}$  est maximum pour  $\omega_{Max} = 2,822 \frac{kT}{\hbar}$

La fréquence maximum augmente avec la température T de la cavité. Calculons à présent quelques quantités thermodynamiques.

L'énergie totale rayonnée par la cavité est obtenue en intégrant l'équation sur toutes les fréquences :

$$E = \frac{\hbar V}{c^3\pi^2} \int_0^\infty \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} = \frac{\hbar V k^4}{\hbar^3 c^3 \pi^2} \frac{\pi^4}{15} T^4$$

L'énergie est proportionnelle à  $T^4$ , c'est la loi de Stéphan. Elle a été démontrée initialement dans le même contexte que la loi de Wien. L'énergie totale qui est rayonnée dans la cavité par unité de volume vaut :

$$\frac{E}{V} = \frac{k^4}{\hbar^3 c^3 \pi^2} \frac{\pi^4}{15} T^4 = 7,56 \cdot 10^{-16} T^4 \text{ (J m}^{-3}\text{)}$$

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

$$F = F_G = k_B T \sum_i \ln(1 - e^{-\beta \epsilon_i})$$

Et comme on l'avait fait pour les fermions on passe du discret au continu par :

$$\sum_i \dots \rightarrow \frac{V}{c^3 \pi^2} \int_0^\infty \dots \omega^2 d\omega$$

D'où :

$$F = k_B T \frac{V}{c^3 \pi^2} \int_0^\infty \omega^2 \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega}) d\omega$$

En intégrant l'équation par parties et en posant  $x = \beta \hbar \omega$ ,  $\sigma = \left( \frac{k^4}{4 \hbar^3 c^2 \pi^2} \right) \frac{\pi^4}{15}$  la constante de Stéphan on trouve :

$$F = -\frac{4}{3} \frac{\sigma}{c} V T^4$$

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

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

$$E = F + TS = -3F$$

$$C_v = -\left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = 16 \frac{\sigma}{c} V T^3$$

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

$$N = \frac{V}{c^3 \pi^2} \int_0^\infty \frac{\omega^2 d\omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} = 0,24 \left( \frac{kT}{\hbar c} \right)^3 V$$

Enfin on trouve l'équation d'état d'un gaz de photons :

$$PV = \frac{1}{3} E$$

# Chapitre 5

## Etude des systèmes quantiques hors équilibre.

Perturbation extérieure, Equation de Liouville et de Von Neuman, Mouvement brownien, Réponse linéaire, Equations cinétiques

### 5.1. Introduction aux processus hors équilibre

La thermodynamique des processus irréversibles est une théorie macroscopique qui traite des états et des processus dans les systèmes hors d'équilibre thermodynamique.

Elle permet – au moins lorsque les écarts à l'équilibre ne sont pas trop grands – de disposer d'un traitement unifié des processus de transport dans les milieux continus et des phénomènes de relaxation lors de l'approche de l'équilibre.

Une telle théorie va donc au-delà de la thermodynamique d'équilibre, où seuls les processus "réversibles" sont considérés.

Dans la thermodynamique hors d'équilibre, on s'intéresse à des processus irréversibles, qui sont en général induits par un apport extérieur d'énergie ou de matière au système. Celui-ci est alors écarté de l'équilibre, ce qui produit des changements macroscopiques des variables thermodynamiques. On peut observer ces changements de différentes manières. Par exemple, des contraintes peuvent être appliquées au système, le maintenant ainsi hors d'équilibre. Le système réagit en étant traversé par des flux : il est le siège de phénomènes de transport. Il est possible également, après avoir soumis le système à certaines contraintes, de supprimer celles-ci et d'étudier la relaxation, c'est-à-dire la façon dont le système revient à l'équilibre thermodynamique.

Non loin de l'équilibre, les phénomènes de transport obéissent à des lois phénoménologiques linéaires. Par exemple, si l'on applique un champ électrique à un gaz classique de particules chargées, ou bien aux électrons d'un métal ou aux porteurs de charge dans un semi-conducteur, il en résulte un courant électrique, qui – si le champ n'est pas trop intense – varie linéairement en fonction de celui-ci : c'est la loi d'Ohm (G. Ohm, 1822). Il existe bien d'autres exemples de lois phénoménologiques linéaires. Citons par exemple la loi de l'écoulement visqueux (I. Newton, 1687), la loi

de la conduction de la chaleur (J. Fourier, 1811), la loi de la diffusion (A. Fick, 1855), . . . On associe à ces phénomènes des coefficients de transport, la conductivité électrique, la viscosité, la conductivité thermique, le coefficient de diffusion, . . . , que l'on mesure expérimentalement.

Dans des systèmes complexes, les processus de transport sont fréquemment couplés. Par exemple, dans un mélange fluide à plusieurs constituants chimiques, un gradient de température peut produire, outre un courant de chaleur (effet "direct"), un courant de diffusion (effet "indirect"). De même, un gradient de concentration peut produire, outre un courant de diffusion (effet "direct"), un courant de chaleur (effet "indirect"). Ce sont les phénomènes de thermo-diffusion. Des phénomènes couplés sont également mis en jeu dans les effets thermoélectriques (W. Thomson, 1854). De manière générale, la description de l'ensemble des effets directs et indirects nécessite l'introduction d'une matrice de coefficients cinétiques, reliés aux coefficients de transport. Les propriétés de symétrie du système permettent de réduire le nombre d'éléments de matrice indépendants : c'est le principe de Curie (P. Curie, 1894).

La théorie générale de ces phénomènes a fait de grands progrès grâce à L. Onsager (1931), qui, postulant un lien avec la physique microscopique, a établi des relations de symétrie ou d'antisymétrie entre les coefficients cinétiques décrivant des processus couplés. Ces relations sont la conséquence, au niveau macroscopique, de la réversibilité des équations microscopiques du mouvement, c'est-à-dire du fait qu'elles sont en général invariantes lorsque l'on change le signe du temps. Les relations de réciprocity d'Onsager sont extrêmement importantes : elles permettent en particulier de réduire le nombre d'expériences nécessaires pour mesurer l'ensemble des coefficients de transport.

Enfin, la thermodynamique des processus irréversibles a pris sa forme actuelle à la suite des travaux de plusieurs physiciens – parmi lesquels I. Prigogine (1954), qui ont établi les relations générales de bilan gouvernant les systèmes hors d'équilibre.

## **5.2. Perturbation extérieure, Equation de Liouville et de Von Neumann**

La méthode la plus couramment utilisée pour faire des mesures sur un système est de le soumettre à une force, et d'observer comment il y répond. Pour que le résultat de

l'expérience reflète convenablement les propriétés intrinsèques du système, le champ extérieur doit être suffisamment faible pour que l'effet de la perturbation n'altère pas la nature de celui-ci. On est alors dans le domaine de la réponse linéaire.

Dans ce cadre général, trois types distincts de mesures peuvent être effectués : des mesures de réponse, dans lesquelles on étudie l'évolution temporelle du système sous l'influence d'une force appliquée, des mesures de susceptibilité, dans lesquelles on détermine la réponse du système à une force harmonique et enfin des mesures de relaxation, dans lesquelles, après avoir supprimé une force appliquée au système pendant longtemps, on s'intéresse à l'évolution libre de celui-ci. Les résultats de ces trois types de mesures sont décrits respectivement par des fonctions de réponse, des susceptibilités généralisées et des fonctions de relaxation.

Dans le domaine linéaire, les résultats de ces trois types de mesures sont intimement liés entre eux.

L'objet de la théorie de la réponse linéaire est le calcul explicite en régime linéaire des fonctions de réponse, des susceptibilités généralisées et des fonctions de relaxation. Ces différentes quantités, reliées les unes aux autres, s'expriment en termes de fonctions de corrélation de variables dynamiques à l'équilibre thermodynamique.

Au niveau microscopique, les systèmes physiques sont généralement décrits par la mécanique quantique<sup>1</sup>. Nous utiliserons la représentation de Schrödinger, dans laquelle les propriétés dynamiques sont déterminées à l'aide de l'opérateur densité dépendant du temps.

Nous allons tout d'abord déterminer l'évolution au premier ordre en perturbations de l'opérateur densité. La connaissance de celui-ci permettra ensuite de calculer les valeurs moyennes des diverses grandeurs physiques.

### 5.3.Perturbation extérieure :

#### 5.3.1Correction du premier ordre à l'opérateur densité :

Nous considérons un système physique, initialement à l'équilibre thermodynamique, décrit par un hamiltonien  $\widehat{H}_0$  indépendant du temps. Le système, dont le nombre de particules est fixé, est en contact thermique avec un thermostat à la température T. Son opérateur densité est l'opérateur densité canonique :

$$\rho_0 = Z^{-1} e^{-\beta \widehat{H}_0}$$

à partir d'un instant initial  $t_0$  (que l'on fera tendre vers  $-\infty$  à la fin des calculs), on isole le système en le séparant du thermostat, et on lui applique un champ extérieur  $a(t)$ , supposé pour le moment uniforme dans l'espace.

La perturbation extérieure est décrite par le hamiltonien

$$\widehat{H}_1(t) = -a(t)\widehat{A}$$

Où  $a(t)$  est une fonction classique de  $t$  donnée, et  $\widehat{A}$  est l'opérateur hermétique associé à la grandeur conjuguée du champ  $a(t)$ .

Plus généralement, le hamiltonien de perturbation peut se présenter comme une somme de termes du type  $-\sum_i a_i(t)\widehat{A}_i$ , l'effet de chacun d'entre eux pouvant être étudié séparément en régime linéaire.

Le hamiltonien total devient alors :

$$\widehat{H} = \widehat{H}_0 + \widehat{H}_1(t)$$

Pour  $t > t_0$ , le système est isolé et l'opérateur densité obéit à l'équation de Liouville-von Neumann :

$$\widehat{\mathcal{L}}\widehat{\rho} = \frac{1}{\hbar} [\widehat{H}, \widehat{\rho}]$$

$\frac{\partial}{\partial t}\widehat{\rho} = -i\widehat{\mathcal{L}}\widehat{\rho}$  qui est l'équation d'évolution du système statistique et où  $\widehat{\mathcal{L}}$  désigne l'opérateur de Liouville quantique associé au hamiltonien  $\widehat{H}$ .

On se propose de déterminer la solution de cette dernière équation avec  $\rho(t_0) = \rho_0$

Et la décomposition correspondant à la décomposition del' hamiltonien

$$\widehat{\mathcal{L}} = \widehat{\mathcal{L}}_0 + \widehat{\mathcal{L}}_1$$

L'opérateur densité  $\widehat{\rho}(t)$  peut s'écrire sous la forme

$$\widehat{\rho}(t) = \widehat{\rho}_0 + \delta\widehat{\rho}(t)$$

où la correction  $\delta\widehat{\rho}(t)$  à l'opérateur densité d'équilibre est supposée linéaire en  $a(t)$ .

En substituant dans l'équation d'évolution puisque  $-i\widehat{\mathcal{L}}_0\widehat{\rho}_0 = 0$  on aura

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta\widehat{\rho}(t) = -i\widehat{\mathcal{L}}_1\widehat{\rho}_0 - i\widehat{\mathcal{L}}_0\delta\widehat{\rho}(t) - i\widehat{\mathcal{L}}_1\delta\widehat{\rho}(t)$$

L'hypothèse fondamentale de la théorie de la réponse linéaire est que l'on s'intéresse uniquement aux termes du premier ordre en  $a(t)$ , et donc que le dernier terme de l'équation peut être négligé. On a alors simplement à trouver la solution de l'équation d'évolution

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta\widehat{\rho}(t) = -i\widehat{\mathcal{L}}_1\widehat{\rho}_0 - i\widehat{\mathcal{L}}_0\delta\widehat{\rho}(t)$$

satisfaisant à la condition initiale  $\delta\widehat{\rho}(t_0) = 0$  et posons  $\delta\widehat{\rho}(t) = e^{-i\widehat{\mathcal{L}}_0 t} F(t)$

L'équation d'évolution de  $F(t)$  :

$$\frac{\partial}{\partial t} F(t) = -ie^{-i\widehat{\mathcal{L}}_0 t} \widehat{\mathcal{L}}_1 \widehat{\rho}_0$$

s'intègre immédiatement compte tenu de la condition initiale  $F(t_0) = 0$  en déduisant  $\delta\widehat{\rho}(t)$ :

$$\delta\widehat{\rho}(t) = -i \int_{t_0}^t e^{-i\widehat{\mathcal{L}}_0(t-t')} \widehat{\mathcal{L}}_1 \widehat{\rho}_0 dt'$$

Avec la représentation Heisenberg de  $\widehat{A}$  appelée représentation d'interaction  $\widehat{A}^I$  au temps  $t$ , par rapport au hamiltonien non perturbé  $\widehat{H}_0$

$$\widehat{A}^I(t) = e^{i\widehat{H}_0 t} \widehat{A} e^{-i\widehat{H}_0 t}$$

En fin et après passage à la limite  $t_0 \rightarrow -\infty$ , il vient :

$$\delta\hat{\rho}(t) = \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t a(t') [\hat{A}^I(t-t'), \hat{\rho}_0] dt'$$

### 5.3.2 Calcul des valeurs moyennes des grandeurs physiques hors équilibre: fonction réponse

l'effet de la perturbation décrite par le hamiltonien  $\widehat{H}_1(t)$  sur l'évolution temporelle de la valeur moyenne hors d'équilibre  $\langle \widehat{B}(t) \rangle_a$  d'une grandeur physique (observable) B.  $\langle \widehat{B}(t) \rangle_a$  désigne la valeur moyenne hors d'équilibre de B (la valeur moyenne d'équilibre de B ayant été supposée nulle)

La notation B(t) désigne la grandeur B en représentation de Heisenberg. L'équation d'évolution de B(t) est

$$i\hbar \frac{d}{dt} \widehat{B}(t) = [\widehat{B}(t), \widehat{H}]$$

$\langle \widehat{B}(t) \rangle_a = Tr(\hat{\rho}(t)\widehat{B})$  où  $\hat{\rho}(t)$  est l'opérateur densité en présence du champ extérieur.

Il vient, en utilisant la décomposition de  $\hat{\rho}(t)$ ,  $\hat{\rho}(t) = \hat{\rho}_0 + \delta\hat{\rho}(t)$  :

$$\langle \widehat{B}(t) \rangle_a = \langle \widehat{B} \rangle + Tr(\delta\hat{\rho}(t)\widehat{B})$$

$\langle \widehat{B} \rangle = Tr(\hat{\rho}_0\widehat{B})$  est la valeur moyenne de B à l'équilibre thermodynamique. Nous supposons pour simplifier que la grandeur B est centrée, c'est-à-dire que  $\langle \widehat{B} \rangle = 0$  et donc la correction  $\delta\rho(t)$  à l'opérateur densité d'équilibre est donnée par :

$$\langle \widehat{B}(t) \rangle_a = \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t a(t') Tr([\hat{A}^I(t-t'), \hat{\rho}_0]\widehat{B}) dt'$$

en utilisant l'invariance de la trace par permutation circulaire des opérateurs,

$$\langle \widehat{B}(t) \rangle_a = \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t a(t') Tr([\widehat{B}, \hat{A}^I(t-t')]\hat{\rho}_0) dt'$$

La quantité  $Tr([\hat{B}, \hat{A}^I(t-t')]\hat{\rho}_0)$  n'est autre que la valeur moyenne à l'équilibre de  $\langle[\hat{B}, \hat{A}^I(t-t')]\rangle$  et par translation de ses arguments temporels sans la modifier on peut ainsi écrire :

$$\langle\hat{B}(t)\rangle_a = \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t a(t') \langle[\hat{B}^I(t-t'), \hat{A}]\rangle dt'$$

au premier ordre en perturbations, la réponse  $\langle\hat{B}(t)\rangle_a$  est de la forme

$$\langle\hat{B}(t)\rangle_a = \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} a(t') \chi_{BA}(t-t') dt'$$

$$\chi_{BA}(t) = \frac{i}{\hbar} \theta(t) \langle[\hat{B}^I(t), \hat{A}]\rangle$$

Cette relation est la formule de Kubo pour la fonction de réponse où  $\theta(t)$  désigne la fonction de Heaviside, et  $\hat{B}^I(t) = e^{i\hat{H}_0 t} \hat{B} e^{-i\hat{H}_0 t}$  l'opérateur  $\hat{B}$  en représentation d'interaction au temps t.

#### 5.4.Le mouvement brownien quantique

Dans ce chapitre, nous revenons sur le mouvement brownien, mais considéré cette fois-ci d'un point de vue quantique. Notre but est double. Nous souhaitons d'abord retrouver pour certaines observables, comme l'impulsion moyenne, un comportement similaire à celui attendu classiquement. Nous obtiendrons ici ce résultat à partir d'un modèle microscopique du guide moléculaire, ce qui nous permettra de vérifier ab initio la relation d'Einstein assurant la cohérence de l'aspect thermodynamique du problème.

L'autre

interet de ce traitement quantique, au moins aussi important que le précédent, est de proposer un mécanisme de décohérence explicite pour un système continu, en l'occurrence

une particule libre. Plus précisément, nous montrerons que la décroissance des éléments non diagonaux de l'opérateur densité de la particule,  $\langle\vec{r}|\hat{\rho}|\vec{r}'\rangle$ , est d'autant plus rapide que la distance  $|\vec{r}' - \vec{r}|$  est grande.

### 5.4.1. Couplage harmonique « particule brownienne fluide »

Considérons une particule lourde, de masse  $M$ , couplée harmoniquement à un ensemble

de  $N$  molécules légères. La masse de la molécule  $j$  est  $m_j$ , et le potentiel harmonique entre

la molécule  $j$  et la particule brownienne a une pulsation  $\omega_j$ . L'hamiltonien du système s'écrit donc :

$$H = \frac{P^2}{2M} + \sum_j \frac{p_j^2}{2m_j} + \sum_j \frac{1}{2} m_j \omega_j^2 (X - x_j)^2$$

En développant le terme d'interaction

$$H = \frac{P^2}{2M} + k \frac{X^2}{2} + \sum_j \left( \frac{p_j^2}{2m_j} + \frac{1}{2} m_j \omega_j^2 x_j^2 \right) - X \sum_j m_j \omega_j^2 x_j$$

où on a posé  $k = \sum_j m_j \omega_j^2$

Pour résoudre formellement l'équation sur l'espace des phases  $(x_j ; p_j)$ , on introduit la

variable  $z_j = x_j + i \frac{p_j}{m_j \omega_j}$

D'où  $z_j = z_j(0)e^{-i\omega_j t} + i\omega_j \int_0^t e^{-i\omega_j \tau} X(t - \tau) d\tau$ ,

$P = M\dot{X}$  et  $\dot{P} = -kX - \int_0^t \frac{dN}{d\tau} X(t - \tau) d\tau + F(t)$

avec  $N(\tau) = \sum_j m_j \omega_j^2 \cos(\omega_j \tau)$  et  $F(t) = -\sum_j m_j \omega_j^2 \text{Re}(z_j(0)e^{-i\omega_j t})$

$F(t)$  est la force de Langevin.

$P = M\dot{X}$  et  $\dot{P} = -N(t)X(0) - \int_0^t N(\tau) \dot{X}(t - \tau) d\tau + F(t)$

On suppose que  $t$  est suffisamment éloigné de 0 pour que  $N(t)$  soit négligeable :

$$\dot{P} = - \int_0^t N(\tau) \dot{X}(t - \tau) d\tau + F(t) \sim -M\gamma \dot{X}(t) + F(t)$$

qui est l'équation de Langevin caractéristique du mouvement brownien avec  $\gamma$  le coefficient de friction.

### 5.4.2.L'équation pilote

Nous abordons désormais le traitement quantique du problème. Nous allons utiliser les résultats de la section précédente pour écrire une équation pilote décrivant l'évolution de l'opérateur densité réduit pour la particule brownienne. Nous remarquons d'abord que l'hamiltonien dont nous partons a bien la forme générale

$$\widehat{H} = \widehat{H}_s + \widehat{H}_r + \widehat{V}$$

avec :

$$\widehat{H}_s = \frac{P^2}{2M} + k \frac{X^2}{2}$$

$$\widehat{H}_r = \sum_j \hbar \omega_j a_j^+ a_j + c$$

$$\widehat{V} = - \sum_j \sqrt{\frac{\hbar m_j \omega_j^3}{2}} (a_j^+ + a_j)$$

Nous pouvons donc appliquer les résultats généraux obtenus à la section précédente pour une perturbation sur la matrice densité. L'équation pilote donnant l'évolution de  $\widehat{\rho}_s$  s'écrit :

$$\frac{d}{dt} \widehat{\rho}_s = \frac{1}{i\hbar} \left[ \frac{P^2}{2M}, \widehat{\rho}_s \right] + \frac{1}{i\hbar} \left[ k \frac{X^2}{2}, \widehat{\rho}_s \right] + \frac{1}{\hbar^2} \{ U \rho_s X + X \rho_s U^+ - X U \rho_s - \rho_s U^+ X \}$$

Cette dernière équation nous permet de déterminer les paramètres caractérisant le mouvement brownien par la statistique quantique.

$$\text{Avec } U = \int_0^\infty g(\tau) X(-\tau) d\tau$$

$$X(t) = e^{i\widehat{H}_s t} X e^{-i\widehat{H}_s t} = X + \frac{Pt}{M}$$

Le réservoir intervient par l'intermédiaire de la fonction  $g(\tau)$  définie par :

$$g(\tau) = \langle R(t) R(t - \tau) \rangle$$

## Chapitre 5

### Fonction de Green température

Définitions, Fonction de Green à une particule et à deux particules, Fonction de Green température d'un système de particules libres, Représentation graphique

#### 5.1. Introduction et définitions:

##### A. Fonctions de Green en temps réel

La fonction de Green, objet mathématique fondamental en physique théorique, se veut une fonction de réponse pour la fonction d'onde. Elle est analogue aux fonctions de Green dans le contexte des équations différentielles, d'où son nom. La fonction de Green classique a ce rôle de propagateur pour la fonction d'onde évoluant dans le temps. Dans le cas du problème à N-corps, c'est-à-dire dans le cadre de la seconde quantification, le parallèle avec l'évolution de la fonction d'onde est moins évident à établir. Son calcul est évidemment beaucoup plus compliqué, et rarement l'on peut s'en tirer à l'aide de calculs analytiques, sauf dans quelques cas limites très approximatifs. On définit la fonction de Green en temps réel dans le problème à n-corps comme :

$$G^R(\vec{r}, t; \vec{r}', t') = -i\theta(t - t')\langle [\psi(\vec{r}, t), \psi^+(\vec{r}', t')]_{\pm} \rangle$$

Avec

$$[\psi(\vec{r}, t), \psi^+(\vec{r}', t')]_{\pm} = \psi(\vec{r}, t)\psi^+(\vec{r}', t') \pm \psi^+(\vec{r}', t')\psi(\vec{r}, t)$$

Où les opérateurs  $\psi$  et  $\psi^+$  sont respectivement les opérateurs de destruction et de création des électrons. Cette fonction est appropriée pour décrire les fermions par l'anti commutateur et les bosons par le commutateur, l'anti-commutateur satisfaisant le principe d'exclusion de Pauli, lors de l'échange des opérateurs fermioniques.

La fonction de Green est dite retardée, ou causale, ce qui est assuré par la fonction thêta de Heaviside. La fonction de Green avancée en temps réel existe aussi, mais c'est la retardée qui est le plus souvent utile, qui a un sens physique plus pratique. La moyenne est prise thermodynamiquement avec la matrice de densité du système.

La fonction de Green permet d'obtenir le poids spectral, généralisation de la densité d'états pour un système à plusieurs particules et en présence d'interactions.

## **B. Fonctions de Green en temps imaginaire complexe de Matsubara**

Les fonctions de Green de Matsubara servent à décrire la mécanique quantique à température finie. L'idée provient d'une analogie entre la physique statistique, où la température est statistiquement décrite par une exponentielle réelle contenant la température et la mécanique quantique où on décrit l'évolution temporelle avec un facteur exponentiel du temps multiplié par l'unité imaginaire. Il se trouve bien des circonstances où les calculs sont plus simples s'ils sont faits directement dans l'espace des fréquences imaginaires, dites de Matsubara.

Nous introduisons l'une des trois approches de la théorie des champs quantiques à température finie, en l'occurrence le traditionnel formalisme Euclidien de Matsubara basé sur une analogie de l'inverse de la température et le temps imaginaire. Ceci mène aux fonctions de Green avec des arguments imaginaires.

Matsubara a établi une théorie perturbative en diagrammes pour la fonction de partition grande canonique. Il montra que la trace de la matrice densité exprimée en termes d'opérateurs de champs qui est la fonction de partition grand canonique peut être évaluée de la même manière qu'une valeur moyenne de la matrice S en théorie des champs quantiques avec une définition additionnelle.

Plus tard, la représentation de Fourier et la formulation fonctionnelle développée avec une observation stipulant que la matrice densité ( $\rho = e^{-\beta(H-\mu N)}/Z_G$ ) a la forme d'un opérateur évoluant en temps imaginaire négatif. Ce formalisme convient aux quantités statistiques tel que le potentiel thermodynamique et l'expansion à haute température.

### **5.2 Fonction de Green à une particule et à deux particules**

Pour traiter des systèmes à des températures finies, il sera plus pratique d'utiliser l'ensemble grand canonique, qui permet la possibilité d'un nombre variable de particules. Avec la définition

$$Z_G = \text{Tr} e^{-\beta(H-\mu N)}$$

À des températures finies, on suppose que la particule ou quasi particule, interagit avec un bain d'autres particules. L'état exact de toutes ces autres particules n'est pas connu, car elles fluctuent entre différentes configurations. A température finie sous équilibre thermodynamique, l'état d'un système est décrit par l'opérateur de densité d'équilibre  $\rho$ .

Pour traiter de tels systèmes, il sera plus pratique d'utiliser l'ensemble grand canonique, qui permet un nombre variable de particules. Par conséquent, le système est considéré comme étant en contact avec un bain de chaleur de température T et un réservoir de particules caractérisé par le potentiel chimique  $\mu$ . Avec la définition de  $H - \mu N$ , où N est l'opérateur de nombre de particules, l'opérateur statistique peut être écrit ainsi:

$$\rho = e^{-\beta(H-\mu N)} / Z_G$$

La fonction de Green température pour une particule est :

$$G^R(\vec{r}, t; \vec{r}', t') = \frac{1}{i\hbar} \theta(t - t') \langle [\psi_H(\vec{r}, t), \psi_H^\dagger(\vec{r}', t')]_{\pm} \rangle$$

$$G^R(\vec{r}, t; \vec{r}', t') = \frac{1}{i\hbar} \frac{\text{Tr}(e^{-\beta(H-\mu N)} \theta(t - t') [\psi_H(\vec{r}, t), \psi_H^\dagger(\vec{r}', t')]_{\pm})}{Z_G}$$

A température 0 la fonction de Green température pour une particule devient :

$$G^R(\vec{r}, t; \vec{r}', t') = \frac{1}{i\hbar} \frac{\langle \psi_0 | \theta(t - t') [\psi_H(\vec{r}, t), \psi_H^\dagger(\vec{r}', t')]_{\pm} | \psi_0 \rangle}{\langle \psi_0 | \psi_0 \rangle}$$

où  $|\psi_0\rangle$  est l'état fondamental du système en interaction dans l'image de HEISENBERG donné par :

$$\psi_H(\vec{r}, t) = e^{-\beta(H-\mu N)} \psi(\vec{r}, t) e^{-\beta(H-\mu N)}$$

La moyenne thermodynamique a été explicitée, et est prise dans l'ensemble grand canonique :

$$\langle A \rangle = \frac{\text{Tr}(e^{-\beta(H-\mu N)} A)}{Z_G}$$

### 5.3. DIAGRAMMES DE FEYNMAN

Le théorème de Wick nous permet d'évaluer les fonctions exactes de Green comme une expansion de perturbation impliquant des expressions des fonctions de Green libres  $G_0$  et le potentiel de perturbation  $V$ . Cette expression peut être analysée directement dans l'espace de coordonnées ou de quantité de mouvement, dans le domaine du temps ou de l'énergie. Feynman a introduit l'idée de représenter les différentes contributions obtenues à partir de la décomposition WICK par des dessins. Ces dessins, appelés diagrammes, sont très utiles pour donner un aperçu du processus physique que ces termes représentent. Les diagrammes de FEYNMAN fournissent un moyen illustratif de résoudre les problèmes à plusieurs particules et l'expansion des perturbations des fonctions de Green.

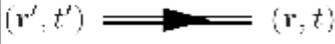
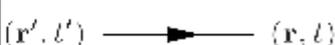
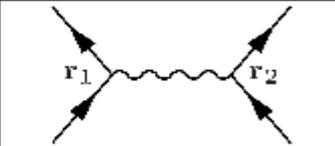
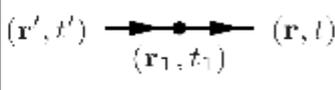
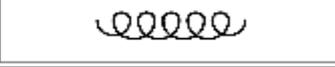
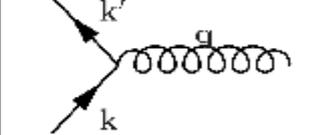
Un dictionnaire de diagrammes pour les électrons, qui sont des Fermions, et les phonons, qui sont des bosons, sont présentés dans le tableau E. Les diagrammes pour les électrons sont dans l'espace temps-coordonnées, tandis que les diagrammes de phonons sont dans l'espace énergie-impulsion. Comme décrit dans la section précédente, la fonction de Green peut être interprétée comme la création d'une particule à  $(\vec{r}, t')$  dans l'espace-temps, la propagation de la perturbation correspondante au point  $(\vec{r}, t)$  dans l'espace-temps, où la particule est annihilée. Par conséquent, la fonction de Green complète est représentée par une double ligne joignant ces deux points. La fonction Green libre est caractérisée par une seule ligne.

Le potentiel de Coulomb est représenté par une ligne ondulée avec deux entrées et sorties qui peuvent être couplées ensemble pour décrire une auto-interaction. L'interaction Coulomb est supposée instantanée. Il est commode de considérer le potentiel inter particulaire comme un potentiel instantané statique proportionnel à une fonction delta  $\delta_{t,t'}$ .

Les variables intermédiaires décrivent des événements se déroulant entre les deux arguments spatio-temporels de la fonction Green, mais sans aucune contrainte de temps ou de lieu exact. L'amplitude globale implique une intégration sur ces variables. A chaque fois qu'une boucle de Fermions apparaît, l'expression de perturbation correspondant à ce diagramme de Feynman doit être multipliée par un facteur -1

Les électrons peuvent également interagir avec les phonons. Pour les phonons, il est plus pratique de travailler dans le domaine impulsion-énergie plutôt que dans le

domaine espace-temps. Des diagrammes concernant les fonctions libres de green d'un phonon et l'interaction entre les électrons et les phonons sont également présentés dans le tableau ci dessous. Le facteur  $M_q$  fait référence aux éléments de la matrice d'interaction fermion (électron)-boson (ou phonon).

Expression	Description	Diagram
$i\hbar G(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t')$	Full GREEN's function	$(\mathbf{r}', t')$  $(\mathbf{r}, t)$
$i\hbar G_0(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t')$	Free GREEN's function	$(\mathbf{r}', t')$  $(\mathbf{r}, t)$
$-iV(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)/\hbar$	COULOMB interaction	
$\int \mathbf{r}_1 \int t_1$	Intermediate variable(s)	$(\mathbf{r}', t')$  $(\mathbf{r}, t)$
Factor $-1$	Any FERMION loop	
$i\hbar D_0(\mathbf{q}; \omega)$	Free phonons	
$-iM_q/\hbar$	Electron-phonon interaction	

**Tableau 5.1 : Diagrammes de Feynman pour les électrons (Fermions) et les phonons (Bosons).**

# Chapitre 6 : Applications

## 6.1. Condensation de Bose-Einstein

Le phénomène en titre a été prédit par Einstein en 1925 et observé 70 ans plus tard en 1995 après de nombreuses années de travail qui ont permis de fabriquer des gaz extrêmement dilués et près du zéro absolu. Nous allons d'abord expliquer le phénomène théoriquement. En fait les interactions sont essentielles pour l'existence du phénomène de superfluidité. Ensuite nous nous attarderons à la façon dont on s'y prend pour observer assez directement la condensation de Bose-Einstein. La superfluidité de  ${}^4\text{He}$  est une conséquence de la condensation de Bose-Einstein, mais comme les interactions sont fortes dans ce liquide, il n'est pas facile à comprendre à partir de calculs simples.

Le physicien indien Bose a proposé pour les photons la distribution qui porte son nom et découvre le phénomène de condensation. Physiquement, les effets quantiques apparaîtront lorsque la longueur d'onde thermique de Broglie  $\lambda_{th}$  deviendra égale à la séparation entre les particules  $\ell \sim (N/V)^{1/3}$ .

On détermine le potentiel chimique comme d'habitude par l'équation donnant le nombre de particules trouvé dans le chapitre du gaz parfait de Bose

$$N = k_B T \left( \frac{\partial \ln Z_G}{\partial \mu} \right)_{T,V} = \sum_k \frac{1}{(e^{\beta(\epsilon_k - \mu)} - 1)}$$

Comme tous les particules sont à l'état  $k=0$  et que  $\mu$  est très petit on développe

$$N_0 = \frac{1}{(e^{\beta(-\mu)} - 1)}$$

D'où en faisant une approximation au premier ordre  $\mu = -\frac{k_B T}{N_0}$

L'énergie du premier état excité dans un réseau cubique de côté  $L$  est  $\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{2\pi}{L} \right)^2$

Avec  $n_0$  la densité  $N_0 = n_0 L^3$

$$\epsilon_k - \mu = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{2\pi}{L} \right)^2 + \frac{k_B T}{n_0 L^3}$$

Calculons donc l'occupation de ces niveaux autres que le fondamental lorsque la température est finie en négligeant  $\mu$

$$N = N_0 + \sum_k \frac{1}{(e^{\beta(\epsilon_k)} - 1)}$$

Passant à la limite du continu, on a, avec  $V = L^3$

$$N = N_0 + \frac{4\pi}{(2\pi)^3} \int_0^\infty \frac{1}{(e^{\beta(\epsilon_k)} - 1)} k^2 dk \quad \epsilon_k = \frac{\hbar^2}{2m} (k)^2$$

Après transformations mathématiques on aboutit à la fraction des particules condensées sera donc :

$$\frac{n_0}{n} = 1 - \left(\frac{T_c}{T}\right)^{3/2}$$

Où nous avons défini la température  $T_c$  qui annule le membre de droite

$$T_c = \frac{2\pi\hbar^2}{k_B m} \left(\frac{n}{\zeta(3/2)}\right)^{2/3} \quad \text{où } \zeta \text{ est la fonction zeta de Riemann}$$

## 6.2. Gaz réel dilué

Si le gaz n'est pas parfait donc réel mais tout de même dilué, seules les interactions de paires vont intervenir dans la moyenne.

La fonction de partition du gaz réel s'écrit

$$Z = \int \int \dots \int e^{-\beta V_N} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N$$

Avec  $V_N$  l'énergie potentielle d'interaction des atomes qui est nulle pour un gaz parfait et pour laquelle  $Z = V^N$ .

La seule contribution au Hamiltonien du gaz parfait est le terme d'énergie cinétique que nous avons déjà vu précédemment en licence.

Il est à noter que  $V_N$  dépend de toutes les coordonnées des atomes simultanément. Pour les isolants (systèmes ioniques, covalents, gaz rares...), on peut le décomposer en plusieurs potentiels à 2 corps, 3 corps, etc, modélisant la liaison entre atomes ou molécules (tenant compte par exemple de l'orientation relative de deux molécules telles que l'eau). On choisit souvent le potentiel dit de Lennard-Jones qui a un bon pouvoir descriptif pour ces systèmes, et présente des régularités analytiques permettant de facilement le dériver, par exemple, contrairement à des potentiels dits de sphères dures.

On introduit alors la fonction de distribution radiale  $g(\vec{r})$  qui va nous permettre de calculer dans l'ensemble canonique le nombre de paires d'atomes moyen à la distance  $\vec{r}$  l'un de l'autre.

On aboutit à  $g(\vec{r}) = \frac{V}{Z} \int \int \dots \int \delta(\vec{r} + \vec{r}_1 - \vec{r}_2) e^{-\beta V_N} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N$

avec  $\delta$  la distribution de Dirac

Finalement ne demeure que  $g(\vec{r}) = e^{-\beta V_{ij}(r)}$  en supposant que la probabilité de trouver une paire à la distance  $r$  est donnée par un facteur de Boltzmann. La normalisation de la fonction de densité de paires est manifestement correcte.

Tout cela pour aboutir à la pression du gaz réel dilué. En utilisant cette formule, en reprenant l'expression de la pression puis par une intégration par parties ;

$$P = k_B T \left( n + \frac{n^2}{2} \int (1 - e^{-\beta V_{ij}(r)}) d\vec{r} \right)$$

$n$  étant la concentration  $N/V$ .

### 6.3. Ferromagnétisme

Ferromagnétisme Un matériau est ferromagnétique lorsqu'il porte une aimantation permanente ou de longue durée. Sa susceptibilité, notée  $\chi_m$ , est strictement positive. Un corps ferromagnétique acquiert une aimantation forte lorsqu'il est plongé dans un champ magnétique et cette aimantation perdure après disparition du champ extérieur : c'est ce que l'on appelle le phénomène d'hystérésis. On produit donc les aimants permanents en immergeant un matériau ferromagnétique comme du fer, du cobalt ou un alliage de ces métaux dans un champ magnétique. Le matériau se décompose en une multitude de petits domaines, appelés les domaines de Weiss, dont la taille varie entre 10 et 100 microns. Ces domaines sont séparés par des parois très fines, de l'ordre de 0.1 micron. Dans chaque domaine, les moments dipolaires magnétiques, que l'on assimile aux spins, sont tous orientés dans la même direction. Mais l'orientation de chaque domaine est différente. Sur le plan macroscopique, l'aimantation est nulle, les différentes orientations s'annulant en moyenne. A proximité des parois, les spins des domaines adjacents s'influencent mutuellement en fonction de leur distance.

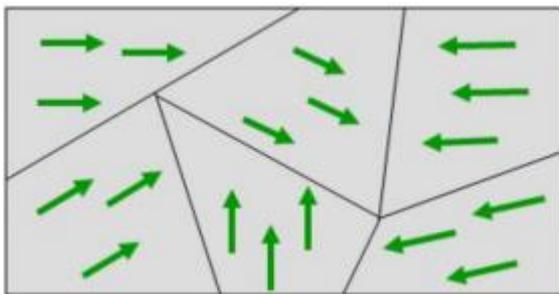


Figure 6. 1 .Domaines de Weiss d'un matériau ferromagnétique

Le ferromagnétisme dépend de la température. Il existe en effet une température de Curie dépendante du matériau en dessous de laquelle il est ferromagnétique et au dessus de laquelle il devient paramagnétique. On appelle ce phénomène une transition de phase. Si l'on considère un matériau ferromagnétique doté d'une certaine aimantation et qu'il est chauffé au dessus de sa température de Curie, l'agitation thermique désorganise complètement l'agencement des domaines de Weiss et l'aimantation disparaît.

La transition de phase est, sous certaines conditions réversibles : en augmentant la température le matériau perd son aimantation, qu'il retrouve lorsque la température diminue et passe sous la température de Curie du matériau.

**Exemples classiques de matériaux ferromagnétiques :**

L'aimant permanent usuel est un corps ferromagnétique dont le moment magnétique macroscopique permanent est non nul:  $\vec{M} = \sum \vec{m}_i \neq \vec{0}$

Le clou à base de fer est un corps ferromagnétique qui peut s'aimanter et dont le moment magnétique macroscopique est nul :  $\vec{M} = \sum \vec{m}_i = \vec{0}$

## 6.4. Définition du modèle d'Ising

Ce modèle va nous permettre de simuler la transition de phase ferromagnétique-paramagnétique autour de la température de Curie d'un matériau fictif, le ferromagnétisme étant causé par les moments magnétiques de spins des électrons. On considère  $N$  spins  $\sigma_i$  sur un réseau régulier, une grille en dimension 2 ou 3 par exemple. Les spins voisins interagissent avec une constante de couplage  $J$ , et sont soumis à un champ extérieur  $H$ . L'énergie d'une configuration est :

$$E_{\sigma_i} = -J \sum_{(i,j)} \sigma_i \sigma_j + H \sum_1^N \sigma_i$$

où les  $(i, j)$  désignent une paire de voisins.

Remarquons : Si  $\sigma_i = \sigma_j$  on a  $\sigma_i \sigma_j = +1$ . Le terme  $-J \sigma_i \sigma_j = -J < 0$  correspond à une énergie négative donc une configuration stable et donc favorisée.

Et inversement, si  $\sigma_i = -\sigma_j$  on a  $\sigma_i \sigma_j = -1$ . Le terme  $-J \sigma_i \sigma_j = +J > 0$ . Ce terme de couplage explique la possibilité d'une aimantation en l'absence de champ extérieur.

On peut effectuer le même raisonnement avec la deuxième somme : si  $H$  et  $\sigma_i$  ont le même signe, l'énergie est négative donc la configuration est favorisée. Ainsi l'énergie totale est minimisée lorsque les spins sont dans le même sens et alignés avec le champ.

Le moment magnétique total du système que l'on cherchera à calculer est :  $M = \sum_1^N \sigma_i$

La valeur moyenne du moment magnétique est donc :

$$\langle M \rangle = \sum_1^N \langle \sigma_i \rangle = \frac{\sum_p M_p e^{\beta E_p}}{\sum_p e^{\beta E_p}} \quad \text{où } p \text{ désigne une configuration des spins.}$$