

MECANIQUE STATISTIQUE

Cours de bachelor 3ème année en physique
1 semestre, 4 heures de cours et 2 heures d'exercices par semaine

Ruth Durrer

Département de Physique Théorique,
Université de Genève
Quai E. Ansermet 24
1211 Genève 4, Switzerland

2017



Ce cours suit en grande partie le livre de N. Straumann, Statistische Mechanik [1].

Table des matières

I	Fondements de la Mécanique Statistique	10
1	Généralités	13
1.1	Conséquences simples de la mécanique classique	13
1.2	Théorème d'ergodicité de Birkoff	15
2	L'ensemble micro-canonique	21
2.1	La fonction de partition et l'entropie	21
2.2	Le théorème d'équi-partition	22
2.3	Exemple : Le gaz parfait, classique	23
2.4	Invariance adiabatique du volume de phase	24
3	Relation avec la thermodynamique pour l'ensemble micro-canonique	25
3.1	L'additivité de l'entropie	26
4	Le principe variationnel de Gibbs	29
5	Le paradoxe de Gibbs et la normalisation du volume de phase	33
6	L'ensemble canonique	37
6.1	Définition à partir de l'ensemble micro-canonique	37
6.2	Une autre approche à l'ensemble canonique	39
7	Relation avec la thermodynamique pour l'ensemble canonique	41

7.1	L'énergie libre et l'entropie	41
7.2	Le principe variationnel pour l'ensemble canonique	44
7.3	Les fluctuations de l'énergie	45
7.4	La convexité de $\ln Z_{\text{can}}(\beta, N, V)$ en β	46
8	L'ensemble grand-canonique	47
8.1	L'état grand-canonique	47
8.2	L'approche via l'ensemble micro-canonique	49
8.3	Fluctuations du nombre de particules	51
9	L'équivalence des différents ensembles dans la limite thermodynamique	55
10	Resumé des fondements de la MS	57
10.1	Systèmes isolés	57
10.1.1	Cinématique	57
10.1.2	Dynamique	57
10.1.3	Description statistique (ensemble micro-canonique)	58
10.2	Système au contact thermique (ensemble canonique)	59
10.3	Système au contact thermique et matériel (ensemble grand-canonique)	60
II	Modèles statistiques et la limite thermodynamique	61
11	Fluids classiques	63
12	Magnétisme	69
12.1	Motivation physique	69
12.2	Systèmes de spins et le modèle d'Ising en une dimension	70

12.3	Le modèle de Curie et Weiss	73
12.3.1	Fonction de partition et énergie libre	73
12.3.2	L'isotherme critique	78
12.3.3	La capacité calorifique pour $h = 0$	78
12.3.4	Exposants critiques	79
13 L'approximation de champ moyen		81
13.1	L'aimantation dans l'ACM	82
13.2	L'énergie libre dans l'approximation du champ moyen	83
13.3	Longueur de corrélation	88
14 Le groupe de renormalisation pour le modèle d'Ising en $d = 1$		93
14.1	La transition de un spin en une paire de spins	93
15 Eléments de la théorie cinétique		97
15.1	L'hierarchie BBGKY	97
15.2	l'Equation de Vlasov	100
15.2.1	Application : Amortissement de Landau	101
15.3	L'équation de Boltzmann	104
15.3.1	Dérivation	104
15.3.2	Conservation du nombre de particules	107
15.3.3	Le théorème H	108
15.3.4	Distribution d'équilibre	110
III Mécanique statistique quantiques		112
16 Etats et Opérateurs statistiques et l'entropie d'un état		115
16.1	Opérateur densité, espace de Fock	115

16.2	Opérateurs statistiques	120
16.3	L'entropie d'un état quantique	122
17	L'ensemble canonique et grand-canonique dans la statistique quantique	127
17.1	Le principe variationnel de Gibbs en statistique quantique	127
17.2	Les ensembles canonique et grand-canonique dans la statistique quantique	129
17.3	Le troisième théorème fondamental de la thermodynamique	132
18	Gaz parfaits quantiques	135
18.1	Les distributions de Bose-Einstein et de Fermi-Dirac	135
18.2	Gaz parfait de fermions	140
18.2.1	Dégénérescence faible, $ z < 1$	141
18.2.2	Dégénérescence complète	141
18.3	Condensation Bose-Einstein	143
18.4	Gaz de fermions et bosons relativistes	149
18.4.1	La limite extrêmement relativiste	151
18.5	La théorie de Debye	153
19	Naines blanches	159
19.1	Ionisation à haute densité	159
19.2	Le théorie de Chandrasekhar des naines blanches	162
20	Fermions avec interaction attractive faible, supraconductivité	167
A	Eléments de la théorie de probabilité et le théorème de Birkoff	177
A.1	Les lois de grands nombres	177

A.2 Preuve du théorème ergodique de Birkoff 181

Introduction

La mécanique statistique (MS) explique le résultat surprenant de la thermodynamique que, malgré le fait que les lois microscopiques de la physique sont invariantes sous l'inversion du temps, $t \rightarrow -t$, souvent, le comportement des systèmes macroscopiques ne l'est pas. La thermodynamique résume ce fait dans la 2ème loi : l'entropie est une fonction non-décroissante du temps. Elle ne peut que croître.

La mécanique statistique explique ce comportement en combinant les lois microscopiques de la physique avec la théorie des probabilités pour des systèmes avec un grand nombre N de degrés de liberté. Sous certaines restrictions sur la nature des interactions, nous obtiendrons les lois de la thermodynamique à partir de la mécanique statistique dans la limite $N \rightarrow \infty$ (la limite thermodynamique). Dans un système macroscopique avec un poids de quelques grammes ou kilogrammes, le nombre de particules est de l'ordre du nombre d'Avogadro, N_A

$$N \sim N_A \simeq 6.022 \times 10^{23}.$$

La limite thermodynamique est donc une très bonne approximation pour la plus part de systèmes macroscopiques. (Nous rencontrerions des exceptions.)

Le fondement de la mécanique statistique est la relation entre l'entropie S et la probabilité W d'un état macroscopique qui est décrit par les valeurs de certains variables macroscopiques comme l'énergie du système, son volume etc. Cette relation est donnée par la célèbre formule de Boltzmann :

$$S = k_B \ln W. \quad (1)$$

Ici $k_B \simeq 1.380 \times 10^{-16} \text{erg/K} \simeq 1.380 \times 10^{-23} \text{J/K} \simeq 0.861 \times 10^{-4} \text{eV/K}$, est la constante de Boltzmann. Si on mesure la température en unités d'énergie (erg, eV ou J) on peut poser $k_B = 1$, ce que nous ne faisons pas dans ce cours.

Les choses qui sont restées flous dans l'éq. (1) sont

- comment définir "un état macroscopique" ?
- qu'est-ce qui est sa probabilité, comment faut-il la calculer ?

Evidamment (1) dépend fortement de la réponse à ces deux questions.

Dans la suite de ce cours nous allons répondre à ces questions. D'abord de nature générale dans le cadre des trois ensembles canoniques :

- L'ensemble micro-canonique : système à énergie fixée,
- L'ensemble canonique : système qui échange de l'énergie avec un 'bain thermique' et
- L'ensemble grand-canonique : système qui échange aussi des particules avec un bain mais à volume fixé.

Nous montrerons aussi que dans la limite thermodynamique les différences entre les ensembles disparaissent et nous obtenons les relations thermodynamiques usuelles. Par exemple pour le potentiel grand canonique Ω défini par $\Omega = F - \mu N$ où F est l'énergie libre, μ est le potentiel chimique et N est le nombre de particules, nous trouverons la relation thermodynamique

$$d\Omega = -SdT - pdV - Nd\mu,$$

et bien d'autres.

Les bases de la mécanique statistique ont été établies par L. Boltzmann (1844-1906), L.J. Gibbs (1839 - 1903) et A. Einstein (1879-1955). Les développements modernes dont nous parlerons surtout dans la deuxième partie ont été formulés surtout par des mathématiciens et de physiciens mathématiques (Ising, Ruelle, Sinai, Kadanoff, Fröhlich, etc). La MS reste un sujet très actif de la physique mathématique.

Après une première partie qui établit les bases de la MS nous traiterons dans une 2ème partie une série d'exemples. Celles-ci montreront la force des concepts développés dans la première partie.

Même si, dû au degré de difficulté mathématique et au temps disponible, nous ne pourrons élaborer en détail qu'un petit nombre d'exemples simples, dans cette partie nous découvrirons des concepts importants comme des transitions de phase et des exposants critiques. C'est la richesse d'exemples non-triviaux qui rend la mécanique statistique un sujet de recherche encore très actif en physique mathématique.

Un peu en dehors du fil conducteur du cours, mais très important pour les applications, je présenterai aussi un chapitre sur la théorie cinétique (hiérarchie BBGKY, équation de Vlasov, équation de Boltzmann) avec quelques applications.

Dans une troisième partie nous traiterons des systèmes quantiques en général et des gaz parfaits quantiques en particulier. Nous trouverons la différence entre le comportement de bosons et de fermions à basse température, ainsi que la justification de la constante de Planck h qui apparaît déjà dans le traitement classique pour des raisons dimensionnelles. Aussi dans cette partie nous traiterons des exemples intéressants comme la théorie de Debye et les naines blanches.

Comme la MS combine la physique microscopique avec la théorie mathématique des probabilités, nous avons besoin de certains éléments de cette dernière. J'énoncerai les théorèmes nécessaires et soit nous les démontrerons (au cours ou dans les exercices) soit je vous indique de la littérature. Evidamment, les étudiants qui ont suivi un cours de mesure et probabilité en mathématique, ont un certain avantage dans ce cours.

Première partie

Fondements de la Mécanique
Statistique

Chapitre 1

Généralités

1.1 Conséquences simples de la mécanique classique

Dans cette partie nous considérons des systèmes classiques avec un hamiltonien de la forme

$$H(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N) = \sum_{i=1}^N [K_i(\mathbf{p}_i) + V_i(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)] . \quad (1.1)$$

L'espace de phase, $\Gamma \subset \mathbb{R}^{6N}$ est souvent de la forme $V^N \times \mathbb{R}^{3N}$ où V est un volume dans lequel se trouvent les particules et \mathbb{R}^{3N} est l'espace des impulsions.

Une fonction de Hamilton typique est

$$H(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N) = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m_i} \mathbf{p}_i^2 + \sum_{i < j}^N \Phi(|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j|) . \quad (1.2)$$

Ici Φ est un potentiel d'interaction à deux corps.

En posant $x = (\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)$, l'équation de mouvement est de la forme

$$\dot{x} = X_H(x), \quad \text{avec} \quad (1.3)$$

$$X_H(x) = \left(\frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_1}, \dots, \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_N}, -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{q}_1}, \dots, -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{q}_N} \right) \equiv J \nabla H \quad (1.4)$$

$$\text{où} \quad J = \begin{pmatrix} 0 & \mathbb{I}_{3N} \\ -\mathbb{I}_{3N} & 0 \end{pmatrix} . \quad (1.5)$$

En mécanique classique (voir e.g. cours 'Mécanique II' de R. Durrer) on montre

que le flot ϕ_t du champ vectoriel X_H satisfait à

$$(D\phi_t)^T J (D\phi_t) = J. \quad (1.6)$$

Le flot d'un champ vectoriel qui satisfait à (1.6) est appelé un flot symplectique. Tout flot hamiltonien est symplectique. En prenant le déterminant des deux côtés il suit

$$|\det D\phi_t| = 1 \quad \forall t. \quad (1.7)$$

Donc le volume d'un sous-ensemble B de l'espace de phase ne change pas sous un flot symplectique,

$$\text{vol}(B_t) \equiv \text{vol}(\phi_t(B)) = \int_{B_t} d^{6N}x = \int_B |\det D\phi_{-t}| d^{6N}x = \int_B d^{6N}x. \quad (1.8)$$

Ici la mesure utilisée est

$$d\Gamma = d^{6N}x = d^{3N}q d^{3N}p, \quad (1.9)$$

la mesure de Lebesgue en coordonnées canoniques. Elle est aussi appelée la mesure de Liouville et l'éq. (1.8) est le théorème de Liouville (voir cours de mécanique II).

En général il n'est pas vraiment possible de connaître les positions et impulsions exactes de toutes les particules ($N \sim 10^{23}$!) comme fonctions du temps.

Un état macroscopique est décrit par une densité de probabilité $\rho(x)$ sur Γ , tel que $\int_{\Gamma} \rho(x) d\Gamma = 1$.

Les variables macroscopiques sont alors des valeurs d'attentes de (certaines) fonctions $f : \Gamma \rightarrow \mathbb{R}$ tel que $f\rho$ est intégrable. Pour un état stationnaire, ces valeurs ne dépendent pas du temps :

$$\begin{aligned} \int_{\Gamma} f \circ \phi_t(x) \rho(x) d\Gamma &= \int_{\Gamma} f(x) \rho \circ \phi_{-t}(x) d\Gamma = \int_{\Gamma} f(x) \rho_t(x) d\Gamma \\ &= \int_{\Gamma} f(x) \rho(x) d\Gamma \quad (\text{état stationnaire}) \end{aligned} \quad (1.10)$$

pour toutes les observables f . Comme $d\Gamma$ est invariant sous le flot ϕ_t il suit

$$\rho_t \equiv \rho \circ \phi_{-t} = \rho \quad \text{pour un état stationnaire.} \quad (1.11)$$

(Ceci est strictement vrai seulement si ρ est continue, sinon cette égalité est vérifiée 'presque partout' dans le sens de la théorie des mesures.) Pour un ρ différentiable nous trouvons

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_t = -(\nabla \rho)^T \cdot \dot{x} = -(\nabla \rho)^T J \nabla H \equiv -\{\rho, H\}. \quad (1.12)$$

Ici $\{f, g\}$ est le crochet de Poisson de la mécanique classique,

$$\{f, g\} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial \mathbf{q}_i} \frac{\partial g}{\partial \mathbf{p}_i} - \frac{\partial g}{\partial \mathbf{q}_i} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}_i} \right) = (\nabla f)^T J \nabla g = -\{g, f\}. \quad (1.13)$$

Donc si $\{\rho, H\} = 0$, l'état ρ est stationnaire.

On pourrait s'attendre que pour certains observables la valeur d'attente dans un état stationnaire soit aussi une moyenne temporelle, c'est-à-dire que

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t f \circ \phi_\tau d\tau = \int_\Gamma f \rho d\Gamma. \quad (1.14)$$

Ils se posent alors les questions suivantes qui sont très difficiles et qui ne sont pas résolues à ce jour sauf dans des cas très simples :

- Pour quelles mesures stationnaires éq. (1.14) est elle satisfaite ?
- Pour quels systèmes existe-t-il une telle mesure ?
- Pour un système Γ et un état stationnaire donnés, pour quelles fonctions f , l'éq. (1.14) est-elle satisfait ?

L'hypothèse (1.14) s'appelle l'hypothèse ergodique. Elle n'est en général pas satisfaite pour toute fonction $f \in \mathcal{L}^1(\Gamma, \rho d\Gamma)$, mais nous n'en avons aussi pas besoin dans cette généralité.

Comme l'énergie $H(x)$ est constante sous le flot hamiltonien ϕ_t , les mesures

$$d\mu_E = \text{const.} \times \delta(H(x) - E) d\Gamma \quad \text{et} \quad (1.15)$$

$$d\mu_{\text{can}} = \text{const.} \times e^{-\beta H(x)} d\Gamma \quad (1.16)$$

sont invariantes sous ϕ_t . Les constantes sont des constantes de normalisation. La première correspond à l'état micro-canonique et la deuxième à l'état canonique. Nous les discuterons plus loin.

1.2 Théorème d'ergodicité de Birkoff

Nous appelons Γ_E le sous-ensemble de Γ avec énergie E , $\Gamma_E = \{x \in \Gamma \mid H(x) = E\}$.

Théorème 1.1 *Pour $f \in \mathcal{L}^1(\Gamma_E, d\mu_E)$ l'intégrale*

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t f \circ \phi_\tau d\tau$$

converge presque partout¹ vers une fonction $f^* \in \mathcal{L}^1(\Gamma_E, d\mu_E)$ qui est stationnaire. C'est-à-dire $f^* \circ \phi_t = f^*$ presque partout (pp). En plus

$$\int_{\Gamma_E} f^* d\mu_E = \int_{\Gamma_E} f d\mu_E. \quad (1.17)$$

Le théorème de Birkoff sur l'ergodicité est démontré dans l'appendice A.2. Il implique (1.14), si et seul si f^* est constante, pp. Donc nous définissons :

Définition 1.1 *Le flot ϕ_t est appelé ergodique si $f \circ \phi_t = f$ presque partout seulement pour des fonctions $f \in \mathcal{L}^1(\Gamma_E, d\mu_E)$ qui sont constantes.*

Ceci est équivalent à définir ϕ_t ergodique si $\phi_t^{-1}(B) = B \forall t$ si et seulement si $\mu_E(B) = 0$ ou $\mu_E(B) = 1$.

Preuve de l'équivalence de ces définitions : Soit ϕ_t ergodique et $\phi_t^{-1}(B) = B$ pour tout t . Alors la fonction indicateur de B ,

$$\chi_B(x) = \begin{cases} 1 & \text{si } x \in B \\ 0 & \text{si } x \notin B \end{cases} \quad (1.18)$$

est invariant sous ϕ_t . Donc cette fonction est une constante pp. C'est-à-dire $\mu_E(B) = 0$ et $\chi_B = 0$ pp ou $\mu_E(B) = 1$ et $\chi_B = 1$ pp.

Inversement soit $\phi_t^{-1}(B) = B \forall t$ si et seulement si $\mu_E(B) = 0$ ou $\mu_E(B) = 1$ et soit f invariant sous ϕ_t^{-1} . Nous voulons démontrer que f est constante pp. L'ensemble $M_a := \{x \in \Gamma_E | f(x) < a\}$ est invariant sous ϕ_t^{-1} . Donc $\mu_E(M_a) = 1$ c'est-à-dire $f < a$, pp, ou $\mu_E(M_a) = 0$ et donc $f \geq a$ pp. Nous posons

$$f^* := \sup_{\{a \in \mathbb{R}, \mu_E(M_a) = 0\}} a.$$

Donc pour $b > f^*$, $f \leq b$ pp et pour $c < f^*$, $f > c$ pp. Alors $f = f^*$ pp.

Pour un flot ergodique il est alors

$$f^* = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t f \circ \phi_\tau d\tau = \int_{\Gamma_E} f d\mu_E = \text{const.} \quad (1.19)$$

Sous un flot ϕ_t ergodique Γ_E n'a pas de sous-ensembles invariants sous ϕ_t qui ont une mesure non-nulle. Pour presque tous les conditions initiales le flot ϕ_t visite

1. Une propriété (ou équation) est appelée vraie 'presque partout' (pp), si les points dans lesquelles elle n'est pas vérifiée forment un ensemble de mesure zéro.

presque tous les points de Γ_E . Ici le sens de 'presque tous' est toujours 'tous sauf un ensemble de mesure nulle'. Des points stationnaires isolés de ϕ_t sont alors admis.

L'ergodicité du flot ϕ_t n'a pu être démontrée que pour certains cas idéalisés comme pour un système de balles dures dans un volume fini (Sinai, 1966).

Aujourd'hui nous savons que beaucoup de systèmes physiques réalistes ne sont pas ergodiques dans le sens de la définition donnée ici ; ils ne le sont même pas dans la limite $N \rightarrow \infty$. Mais en MS nous n'avons besoin de (1.19) que pour un petit nombre d'observables macroscopiques et non pour toutes les fonctions de $\mathcal{L}^1(\Gamma_E, d\mu_E)$. Mais la notion de "observable macroscopique" reste floue.

Aussi l'approche irréversible vers un état d'équilibre est en accord avec la réversibilité de la dynamique microscopique seulement pour certains "mesures macroscopiques". Seul pour des observables macroscopiques il est possible de démontrer que les fluctuations restent petites et disparaissent dans la limite $N \rightarrow \infty$.

Pour démontrer ceci nous avons besoin de la loi des grands nombres de la théorie de probabilité :

Théorème 1.2 (*Loi forte des grands nombres*)

Soient $(\xi_i)_{i \in \mathbb{N}}$ des variables aléatoires, réelles, indépendantes et identiquement distribuées (rii) avec valeur d'attente η . Dans ce cas

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \xi_i = \eta \quad (pp.) \quad (1.20)$$

La preuve se trouve dans n'importe quel texte sur la théorie des probabilités, par exemple (Bauer, 1991 ou Feller, 1968 p243).

Les sommes partielles, $s_n := \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \xi_i$ fluctuent autour de η . Le théorème suivant dit que ces fluctuations décroissent comme $1/\sqrt{n}$, ce qui est à l'origine du traitement d'erreurs d'expériences indépendantes répétées mesurant la même quantité :

Théorème 1.3 (*de la limite centrale, Feller, 1968 p244*)

Soient $(\xi_i)_{i \in \mathbb{N}}$ des variables aléatoires rii. Si la variance $\sigma^2 = \langle (\xi_i - \eta)^2 \rangle$ est finie, les sommes

$$S_n \equiv \frac{1}{\sigma\sqrt{n}} \sum_{i=1}^n (\xi_i - \eta)$$

convergent vers une variable aléatoire z qui est distribuée avec la distribution normale $\mathcal{N}(0, 1)$. Ici $\mathcal{N}(a, b)$ est la distribution normale avec moyenne a et variance b^2 en une dimension.

Donc $\mathcal{N}(a, b)$ est distribuée avec la mesure

$$d\nu_{a,b}^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{2\pi b}} \exp\left(-\frac{(x-a)^2}{2b^2}\right) dx. \quad (1.21)$$

En N dimension c'est la mesure produit,

$$d\nu_{a,b}^{(N)} = \frac{1}{(2\pi b^2)^{N/2}} \exp\left(-\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - a_i)^2}{2b^2}\right) d^N x. \quad (1.22)$$

Il est aussi intéressant d'étudier la vitesse de cette convergence. Ceci est précisé dans le théorème de Cramér-Chernoff. Pour le formuler nous introduisons les notions suivantes :

Soit μ la distribution des variables ξ_i ; c'est-à-dire, la probabilité $P[a \leq \xi_i \leq b]$ est donnée par

$$P[a \leq \xi_i \leq b] = \int_a^b d\mu.$$

Nous définissons

$$\check{\mu}(t) := \int e^{tx} d\mu(x) \equiv \mathbb{E}[e^{t\xi}]. \quad (1.23)$$

Ici $\mathbb{E}[f(\xi)] \equiv \langle f(\xi) \rangle \equiv \bar{f}$ est la valeur d'attente de la fonction f de la variable aléatoire ξ . Il est $0 < \check{\mu}(t) \leq \infty$ et $\check{\mu}(0) = 1$. Comme la fonction $x \mapsto e^{tx}$ est convexe, l'inégalité de Jensen² donne

$$e^{t\eta} = e^{t\langle \xi \rangle} \leq \langle e^{t\xi} \rangle = \check{\mu}(t). \quad (1.24)$$

Donc

$$t\eta \leq \log \check{\mu}(t) ; \quad t\eta - \log \check{\mu}(t) \leq 0. \quad (1.25)$$

Ceci reste vrai aussi quand l'intégrale éq. (1.23) n'existe pas c'est-à-dire $\check{\mu}(t) = \infty$, car dans ce cas éq. (1.25) devient simplement $-\infty \leq 0$. La fonction $c_\mu(t) = \log \check{\mu}(t)$ est appelée la fonction de l'énergie libre. Nous définissons aussi sa transformée de Legendre,

$$I_\mu(x) := \sup_{t \in \mathbb{R}} (tx - c_\mu(t)). \quad (1.26)$$

2. *L'inégalité de Jensen* : Soit f convexe sur \mathbb{R} et $d\mu(x)$ une mesure de probabilité sur \mathbb{R} d'après laquelle la variable aléatoire ξ est distribuée. Alors

$$f(\langle \xi \rangle) \leq \langle f(\xi) \rangle.$$

Preuve : Soit $x_0 = \langle \xi \rangle$ et $ax + b$ la droite tangente à la fonction f qui la touche à $x = x_0$, donc $a = f'(x_0)$ et $ax_0 + b = f(x_0)$. Comme f est convexe nous avons $f(x) \geq ax + b \forall x \in \mathbb{R}$. En prenant la valeur d'attente des deux côtés de cette inégalité, nous trouvons

$$\langle f(\xi) \rangle \geq ax_0 + b = f(x_0) = f(\langle \xi \rangle).$$

I_μ est appelée la fonction de l'entropie. Nous allons démontrer plus loin que $c_\mu(t)$ et donc aussi $I_\mu(x)$ sont convexes. Comme $[tx - \log \check{\mu}(t)]|_{t=0} = 0$, $I_\mu(x) \geq 0$. Et parce que $t\eta - \log \check{\mu}(t) \leq 0$ il suit $I_\mu(\eta) = 0$. Donc I_μ assume son minimum pour la moyenne, $x = \eta$. En théorie d'information I_μ est aussi appelée la "transformée de Cramér".

Nous pouvons alors formuler le théorème suivant. (Nous utilisons la notation $P\{\text{"condition"}\} :=$ la probabilité que "condition" est vérifiée.)

Théorème 1.4 (*Théorème de Cramér-Chernoff*)

Soit $(\xi_i)_{i \in \mathbb{N}}$ une suite de variables aléatoires, rii avec valeur d'attente $\langle \xi_i \rangle = \eta$. Dans ce cas

$$P \left\{ \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (\xi_i - \eta) \geq \epsilon \right\} \leq e^{-nI_\mu(\eta+\epsilon)} \quad (1.27)$$

$$P \left\{ \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (\xi_i - \eta) \leq -\epsilon \right\} \leq e^{-nI_\mu(\eta+\epsilon)}. \quad (1.28)$$

Pour $I_\mu(\eta + \epsilon) > 0$ les probabilités d'une déviation d'au moins ϵ tendent vers 0 de façon exponentielle en n . Pour $I_\mu(\eta + \epsilon) = \infty$ elles sont zéro. (La preuve de ce théorème est présentée dans l'appendice A.1.)

Si $I_\mu(\eta + \epsilon) \neq 0 \forall \epsilon > 0$, ceci implique la loi faible des grands nombres :

$$\lim_{n \rightarrow \infty} P \left\{ \left| \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (\xi_i - \eta) \right| \geq \epsilon \right\} = 0. \quad (1.29)$$

Chapitre 2

L'ensemble micro-canonique

2.1 La fonction de partition et l'entropie

Pour un système macroscopique isolé à énergie totale E nous avons la mesure d'équilibre suivante sur $\Gamma_E = \{x \in \Gamma \mid H(x) = E\}$:

$$d\mu_E = \frac{1}{\omega(E)} d\Gamma_E \quad (2.1)$$

où $d\Gamma_E = \delta(H(x) - E)d\Gamma$ et

$$\omega(E) = \int_{\Gamma} d\Gamma_E = \int_{\Gamma} \delta(H(x) - E)d\Gamma \quad (2.2)$$

est la constante de normalisation qui assure que $d\mu_E$ est une mesure de probabilité. On appelle $\omega(E)$ la fonction de partition micro-canonique. Pour un système de N particules, $d\Gamma$ est la mesure de Liouville donnée dans l'éq. (1.9).

Nous introduisons aussi

$$\Phi(E) = \int_{H < E} d\Gamma = \int_{\Gamma} \theta(E - H(x))d\Gamma \quad (2.3)$$

$$\text{tel que} \quad \omega(E) = \frac{d}{dE}\Phi(E). \quad (2.4)$$

Φ est le volume du sous-ensemble $\{x \in \Gamma \mid H(x) \leq E\}$ de l'espace de phase, et

$$\theta(t) = \begin{cases} 1 & t \geq 0 \\ 0 & t < 0 \end{cases}$$

est la fonction de Heaviside avec $\theta' = \delta$.

L'énergie d'un système macroscopique n'est en générale connue qu'à un petit interval Δ près. Soit $\Phi^\Delta(E)$ le volume de la "coquille" d'énergie $\{x \in \Gamma \mid E - \Delta \leq$

$H(x) \leq E\}$. Nous supposons que $\Delta/E \ll 1$ tel que $\Phi^\Delta(E) \simeq \Delta\omega(E)$. Souvent on utilise comme mesure micro-canonique la mesure suivante :

$$d\mu_E^\Delta = \frac{1}{\Phi^\Delta(E)} \delta^\Delta(H(x) - E) d\Gamma \quad (2.5)$$

où δ^Δ est la fonction caractéristique sur l'intervalle $[-\Delta, 0]$. L'entropie du système est donnée par

$$S = k_B \ln \Phi^\Delta(E) + \text{const.} \quad (2.6)$$

La constante est nécessaire parce que $\Phi^\Delta(E)$ n'est pas à-dimensionnelle. Nous la trouverons plus tard. Pour un grand nombre de particules quasi-libres on peut utiliser l'expression (2.6) ou $k_B \ln \Phi(E)$ ou $k_B \ln \omega(E)$. La différence pour l'entropie par particule se comporte comme $(\ln N)/N \rightarrow 0$ pour $N \rightarrow \infty$. Nous utilisons alors les trois expressions pour l'entropie de façon échangeable. (voir exercices)

2.2 Le théorème d'équi-partition

Pour la valeur d'attente d'une observable $f : \Gamma \rightarrow \mathbb{R}$ nous trouvons dans l'état micro-canonique

$$\begin{aligned} \mathbb{E}(f) &\equiv \langle f \rangle = \frac{1}{\Phi^\Delta(E)} \int_{\Gamma} f(x) \delta^\Delta(H(x) - E) d\Gamma \\ &\simeq \frac{1}{\omega(E)} \int_{\Gamma} f(x) \delta(H(x) - E) d\Gamma \\ &= \frac{1}{\omega(E)} \frac{\partial}{\partial E} \int_{\{H \leq E\}} f(x) d\Gamma. \end{aligned}$$

Nous choisissons $f(x) = x_i \frac{\partial H(x)}{\partial x_j}$. Nous écrivons

$$\begin{aligned} \omega(E) \left\langle x_i \frac{\partial H(x)}{\partial x_j} \right\rangle &= \frac{\partial}{\partial E} \int_{\{H \leq E\}} x_i \frac{\partial(H(x) - E)}{\partial x_j} d\Gamma \\ &= \frac{\partial}{\partial E} \left(\int_{\{H \leq E\}} \frac{\partial}{\partial x_j} [x_i(H(x) - E)] d\Gamma - \delta_{ij} \int_{\{H \leq E\}} (H(x) - E) d\Gamma \right). \end{aligned}$$

D'après le théorème de Gauss, le premier terme disparaît car au bord $H - E = 0$. Pour le 2ème terme nous obtenons

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial E} \int_{\{H \leq E\}} (H(x) - E) d\Gamma &= \frac{\partial}{\partial E} \int_{\Gamma} \theta(E - H(x)) (H(x) - E) d\Gamma \\ &= \int_{\Gamma} \delta(E - H(x)) (H(x) - E) d\Gamma - \int_{\Gamma} \theta(E - H(x)) d\Gamma = -\Phi(E). \end{aligned}$$

Donc

$$\left\langle x_i \frac{\partial H(x)}{\partial x_j} \right\rangle = \delta_{ij} \frac{\Phi(E)}{\omega(E)} = \frac{\delta_{ij}}{\frac{d}{dE} \ln \Phi(E)} = \frac{k_B \delta_{ij}}{\frac{dS}{dE}}. \quad (2.7)$$

Ceci est le théorème d'équi-partition. Si nous considérons un ensemble de particules et nous posons $x_i = p_r^l$ et $x_j = p_s^k$ nous trouvons avec $\partial H / \partial p_r^l = p_s^l / m$

$$\langle p_r^l p_s^k \rangle = m \delta_{rs} \delta_{lk} \left(\frac{d}{dE} S / k_B \right)^{-1} \quad (2.8)$$

2.3 Exemple : Le gaz parfait, classique

Nous considérons un ensemble de N particules identiques confinées dans un volume V et nous négligeons toute interaction tel que

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}. \quad (2.9)$$

Nous obtenons alors

$$\Phi(E, V) = \int_{\{\sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \leq E\}} d^{3N} p \int_{V^N} d^{3N} q = \frac{V^N (2\pi m E)^{3N/2}}{\Gamma(3N/2 + 1)}. \quad (2.10)$$

Ici $\Gamma(x)$ est la fonction Gamma¹ et nous avons utilisé que le volume d'une balle à rayon R en n dimensions est donné par

$$\text{vol}(B_n(R)) = \frac{R^n \pi^{n/2}}{\Gamma(\frac{n}{2} + 1)}. \quad (2.11)$$

(Démontrer ceci par induction!)

Avec la formule de Stirling (voir exercices), $\Gamma(n+1) = n! \simeq (n/e)^n$ pour $n = 3N/2$ nous pouvons simplifier (2.10)

$$\Phi(E, V) \simeq V^N \left(\frac{4\pi e m E}{3N} \right)^{3N/2} = v^N \left(\frac{4\pi}{3} m \epsilon \right)^{3N/2} N^N e^{3N/2}. \quad (2.12)$$

1. La fonction Γ est définie par

$$\Gamma(z) = \int_0^\infty t^{z-1} e^{-t} dt.$$

C'est une fonction méromorphe définie sur $\mathbb{C} \setminus \{0, -1, -2, -3, \dots\}$. On dérive facilement des propriétés utiles suivantes :

$$\Gamma(z+1) = z\Gamma(z), \quad \Gamma(n) = (n-1)! \text{ pour } n \in \mathbb{N}, \quad \Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}.$$

où $\epsilon = E/N$ est l'énergie par particule et $v = V/N$ est le volume par particule (volume spécifique).

Avec éq. (2.12) et éq. (2.7) nous trouvons

$$\left\langle \frac{p_j^2}{m} \right\rangle = \frac{2}{3}\epsilon. \quad (2.13)$$

Si nous acceptons le résultat de la théorie cinétique des gaz que $\epsilon = (3/2)k_B T$ éq. (2.13) implique

$$\left\langle \frac{p_j^2}{m} \right\rangle = k_B T. \quad (2.14)$$

Nous dériverons ce résultat d'une autre façon dans le prochain paragraphe. Eq. (2.14) avec éq. (2.7) donnent encore

$$k_B T = \left(\frac{\partial \ln \Phi}{\partial E} \right)^{-1} = k_B \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)^{-1}. \quad (2.15)$$

Ceci peut aussi être considéré par la définition de la notion de température dans le cadre de l'ensemble micro-canonique,

$$T \equiv \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)^{-1}. \quad (2.16)$$

2.4 Invariance adiabatique du volume de phase

Nous supposons que la fonction de Hamilton dépende de certain paramètres externes (comme le volume, un champ magnétique etc.) que nous appelons a . Nous déterminons la variation de $\Phi(E, a)$ avec a :

$$\begin{aligned} \delta\Phi &= \frac{\partial\Phi}{\partial E}\delta E + \frac{\partial\Phi}{\partial a}\delta a & (2.17) \\ &= \omega(E, a)\delta E + \delta a \frac{\partial}{\partial a} \int_{\Gamma} \theta(E - H(a)) d\Gamma \\ &= \omega(E, a) \left[\delta E - \frac{\delta a}{\omega} \int_{\Gamma} \frac{\partial H}{\partial a} \delta(E - H(a)) d\Gamma \right] \\ &= \omega(E, a) \left[\delta E - \delta a \left\langle \frac{\partial H}{\partial a} \right\rangle \right] = 0 & (2.18) \end{aligned}$$

parce que $\delta E = \delta a \langle \frac{\partial H}{\partial a} \rangle$. Alors Φ reste invariant sous changement adiabatique de paramètres externes. Ici 'adiabatique' veut dire que le changement est tel que le système ne quitte jamais l'état d'équilibre (état micro-canonique). Evidamment ce résultat est valid aussi pour plusieurs paramètres a_1, \dots, a_m .

Chapitre 3

Relation avec la thermodynamique pour l'ensemble micro-canonique

Nous écrivons (2.17) dans la forme

$$dE = \frac{1}{\omega(E, a)} d\Phi + \left\langle \frac{\partial H}{\partial a} \right\rangle da. \quad (3.1)$$

Nous obtenons alors

$$\begin{aligned} d(\ln \Phi) &= \frac{d\Phi}{\Phi} = \frac{\omega}{\Phi} \left[dE - \left\langle \frac{\partial H}{\partial a} \right\rangle da \right] \\ &= \frac{\partial}{\partial E} \ln \Phi \left[dE - \left\langle \frac{\partial H}{\partial a} \right\rangle da \right]. \end{aligned} \quad (3.2)$$

Avec éq. (2.15) ceci implique

$$k_B T d \ln \Phi = dE - \left\langle \frac{\partial H}{\partial a} \right\rangle da. \quad (3.3)$$

Les équations (3.1) et (3.3) correspondent aux deux théorèmes fondamentales de la thermodynamique (voir cours de M. Kunz) si nous posons

$$\delta Q = \frac{1}{\omega} d\Phi \quad \text{la forme différentielle de la chaleur} \quad (3.4)$$

et

$$\delta A = \left\langle \frac{\partial H}{\partial a} \right\rangle da \quad \text{la forme différentielle du travail effectué sur le système.} \quad (3.5)$$

Avec $TdS = k_B T d \ln \Phi = k_B T d\Phi / \Phi$ ces équations prennent la forme familier

$$dE = TdS + \delta A. \quad (3.6)$$

3.1 L'additivité de l'entropie



Nous considérons deux sous-systèmes 1 et 2. L'espace de phase du système total est le produit cartésien des deux espaces de phase,

$$\Gamma = \Gamma_1 \times \Gamma_2,$$

est la mesure est la mesure produit induite sur Γ ,

$$d\Gamma = d\Gamma_1 \otimes d\Gamma_2.$$

Les systèmes soient d'abord séparés par une paroi isolante. Leur nombre de particules, énergie et volume respectives soient (N_i, E_i, V_i) , $i \in \{1, 2\}$. Le volume de phase total est alors

$$\Phi(E_1, E_2) = \int_{\{H_1 \leq E_1, H_2 \leq E_2\}} d\Gamma = \int_{\{H_1 \leq E_1\}} d\Gamma_1 \int_{\{H_2 \leq E_2\}} d\Gamma_2 = \Phi_1(E_1)\Phi_2(E_2).$$

Donc $S(E_1, E_2) = S_1(E_1) + S_2(E_2)$.

Nous voulons étudier ce qui se passe pour le cas d'une paroi qui est perméable à l'énergie mais ne pas aux particules. Nous supposons que les particules en Γ_1 et Γ_2 n'interagissent pas,

$$H(x_1, x_2) = H_1(x_1) + H_2(x_2).$$

Nous obtenons alors

$$\Phi(E) = \int_{\{H \leq E\}} d\Gamma = \int_{\Gamma_1} d\Gamma_1 \int_{\{H_2 \leq E - H_1\}} d\Gamma_2 = \int_{\Gamma_1} \Phi_2(E - H_1(x_1)) d\Gamma_1.$$

Ceci implique

$$\begin{aligned}
 \omega(E) &= \frac{d\Phi(E)}{dE} = \int_{\Gamma_1} d\Gamma_1 \omega_2(E - H_1(x^{(1)})) \\
 &= \int dE_1 \omega_2(E - E_1) \int_{\Gamma_1} \delta(E_1 - H_1) d\Gamma_1 = \int dE_1 \omega_2(E - E_1) \omega_1(E_1) \\
 &= (\omega_2 * \omega_1)(E). \tag{3.7}
 \end{aligned}$$

Ici $*$ dénomme la convolution. Pour deux fonctions $f(s)$ et $g(s)$ nous posons

$$(f * g)(s) \equiv \int f(s - s') g(s') ds'.$$

Il est facile à vérifier que $f * g = g * f$.

Dans les exercices nous montrerons que

$$\frac{\ln \omega}{N} - \frac{\ln \Phi}{N} \propto \frac{\ln N}{N} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} 0.$$

Dans la limite thermodynamique, limite $N \rightarrow \infty$, nous pouvons alors poser

$$S = k_B \ln \Phi = k_B \ln \omega.$$

Ici nous choisissons

$$S = k_B \ln \omega. \tag{3.8}$$

Avec ceci éq. (3.7) devient

$$\exp(S(E)/k_B) = \int dE_1 \exp[(S_1(E_1) + S_2(E - E_1))/k_B]. \tag{3.9}$$

Soit \bar{E}_1 le maximum de l'intégrand en éq. (3.9) tel que

$$\frac{\partial}{\partial E_1} [S_1(E_1) + S_2(E - E_1)] \Big|_{E_1 = \bar{E}_1} = 0$$

ou

$$\frac{\partial S_1}{\partial E_1} \Big|_{\bar{E}_1} = \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \Big|_{\bar{E}_2 = E - \bar{E}_1}. \tag{3.10}$$

Pour $E_1 = \bar{E}_1$, les températures des sous-systèmes sont alors égales. Nous développons $S_1 + S_2$ jusqu'au 2ème ordre autours ce maximum. En posant

$$\sigma^{-1} = -\frac{1}{k_B} \left[\frac{\partial^2 S_1}{\partial E_1^2}(\bar{E}_1) + \frac{\partial^2 S_2}{\partial E_2^2}(\bar{E}_2) \right] > 0 \tag{3.11}$$

nous trouvons dans cette approximation (approximation de selle)

$$\exp(S(E)/k_B) \simeq \exp[(S_1(\bar{E}_1) + S_2(\bar{E}_2))/k_B] \times \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(\frac{-(E_1 - \bar{E}_1)^2}{2\sigma}\right) dE_1,$$

$$S(E) \simeq S_1(\bar{E}_1) + S_2(\bar{E}_2) + k_B \ln(\sqrt{2\pi\sigma}). \quad (3.12)$$

Si l'entropie et l'énergie du système sont les deux extensives c'est-à-dire $S_i \propto N_i$ et $E_i \propto N_i$, il suit que $\partial^2 S_i / \partial E_i^2 \propto 1/N_i$ donc $\sigma \propto N$ et la correction de l'éq. (3.12) à l'additivité disparaît dans la limite $N_i \rightarrow \infty$ ou nous obtenons

$$\frac{S(E)}{N} \rightarrow \frac{S_1(E_1) + S_2(E_2)}{N} + \alpha \frac{\ln(N)}{N}.$$

La quantité σ est le carré de la fluctuation de l'énergie des deux sous-systèmes. Dans la limite des grands systèmes nous avons alors trouvé

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = k_B \frac{\partial \ln \Phi(E)}{\partial E} = k_B \frac{\partial \ln \omega(E)}{\partial E}. \quad (3.13)$$

Nous posons encore

$$\beta := \frac{1}{k_B T} = \frac{\partial \ln \Phi(E)}{\partial E} = \frac{\partial_E \Phi}{\Phi}. \quad (3.14)$$

La température réciproque β représente alors le changement relatif du volume de phase avec l'énergie. D'après éq. (3.3) il suit aussi pour E fixé, $dE = 0$

$$\left\langle \frac{\partial H}{\partial a} \right\rangle = -T \frac{\partial S}{\partial a}(E, a) \quad (3.15)$$

En particulier

$$\left\langle \frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle = -T \frac{\partial S}{\partial V}(E, V, \dots) = -P. \quad (3.16)$$

Ceci définit la pression P du système.

Chapitre 4

Le principe variationnel de Gibbs

Nous considérons des états (mesures de probabilité) de la forme $\rho d\Gamma_E$ sur la surface d'énergie E dans l'espace de phase. (Ici ρ peut aussi être une distribution telle que des mesures ponctuelles sont aussi admises.) Nous définissons l'entropie (de Gibbs et Shannon) de l'état ρ par

$$S_G(\rho) = -k_B \int_{\Gamma_E} \rho \ln \rho d\Gamma_E. \quad (4.1)$$

Ceci est une mesure de l'ignorance sur les états microscopiques dans l'état macroscopique ρ . Pour l'état micro-canonique, $\rho_E = \omega(E)^{-1} = \text{const.}$ nous obtenons le résultat du chapitre précédent $S_G(\rho_E) = k_B \ln(\omega(E))$.

Exemple : Supposons que Γ_E consiste d'un nombre M de points (états microscopiques) et nous savons exactement dans quel état n_R se trouve notre système. Alors

$$\rho_1(n) = \delta_{n,n_R} \quad \text{et} \quad \ln \rho_1(n) = \begin{cases} 0 & , n = n_R \\ -\infty & , n \neq n_R. \end{cases}$$

Donc $S(\rho_1) = 0$. (Nous utilisons que pour $s \rightarrow 0$, $s \ln s \rightarrow 0$.)

Par contre, si nous n'avons aucune préférence sur un état microscopique, alors $\rho_M(n) = 1/M$ et $\ln \rho_M = -\ln M$ tel que $S_G = k_B \ln M$.

Théorème 4.1 *L'entropie sur Γ_E est maximisée dans état de l'ensemble microscopique donné par la mesure*

$$d\mu_E = \frac{1}{\omega(E)} \delta(E - H(x)) d\Gamma = \frac{1}{\omega(E)} d\Gamma_E. \quad (4.2)$$

Preuve : Nous posons alors $\rho_E(x) = \frac{1}{\omega(E)}$ et nous voulons démontrer que ce choix maximise l'entropie (4.1).

Nous commençons avec une observation générale qui nous sera utile souvent dans ce cours : Pour $x \in \mathbb{R}$, $x > 0$ nous considérons la fonction $x \ln x - x$.

$$(x \ln x - x)' = \ln x \quad \text{disparaît à } x = 1 \text{ et}$$

$$(x \ln x - x)'' = 1/x > 0 \quad \forall x > 0.$$

Donc cette fonction a l'unique minimum à $x = 1$ où elle vaut -1 . Ceci implique $x \ln x - x \geq -1$ ou

$$x \ln x \geq x - 1 \quad \forall x > 0.$$

Pour deux nombres positives $g, f > 0$ il suit alors $(f/g) \ln(f/g) > f/g - 1$ ou

$$f(\ln f - \ln g) \geq f - g. \quad (4.3)$$

Ceci est aussi vérifié dans la limite $f \rightarrow 0$ ou $g \rightarrow 0$. Avec ceci nous avons pour une densité de probabilité quelconque

$$\begin{aligned} S_G(1/\omega(E)) - S_G(\rho) &= k_B \int \rho \ln \rho d\Gamma_E - k_B \ln(\omega_E^{-1}) = k_B \int \rho [\ln \rho - \ln(\omega_E^{-1})] d\Gamma_E \\ &\geq k_B \int [\rho - \omega_E^{-1}] d\Gamma_E = 0. \end{aligned}$$

L'égalité est satisfait seulement si $\rho(x) = \omega_E^{-1}$ pp. □

L'état de l'ensemble micro-canonique maximise alors l'entropie d'un système à énergie fixée. Par contre, sous une évolution hamiltonienne, l'entropie de Gibbs-Shannon d'un système isolé ne change pas. Ceci est du à l'invariance de $d\Gamma_E$ sous évolution hamiltonienne, ϕ_t : Pour $\rho_t = \rho \circ \phi_{-t}$ nous avons

$$\begin{aligned} S_G(\rho_t) &= -k_B \int \rho_t \ln \rho_t d\Gamma_E = -k_B \int (\rho \ln \rho) \circ \phi_{-t} d\Gamma_E \\ &= -k_B \int (\rho \ln \rho) d\Gamma_E = S_G(\rho). \end{aligned} \quad (4.4)$$

Seulement en considérant des mélanges on peut espérer d'obtenir une croissance de l'entropie de Gibbs.

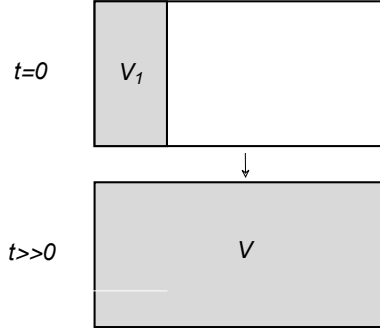
Ceci est différent pour l'entropie de Boltzmann qui est définie comme suit : Soit $\{M_i | 1 \leq i \leq m\}$ un petit nombre d'observables macroscopiques et

$$\Gamma_M = \{x \in \Gamma | M_i(x) = \overline{M}_i\}$$

le sous-ensemble de l'espace de phase où les M_i prennent les valeurs \overline{M}_i données, et $|\Gamma_M|$ soit le volume de Γ_M . L'entropie de Boltzmann est définie comme

$$S_B(M) = k_B \ln |\Gamma_M|. \quad (4.5)$$

Soit $\Gamma_M(t) = \{x(t) | x(0) \in \Gamma_M\}$. Très souvent $|\Gamma_M(t)| \gg |\Gamma_M|$. Par exemple, si les particules sont initialement confinées dans un petit volume V_1 et soudain une paroi entre le petit volume V_1 et un plus grand volume V_2 est enlevée.



Exemple : Nous préparons le système tel que toutes les particules se trouvent initialement dans le volume V_1 . Après, nous enlevons une paroi et laissons les particules se distribuer dans le volume V entier. Pour un gaz parfait (sans interactions), l'éq. (2.10) donne

$$\Phi(E, N) = \frac{V^N (2\pi m E)^{3N/2}}{\Gamma(2N/2 + 1)}.$$

Donc pour t suffisamment grand que les particules occupent tout l'espace, nous obtenons

$$S_B(t) - S_B(0) = N k_B \ln(V/V_1). \quad (4.6)$$

Pour $N \sim 10^{23}$ cette différence est énorme et elle est la raison pour laquelle les systèmes tendent vers l'état d'équilibre. Un retour dans le volume V_1 de toutes les particules est tellement improbable,

$$P = (V_1/V)^N \simeq (V_1/V)^{10^{23}}$$

qu'il n'arrive jamais. Le temps de récurrence de Poincaré est beaucoup plus long que l'âge de l'univers.

Cette combinaison de la dynamique microscopique avec la théorie des probabilités est à l'origine des lois irréversibles des systèmes macroscopiques comme ils sont traités par exemple en hydrodynamique. Pour l'irréversibilité il est aussi important que le système soit d'abord dans un état ordonné (c'est-à-dire improbable). Une dérivation rigoureuse des lois de l'hydrodynamique à partir de la MS n'existe pas encore [13].

Théorème 4.2 *Concavité de l'entropie : L'entropie de Gibbs est*

a) concave et b) sub-additive.

Preuve : Pour le point a) soit $\lambda \in [0, 1]$ nous posons $\rho_\lambda := \lambda \rho_1 + (1 - \lambda) \rho_2$, ce qui, avec ρ_1 et ρ_2 est aussi une mesure de probabilité. Nous voulons démontrer que

$$S(\rho_\lambda) \geq \lambda S(\rho_1) + (1 - \lambda) S(\rho_2). \quad (4.7)$$

Mais

$$S(\rho_\lambda) - \lambda S(\rho_1) - (1 - \lambda)S(\rho_2) = \\ k_B \lambda \int \rho_1 (\ln \rho_1 - \ln \rho_\lambda) d\Gamma_E + k_B (1 - \lambda) \int \rho_2 (\ln \rho_2 - \ln \rho_\lambda) d\Gamma_E \geq 0.$$

Pour l'inégalité finale nous avons utilisé éq. (4.3).

Pour le point b) nous considérons deux systèmes Γ_1 et Γ_2 dans des états ρ_1 et ρ_2 et le système combiné $\Gamma_1 \times \Gamma_2$ dans l'état ρ , tel que $\rho_1(x_1) = \int \rho(x_1, x_2) d\Gamma_2$ et $\rho_2(x_2) = \int \rho(x_1, x_2) d\Gamma_1$.

$$S(\rho) - S(\rho_1) - S(\rho_2) = -k_B \int \rho \ln \rho d\Gamma_1 d\Gamma_2 + k_B \int \rho (\ln \rho_1 + \ln \rho_2) d\Gamma_1 d\Gamma_2 \\ = -k_B \int \rho (\ln \rho - \ln(\rho_1 \rho_2)) d\Gamma \leq -k_B \int (\rho - \rho_1 \rho_2) d\Gamma = 0.$$

□

Aussi dans cette preuve nous avons utilisé l'inégalité (4.3) et égalité est donc seulement vérifiée si $\rho = \rho_1 \rho_2$, donc si l'état du système reste inchangé après la combinaison des deux sous-systèmes.

En général l'état ρ contient plus d'information sur le système (moins d'entropie) que le produit $\rho_1 \rho_2$, car il peut y avoir des corrélations entre les deux systèmes Γ_1 et Γ_2 .

Remarque : Il est important de se rendre compte que l'entropie dépend de l'information que nous avons du système, ou, plus précisément de ce que nous appelons "variables macroscopiques". Ceci est décrit par la densité de probabilité ρ . Sans condition sur l'état, l'entropie est maximale si $\rho = \text{constante} = 1/|\Gamma|$ et minimale ($= 0$), si $\rho = \delta(x - x_0)$, c'est-à-dire nous savons que le système est dans l'état microscopique x_0 .

Chapitre 5

Le paradoxe de Gibbs et la normalisation du volume de phase

Pour un gaz parfait mono-atomique nous avons trouvé (2.12)

$$N^{-1} \ln \Phi(E) = \ln \left(v \left(\frac{4\pi}{3} m \epsilon \right)^{3/2} N \right) + 3/2, \quad (5.1)$$

où $v = V/N$ et $\epsilon = E/N$ sont indépendants de N . Cette expression a deux problèmes : D'abord, l'argument du logarithme n'est pas à-dimensionnel mais a la dimension (longueur \times impulsion)³ = (action)³. Ceci n'est pas très grave car sous un changement d'unités l'argument change par un facteur constant et donc son log acquiert une constante qui dépend des unités. Ce problème est une expression du fait qu'en physique classique il n'y a pas de taille minimale, de volume élémentaire pour l'espace de phase. Mais de la mécanique quantique nous savons que

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \hbar.$$

Nous prenons alors pour cellule élémentaire l'espace de phase h^3 (le facteur 2π ne donne qu'une constante additive sans importance dans l'entropie) et nous redéfinissons

$$\Phi(E) \rightarrow \Phi(E)/h^{3N}.$$

Cette quantité est à-dimensionnelle et son logarithme ne dépend plus des unités.

Le deuxième problème est plus grave :

$$N^{-1} \ln \Phi(E) \text{ diverge pour } N \rightarrow \infty,$$

ce qui implique que l'entropie S n'est pas extensive. Une autre façon de voir ce problème est comme suite : Nous considérons deux volumes V_1 et V_2 avec des nombres de particules N_1 et N_2 séparés par une paroi. Nous supposons $\epsilon_1 = \epsilon_2 = \epsilon$

et $v_1 = v_2 = v$. Maintenant nous enlevons la paroi et le système combiné a le volume $V = V_1 \cup V_2$. Le changement de $\ln \Phi$ entre les deux situations est d'après éq. (5.1)

$$\ln \Phi_{\text{sep}} - \ln \Phi_{\text{comb}} = N_1 \ln \left(\frac{N_1}{N} \right) + N_2 \ln \left(\frac{N_2}{N} \right) = N_1 \ln \left(\frac{V_1}{V} \right) + N_2 \ln \left(\frac{V_2}{V} \right). \quad (5.2)$$

Ceci est l'entropie de mélange. Cette entropie est réelle et a été mesurée si les volumes V_1 et V_2 contiennent des gaz différents, par exemple néon et argon. Mais si les deux volumes contiennent le même gaz, l'état du système ne change pas quand nous enlevons la paroi et l'entropie ne devrait pas changer non plus.

Ceci vient du fait que nous ne pouvons pas distinguer entre deux atomes de la même substance. Un échange de deux mêmes atomes ne change pas l'état macroscopique. Pour cette raison nous devons encore diviser le volume de phase par le facteur $N!$, le nombre de permutations des particules.

Avec ceci nous arrivons à

$$S = k_B \ln \Phi^* \quad \text{avec} \quad \Phi^* = \frac{\Phi}{N! h^{3N}}. \quad (5.3)$$

Dans la statistique quantique nous trouverons ce résultat de façon naturelle. Avec la formule de Stirling,

$$\ln N! = N(\ln N - 1) + \mathcal{O}(\ln N),$$

nous trouvons alors pour l'entropie d'un gaz mono-atomique

$$S(E, V, N) = k_B \ln \Phi^* = Nk_B \left(\ln(v\epsilon^{3/2}) + \frac{3}{2} \left[\frac{5}{3} + \ln \left(\frac{4\pi m}{3h^2} \right) \right] \right). \quad (5.4)$$

Ceci est la formule de Sackur-Tetrode pour l'entropie d'un gaz parfait. Elle est évidemment extensive.

Comme

$$T^{-1} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{3}{2} \frac{Nk_B}{E} \quad \text{alors} \quad E = \frac{3}{2} Nk_B T \quad \text{ou} \quad \epsilon = \frac{3}{2} k_B T,$$

nous obtenons encore

$$S(E, V, N) = Nk_B \left[\ln \left(\frac{v}{\lambda(T)^3} \right) + \frac{5}{2} \right]. \quad (5.5)$$

Ici

$$\lambda(T) := \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad (5.6)$$

est la longueur d'onde thermique.

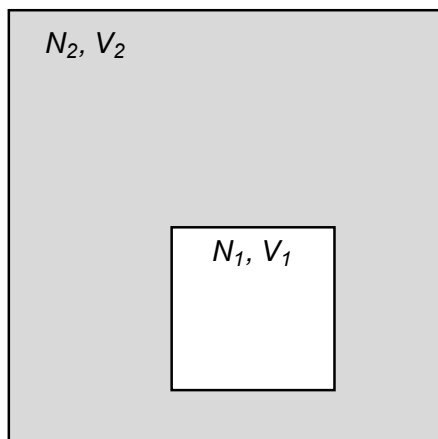
A première impression cette formule donne une entropie négative pour très basse température et donc très large longueur d'onde thermique. Mais ceci est trompeur. A basse température et haute densité les interactions ne sont pas négligeables et l'approximation de gaz parfait devient mauvaise. En plus, a très basse température le traitement classique ne suffit plus et nous verrons que le traitement quantique ne donne pas d'entropie négative dans tous les cas que nous étudions. Le 3ème théorème fondamentale de la thermodynamique dit que l'entropie tend vers une constante universelle, quand la température tend vers zéro (voir sec. 17.3.).

Chapitre 6

L'ensemble canonique

6.1 Définition à partir de l'ensemble micro-canonque

Ici nous considérons un système (N_1, V_1) en équilibre énergétique avec un 'bain thermique' beaucoup plus grand, (N_2, V_2) , $N_2 \gg N_1$ et $V_2 \gg V_1$. Les deux systèmes peuvent échanger de l'énergie mais pas des particules.



Le système total soit dans l'état de l'ensemble micro-canonique avec énergie E , donnée par

$$d\mu_{1\cup 2} = \omega_{1\cup 2}^{-1} d\tilde{\Gamma}_{E,1\cup 2}.$$

Nous prenons en compte la normalisation de la mesure sur l'espace de phase en posant

$$d\tilde{\Gamma} = \frac{d\Gamma}{h^{3N} N!} \quad (6.1)$$

Nous définissons les fonctions de partition micro-canoniques

$$Z_i(E_i) = \omega_i(E_i), \quad Z_{1\cup 2}(E) = \omega_{1\cup 2}(E) \quad (6.2)$$

avec $E = E_1 + E_2$ et $N = N_1 + N_2$. D'après éq. (3.7)

$$Z_{1\cup 2}(E) = (Z_1 * Z_2)(E). \quad (6.3)$$

Nous nous intéressons à la distribution de l'énergie E_1 dans ce système. La probabilité que $H_1 \leq E_1$ est donnée par

$$\begin{aligned} P\{H_1 \leq E_1\} &= \frac{1}{\omega_{1\cup 2}(E)} \int_{H_1 \leq E_1} d\tilde{\Gamma}_1 \int_{H_2 = E - H_1} d\tilde{\Gamma}_2 \\ &= \frac{1}{\omega_{1\cup 2}(E)} \int_{H_1 \leq E_1} \omega_2(E - H_1) d\tilde{\Gamma}_1 \\ &= \frac{1}{\omega_{1\cup 2}(E)} \int_{-\infty}^{E_1} \omega_1(E'_1) \omega_2(E - E'_1) dE'_1. \end{aligned}$$

Donc la distribution de probabilité pour l'énergie E_1 est

$$W_1(E_1) dE_1 = \frac{\omega_1(E_1) \omega_2(E - E_1)}{\omega_{1\cup 2}(E)} = \frac{Z_1(E_1) Z_2(E - E_1)}{Z_{1\cup 2}(E)}. \quad (6.4)$$

La distribution de probabilité pour le système 1 est obtenue par l'intégration de $d\mu_{1\cup 2}$ sur le système 2 :

$$d\mu_1(x_1) = \frac{Z_2(E - H_1(x_1))}{Z_{1\cup 2}(E)} d\tilde{\Gamma}_1(x_1). \quad (6.5)$$

Nous évaluons cette mesure dans le cas où le système 2 est un bain de température T beaucoup plus grand que le système 1. Donc $H_1(x_1) \ll E$ et nous pouvons développer Z_2 autour de E . Négligeant la différence entre ω_2 et Φ_2 nous trouvons

$$Z_2(E - H_1) = \exp [k_B^{-1} S_2(E - H_1)] = Z_2(E) \exp \left[-\frac{1}{k_B} \frac{\partial S_2}{\partial E} \Big|_E H_1 + \frac{1}{2k_B} \frac{\partial^2 S_2}{\partial E^2} \Big|_{\tilde{E}} H_1^2 \right],$$

avec un $\tilde{E} \in [E - H_1, E]$. Insérant $\frac{\partial S_2}{\partial E} = T^{-1}$ nous trouvons

$$d\mu_1(x_1) = \frac{Z_2(E)}{Z_{1\cup 2}(E)} e^{-\beta H_1(x_1)} d\tilde{\Gamma}_1(x_1) \exp \left[\frac{1}{2k_B} \frac{\partial^2 S_2}{\partial E^2} \Big|_{\tilde{E}} H_1^2(x_1) \right]. \quad (6.6)$$

Mais S_2 et E sont les deux des quantités extensives donc $\frac{\partial^2 S_2}{\partial E^2} \propto N_2^{-1}$ et $H_1 \propto N_1$, tel que l'exposant du dernier facteur se comporte comme N_1^2/N_2 comparé à l'exposant $\beta H_1 \propto N_1$ nous pouvons le négliger dans la limite $N_2 \rightarrow \infty$ avec N_1 fixé. En posant

$$Z_{\text{can}}^{(1)} \equiv \frac{Z_{1\cup 2}(E)}{Z_2(E)}$$

nous trouvons dans cette limite

$$d\mu_1(x_1) = \frac{1}{Z_{\text{can}}^{(1)}} e^{-\beta H_1(x_1)} d\tilde{\Gamma}_1(x_1). \quad (6.7)$$

La fonction de partition $Z_{\text{can}}^{(1)}$ peut aussi être définie sans référence au bain 2 par le fait que $d\mu_1$ est une mesure de probabilité, donc

$$Z_{\text{can}}^{(1)} = \int_{\Gamma_1} e^{-\beta H_1(x_1)} d\tilde{\Gamma}_1(x_1). \quad (6.8)$$

Ceci est la fonction de partition canonique et $d\mu_1$ est la mesure de probabilité canonique. $T = (k_B\beta)^{-1}$ est la température du bain. La fonction de partition canonique est très importante parce qu'elle nous permettra de calculer beaucoup de valeurs d'attentes intéressantes. Par exemple il suit immédiatement de éq. (6.8) que

$$U_1 \equiv \langle H_1 \rangle = \frac{1}{Z_{\text{can}}^{(1)}} \int H_1(x_1) e^{-\beta H_1(x_1)} d\tilde{\Gamma}_1(x_1) = -\frac{\partial \ln Z_{\text{can}}^{(1)}}{\partial \beta}. \quad (6.9)$$

U_1 est appelée l'énergie interne du système.

Complément : Dans la dérivation de l'éq.(6.7) nous avons approximé

$$\frac{Z_{1\cup 2}(E - H_1)}{Z_2(E)} = \frac{\omega_{1\cup 2}(E - H_1)}{Z_2(E)} \simeq e^{-\beta H_1} \frac{Z_{1\cup 2}(E)}{Z_2(E)} \quad \text{ou} \quad \frac{Z_{1\cup 2}(E - H_1)}{Z_{1\cup 2}(E)} = e^{-\beta H_1}.$$

Considérons ceci plus en détail pour un gaz parfait ou

$$\Phi(E) = \frac{V^N \pi^{3N/2}}{\Gamma(3N/2 + 1)} (2mE)^{3N/2}$$

alors

$$\omega(E) = \frac{d\Phi}{dE} \propto E^{3N/2-1}.$$

Ceci implique

$$\frac{Z_{1\cup 2}(E - H_1)}{Z_{1\cup 2}(E)} = \left(1 - \frac{H_1}{E}\right)^{(3N/2-1)} \rightarrow e^{-\frac{3H_1}{2\epsilon}}$$

où $\epsilon = E/N$, et nous employons la limite

$$\left(1 + \frac{x}{N}\right)^N \xrightarrow{N \rightarrow \infty} e^x.$$

Utilisant $\epsilon = 3k_B T/2$ et (6.5) nous retrouvons le résultat (6.7). Dans cette dérivation la taille du système 1 est sans importance (évidemment il faut $H_1 < E$). Pour la limite thermodynamique par contre, il faut que aussi N_1 soit très grand.

6.2 Une autre approche à l'ensemble canonique

Ici nous présentons encore une autre approche à l'ensemble canonique qui ne fait pas appel à l'ensemble micro-canonique lequel nous semble un peu artificiel. En

physique il n'existent pas vraiment de systèmes énergétiquement isolés (à part l'univers entier où la problématique est une autre).

L'état canonique est aussi uniquement spécifié par la propriété de factorisation : Pour deux systèmes à couplage négligeable tels que nous pouvons poser

$$H = H_1 + H_2.$$

Ici H_1 et H_2 sont les fonctions de Hamilton pour les deux systèmes canoniques (nous ne parlons plus du bain). Nous voulons que

$$d\mu_{\text{can}} = d\mu_{\text{can}}^{(1)} \otimes d\mu_{\text{can}}^{(2)}. \quad (6.10)$$

Ceci implique que $\rho_{\text{can}}(H) = \rho_{\text{can}}(H_1) \cdot \rho_{\text{can}}(H_2)$. Mais $f(s) = e^{\alpha s}$ est la seule fonction qui satisfait à¹

$$f(s_1 + s_2) = f(s_1)f(s_2). \quad (6.11)$$

et donc

$$\rho_{\text{can}}(H) = \frac{1}{Z} e^{-\tilde{\beta} H}. \quad (6.12)$$

La normalisation $Z = Z_{\text{can}}$ est fixée par $\int \rho_{\text{can}} d\tilde{\Gamma} = 1$. Evidemment $\tilde{\beta}$ doit être égale dans les deux systèmes pour que l'éq. (6.10) soit satisfaite. C'est donc un paramètre qui décrit l'équilibre canonique.

Pour trouver sa relation avec la température, $\tilde{\beta} = (k_B T)^{-1} \equiv \beta$, il faut soit comparer le résultat avec l'approche précédente, soit considérer la limite thermodynamique ce que nous faisons dans le prochain chapitre.

Ici, nous voulons juste encore lier le paramètre $\tilde{\beta}$ au théorème d'équi-partition. Ceci est obtenu par intégration partielle,

$$\begin{aligned} \left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle &= Z^{-1} \int x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} e^{-\tilde{\beta} H} d\tilde{\Gamma} = \frac{1}{\tilde{\beta} Z} \int \frac{\partial x_i}{\partial x_j} e^{-\tilde{\beta} H} d\tilde{\Gamma} \\ &= \frac{\delta_{ij}}{\tilde{\beta} Z} \int e^{-\tilde{\beta} H} d\tilde{\Gamma} = \frac{\delta_{ij}}{\tilde{\beta}}. \end{aligned} \quad (6.13)$$

1. Prenez la dérivée de (6.11) par rapport à s_1 et s_2 . Ceci donne

$$f'(s_1 + s_2) = f(s_1)f'(s_2) = f'(s_1)f(s_2).$$

En divisant par $f(s_1)f(s_2)$ on trouve

$$(\ln f(s_1))' = (\ln f(s_2))' = \text{const.} = \alpha.$$

Donc $\ln f = \alpha s$ et $f = \exp(\alpha s)$.

Chapitre 7

Relation avec la thermodynamique pour l'ensemble canonique

7.1 L'énergie libre et l'entropie

Nous démontrons ici que l'énergie libre de Helmholtz d'un système est donnée par

$$F(T, V, N) = -k_B T \ln Z_{\text{can}}(T, V, N). \quad (7.1)$$

Pour ceci nous considérons (6.3) qui dit $Z_{1 \cup 2}(E) = (Z_1 * Z_2)(E)$. Avec (6.2), (3.7) et (3.8) ceci implique

$$\exp \left[\frac{1}{k_B} S_{1 \cup 2}(E) \right] = \int dE_1 \exp \left[\frac{1}{k_B} (S_1(E_1) + S_2(E - E_1)) \right]. \quad (7.2)$$

Comme le bain 2 est beaucoup plus grand que le système 1, $S_2(E - E_1)$ décroît rapidement avec E_1 . Nous développons l'exposant autour de son point stationnaire \bar{E}_1 défini par

$$\frac{\partial S_1}{\partial E_1}(\bar{E}_1) - \frac{\partial S_2}{\partial E_2}(E - \bar{E}_1) = 0.$$

$$S_1(E_1) + S_2(E - E_1) = S_1(\bar{E}_1) + S_2(E - \bar{E}_1) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S_2}{\partial E_2^2}(E - \bar{E}_1) + \frac{\partial^2 S_1}{\partial E_1^2}(\bar{E}_1) \right) (E_1 - \bar{E}_1)^2. \quad (7.3)$$

Dans la deuxième dérivée

$$\frac{\partial^2 S_2}{\partial E_2^2} \propto 1/N_2 \ll \frac{\partial^2 S_1}{\partial E_1^2} \propto 1/N_1.$$

Nous négligeons donc la contribution de S_2 à la fluctuation de l'énergie. Nous développons aussi

$$S_2(E - \bar{E}_1) = S_2(E) - \frac{\partial S_2}{\partial E_2}(E) \bar{E}_1. \quad (7.4)$$

Aussi ici nous négligeons la deuxième dérivée de S_2 .

Nous rappelons que $\frac{\partial S_2}{\partial E_2}(E) = 1/T$ et nous introduisons encore

$$\sigma^{-1} = -\frac{1}{k_B} \frac{\partial^2 S_1}{\partial E_1^2}. \quad (7.5)$$

Avec ceci nous obtenons dans la limite $N_2 \rightarrow \infty$

$$\begin{aligned} Z_{\text{can}}^{(1)} &= \frac{Z_{1 \cup 2}(E)}{Z_2(E)} = \exp \left[\frac{1}{k_B} (S_{1 \cup 2}(E) + S_2(E)) \right] \\ &= \int \exp \left[\frac{1}{k_B} S_1(\bar{E}_1) - \beta \bar{E}_1 - \frac{1}{2\sigma} (E_1 - \bar{E}_1)^2 \right] d(E_1 - \bar{E}_1) \\ &= \exp \left[\frac{1}{k_B} S_1(\bar{E}_1) - \beta \bar{E}_1 \right] \sqrt{2\pi\sigma}, \end{aligned} \quad (7.6)$$

et

$$-k_B T \ln Z_{\text{can}}^{(1)} = \bar{E}_1 - T S_1 - \frac{k_B T}{2} \ln(2\pi\sigma). \quad (7.7)$$

Dans la limite thermodynamique nous pouvons négliger le dernier terme (il se comporte comme $\ln N_1$ tandis que E_1 et S_1 se comportent comme N_1). Dans cette limite nous trouvons alors

$$-k_B T \ln Z_{\text{can}}^{(1)} = \bar{E}_1 - T S_1 = F_1. \quad (7.8)$$

Nous interprétons F_1 comme l'énergie libre de la thermodynamique. Avec (6.9) nous trouvons

$$U_1 \equiv \langle H_1 \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_{\text{can}}^{(1)} = \frac{\partial}{\partial \beta} (\beta F_1) = F_1 - T \frac{\partial F_1}{\partial T}. \quad (7.9)$$

(Ici nous avons utilisé que pour une fonction f quelconque de la température, il est $T \partial_T f = -\beta \partial_\beta f$. Montrer que en toute généralité pour $x = ay^n$ nous avons $y \partial_y f = nx \partial_x f$.)

En thermodynamique nous avons $U_1 = F_1 + T S_1$. De (7.9) il suit d'abord la relation thermodynamique

$$S_1 = -\frac{\partial F_1}{\partial T}. \quad (7.10)$$

et encore $U_1 \equiv \bar{E}_1$, ce qui n'est pas étonnant.

Ici (et par la suite) nous supprimons d'index 1 pour le système considéré.

Pour l'entropie nous obtenons avec ceci

$$\begin{aligned} S &= \frac{U - F}{T} = k_B \beta U + k_B \ln Z_{\text{can}} \\ &= \frac{k_B}{Z_{\text{can}}} \int (\beta H + \ln Z_{\text{can}}) e^{-\beta H(x)} d\tilde{\Gamma}(x). \end{aligned}$$

Posant

$$\rho_{\text{can}}(x)d\tilde{\Gamma}(x) = \frac{1}{Z_{\text{can}}} e^{-\beta H(x)} d\tilde{\Gamma}(x)$$

ceci donne

$$S = -k_B \int \rho_{\text{can}} \ln \rho_{\text{can}} d\tilde{\Gamma} = -k_B \langle \ln \rho_{\text{can}} \rangle, \quad (7.11)$$

ce qui est l'entropie de Gibbs et Shannon.

A ce point nous dérivons encore le fait que la constante $\tilde{\beta}$ trouvé en (6.12) est vraiment $\beta = (k_B T)^{-1}$. Pour ceci nous considérons des changements réversibles de l'état, c'est-à-dire, tels que le système reste toujours dans un état canonique.

Nous supposons que la fonction de Hamilton, $H(x, a)$ dépende de certains paramètres externes a (volume, champ magnétique etc.). Pour un état ρ arbitraire et des variations arbitraires nous pouvons d'abord écrire pour $U = \langle H \rangle$,

$$\begin{aligned} dU &= d \int H \rho d\tilde{\Gamma} = \sum_i \left(\int \frac{\partial H}{\partial a_i} \rho d\tilde{\Gamma} \right) da_i + \int H \delta \rho d\tilde{\Gamma} \\ &= - \sum_i K_i da_i + \int H \delta \rho d\tilde{\Gamma}, \end{aligned}$$

où nous avons introduit

$$K_i = - \left\langle \frac{\partial H}{\partial a_i} \right\rangle. \quad (7.12)$$

Ce sont des forces généralisées.

Nous interprétons ce résultat dans le cadre thermodynamique comme le premier théorème fondamental :

$$dU = \delta A + \delta Q, \quad (7.13)$$

où, comme avant δA est la forme différentielle du travail effectué sur le système et δQ est la chaleur apportée. Nous avons donc

$$\delta A = - \sum_i K_i da_i \quad \text{et} \quad \delta Q = \int H \delta \rho d\tilde{\Gamma}. \quad (7.14)$$

Nous considérons alors des états canoniques (états d'équilibre) et démontrons que dans ce cas la forme différentielle $\tilde{\beta} \delta Q$ est exacte. Pour l'état canonique $\rho = \rho_{\text{can}} = Z^{-1} \exp(-\tilde{\beta} H)$. Donc

$$\begin{aligned} d \langle \ln \rho_{\text{can}} \rangle &= \int (\delta \rho_{\text{can}} \ln \rho_{\text{can}} + \rho_{\text{can}} \delta \ln \rho_{\text{can}}) d\tilde{\Gamma} \\ &= \int (\delta \rho_{\text{can}} \ln \rho_{\text{can}} + \delta \rho_{\text{can}}) d\tilde{\Gamma} = \int \delta \rho_{\text{can}} \ln \rho_{\text{can}} d\tilde{\Gamma}. \end{aligned} \quad (7.15)$$

Ici nous avons utilisé que $\int \delta\rho d\tilde{\Gamma} = 0$ pour une mesure normalisée. Mais $\ln \rho_{\text{can}} = -\ln Z - \tilde{\beta}H$ et comme le premier terme est une constante il ne contribue pas à la variation et nous obtenons

$$d\langle \ln \rho_{\text{can}} \rangle = -\tilde{\beta} \int H \delta\rho d\tilde{\Gamma} = -\tilde{\beta} \delta Q.$$

Avec $-k_B \langle \ln \rho_{\text{can}} \rangle = S$ il suit

$$k_B \tilde{\beta} \delta Q = dS. \quad (7.16)$$

En posant $\tilde{\beta} = (k_B T)^{-1} = \beta$ ceci est le 2ème théorème fondamental de la thermodynamique.

Nous trouvons encore

$$\begin{aligned} S &= -k_B \int (-\ln Z - \beta H) \rho_{\text{can}} d\tilde{\Gamma} \\ &= k_B \ln Z + k_B \beta U = k_B \beta^2 \frac{\partial}{\partial \beta} \left(-\frac{1}{\beta} \ln Z \right) = \frac{\partial}{\partial T} (k_B T \ln Z). \end{aligned} \quad (7.17)$$

Pour l'avant dernier signe d'égalité nous avons utilisé éq. (6.9).

7.2 Le principe variationnel pour l'ensemble canonique

Théorème 7.1 *Pour énergie interne fixée, $U = \langle H \rangle$, l'état canonique donné par*

$$\rho(x) = \rho_{\text{can}}(x) = \frac{1}{Z_{\text{can}}} e^{-\beta H(x)}$$

maximise l'entropie de Gibbs,

$$S(\rho) = -k_B \int \rho \ln \rho d\tilde{\Gamma}(x)$$

Preuve :

$$\ln \rho_{\text{can}}(x) = -\ln Z_{\text{can}} - \beta H(x).$$

Comme Z_{can} est une constante et $\langle H \rangle = U$ est fixé, il suit que pour un état ρ quelconque avec $\langle H(x) \rangle_{\rho} = U$

$$\int \rho \ln \rho_{\text{can}} d\tilde{\Gamma}(x) = -\ln Z_{\text{can}} - \beta U = \int \rho_{\text{can}} \ln \rho_{\text{can}} d\tilde{\Gamma}(x).$$

Nous avons utilisé que $\int \rho d\tilde{\Gamma} = \int \rho_{\text{can}} d\tilde{\Gamma}$ car ce sont des mesures de probabilité. Avec ceci nous trouvons

$$\begin{aligned} k_B^{-1}(S(\rho_{\text{can}}) - S(\rho)) &= \int (\rho \ln \rho - \rho_{\text{can}} \ln \rho_{\text{can}}) d\tilde{\Gamma}(x) = \int \rho (\ln \rho - \ln \rho_{\text{can}}) d\tilde{\Gamma}(x) \\ &\geq \int (\rho - \rho_{\text{can}}) d\tilde{\Gamma}(x) = 0. \end{aligned}$$

Ceci démontre le théorème. (Nous avons de nouveau employé l'inégalité (4.3) pour le signe \geq .) Egalité est vérifiée seulement pour $\rho = \rho_{\text{can}}$ pp.

7.3 Les fluctuations de l'énergie

Contrairement à l'ensemble micro-canonique, dans l'ensemble canonique l'énergie subit des fluctuations. Avec éq. (6.9) et

$$Z \equiv Z_{\text{can}}$$

nous pouvons écrire

$$\langle H \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta}. \quad (7.18)$$

De même

$$\langle H^2 \rangle = \frac{1}{Z} \int H^2 e^{-\beta H} d\tilde{\Gamma} = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2}.$$

Pour la variance $\sigma^2(H)$ ceci mène à

$$\begin{aligned} \sigma^2(H) &:= \langle (H - \langle H \rangle)^2 \rangle = \langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2 \\ &= \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \frac{1}{Z^2} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 = \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) \\ &= \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = -\frac{\partial U}{\partial \beta} = -\frac{\partial^2}{\partial \beta^2} (\beta F). \end{aligned} \quad (7.19)$$

Comme $\sigma^2(H) \geq 0$, ceci montre aussi que U est une fonction monotoniquement décroissante avec β (croissante avec $T = 1/(k_B\beta)$).

Avec $\partial/\partial\beta = -k_B T^2 \partial/\partial T$, nous avons aussi

$$\sigma^2(H) = k_B T^2 \frac{\partial U}{\partial T} \equiv k_B T^2 C_v. \quad (7.20)$$

Ici nous avons introduit la capacité calorifique (ou chaleur spécifique) à volume constante du système (voir thermodynamique),

$$C_v \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \equiv -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V. \quad (7.21)$$

La dernière égalité est une conséquence de (7.19).

7.4 La convexité de $\ln Z_{\text{can}}(\beta, N, V)$ en β

Ceci est un cas particulier de l'inégalité de Hölder (voir texte d'analyse pour la preuve, par exemple [16]) :

Lemme 7.1 (*Inégalité de Hölder*)

Soient F et G des fonctions telles que $F \in L^p(\mathbb{R}^n)$ et $G \in L^q(\mathbb{R}^n)$ avec $p, q \geq 1$ et $1/p + 1/q = 1$. Dans ce cas $F \cdot G \in L^1(\mathbb{R}^n)$ et

$$\|F \cdot G\|_1 \leq \|F\|_p \cdot \|G\|_q. \quad (7.22)$$

Ici

$$\|F\|_p = \left(\int_{\mathbb{R}^n} |F(x)|^p d^n x \right)^{1/p}.$$

Nous appliquons cette formule sur $F = \exp(-\lambda f)$ et $G = \exp(-(1 - \lambda)g)$ avec $p = 1/\lambda$ et $q = 1/(1 - \lambda)$, $0 < \lambda < 1$. Alors

$$\int \exp[-\lambda f - (1 - \lambda)g] d^n x \leq \left(\int e^{-f} d^n x \right)^\lambda \left(\int e^{-g} d^n x \right)^{1-\lambda}.$$

Pour $f = \alpha H$ et $g = \beta H$ ceci donne

$$Z(\lambda\alpha + (1 - \lambda)\beta) \leq (Z(\alpha))^\lambda (Z(\beta))^{1-\lambda}$$

ou

$$\ln Z(\lambda\alpha + (1 - \lambda)\beta) \leq \lambda \ln Z(\alpha) + (1 - \lambda) \ln Z(\beta). \quad (7.23)$$

Donc $\ln Z(\beta) = -\beta F$ est convexe en β .

Les propriétés de convexité en V et N ne sont obtenues que dans la limite thermodynamique. Nous les discuterons plus loin.

Chapitre 8

L'ensemble grand-canonique

8.1 L'état grand-canonique

Ici nous considérons un système qui peut aussi échanger des particules avec un bain. Comme le nombre de particules est alors indéterminé, l'espace de phase du système est l'union de tous les espaces à N fixé, c'est-à-dire,

$$\Gamma^{\text{g-can}} = \bigcup_{N=0}^{\infty} \Gamma_N. \quad (8.1)$$

Une mesure μ sur $\Gamma^{\text{g-can}}$ (un état) est déterminé par ses restrictions μ_N sur les Γ_N . Pour une fonction f sur $\Gamma^{\text{g-can}}$ nous définissons

$$\langle f \rangle \equiv \int f d\mu := \sum_{N=0}^{\infty} \int_{\Gamma_N} f_N d\mu_N$$

où f_N est la restriction de f sur Γ_N , $f_N \equiv f|_{\Gamma_N}$.

La mesure grand-canonique est donnée par

$$d\mu_{\text{g-can}}^{(\beta, V, \mu)}|_{\Gamma_N} = \frac{1}{Z_{\text{g-can}}(\beta, V, \mu)} e^{-\beta(H_N - \mu N)} d\tilde{\Gamma}_N. \quad (8.2)$$

Ici μ est le potentiel chimique (le fait qu'on utilise le même symbol que pour des mesures ne devrait pas mener à confusion).

Le potentiel grand-canonique (le grand potentiel) est défini par

$$\Omega(\beta, V, \mu) = -k_B T \ln Z_{\text{g-can}}(\beta, V, \mu). \quad (8.3)$$

$Z_{\text{g-can}}$ est défini par le fait que (8.2) est une mesure de probabilité et donc normalisée. Comme

$$Z_{\text{can}}(N) = \int_{\Gamma_N} e^{-\beta H_N} d\tilde{\Gamma}_N$$

il suit

$$Z_{\text{g-can}}(\beta, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} Z_{\text{can}}(\beta, V, N) e^{\beta\mu N}. \quad (8.4)$$

Nous comprenons alors Ω comme une fonction de $T = (k_B\beta)^{-1}$, V et μ . Nous trouvons

$$\begin{aligned} \bar{N} &\equiv \langle N \rangle = \frac{1}{Z_{\text{g-can}}} \sum_{N=0}^{\infty} N e^{\beta\mu N} Z_{\text{can}}(\beta, V, N) \\ &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z_{\text{g-can}} = k_B T \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z_{\text{g-can}}. \end{aligned} \quad (8.5)$$

Théorème 8.1 (*Principe variationnel pour l'état grand-canonique*)

L'état grand-canonique $d\mu_{\text{g-can}}^{(\beta, V, \mu)}$ maximise l'entropie pour $U = \langle H \rangle$ et $\bar{N} = \langle N \rangle$ fixés.

Preuve : Pour démontrer ceci nous considérons un autre état défini par

$$d\mu = \sum_{N=0}^{\infty} \rho_N d\tilde{\Gamma}_N.$$

Nous posons

$$S(\mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \int \rho_N \ln \rho_N d\tilde{\Gamma}_N.$$

Nous supposons que aussi

$$\begin{aligned} \langle H \rangle_{\mu} &= \sum_{N=0}^{\infty} \int H_N \rho_N d\tilde{\Gamma}_N = U \quad \text{et} \\ \langle N \rangle_{\mu} &= \sum_{N=0}^{\infty} \int N \rho_N d\tilde{\Gamma}_N = \bar{N} \end{aligned}$$

Nous notons

$$d\mu_{\text{g-can}} = \sum_{N=0}^{\infty} \rho_N^{(g)} d\tilde{\Gamma}_N \quad \text{avec} \quad \rho_N^{(g)} \equiv \frac{e^{-\beta(H_N - \mu N)}}{Z_{\text{g-can}}}. \quad (8.6)$$

Comme

$$\ln \rho_N^{(g)} = \text{const.} - \beta H + \beta \mu N \quad (8.7)$$

il suit que

$$\sum_{N=0}^{\infty} \int \rho_N \ln \rho_N^{(g)} d\tilde{\Gamma}_N = \sum_{N=0}^{\infty} \int \rho_N^{(g)} \ln \rho_N^{(g)} d\tilde{\Gamma}_N.$$

Alors

$$k_B^{-1}(S_{\text{g-can}} - S(\mu)) = \sum_N \int \left(\rho_N \ln \rho_N - \rho_N^{(g)} \ln \rho_N^{(g)} \right) d\tilde{\Gamma}_N =$$

$$\sum_N \int \rho_N \left(\ln \rho_N - \ln \rho_N^{(g)} \right) d\tilde{\Gamma}_N \geq \sum_N \int \left(\rho_N - \rho_N^{(g)} \right) d\tilde{\Gamma}_N = 0.$$

□

De nouveau, pour le signe \geq nous utilisons éq. (4.3). Donc $S_{\text{g-can}} \geq S(\mu)$ est démontré et il y a égalité seulement si $\rho_N = \rho_N^{(g)}$ pp pour tout N . En insérant (8.7) nous trouvons

$$S \equiv S_{\text{g-can}} = -k_B \sum_N \int \rho_N^{(g)} (-\beta H + \beta \mu N - \ln Z_{\text{g-can}}) d\tilde{\Gamma}_N$$

$$k_B(\beta U - \beta \mu \bar{N} + \ln Z_{\text{g-can}}), \quad \text{donc}$$

$$\Omega = -k_B T \ln Z_{\text{g-can}} = U - TS - \mu \bar{N}. \quad (8.8)$$

Mais le côté droit de l'éq. (8.8) est le potentiel grand-canonique de la thermodynamique ce qui justifie la définition (8.3).

8.2 L'approche via l'ensemble micro-canonique

On peut aussi obtenir $d\mu_{\text{g-can}}$ et $Z_{\text{g-can}}$ en considérant notre système dans un grand bain avec lequel il ne peut pas seulement échanger de l'énergie mais aussi des particules. L'ensemble composé du bain 2 et du système 1 est alors considéré dans l'état micro-canonique. L'hamiltonien de ce système est

$$H(x) = H_1(x_1) + H_2(x_2)$$

avec une notation évidente. Le nombre de particules et l'énergie totales sont $N = N_1 + N_2$ et $E = E_1 + E_2$. Nous voulons trouver l'état du système 1 sans référence au système 2. Pour ceci nous considérons une fonction f_1 qui ne dépend que des particules dans le système 1. Comme nous ne pouvons pas distinguer entre les particules ceci doit être une fonction complètement symétrique dans ses arguments x_1 . Sa valeur d'attente est

$$\langle f_1 \rangle = \frac{1}{\omega_{1 \cup 2}(E, N)} \frac{\partial}{\partial E} \int_{H(x) \leq E} f_1(x_1, N_1) d\tilde{\Gamma}_N = \sum_{N_1=0}^N \int \rho^{(g)}(x_1, N_1) f_1(x_1, N_1) d\tilde{\Gamma}_{N_1}. \quad (8.9)$$

Nous voulons utiliser cette définition pour trouver l'état grand-canonique donné par les $\rho_{N_1}^{(g)}$ et nous voulons trouver le résultat (8.6) pour les $\rho_{N_1}^{(g)}$.

Notons d'abord que le système 1 peut en principe contenir un sous-ensemble arbitraire de particules que nous dénommons $A \subset \{(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1), \dots, (\mathbf{q}_N, \mathbf{p}_N)\}$. Donc

$$\begin{aligned}
& \int_{H(x) \leq E} f_1(x_1, N_1) d\tilde{\Gamma}_N = \\
&= \sum_A \int_{\substack{H(x) \leq E \\ A(x) = A}} f_1(x_1, N_1) d\tilde{\Gamma}_N \\
&= \sum_A \int_{H_1(x_1) + H_2(x_2) \leq E} f_1(x_1, |A|) d\tilde{\Gamma}_{N_1} d\tilde{\Gamma}_{N_2} \frac{N_1! N_2!}{N!} \\
&= \sum_{N_1} \int_{\Gamma_1, N_1} f_1(x_1, N_1) \Phi_2(E - H_1(x_1), N - N_1) \tilde{\Gamma}_{N_1}.
\end{aligned}$$

Dans l'avant dernier signe d'égalité nous avons remplacé $d\tilde{\Gamma}_N$ par $d\tilde{\Gamma}_{N_1} d\tilde{\Gamma}_{N_2} \frac{N_1! N_2!}{N!}$. Pour le dernier signe d'égalité nous avons utilisé le fait que nous ne pouvons pas distinguer les différentes particules donc nous avons $\binom{N}{N_1} = \frac{N!}{N_1!(N-N_1)!}$ possibilités pour un sous-ensemble A avec N_1 particules. Ceci compense exactement le facteur obtenu en passant de $d\tilde{\Gamma}_N$ à $d\tilde{\Gamma}_{N_1} d\tilde{\Gamma}_{N_2}$. En prenant la dérivée par rapport à E nous trouvons

$$\langle f_1 \rangle = \frac{1}{\omega_{1 \cup 2}(E, N)} \sum_{N_1} \int_{\Gamma_1, N_1} f_1(x_1, N_1) \omega_2(E - H_1(x_1), N - N_1) d\tilde{\Gamma}_{N_1}. \quad (8.10)$$

Donc

$$d\mu_{g\text{-can}}|_{\Gamma_{N_1}} = \rho_{N_1}^{(g)} d\tilde{\Gamma}_{N_1} = \frac{\omega_2(E - H_1(x_1), N - N_1)}{\omega_{1 \cup 2}} d\tilde{\Gamma}_{N_1}. \quad (8.11)$$

La probabilité que $H_1 \leq E_1$ et que le système 1 contient N_1 particule est alors

$$\begin{aligned}
P(H_1 \leq E_1, N_1) &= \frac{1}{\omega_{1 \cup 2}(E, N)} \int_{H_1 \leq E_1} \omega_2(E - H_1(x_1), N - N_1) d\tilde{\Gamma}_{N_1} \\
&= \frac{1}{\omega_{1 \cup 2}(E, N)} \int_{-\infty}^{E_1} \omega_1(E'_1, N_1) \omega_2(E - E'_1, N - N_1) dE'_1.
\end{aligned}$$

Comme $P(H_1 \leq \infty, N_1 \leq N) = 1$ ceci implique

$$\omega_{1 \cup 2}(E, N) = \sum_{N_1=0}^N \int_{-\infty}^{\infty} dE_1 \omega_1(E_1, N_1) \omega_2(E - E_1, N - N_1). \quad (8.12)$$

Donc $\omega \equiv \omega_{1 \cup 2} = \omega_1 * \omega_2$ où maintenant la convolution concerne les deux variables, l'énergie, variable continue, et le nombre de particules, variable discrète.

Avec l'hypothèse que $E_2 = E - E_1 \gg E_1$ et $N_2 = N - N_1 \gg N_1$ nous développons maintenant $\omega_2(E - H_1(x_1), N - N_1) = \exp[k_B^{-1} S_2(E - H_1(x_1), N - N_1)]$. Analogie

au cas canonique, on trouve

$$\omega_2(E - H_1(x_1), N - N_1) = \omega_2(E, N) \exp \left[-k_B^{-1} \frac{\partial S_2(E, N)}{\partial E} H_1(x) - k_B^{-1} \frac{\partial S_2(E, N)}{\partial N} N_1 + \dots \right]. \quad (8.13)$$

En utilisant la relation $\frac{\partial S_2(E, N)}{\partial E} = \frac{1}{T}$ et introduisant le potentiel chimique par la définition

$$-\frac{\mu}{T} = \frac{\partial S_2(E, N)}{\partial N}, \quad (8.14)$$

nous obtenons finalement l'expression du dernier paragraphe,

$$d\mu_1(x_1, N_1) = \frac{\omega_2(E, N)}{\omega(E, N)} e^{-\beta H_1(x_1) + \beta \mu N_1} d\tilde{\Gamma}_{N_1} \quad (8.15)$$

$$\text{et } Z_{\text{g-can}} = \frac{\omega(E, N)}{\omega_2(E, N)} = \sum_{N=0}^{\infty} Z_{\text{can}}(\beta, V, N) e^{\beta \mu N}. \quad (8.16)$$

La deuxième identité est une conséquence de la normalisation. En développant l'argument de la convolution dans l'expression (8.12) pour ω autour de $N_1 = \bar{N}_1$ et $E_1 = U_1 = \langle H_1 \rangle$ nous trouvons comme dans le cas canonique

$$\Omega_1 = -k_B T \ln Z_{\text{g-can}} = \bar{E}_1 - T S_1 - \mu \bar{N}_1, \quad (8.17)$$

où ici \bar{E}_1 et \bar{N}_1 sont définis par les points extremal de l'entropie micro-canonique du système. C'est-à-dire

$$\partial_{E_1} [S_1(E_1) + S_2(E - E_1)]|_{\bar{E}_1} = 0 \quad \text{et} \quad \partial_{N_1} [S_1(N_1) + S_2(N - N_1)]|_{\bar{N}_1} = 0.$$

En identifiant (8.17) avec (8.8) nous trouvons que ses valeurs sont aussi les valeurs d'attente de ces quantités dans l'ensemble grand-canonique et nous avons alors (nous omettons l'indice 1)

$$\Omega = U - T S - \mu \bar{N} = F - \mu \bar{N}. \quad (8.18)$$

8.3 Fluctuations du nombre de particules

Dans l'ensemble grand-canonique non seulement l'énergie mais aussi le nombre de particules peut fluctuer. Nous calculons cette fluctuation dans l'état grand-

canonique. ($Z \equiv Z_{\text{g-can}}$)

$$\begin{aligned}
 \sigma^2(N) &= \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = \frac{1}{Z\beta^2} \frac{\partial^2 Z}{\partial \mu^2} - \left(\frac{1}{Z\beta} \frac{\partial Z}{\partial \mu} \right)^2 \\
 &= \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial}{\partial \mu} \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \mu} \right) = \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} \ln Z \\
 &= -k_B T \frac{\partial^2 \Omega}{\partial \mu^2} = k_B T \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} \right)_{T,V}. \tag{8.19}
 \end{aligned}$$

Ici nous prenons l'habitude d'indiquer en indice après des parenthèses les variables laissées fixes en prenant la dérivée. Comme en thermodynamique, ceci est important car on peut exprimer une valeur d'attente comme fonction de différentes variables.

Déjà de l'éq. (8.19) on voit que dans des situations 'normales', i.e. loin d'un point critique, T et μ sont des quantités intensives, telles que $\sigma^2(N) \propto \bar{N}$ et donc

$$\frac{\sigma(N)}{\bar{N}} \propto \frac{1}{\sqrt{\bar{N}}}.$$

Nous voulons encore montrer que pour un gaz parfait $\sigma^2(N) = \bar{N}$. Pour ceci nous l'exprimons avec la "compressibilité isotherme". La pression grand-canonique est définie par

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{\bar{N},T}. \tag{8.20}$$

La compressibilité isotherme par particule est définie comme

$$\kappa_T := \frac{1}{v \left(-\frac{\partial P}{\partial v} \right)_{T,V}} \quad \text{avec} \quad v = \frac{V}{N}. \tag{8.21}$$

Ici v est le volume par particule et $v^{-1} = N/V \equiv n$ est la densité de particules. Nous employons

$$\Omega = F - \mu \bar{N} \quad \text{et} \quad \bar{N} = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{N,T}. \tag{8.22}$$

Comme $Z_{\text{g-can}}$ ne dépend pas de \bar{N} mais seulement de V, T, μ il suit que $\partial \Omega / \partial \bar{N} = 0$ et alors

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \bar{N}} \right)_{V,T} = \mu. \tag{8.23}$$

Une relation familier de la thermodynamique. Ceci mène à

$$\left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} \right)_{V,T} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial \bar{N}} \right)_{V,T}^{-1} = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \bar{N}^2} \right)_{V,T}^{-1}$$

et avec éq. (8.19) nous obtenons alors

$$\sigma^2(N) = k_B T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \bar{N}^2} \right)_{V,T}^{-1}. \quad (8.24)$$

Mais F est une fonction extensive ce qui implique qu'elle est linéaire dans le couple (\bar{N}, V) , c'est-à-dire $F(\lambda V, \lambda \bar{N}, T) = \lambda F(V, \bar{N}, T)$. La dérivée de cette équation par rapport à λ donne

$$\bar{N} \left(\frac{\partial F}{\partial \bar{N}} \right)_{V,T} + V \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{\bar{N},T} = F. \quad (8.25)$$

Différentiation par rapport à \bar{N} donne

$$\bar{N} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \bar{N}^2} \right)_{V,T} + V \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \bar{N} \partial V} \right)_T = 0.$$

Avec éq. (8.20) ceci donne

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial \bar{N}^2} \right)_{V,T} = -\frac{V}{\bar{N}} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \bar{N} \partial V} \right)_T = v \left(\frac{\partial P}{\partial \bar{N}} \right)_{V,T}. \quad (8.26)$$

Nous insérons ceci dans l'éq. (8.24) et obtenons

$$\sigma^2(\bar{N}) = \frac{k_B T \bar{N}}{V} \left(\frac{\partial P}{\partial \bar{N}} \right)_{V,T}^{-1}.$$

Mais avec $v = V/\bar{N}$ et

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \bar{N}} \right)_{V,T} = \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_{V,T} \left(\frac{\partial v}{\partial \bar{N}} \right)_V = -\frac{V}{\bar{N}^2} \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_{V,T}$$

il suit

$$\sigma^2(\bar{N}) = k_B T \frac{\bar{N}^3}{V^2} \left(-\frac{\partial P}{\partial v} \right)_{V,T}^{-1} = \frac{k_B T}{v} \bar{N} \kappa_T. \quad (8.27)$$

Ici nous avons employé la définition de la compressibilité isotherme, (8.21).

Comme F et V sont des quantités extensives il suit que la pression et le volume spécifique sont intensifs. Dans les variables (V, \bar{N}, T) la pression P est homogène de degré 0 en V et \bar{N} . C'est-à-dire

$$\bar{N} \left(\frac{\partial P}{\partial \bar{N}} \right)_{V,T} + V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{\bar{N},T} = 0. \quad (8.28)$$

Alors

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

et avec l'éq. (8.26) nous trouvons

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial \bar{N}^2}\right)_{v,T} = - \left(\frac{V}{\bar{N}}\right)^2 \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{\bar{N},T}. \quad (8.29)$$

Pour un gaz parfait avec

$$P = \frac{\bar{N}}{V} k_B T = v^{-1} k_B T \quad (8.30)$$

nous obtenons

$$\begin{aligned} \kappa_T &= \frac{1}{v(k_B T/v^2)} = \frac{v}{k_B T} \quad \text{et} \\ \sigma^2(\bar{N}) &= \bar{N}. \end{aligned} \quad (8.31)$$

Ceci sont des fluctuations normales de particules indépendantes avec

$$\frac{\sigma(\bar{N})}{\bar{N}} = \frac{1}{\sqrt{\bar{N}}}. \quad (8.32)$$

Chapitre 9

L'équivalence des différents ensembles dans la limite thermodynamique

D'après éq. (8.27), avec $v = V/\bar{N} = n^{-1}$ et

$$\kappa_T = \frac{1}{v \left(-\frac{\partial P}{\partial v}\right)} = \frac{1}{n \left(\frac{\partial P}{\partial n}\right)}$$

nous avons trouvé

$$\frac{\sigma^2(\bar{N})}{\bar{N}^2} = \frac{k_B T}{V} \kappa_T. \quad (9.1)$$

Aussi longtemps que κ_T reste fini dans la limite $V \rightarrow \infty$ (si nous ne nous trouvons pas proche d'un point critique)

$$\frac{\sigma(N)}{\bar{N}} \xrightarrow{V \rightarrow \infty} 0 \quad \text{comme} \quad \frac{1}{\sqrt{V}}.$$

Même dans un point critique, si κ_T diverge comme V^α avec une puissance $0 < \alpha < 1$, les fluctuations relatives tendent vers zéro.

De même d'après éq. (7.20) les fluctuations de l'énergie se comportent comme

$$\frac{\sigma(H)}{\langle H \rangle} = \frac{1}{\langle H \rangle} (k_B T^2 C_v)^{1/2}. \quad (9.2)$$

Comme $\langle H \rangle \equiv U$ ainsi que $C_v \equiv (\partial U / \partial T)_V$ sont des variables extensives, $\propto N$, le rapport (9.2) se comporte comme $N^{-1/2}$ et disparaît dans la limite $N \rightarrow \infty$.

Donc les fluctuations en H et N disparaissent dans la limite thermodynamique et les trois ensembles deviennent équivalents.

Comme exemple nous montrons que la pression grand-canonique est identique à la pression canonique dans la limite thermodynamique, c'est-à-dire pour $N, V \rightarrow \infty$.

Nous insérons d'abord éq. (8.25) dans l'expression (8.22) pour Ω avec $F = U - TS$ ceci donne

$$\Omega = F - \mu \bar{N} = \bar{N} \left(\frac{\partial F}{\partial \bar{N}} \right)_{V,T} + V \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{\bar{N},T} - \mu \bar{N}.$$

Avec (8.20) et (8.23) ça donne

$$\Omega = -VP_{\text{g-can}}. \quad (9.3)$$

Pour la pression canonique nous utilisons

$$P_{\text{can}} = - \left(\frac{\partial F_{\text{can}}}{\partial V} \right)_{T,N}. \quad (9.4)$$

Dans la limite $N \rightarrow \infty$ les deux, F_{can} et V divergent mais pour $v = V/N$ constant, la limite

$$\lim_{V \rightarrow \infty, v = \text{const.}} N^{-1} \ln Z_{\text{can}}(\beta, V, N) \equiv -\beta f_{\text{can}}(\beta, v)$$

existe ; f_{can} est l'énergie libre par particule. Aussi le potentiel grand-canonique par volume existe :

$$-\beta w(\beta, \mu) := \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{-\beta \Omega(\beta, V, \mu)}{V} = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{\ln Z_{\text{g-can}}(\beta, V, \mu)}{V}.$$

Mais $Z_{\text{g-can}} \xrightarrow{V \rightarrow \infty} \exp(\beta \mu \bar{N}) Z_{\text{can}}$ donc

$$\frac{\beta^{-1} \ln Z_{\text{g-can}}}{V} \xrightarrow{V \rightarrow \infty} \mu \frac{\bar{N}}{V} - \frac{\bar{N}}{V} f_{\text{can}} = \frac{1}{v} (\mu - f_{\text{can}}).$$

Nous trouvons alors la relation

$$-w(\beta, \mu) = \frac{\mu - f_{\text{can}}(\beta, v)}{v}, \quad \text{avec } \omega = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{\Omega}{V} \quad \text{et } f = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{F}{N}. \quad (9.5)$$

Ceci implique

$$\frac{\partial w}{\partial \mu} = -\frac{1}{v}. \quad (9.6)$$

Mais d'après (9.3) $-w = P_{\text{g-can}} = (\mu - f_{\text{can}})/v$. Et avec éq. (9.4) et (9.6)

$$\begin{aligned} P_{\text{can}} &= - \left(\frac{\partial f_{\text{can}}}{\partial v} \right)_{\beta} = \frac{\partial}{\partial v} (-vw(\beta, \mu) - \mu) \\ &= -w - v \frac{\partial w}{\partial \mu} \frac{\partial \mu}{\partial v} - \frac{\partial \mu}{\partial v} = -w = P_{\text{g-can}}. \end{aligned} \quad (9.7)$$

Chapitre 10

Resumé des fondements de la MS

10.1 Systèmes isolés

10.1.1 Cinématique

Un système 'vit' sur un espace de phase, Γ , sur lequel il existe une mesure invariante sous la dynamique (mesure de Liouville). Un état est décrit par une mesure sur l'espace de phase. Les notions importantes sont 'état', 'observable' 'valeur d'attente d'une observable'.

- **état** : mesure de probabilité $\rho d\Gamma$ sur l'espace the phase. $d\Gamma$ est la mesure de Liouville. $\int_{\Gamma} \rho d\Gamma = 1$.
- **observables** : 'certaines' fonctions $f : \Gamma \rightarrow \mathbb{R}$.
- **valeur d'attente d'une observable** : La valeur d'attente dans un état $\mu = \rho d\Gamma$ est

$$\bar{f} \equiv \langle f \rangle = \int_{\Gamma} f \cdot \rho d\Gamma. \quad (10.1)$$

10.1.2 Dynamique

La dynamique est donnée par une fonction de Hamilton $H : \Gamma \rightarrow \mathbb{R}$. Elle définit le champ vectoriel hamiltonien

$$X_H = J\nabla H, \quad J = \begin{pmatrix} 0 & \mathbb{I}_{3N} \\ -\mathbb{I}_{3N} & 0 \end{pmatrix}. \quad (10.2)$$

Le flot y correspondant est ϕ_t . L'évolution temporelle de l'état est donnée par

$$\rho_t = \rho \circ \phi_{-t}. \quad (10.3)$$

Ceci implique

$$\frac{d}{dt}\rho_t = \{H, \rho_t\} = \{H, \rho\} \circ \phi_{-t}. \quad (10.4)$$

La dépendance temporelle d'une valeur d'attente est donnée par

$$\langle f \rangle_t = \int_{\Gamma} f \cdot \rho_t d\Gamma = \int_{\Gamma} f_t \cdot \rho d\Gamma \quad (10.5)$$

avec $f_t = f \circ \phi_t$. Nous avons utilisé que la mesure de Liouville, $d\Gamma$ est invariant sous le flot ϕ_t . L'évolution f_t est donnée par

$$\frac{d}{dt}f_t = \{f_t, H\} = \{f, H\} \circ \phi_t. \quad (10.6)$$

Un système isolé reste toujours sur la même surface d'énergie,

$$\Gamma_E = \{x \in \Gamma \mid H(x) = E\}. \quad (10.7)$$

La mesure de Liouville induite sur Γ_E est

$$d\Gamma_E = \delta(H(x) - E)d\Gamma. \quad (10.8)$$

10.1.3 Description statistique (ensemble micro-canonique)

Nous supposons que l'état d'équilibre est tel que les valeurs d'attentes des observables correspondent aux moyennes temporelles. Donc l'état est donné par la mesure de Liouville

$$d\mu_E = \frac{1}{\omega(E)}d\Gamma_E, \quad \omega(E) = \int_{\Gamma} \delta(H(x) - E)d\Gamma, \quad (10.9)$$

$$\omega(E) = \frac{d\Phi}{dE}(E), \quad \Phi(E) = \int_{\{H \leq E\}} d\Gamma. \quad (10.10)$$

$\Phi(E)$ est le volume de phase. Il faut le normaliser et introduire

$$\Phi^*(E) = \frac{\Phi(E)}{h^{3N}N!} = \int_{\{H \leq E\}} d\tilde{\Gamma}, \quad d\tilde{\Gamma} = \frac{d\Gamma}{h^{3N}N!}. \quad (10.11)$$

N est le nombre de particules et h est la constante de Planck. Ici nous supposons N particules identiques. Pour N_1 particules d'une espèce 1, N_2 particules d'une espèce 2 etc, avec $N = N_1 + N_2 + \dots + N_k$ il faut remplacer le facteur de normalisation par

$$h^{3N}N_1!N_2!\dots N_k!$$

L'entropie est donnée par

$$S(E, a) = k_B \ln \Phi^*(E, a) \simeq k_B \ln \omega^*(E, a) \text{ ou } \omega^* = \frac{\omega}{h^{3N}N!}. \quad (10.12)$$

Ici a dénomme des paramètres externes dont le système dépend, comme V, N, \dots . Dans la limite thermodynamique on peut aussi remplacer Φ dans l'éq. (10.12) par ω ou Φ^Δ (voir éq. (2.5)).

L'état micro-canonique maximise l'entropie pour tout les états avec N et E fixés.

La forme différentielle du travail effectué au système est

$$\delta A = \sum_i \left\langle \frac{\partial H}{\partial a_i} \right\rangle da_i \quad (10.13)$$

et celle de la chaleur ajoutée est

$$\delta Q = \frac{1}{\omega(E)} d\Phi. \quad (10.14)$$

Les relations thermodynamiques sont

$$\beta := (k_B T)^{-1} = \frac{\partial \ln \Phi^*}{\partial E} = k_B^{-1} \frac{\partial S}{\partial E}, \quad (10.15)$$

$$P = T \frac{\partial S}{\partial V} = \left\langle \frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle_{\text{m-can}}. \quad (10.16)$$

L'équi-partition est exprimée comme

$$\left\langle x^i \frac{\partial H}{\partial x^j} \right\rangle_{\text{m-can}} = k_B T \delta_{ij}. \quad (10.17)$$

10.2 Système au contact thermique (ensemble canonique)

Pour un système au contact énergétique avec un grand système (bain) l'état d'équilibre est donné par la mesure canonique

$$d\mu_{\text{can}} = Z_{\text{can}}^{-1} e^{-\beta H(x)} d\tilde{\Gamma} \quad (10.18)$$

$$Z_{\text{can}} = \int_{\Gamma} e^{-\beta H(x)} d\tilde{\Gamma}. \quad (10.19)$$

L'énergie libre est

$$F(T, V, S) = -k_B T \ln Z_{\text{can}} = U - TS. \quad (10.20)$$

Ici $U = \langle H \rangle_{\text{can}} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_{\text{can}}$ est l'énergie interne et S est l'entropie,

$$S = -k_B \int \rho_{\text{can}} \ln \rho_{\text{can}} d\tilde{\Gamma} = -k_B \langle \ln \rho_{\text{can}} \rangle \quad \text{avec} \quad (10.21)$$

$$\rho_{\text{can}}(x) = \frac{1}{Z_{\text{can}}} e^{-\beta H(x)}. \quad (10.22)$$

L'état canonique maximise l'entropie pour tout les états avec N fixé et $U = \langle H \rangle$ donné. Les fluctuations de l'énergie sont

$$\sigma^2(H) = \langle H^2 \rangle - (\langle H \rangle)^2 = \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z_{\text{can}} = -\frac{\partial U}{\partial \beta} = -\frac{\partial^2}{\partial \beta^2} (\beta F) = k_B T^2 C_v. \quad (10.23)$$

10.3 Système au contact thermique et matériel (ensemble grand-canonique)

L'espace de phase est l'union des espaces à N particules,

$$\Gamma^{\text{g-can}} = \cup_{N=0}^{\infty} \Gamma_N. \quad (10.24)$$

L'état d'équilibre (à β, V, μ fixés) est

$$\mu^{\text{g-can}}(\beta, V, \mu) = Z_{\text{g-can}}^{-1} \sum_{N=0}^{\infty} e^{-\beta(H(x) - \mu N)} d\tilde{\Gamma}_N \quad \text{et} \quad (10.25)$$

$$Z_{\text{g-can}}(\beta, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} Z_{\text{can}}(\beta, V, N) e^{\beta \mu N}, \quad (10.26)$$

μ est le potentiel chimique.

La fonction de partition grand-canonique détermine le grand potentiel,

$$\Omega(\beta, V, \mu) = -k_B T \ln Z_{\text{g-can}}(\beta, V, \mu) = F(\beta, V, \bar{N}) - \mu \bar{N} = -PV. \quad (10.27)$$

L'état grand-canonique maximise l'entropie pour tout les états avec $U = \langle H \rangle$ et $\bar{N} = \langle N \rangle$ donnés. Les fluctuations du nombre de particules sont

$$\begin{aligned} \sigma^2(N) &= -k_B T \frac{\partial^2 \Omega}{\partial \mu^2} = k_B T \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} \right)_{T,V} = -k_B T v^{-2} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)^{-1} \\ &= \bar{N} k_B T \frac{\kappa_T}{v} \end{aligned} \quad (10.28)$$

$$\text{avec } v = \frac{V}{\bar{N}} \quad \text{et} \quad \kappa_T = \left[v \left(-\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T \right]^{-1}. \quad (10.29)$$

Dans la limite thermodynamique, $N \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty$ les trois ensembles deviennent équivalents.

Deuxième partie

Modèles statistiques et la limite
thermodynamique

Chapitre 11

Fluids classiques

Ceci sont des systèmes à N particules avec une fonction de Hamilton de la forme

$$H = \sum_{j=1}^N \frac{\mathbf{p}_j^2}{2m} + \sum_{i<j} \phi(\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j), \quad (11.1)$$

ϕ est un potentiel que décrit l'interaction entre deux particules. Nous supposons un espace de phase $\Gamma_{V,N} = \mathbb{R}^{3N} \times V^N$ où V est un volume fini et \mathbb{R}^3 est l'espace de l'impulsion par particule. La fonction de partition canonique est

$$Z(\beta, V, N) = \int_{\Gamma_{V,N}} e^{-\beta H} \frac{d\Gamma}{h^{3N} N!} = \int_{\Gamma_{V,N}} e^{-\beta H} d\tilde{\Gamma}. \quad (11.2)$$

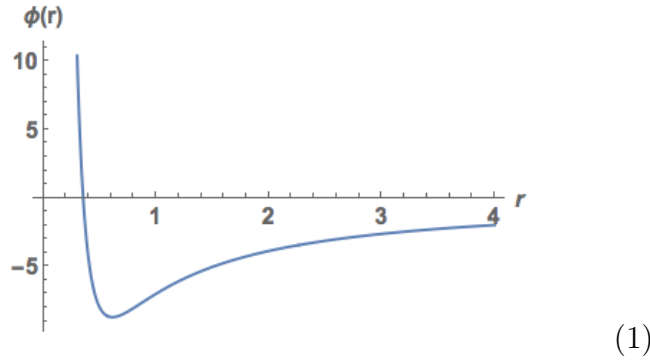
L'intégration sur les impulsions est triviale. Elle donne

$$Z(\beta, V, N) = \frac{1}{\lambda^{3N} N!} \int_{V^N} e^{-\beta \sum_{i<j} \phi(\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j)} \prod_i^N d^3 q_i \quad (11.3)$$

où

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} = \text{la longueur d'onde thermique}. \quad (11.4)$$

(Rappeler $\beta = \frac{1}{k_B T}$.) En général l'intégrale (11.3) ne peut pas être effectuée analytiquement. Ici nous discutons la première forme de l'expansion viriale qui est valide pour des gaz dilués avec un potentiel $\phi(r)$, $r = |\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j|$ (potentiel central) de la forme :

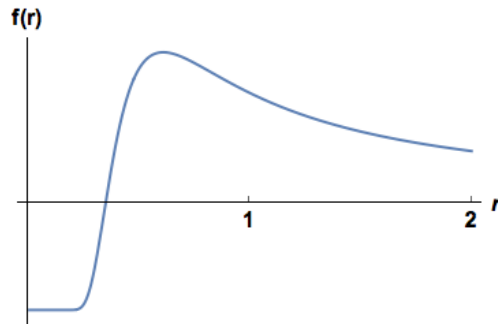


(1)

Nous posons

$$f(r) := e^{-\beta\phi(r)} - 1 \quad , \quad f_{ij} = f(|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j|) \quad (11.5)$$

$f(r)$ prend la forme dessinés ci-dessous pour un potential de la forme (1).



Avec ceci la fonction de partition (11.3) devient ($f_{ij} = f(|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j|)$)

$$Z(\beta, V, N) = \left[\int_{V^N} \prod_{i < j} (1 + f_{ij}) d^{3N} \mathbf{q} \right] \frac{1}{\lambda^{3N} N!} := Q(\beta, V, N) \frac{1}{\lambda^{3N} N!} \quad (11.6)$$

Nous voulons considérer des petites valeurs de $\beta\phi(r)$ et donc de f . Dans ce cas $f(r) \simeq -\beta\phi(r) + \mathcal{O}((\beta\phi(r))^2)$ et nous pouvons développer Q en puissances de f_{ij} :

$$\begin{aligned}
Q(\beta, V, N) &= \int_{V^N} \left(1 + \sum_{i < j} f_{ij} + \sum_{i < j, k < l, (i,j) \neq (k,l)} f_{ij} f_{kl} + \dots \right) d^{3N} q \\
&= V^N + V^{N-2} \sum_{i < j} \int f_{ij} d^3 q^i d^3 q^j + \dots \\
&= V^N \left[1 + \frac{N(N-1)}{2V} \int f(\mathbf{x}) d^3 \mathbf{x} + \dots \right], \\
\mathbf{x} &= \mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j, \quad \mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j \in V.
\end{aligned} \tag{11.7}$$

Ici nous supposons V très grand et $f(r)$ suffisamment décroissante que

$$\int f(|\mathbf{x}|) d^3 \mathbf{x} \simeq 4\pi \int_0^\infty f(r) r^2 dr < \infty \tag{11.8}$$

Nous notons déjà ici que (11.8) n'est pas satisfait pour un potentiel $\phi(r) \propto 1/r$. Pour ce potentiel l'intégrale (11.8) diverge comme L^2 ou L est la taille linéaire de V . Pour cette raison, l'expansion donnée ici n'est pas valable pour des systèmes en interaction gravitationnelle. Pour de tels systèmes la limite thermodynamique, $N \rightarrow \infty$ n'existe pas.

Si (11.8) est satisfait nous pouvons approximer pour des grands volumes

$$\begin{aligned}
Z(\beta, V, N) &= e^{-\beta F(\beta, V, N)} \\
&= \frac{V^N}{\lambda^{3N} N!} \left[1 + \frac{1}{2} \frac{N(N-1)}{V} \int_0^\infty 4\pi r^2 f(r) dr + \dots \right] \\
&= Z_{\text{idéal}} \left[1 + \frac{1}{2} \frac{N(N-1)}{V} \int_0^\infty 4\pi r^2 f(r) dr + \dots \right]
\end{aligned} \tag{11.9}$$

avec

$$Z_{\text{idéal}}(\beta, V, N) = \frac{V^N}{\lambda^{3N} N!}. \tag{11.10}$$

L'énergie libre du gaz parfait est celle avec $\phi = 0$ et donc $f = 0$. Avec $F = -\frac{1}{\beta} \ln(Z)$ nous trouvons pour grand N et petit $n := N/V$ (densité des particules) en premier ordre dans l'intégrale en (11.9)

$$\frac{F}{N} - \frac{F_{\text{idéal}}}{N} = -2\pi k_B T n \int_0^\infty (e^{-\beta\phi(r)} - 1) r^2 dr + \dots \tag{11.11}$$

Pour la pression P nous trouvons avec

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = P_{\text{ideal}} - 2\pi k_B T n^2 \int_0^\infty (e^{-\beta\phi(r)} - 1) r^2 dr + \dots \quad (11.12)$$

Alors

$$P = nk_B T (1 - nB(T) + n^2 C(T) + \dots) \quad (11.13)$$

avec

$$B(T) = 2\pi \int_0^\infty (e^{-\beta\phi(r)} - 1) r^2 dr \quad (11.14)$$

Il est facile à vérifier que pour un potentiel en $1/r$ comme

$$\phi(r) = \begin{cases} \infty, & r < r_c \text{ (taille des particules)} \\ -\frac{Gm^2}{r}, & r > r_c \end{cases} \quad (11.15)$$

l'intégrale (11.14) diverge pour toute valeur de T . Donc pour un système gravitationnel, même très dilué, notre expansion n'est pas bien définie. Pour un plasma, dû au fait qu'on a des charges positives et négatives, on trouve une expansion qui converge. Nous considérons un système d'atomes neutres qui interagissent avec des forces Van-der-Waal. Nous les modélisons par le potentiel simple de Lennard-Jones,

$$\phi(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{r_0}{r}\right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r}\right)^6 \right]. \quad (11.16)$$

Pour $r < r_0$ ce potentiel est fortement répulsif tandis que pour $r > r_0$ in devient attractif. En introduisant la fonction

$$\gamma(\alpha) = \int x^2 dx \left(1 - e^{\alpha[x^{-12} - x^{-6}]}\right) \quad (11.17)$$

Nous trouvons

$$B(T) = 2\pi r_0^3 \gamma \left(\frac{4\epsilon}{k_B T} \right) \quad (11.18)$$

cette approximation est très bonne pour des gaz nobles.

Une autre approximation est $\phi = \infty$ pour $r < r_0$ et $\phi \propto \frac{-1}{r^6}$ pour $r > r_0$. Donc

$$2\pi \int_0^\infty (e^{-\beta\phi(r)} - 1) r^2 dr \simeq -2\pi \int_0^{r_0} r^2 dr + 2\pi\beta \int_{r_0}^\infty |\phi(r)| r^2 dr = -b + \frac{a}{k_B T}. \quad (11.19)$$

Avec (11.11) et (11.19) nous trouvons

$$F = F_{\text{ideal}} + \frac{N^2}{V}(bk_B T - a) \quad (11.20)$$

$\frac{F}{N}$ converge vers $\frac{F_{\text{ideal}}}{N}$ pour $n = \frac{N}{V} \rightarrow 0$. Pour la pression nous trouvons

$$P = P_{\text{ideal}} + \frac{N^2 k_B T}{V^2} b - \frac{N^2}{V^2} a = P_{\text{ideal}}(1 + nb) - n^2 a \quad (11.21)$$

$$\frac{P + n^2 a}{1 + nb} = P_{\text{ideal}} \quad (11.22)$$

ou, en premier ordre en nb ,

$$(P + an^2)(V - Nb) = VP_{\text{ideal}} = Nk_B T. \quad (11.23)$$

Ceci est l'équation d'état de Van-der-Waals (voir thermodynamique). En général b n'est pas le volume d'un atome mais il faut déterminer les deux paramètres a et b expérimentalement.

Chapitre 12

Magnétisme

12.1 Motivation physique

Lorsqu'un système macroscopique, initialement non aimanté, est soumis à un champ magnétique \mathbf{B} externe, il acquiert une aimantation \mathbf{M} (moment magnétique par unité de volume) parallèle ou anti-parallèle à \mathbf{B} .

Nous cherchons à déterminer cette aimantation \mathbf{M} (ou plutôt \mathbf{m} = moment magnétique par atome ou par molécule, $\mathbf{M} = n\mathbf{m}$ où n est la densité des molécules).

Paramagnétisme : Si les molécules du matériau considéré ont un moment magnétique permanent, ceci s'aligne avec le champ magnétique (ceci est dû au terme $-\boldsymbol{\mu}\mathbf{B}$ dans l'hamiltonien, donc l'énergie est minimisée si $\boldsymbol{\mu}$ et \mathbf{B} sont alignés). Dans ce cas on parle de **paramagnétisme**.

Diamagnétisme : Si les molécules du matériau considéré n'ont pas de moment magnétique permanent, la rotation des électrons dû au champ magnétique \mathbf{B} induit un courant qui génère un (faible) moment magnétique avec sens opposé à la direction de \mathbf{B} . Dans cette situation on parle de **diamagnétisme**.

Ferromagnétisme : Pour certains (rares) matériaux paramagnétiques, à suffisamment basse température ($T < T_c$, T_c est appelé température de Curie ou température critique), une fois produite, l'aimantation reste finie (aimantation permanente) même si le champ magnétique externe est réduit à zéro. Dans ce cas, le comportement de la magnétisation en fonction du champ externe n'est pas bien définie. Elle dépend du champ dans le passé, de l'histoire antérieure du matériau (effet hystérésis). Le ferromagnétisme est un phénomène relativement rare. Pour qu'il se produise les électrons dans la couche extérieure doivent préférer une orientation parallèle de leurs spins, ce qui favorise une 'énergie d'échange' plus faible car ces électrons ont des fonctions d'ondes plus différentes (principe de Pauli).

La susceptibilité magnétique est $\chi = (\partial B / \partial M)_{B=0}$. En unités Gaussien ou cgs, M et B ont les mêmes dimensions et χ est un nombre pure. Pour des matériaux paramagnétique $\chi > 0$ tandis que pour des matériaux diamagnétique $\chi < 0$. Le diamagnétisme est typiquement très faible avec $|\chi| \sim 10^{-6}$ à 10^{-5} . Le paramagnétisme est plus fort avec $\chi \sim 10^{-2}$. En effet, le diamagnétisme est toujours présent mais pour des matériaux avec une aimantation permanente il est sous-dominant.

Ici nous voulons modéliser le ferromagnétisme et paramagnétisme. Nous voulons étudier dans quelles situations nous pouvons obtenir une aimantation non-nulle même si le champ extérieur $B \rightarrow 0$.

Pour ceci nous supposons des atomes ou molécules dans un réseau régulier chacun avec un moment magnétique $\boldsymbol{\mu} = g\mu_B \mathbf{J}$. Ici \mathbf{J} est le moment cinétique total, c'est-à-dire la somme des moments cinétiques orbitaux et des spins des divers électrons d'un atome dans son état fondamental, g est le facteur de Landé¹ d'ordre unité et $\mu_B = e\hbar/2m_e \simeq 5.7884 \times 10^{-18}$ (GeV/Gauss) est le magnéton de Bohr. D'après la mécanique quantique J ne peut prendre que des valeurs entières ou demi-entières.

Par la suite nous allons choisir l'axe \mathbf{e}_z parallèle à \mathbf{B} telle que $\boldsymbol{\mu} \mathbf{B} = hJ_z$ avec $h = g\mu_B B/2$ et $J_z \in \{-2J, -2J + 2, \dots, 2J\} \subset \mathbb{Z}$. Notez que h a la dimension d'énergie.

12.2 Systèmes de spins et le modèle d'Ising en une dimension

Un modèle typique d'un aimant est un ensemble de spins $\{\mathbf{S}\}$ définis sur les points d'un réseau dans \mathbb{Z}^d (nous ne considérons que des réseaux cubiques, d est la dimension). Soit $\Lambda \subset \mathbb{Z}^d$. Une configuration est alors une application $\Lambda \rightarrow E$ ou E est l'espace des valeurs possibles pour les spins, $E = \mathbb{S}^n, \mathbb{R}^n$ ou $\{-1, 1\}, \dots$. L'espace de phase est l'ensemble de toutes ces applications $S_\Lambda = \{S : \Lambda \rightarrow E\} \equiv E^{|\Lambda|}$. La fonction de Hamilton est une fonction sur cet espace. Typiquement

$$H_\Lambda = - \sum_{(i,j) \in \Lambda^2} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - \sum_{i \in \Lambda} \mathbf{h} \cdot \mathbf{S}_i. \quad (12.1)$$

Ici J_{ij} est une matrice symétrique et \mathbf{h} un champ magnétique externe. Nous supposons $\Lambda \subset \mathbb{Z}^d$ un ensemble fini, et pour $i \in \Lambda$ nous posons $\mathbf{S}_i := \mathbf{S}(i)$. La fonction

1. On mécanique quantique (e.g. [5], p1048) on apprend que pour un atome avec moment cinétique orbitale L et spin S le facteur de Landé est

$$g = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}.$$

de partition (canonique) est

$$Z_\Lambda = \int_{E^\Lambda} e^{-\beta H(S)} \prod_{i \in \Lambda} d\rho(S_i). \quad (12.2)$$

Ici $d\rho$ est une mesure sur E . Nous sommes intéressés à la limite $\Lambda \rightarrow \mathbb{Z}^d$ dans laquelle de tels systèmes montrent souvent des transitions de phase. Un modèle particulièrement bien étudié est le modèle d'Ising avec $E = \mathbb{S}^0 = \{-1, 1\}$, avec les spins $\sigma_i = \pm 1$, et $J_{ij} \neq 0$ seulement si i, j sont des voisins. En $d = 1$ ce modèle peut être résolu facilement, ce que nous faisons ici. Pour $d = 2$ le modèle peut aussi être résolu et il montre une transition de phase. Ceci est beaucoup plus difficile et nous référons à la littérature pour ce calcul qui représente un pilier de la physique mathématique en général et de la mécanique statistique en particulier, (Onsager 1944 [14], voir aussi Baxter 1990 [3]). A $d \geq 3$ on peut juste démontrer qu'il y a une transition de phase, mais la fonction de partition ne peut être calculée que numériquement.

Nous considérons alors le modèle d'Ising en $d = 1$ dimension. Nous considérons les spins arrangés sur un cercle tels que chaque spin a 2 voisins ($\sigma_{N+1} \equiv \sigma_1$). Les voisins interagissent tous avec la même énergie J . Donc

$$H_N = -J \sum_{k=1}^N \sigma_k \sigma_{k+1} - h \sum_{k=1}^N \sigma_k, \quad (12.3)$$

et la fonction de partition est

$$Z(\beta, h) = \sum_{\{\sigma\}} \exp \left[\beta \sum_{k=1}^N (J \sigma_k \sigma_{k+1} + h \sigma_k) \right]. \quad (12.4)$$

Ici $\sum_{\{\sigma\}}$ indique la somme sur toutes les configurations de spins.

Résoudre un modèle, c'est calculer la fonction de partition Z_N en dépendance de ses paramètres, ici $\beta = \frac{1}{k_B T}$ et h = le champ magnétique externe. Une fois Z est calculée on peut obtenir les valeurs d'attente intéressantes par des dérivées par rapport aux paramètres. Par exemple l'aimantation moyenne par spin est

$$\begin{aligned} m(\beta, h) &= \frac{1}{N} \left\langle \sum_{j=1}^N \sigma_j \right\rangle = \frac{1}{NZ} \sum_{\{\sigma\}} \left(\sum_{j=1}^N \sigma_j \right) \exp \left[\beta \sum_{k=1}^N (J \sigma_k \sigma_{k+1} + h \sigma_k) \right] \\ &= \frac{1}{\beta N} \frac{\partial}{\partial h} \ln Z = -\frac{\partial}{\partial h} \left(\frac{F}{N} \right) = -\frac{\partial}{\partial h} f. \end{aligned} \quad (12.5)$$

Ici nous avons défini

$$f = F/N, \quad (12.6)$$

l'énergie libre par spin. (Il est plus agréable de travailler avec des quantités intensives car elles ne divergent pas dans la limite $N \rightarrow \infty$.)

Nous pouvons écrire $Z = \text{tr}(T^N)$ pour une matrice T de taille 2×2 définie comme suit

$$T_{\sigma\tau} := \langle \sigma | T | \tau \rangle = e^{\beta[J\sigma\tau + \frac{h}{2}(\sigma + \tau)]} \quad (12.7)$$

ou $\sigma, \tau \in \{\pm 1\}$. Donc la "matrices de transfer" (12.7) est donnée par

$$T = \begin{pmatrix} e^{\beta(J+h)} & e^{-\beta J} \\ e^{-\beta J} & e^{\beta(J-h)} \end{pmatrix}. \quad (12.8)$$

Avec (12.7) la fonction de partition (12.4) devient

$$Z_N(\beta, h) = \sum_{\sigma_1} \sum_{\sigma_2} \dots \sum_{\sigma_N} \langle \sigma_1 | T | \sigma_2 \rangle \langle \sigma_2 | T | \sigma_3 \rangle \dots \langle \sigma_N | T | \sigma_1 \rangle = \text{tr}(T^N). \quad (12.9)$$

Pour déterminer cette trace il faut calculer les deux valeurs propres de T qu'on trouve facilement. Le polynôme caractéristique de T est

$$\det(T - \lambda I) = (e^{\beta(J+h)} - \lambda)(e^{\beta(J-h)} - \lambda) - e^{-2\beta J} = 0, \quad (12.10)$$

avec les zéros

$$\lambda_{\pm} = e^{\beta J} \left[\cosh(\beta h) \pm \sqrt{\sinh^2(\beta h) + e^{-4J\beta}} \right] \quad (12.11)$$

et

$$\text{tr}[T^N] = \lambda_+^N + \lambda_-^N = Z_N(\beta, h). \quad (12.12)$$

Dans la limite $N \rightarrow \infty$, le résultat est entièrement dominé par $\lambda_+ > \lambda_-$:

$$\frac{1}{N} \ln[Z_N] = \frac{1}{N} \ln[\lambda_+^N + \lambda_-^N] = \ln[\lambda_+] + \frac{1}{N} \ln \left[1 + \left(\frac{\lambda_-}{\lambda_+} \right)^N \right] \xrightarrow{N \rightarrow \infty} \ln[\lambda_+]. \quad (12.13)$$

Dans la limite thermodynamique (12.13), l'énergie libre par spin (12.6) tend alors vers

$$f = -\frac{1}{\beta} \ln[\lambda_+] = -J - \frac{1}{\beta} \ln \left[\cosh(\beta h) + \sqrt{\sinh^2(\beta h) + e^{-4J\beta}} \right]. \quad (12.14)$$

La magnetisation par spin donne

$$m(\beta, h) = -\frac{\partial f}{\partial h} = \frac{\sinh(\beta h)}{\sqrt{\sinh^2(\beta h) + e^{-4\beta J}}}. \quad (12.15)$$

En particulier $m(\beta, 0) = 0$ pour tout valeur de la température $T = k_B/\beta \neq 0$, donc il n'y a pas d'aimantation spontanée et alors pas de transition dans une phase ferromagnétique, voir fig. 12.1.

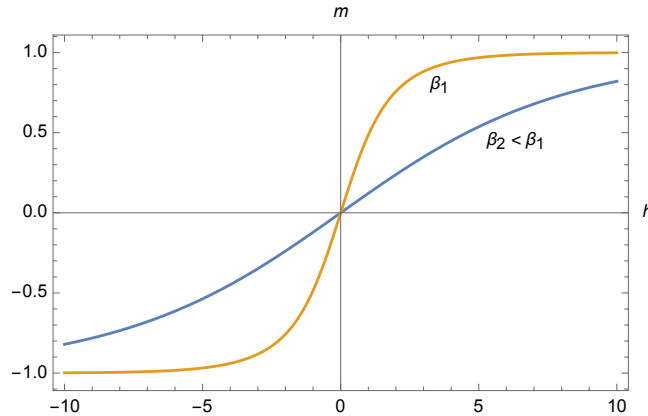


FIGURE 12.1 – Le comportement de la magnétisation comme fonction du champ magnétique externe h pour deux températures différentes, $T_1 = (k_B\beta_1)^{-1} < T_2 = (k_B\beta_2)^{-1}$.

12.3 Le modèle de Curie et Weiss

Ceci est un modèle que nous pouvons résoudre relativement facilement et qui manifeste une transition de phase. Il s'agit d'un modèle de longue portée ou l'énergie d'interaction dépend du nombre de spins, elle est donnée par $-\frac{J}{N}$. Ce comportement est requis pour l'existence d'une limite thermodynamique, et il rend le modèle un peu artificiel.

12.3.1 Fonction de partition et énergie libre

De nouveau nous considérons les spins $\sigma_i \in \{\pm 1\}$. Pour une configuration $\{\sigma\} \in \{-1, +1\}^N$ nous posons

$$H_N(\tilde{\sigma}) = -\frac{J}{2N} \sum_{i,j=1}^N \sigma_i \sigma_j - h \sum_{i=1}^N \sigma_i. \quad (12.16)$$

Les termes diagonaux ne donnent que la constante $-J/2$ qui est sans importance. Notez que ici la dimension du réseau Λ est sans importance. Tous spins interagissent avec tout autre avec la même intensité. Comme

$$\sum_{i,j=1}^N \sigma_i \sigma_j = \left(\sum_{i=1}^N \sigma_i \right)^2 \quad (12.17)$$

nous avons

$$Z_N(\beta, h) = \sum_{\{\sigma\}} \exp \left[\frac{\beta J}{2N} \left(\sum_i \sigma_i \right)^2 + h\beta \sum_i \sigma_i \right]. \quad (12.18)$$

Nous écrivons le premier terme artificiellement comme intégrale gaussien, et nous utilisons l'identité

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\left(\frac{\alpha\mu^2}{2} - \gamma\mu\right)} d\mu = e^{\frac{\gamma^2}{2\alpha}} \sqrt{\frac{2\pi}{\alpha}} \quad ; \quad \alpha > 0 \quad (\text{Voir exercices!}) \quad (12.19)$$

Nous utilisons cette identité pour $\alpha = N\beta J$ et $\gamma = \beta J \sum_i \sigma_i$. Avec ceci

$$\begin{aligned} Z_N(\beta, h) &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\mu}{\sqrt{\frac{2\pi}{N\beta J}}} e^{-\frac{N\beta J}{2}\mu^2} \underbrace{\left(\sum_{\{\sigma\}} e^{\beta(J\mu+h)\sum \sigma_i} \right)}_{(e^{\beta(J\mu+h)} + e^{-\beta(J\mu+h)})^N} \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\mu}{\sqrt{\frac{2\pi}{N\beta J}}} e^{-\frac{N\beta J}{2}\mu^2} (2\cosh(\beta(J\mu+h)))^N. \end{aligned} \quad (12.20)$$

Avec cette procédure nous avons complètement découplé les spins. L'exponentiel dans la somme $\sum_{\{\sigma\}}$ est devenu linéaire dans les spins. Nous avons encore utilisé que $\sum \sigma_i$ assume chaque valeur $+n - (N-n) = 2n - N \in \{-N, \dots, N\}$ exactement $\binom{N}{n}$ fois tel que

$$\sum_{\{\sigma\}} e^{\beta(J\mu+h)\sum \sigma_i} = \sum_0^N \binom{N}{n} e^{n\beta(J\mu+h)} e^{-(N-n)\beta(J\mu+h)} = (e^{\beta(J\mu+h)} + e^{-\beta(J\mu+h)})^N.$$

Nous pouvons alors écrire la fonction de partition comme

$$\begin{aligned} Z_N(\beta, h) &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\mu}{\sqrt{\frac{2\pi}{N\beta J}}} \exp \left[-\frac{N\beta J}{2}\mu^2 + N \ln(2\cosh(\beta(h + J\mu))) \right] \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\mu}{\sqrt{\frac{2\pi}{N\beta J}}} e^{-N\beta\mathcal{L}(\mu, h)} \end{aligned} \quad (12.21)$$

avec

$$\mathcal{L}(\mu, h) = \frac{J\mu^2}{2} - \frac{1}{\beta} \ln [2\cosh(\beta(h + J\mu))] . \quad (12.22)$$

Comme l'exposant de (12.21) est proportionnel à N , l'intégrale est dominée par la valeur minimale de \mathcal{L} qui est assumée à μ_0 avec

$$\left. \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mu}(\mu, h) \right|_{\mu=\mu_0} = 0 \iff \mu_0 = \tanh [\beta(J\mu_0 + h)] . \quad (12.23)$$

Nous approximons alors $\mathcal{L}(\mu) = \mathcal{L}(\mu_0) + \frac{(\mu-\mu_0)^2}{2} \mathcal{L}''(\mu_0)$, ceci rend l'intégrale sur μ gaussienne et nous pouvons la calculer avec le résultat

$$Z_N(\beta, h) = e^{-\beta N \mathcal{L}(\mu_0, h)} \left[\sqrt{\frac{J}{\mathcal{L}''(\mu_0)}} + O(1/N) \right] . \quad (12.24)$$

Pour l'énergie libre par spin nous obtenons alors

$$f = \frac{-1}{\beta N} \ln[Z_N] = \mathcal{L}(\mu_0, h) + O(1/N) = \frac{J\mu_0^2}{2} - \frac{1}{\beta} \ln [2\cosh(\beta(h + J\mu_0))] \quad (12.25)$$

ou μ_0 est donné par (12.23) et nous négligeons des termes d'ordre $1/N$. Pour l'aimantation nous trouvons alors

$$m = \frac{\partial f}{\partial h}(\beta, h) = \tanh [\beta(h + J\mu_0)] \equiv \mu_0 . \quad (12.26)$$

(En principe

$$m(\beta, h) = - \left. \frac{\partial f}{\partial h} \right|_{\beta} = \left(- \left. \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial h} \right|_{\mu_0} - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mu_0} \frac{\partial \mu_0}{\partial h} \right) \Big|_{\beta} ,$$

mais comme μ_0 est minimum de \mathcal{L} , le 2ème terme tombe.)

Nous voulons discuter l'aimantation

$$m(\beta, h) = \tanh [\beta(h + J\mu_0)] = \mu_0 . \quad (12.27)$$

Ici la 2ème équation définit la valeur μ_0 . D'abord, à haute température, $\beta \rightarrow 0$ nous pouvons développer le tanh ce qui donne

$$\beta(h + J\mu_0) = \mu_0 \quad \text{donc} \quad (12.28)$$

$$\mu_0 = m = \frac{\beta h}{1 - \beta J} \simeq \beta h . \quad (12.29)$$

Cette expansion est valable seulement si les deux

$$|\beta h| \ll 1 \quad \text{et} \quad |\beta J| \ll 1 . \quad (12.30)$$

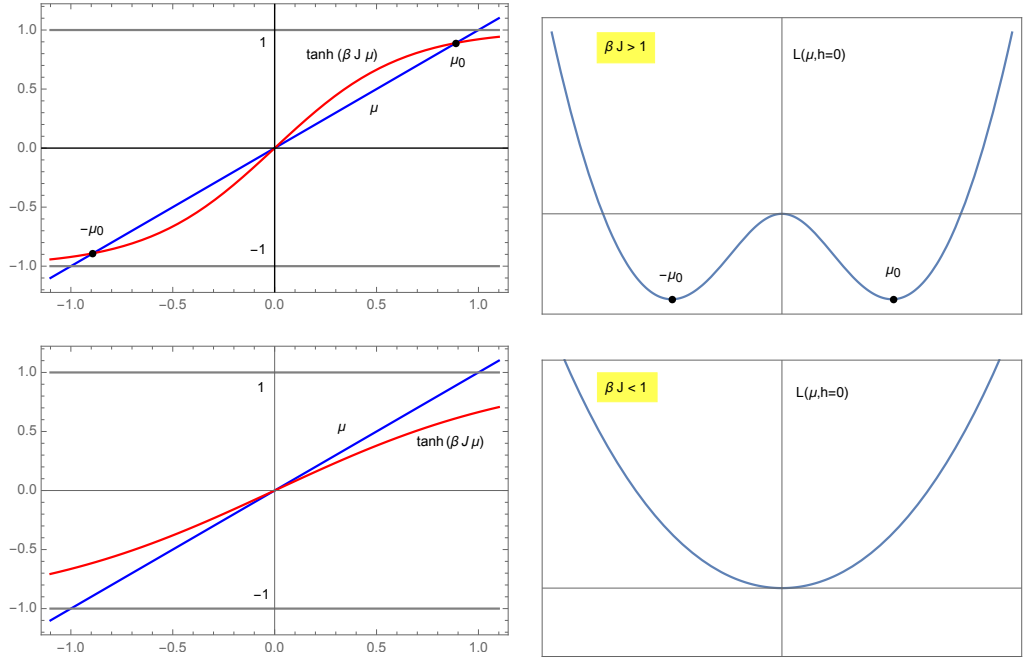


FIGURE 12.2 – En haut : $J\beta > 1$ et $\mathcal{L} = f$ a deux minima $\pm\mu_0 \neq 0$.
En bas : $J\beta < 1$ et $\mathcal{L} = f$ a le seul minimum $\mu_0 = 0$.

Nous considérons encore la limite $h \rightarrow 0$. Dans cette limite nous trouvons

$$\tanh(\beta J \mu_0) = \mu_0 \quad (h = 0). \quad (12.31)$$

En dépendance de la pente βJ du terme de gauche à $\mu_0 = 0$, cette équation a seulement une solution $\mu_0 = 0$ ou trois solutions. Si $\beta J > 1$ (nous supposons $J > 0$) la fonction $\tanh(\beta J \mu_0)$ est plus raide que la fonction linéaire μ_0 et comme elle tend vers 1 pour $\mu_0 \rightarrow \infty$ elle croise la fonction linéaire encore à deux valeurs $\pm\mu_0 \neq 0$. Il est facile à vérifier que dans ce cas $\mu_0 = 0$ est un maximum de \mathcal{L} et les valeurs non-nulle sont des minima. Ceci est l'état ferromagnétique avec $m = \mu_0 \neq 0$ même si $h = 0$. Le matériau présente une aimantation spontanée.

Si par contre la température est élevée telle que $\beta J < 1$, la pente de $\tanh(\beta J \mu)$ est inférieure à celle de la fonction linéaire μ_0 et le seul croisement est à $\mu_0 = 0$. Dans ce cas $\mu_0 = 0$ est un minimum de \mathcal{L} , avec $f = -k_B T \ln 2$.

La susceptibilité est donnée par $\left. \frac{\partial m}{\partial h} \right|_{h=0} = \chi(\beta)$. Donc

$$\chi(\beta) = \left. \frac{\partial m}{\partial h} \right|_{h=0} \quad (12.32)$$

en dérivant

$$\mu_0 = \tanh[\beta(h + J\mu_0)] = m(\beta, h), \quad (12.33)$$

un petit calcul donne

$$\chi(\beta, m) = \frac{\beta(1 - m^2)}{1 - \beta J(1 - m^2)} \Big|_{h=0}. \quad (12.34)$$

Dans la phase à haute température, phase paramagnétique, $k_B T > J$ ($m = 0$), nous trouvons

$$\chi_{\text{para}}(T) = \frac{1}{k_B T \left(1 - \frac{J}{k_B T}\right)} = \frac{1}{k_B T - J} \quad (k_B T > J). \quad (12.35)$$

A $k_B T_c = J$ cette expression diverge. T_c est alors une température critique qui indique la présence d'une transformation de phase. A basse température, phase ferromagnétique, la situation est différente. Pour $k_B T = k_B T_c - \epsilon$ nous pouvons développer la magnetisation autours de zero :

$$\begin{aligned} \mu_0 &= \tanh(\beta J \mu_0) \simeq \beta J \mu_0 - \frac{(\beta J \mu_0)^3}{3} \\ \beta J - 1 &\simeq \frac{(\beta J)^3}{3} \mu_0^2. \end{aligned} \quad (12.36)$$

Avec $J = k_B T_c$ et donc $\beta J = T_c/T$ ceci mène à

$$\mu_0 = \sqrt{3 \left(\frac{T_c}{T} - 1\right) \left(\frac{T}{T_c}\right)^3} = \frac{T}{T_c} \sqrt{3 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)} = m(\beta, h = 0). \quad (12.37)$$

Insérant ceci dans (12.34) nous trouvons

$$\chi(T) \simeq \frac{\beta_c}{2} \frac{1}{\frac{T_c}{T} - 1}, \quad \text{pour } T < T_c \quad (12.38)$$

au plus bas ordre $\epsilon = \left(\frac{T_c}{T} - 1\right)$.

A très basse température $\beta \rightarrow \infty$ et $\mu_0 = \tanh(\beta J \mu_0) \rightarrow 1$, voir fig. 12.3.

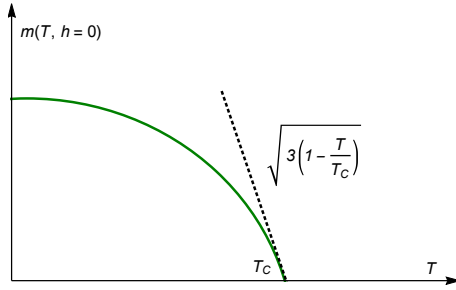


FIGURE 12.3 – L'aimantation spontanée, $m(T, h = 0)$ en fonction de la température pour $T < T_c$. La pente à $T = T_c$ est aussi indiquée.

12.3.2 L'isotherme critique

L'isotherme critique est donnée par l'aimantation $m(h, T = T_c)$ à la limite de petit h . En développant le \tanh dans (12.33) nous trouvons

$$m = (m + \beta_c h) - \frac{1}{3}(m + \beta_c h)^3. \quad (12.39)$$

en plus bas ordre ceci donne

$$h \simeq \frac{1}{3\beta_c} m^3 = \frac{J}{3} m^3, \quad \text{pour } T = T_c \text{ et } h \rightarrow 0. \quad (12.40)$$

Les corrections sont de l'ordre au moins m^5 .

12.3.3 La capacité calorifique pour $h = 0$

D'après (12.25)

$$f = \min_{\mu} \mathcal{L}(\mu, h) = \begin{cases} -\frac{1}{\beta} \ln 2, & T \geq T_c \\ \frac{J}{2} \mu_0^2 - \frac{1}{\beta} \ln[2 \cosh(\beta J \mu_0)], & T \leq T_c. \end{cases} \quad (12.41)$$

La capacité calorifique est donné par (7.21),

$$c(T) = -T \frac{\partial^2 f}{\partial T^2} = \begin{cases} 0, & T > T_c \\ -\frac{J}{2} \frac{d\mu_0^2}{dT}, & T \leq T_c. \end{cases} \quad (12.42)$$

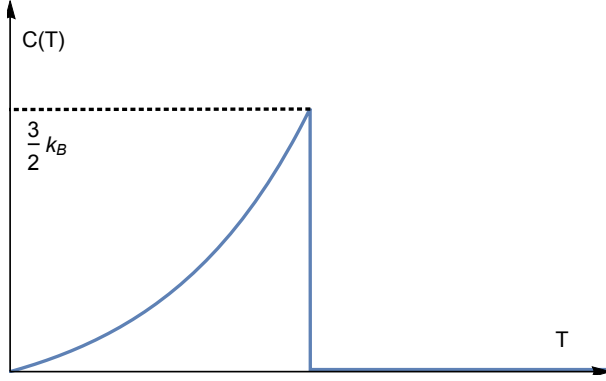
Pour obtenir le deuxième résultat il faut utiliser que $(\ln \cosh(x))' = \tanh(x)$ et $\tanh(\beta J \mu_0) = \mu_0$.

Cette fonction a une discontinuité à $T = T_c$: à $T < T_c$ mais T proche de T_c nous trouvons

$$\mu_0 = \sqrt{3 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right) \left(\frac{T}{T_c}\right)} \quad \text{donc} \quad \frac{d\mu_0^2}{dT} = \frac{3}{T_c} \left(2 \frac{T}{T_c} - 3 \left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right) \quad (12.43)$$

et alors

$$\left. \frac{d\mu_0^2}{dT} \right|_{T=T_c} = -\frac{3}{T_c} = -\frac{3k_B}{J}, \quad c(T_c) = \frac{3}{2}k_B. \quad (12.44)$$



12.3.4 Exposants critiques

Lors d'une transition de phase il y a des quantités thermodynamiques qui saute ou même divergent quand $T \rightarrow T_c$. Ce comportement peut être considéré comme la définition d'une transition de phase.

L'exposant avec lequel une quantité approche le point critique s'appelle 'exposant critique'. Les transitions de phase sont classés d'après leurs exposants critiques.

$$q(T, \dots) \xrightarrow{T \rightarrow T_c} q_r(T_c) \left| 1 - \frac{T}{T_c} \right|^{-a},$$

a est l'exposant critique et q_r est la partie régulière. Si $a > 0$ la quantité diverge. En particulier on définit

$$c_h = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_h = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_h \xrightarrow{T \rightarrow T_c} \left| 1 - \frac{T}{T_c} \right|^{-\alpha}, \quad (12.45)$$

$$m = - \left(\frac{\partial f}{\partial h} \right)_T \xrightarrow{T \rightarrow T_c} \left| 1 - \frac{T}{T_c} \right|^\beta \quad (12.46)$$

$$\chi = \left(\frac{\partial m}{\partial h} \right)_T = - \left(\frac{\partial^2 f}{\partial h^2} \right)_T \xrightarrow{T \rightarrow T_c} \left| 1 - \frac{T}{T_c} \right|^{-\gamma} \quad (12.47)$$

$$m = - \left(\frac{\partial f}{\partial h} \right)_T \xrightarrow{h \rightarrow h_c} |h - h_c|^{1/\delta}. \quad (12.48)$$

Pour le modèle de Curie et Weiss les exposants critiques sont

$$\alpha = 0, \quad \beta = 1/2, \quad \gamma = 1, \quad \text{et} \quad \delta = 3. \quad (12.49)$$

Ces valeurs sont trouvées dans les éqs. (12.42) et (12.43), (12.37), (12.38) et (12.40) avec $T_c = J/k_B$ et $h_c = 0$.

Chapitre 13

L'approximation de champ moyen

L'approximation de champ moyen (ACM) est un outil simple pour l'étude de transitions de phase. Sa validité dépend fortement de la dimension de l'espace : pour $d \geq d_c$ (la dimension critique supérieure) elle est très bonne pour toute température et elle reproduit correctement les exposants critiques. Pour $d_c > d \geq d_\ell$ elle est encore bonne sauf dans le voisinage du point critique et, en générale, elle donne des exposants critiques faux. Pour $d < d_\ell$ elle fait des prédictions qui sont fausses à toute température.

Nous discutons l'ACM dans le context d'un modèle de spins avec la fonction de Hamilton (12.1),

$$H_\Lambda(\underline{S}) = - \sum_{(i,j) \in \Lambda^2} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - \sum_{i \in \Lambda} \mathbf{h}_i \cdot \mathbf{S}_i. \quad \mathbf{S} \in \mathbb{S}^n, \quad \Lambda \subset \mathbb{Z}^d. \quad (13.1)$$

Nous supposons que $N = |\Lambda| < \infty$ et $J_{ii} = 0$. La fonction de partition est alors

$$Z_\Lambda(\beta, h) = \int e^{-\beta H(\underline{S})} \prod_{i \in \Lambda} d\rho(\mathbf{S}_i) = e^{-\beta F_\Lambda(\beta, h)}. \quad (13.2)$$

Les aimantations sont données par

$$\mathbf{m}_j(\beta, h) = \langle \mathbf{S}_j \rangle = - \frac{\partial F_\Lambda}{\partial \mathbf{h}_j}. \quad (13.3)$$

La convexité de $\ln Z$ en β (voir par. 7.4) implique celle en \mathbf{h}_j et donc $F = -\beta \ln Z$ est concave dans les \mathbf{h}_j . Nous considérons aussi la transformée de Legendre de $-F$, le potentiel de Gibbs

$$\Gamma(m) = \max_h \left(\sum_j \mathbf{h}_j \mathbf{m}_j + F(h) \right) \quad (13.4)$$

$$\Gamma(m) = \sum_j \mathbf{h}_j(m) \mathbf{m}_j + F(h(m)). \quad (13.5)$$

$$\text{Ici } h(m) \text{ est la solution de } \quad \mathbf{m}_j + \frac{\partial F(h)}{\partial \mathbf{h}_j} = 0. \quad (13.6)$$

Si F est concave ($-F$ est convexe), cette solution est unique. Ceci implique comme d'habitude que $-F$ est la transformée de Legendre de Γ , donc

$$\mathbf{h}_j(m) = \frac{\partial \Gamma(m)}{\partial \mathbf{m}_j} \quad \text{et} \quad (13.7)$$

$$\frac{\partial \mathbf{h}_i}{\partial \mathbf{m}_j} = \frac{\partial^2 \Gamma(m)}{\partial \mathbf{m}_i \partial \mathbf{m}_j} = - \left(\frac{\partial^2 F(h)}{\partial \mathbf{h}_i \partial \mathbf{h}_j} \right)^{-1}. \quad (13.8)$$

Les dérivées secondes donnent les corrélations des spins,

$$\frac{\partial^2 \ln Z(h)}{\partial \mathbf{h}_i \partial \mathbf{h}_j} = \beta \frac{\partial}{\partial \mathbf{h}_i} \langle \mathbf{S}_j \rangle = \beta^2 [\langle \mathbf{S}_j \otimes \mathbf{S}_i \rangle - \langle \mathbf{S}_j \rangle \otimes \langle \mathbf{S}_i \rangle], \quad (13.9)$$

donc

$$-\beta^{-1} \frac{\partial^2 F(h)}{\partial \mathbf{h}_i \partial \mathbf{h}_j} = \langle \mathbf{S}_j \otimes \mathbf{S}_i \rangle - \langle \mathbf{S}_j \rangle \otimes \langle \mathbf{S}_i \rangle = G_{ij}. \quad (13.10)$$

13.1 L'aimantation dans l'ACM

Dans l'ACM on simplifie un problème en rempaçant certains spins dans les interactions par leur valeurs d'attente qu'on détermine après coup de façon auto-consistante. De cette manière on transforme un modèle interactive compliqué en un modèle sans interaction qu'on peut souvent résoudre analytiquement. Dans notre modèle de spins l'interaction qui nous fait des problèmes est le terme

$$\sum_{ij} J_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j.$$

Ici nous remplaçons le terme \mathbf{S}_j par sa valeur d'attente, $\langle \mathbf{S}_j \rangle$ que nous déterminerons de façon auto-consistante,

$$\langle \mathbf{S}_i \rangle = \frac{\int \mathbf{S}_i e^{-\beta \bar{H}_\Lambda(S, \langle S \rangle)} \prod_{j \in \Lambda} d\rho(S_j)}{\int e^{-\beta \bar{H}_\Lambda(S, \langle S \rangle)} \prod_{j \in \Lambda} d\rho(S_j)} \quad (13.11)$$

avec

$$\bar{H}_\Lambda(S, \langle S \rangle) = - \sum_{i \in \Lambda} \mathbf{S}_i (\mathbf{h}_i + \sum_j J_{ij} \langle \mathbf{S}_j \rangle) = - \sum_{i \in \Lambda} \mathbf{S}_i \bar{\mathbf{h}}_i. \quad (13.12)$$

Evidamment, si, comme d'habitude, J_{ij} est non-nulle seulement pour des voisins proches, à haute dimension un spin a beaucoup de voisins et de remplacer \mathbf{S}_j par sa valeur d'attente donne une relativement bonne approximation. Par contre, si la

dimension est basse, le nombre de voisins est faible et l'approximation de champ moyen devient mauvaise.

Nous faisons le calcul détaillé pour le modèle d'Ising, $\mathbf{S}_i \in \{-1, 1\}$ avec $\int d\rho(\mathbf{S}_i) \rightarrow \sum_{S_i=\pm 1}$. Dans ce cas, la fonction de partition est le produit de N termes :

$$\bar{Z}_\Lambda(\beta, h) = \prod_{i \in \Lambda} 2 \cosh(\beta \bar{h}_i) = \prod_{i \in \Lambda} 2 \cosh \left(\beta \left(h_i + \sum_j J_{ij} \langle \mathbf{S}_j \rangle \right) \right) \quad (13.13)$$

$$\begin{aligned} \text{et } \langle \mathbf{S}_i \rangle &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial h_i} \ln (2 \cosh(\beta \bar{h}_i)) \\ &= \tanh \left[\beta \left(h_i + \sum_j J_{ij} \langle \mathbf{S}_j \rangle \right) \right]. \end{aligned} \quad (13.14)$$

Ceci est le résultat recherché. L'éq. (13.14) détermine (implicitement) les $\langle \mathbf{S}_i \rangle$ pour h_i , β et J_{ij} donnés, et (13.13) est la fonction de partition pour ces $\langle \mathbf{S}_i \rangle$.

Par exemple dans le cas $J_{ij} = J \neq 0$ pour les plus proche voisins et $J_{ij} = 0$ pour des site non-voisin et un champ magnétique homogène, $h_j = h$, l'aimantation par site est (chaque site a $2d$ voisins)

$$m = \langle \mathbf{S}_i \rangle = \tanh [\beta(h + 2dmJ)]. \quad (13.15)$$

Ceci est la même équation comme dans le modèle de Curie et Weiss, éq. (12.26) avec J remplacé par $2dJ$. Nous pouvons la résoudre graphiquement de la même façon comme pour Curie-Weiss (voir fig 13.1). Pour $\beta < \beta_c$ donné par $\beta_c 2dJ = 1$, il n'existe qu'une solution pour l'aimantation et cette solution tend vers zéro pour $h \rightarrow 0$. Pour $\beta > \beta_c$ ils existent 3 solutions et la solution au milieu est instable tandis que les deux solutions de plus grandes amplitudes sont stables comme nous le verrons.

13.2 L'énergie libre dans l'approximation du champ moyen

Nous faisons appel à l'inégalité de Jensen (voir Chapitre 1, note 2 de bas de page), qui dit que pour toute fonction convexe g et variable aléatoire ξ avec valeur d'attente $\langle \xi \rangle$

$$g(\langle \xi \rangle) \leq \langle g(\xi) \rangle. \quad (13.16)$$

En particulier

$$\exp(\langle \xi \rangle) \leq \langle \exp(\xi) \rangle. \quad (13.17)$$

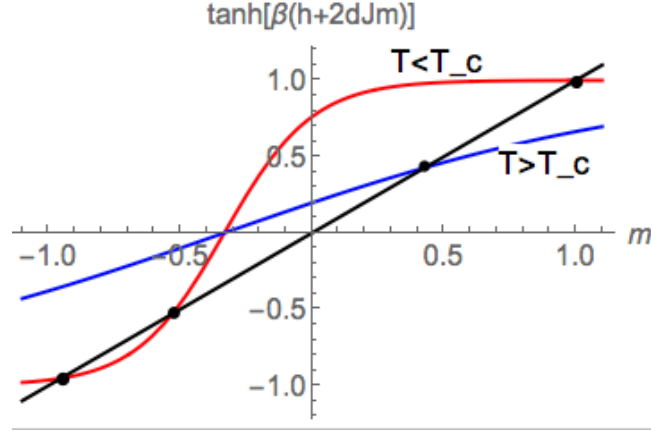


FIGURE 13.1 – La ligne rouge montre $\tanh[\beta(h + 2dJm)]$ pour $T < T_c = 2dJ/k_B$ tandis que la bleue correspond à $T > T_c$. La ligne noire est la diagonale $m = m$ et les points d'intersection avec elle sont les solutions $m = \tanh[\beta(h + 2dJm)]$.

Nous considérons alors notre fonction de Hamilton H_Λ et une autre fonction de Hamilton \bar{H}_Λ que nous spécifierons plus tard. D'abord, l'inégalité (13.17) pour $\xi = -\beta(H_\Lambda - \bar{H}_\Lambda)$ donne

$$\frac{Z_\Lambda(\beta)}{\bar{Z}_\Lambda(\beta)} = \frac{\int e^{-\beta H_\Lambda} \prod d\rho}{\int e^{-\beta \bar{H}_\Lambda} \prod d\rho} = \langle e^{-\beta(H_\Lambda - \bar{H}_\Lambda)} \rangle \geq e^{-\beta \langle H_\Lambda - \bar{H}_\Lambda \rangle}, \quad (13.18)$$

où ici

$$\langle \dots \rangle = \frac{1}{\bar{Z}_\Lambda(\beta)} \int \dots e^{-\beta \bar{H}_\Lambda} \prod d\rho$$

indique la valeur d'attente par rapport à l'état canonique de \bar{H}_Λ et Z_Λ , \bar{Z}_Λ sont les fonctions de partition correspondantes. Pour les énergies libres F_Λ et \bar{F}_Λ ceci implique

$$F_\Lambda(\beta) \leq \bar{F}_\Lambda(\beta) + \langle H_\Lambda - \bar{H}_\Lambda \rangle. \quad (13.19)$$

Aussi ici, $\langle \dots \rangle$ indique la valeur d'attente par rapport à \bar{H}_Λ .

Dans l'esprit champ moyen nous choisissons pour \bar{H}_Λ une fonction de Hamilton linéaire,

$$\bar{H}_\Lambda = - \sum_i S_i \phi_i. \quad (13.20)$$

Ici les ϕ_i sont des champs auxiliaires que nous déterminerons plus tard telles que le côté droite de (13.19) est minimisé. Nous verrons que cette fonction \bar{H}_Λ correspond exactement à (13.12). Donc

$$F_\Lambda(\beta) \leq \bar{F}_\Lambda(\beta) + \langle H_\Lambda - \sum_i S_i \phi_i \rangle \equiv \mathcal{L}_\Lambda(\phi). \quad (13.21)$$

Le côté droit est minimisé pour des valeurs $\bar{\phi}_i$ qui satisfont à

$$\left. \frac{\partial \mathcal{L}_\Lambda(\phi)}{\partial \phi_i} \right|_{\phi=\bar{\phi}} = 0. \quad (13.22)$$

L'énergie libre dans l'approximation du champ moyen est

$$F_\Lambda^{\text{ACM}}(\beta) = \mathcal{L}_\Lambda(\bar{\phi}). \quad (13.23)$$

(Ici \mathcal{L}_Λ peut être comprise comme la fonction de Landau de la théorie Landau Ginsburg [18].)

Pour un calcul concret, nous supposons de nouveau le modèle d'Ising, $S_i \in \{-1, 1\}$. Dans ce cas

$$-\beta \bar{F}_\Lambda(\beta) = \sum_i \ln[\cosh(\beta \phi_i)].$$

En plus

$$\langle H_\Lambda - \bar{H}_\Lambda \rangle = \left\langle -\frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} S_i S_j + \sum_i (\phi_i - h_i) S_i \right\rangle \quad (13.24)$$

$$= -\frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} \langle S_i \rangle \langle S_j \rangle + \sum_i (\phi_i - h_i) \langle S_i \rangle \quad (13.25)$$

$$\text{avec} \quad \langle S_i \rangle = \beta^{-1} \frac{\partial}{\partial \phi_i} \ln \bar{Z}_\Lambda = \tanh(\beta \phi_i). \quad (13.26)$$

Ici nous avons utilisé le fait que $\langle \dots \rangle$ est la valeur d'attente par rapport à l'hamiltonien \bar{H}_Λ qui n'a pas d'interaction et donc les spins S_i sont indépendants. Avec (13.19) ceci donne

$$\begin{aligned} F_\Lambda(\beta) &\leq -\frac{1}{\beta} \sum_i \ln[\cosh(\beta \phi_i)] - \frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} \tanh(\beta \phi_i) \tanh(\beta \phi_j) \\ &\quad + \sum_i (\phi_i - h_i) \tanh(\beta \phi_i) \equiv \mathcal{L}_\Lambda(\phi, h). \end{aligned} \quad (13.27)$$

Comme $\mathcal{L}_\Lambda(\phi, h)$ est linéaire en h , $F_\Lambda^{\text{ACM}}(\beta, h)$ est concave¹ en h comme F_Λ .

$$F_\Lambda^{\text{ACM}}(h, \beta) = \inf_\phi \mathcal{L}_\Lambda(\phi, h, \beta). \quad (13.28)$$

1. Soit $f(x, y)$ linéaire en x et $f_*(x) = \inf_y f(x, y)$. Pour $0 \leq \lambda \leq 1$ il est

$$\begin{aligned} f_*(\lambda x_1 + (1 - \lambda)x_2) &= \inf_y [\lambda f(x_1, y) + (1 - \lambda)f(x_2, y)] \geq \lambda \inf_y f(x_1, y) + (1 - \lambda) \inf_y f(x_2, y) \\ &= \lambda f_*(x_1) + (1 - \lambda) f_*(x_2). \end{aligned}$$

En générale \mathcal{L}_Λ a plusieurs extrema, donc il est important d'indiquer que $F_\Lambda^{\text{ACM}}(\beta)$ est la plus petite valeur.

Dans l'ACM l'aimantation est

$$m_i = - \left. \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial h_i} \right|_{\bar{\phi}} = \tanh(\beta \bar{\phi}_i). \quad (13.29)$$

Nous écrivons encore (13.22) de façon explicite pour (13.27). Un petit calcul donne

$$\bar{\phi}_i - h_i = \sum_j J_{ij} \tanh(\beta \bar{\phi}_j),$$

et avec (13.29)

$$m_i = \tanh \left(\beta \left(h_i + \sum_j J_{ij} m_j \right) \right). \quad (13.30)$$

Donc $\tanh(\beta \bar{\phi}_j) = m_j = \langle S_j \rangle$ et $\bar{H}_\Lambda(S, \bar{\phi})$ de (13.20) correspond à (13.12).

Comme nous le savons (voir fig. 13.1), pour $T < T_c$ la solution de (13.30) n'est pas unique et il est important de prendre en compte le \inf_{ϕ_i} en calculant l'énergie libre. Comme \tanh est monotone nous pouvons remplacer \inf_{ϕ_i} par $\inf_{\hat{m}_i}$ avec $\hat{m}_i = \tanh(\beta \phi_i)$ et $\cosh(\tanh^{-1}(x)) = (1 - x^2)^{-1/2}$ nous trouvons à partir de (13.27)

$$\begin{aligned} F_\Lambda^{\text{ACM}}(h, \beta) &= \inf_{\hat{m}} \left\{ - \sum_i h_i \hat{m}_i - \frac{1}{\beta} \sum_i \ln [2(1 - \hat{m}_i^2)^{-1/2}] - \frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} \hat{m}_j \hat{m}_i \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{\beta} \sum_i \hat{m}_i \underbrace{\tanh^{-1}(\hat{m}_i)}_{\frac{1}{2} \ln \frac{1+\hat{m}_i}{1-\hat{m}_i}} \right\} \end{aligned} \quad (13.31)$$

$$\begin{aligned} &= \inf_{\hat{m}} \left\{ - \sum_i h_i \hat{m}_i - \frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} \hat{m}_j \hat{m}_i - \frac{N}{\beta} \ln 2 + \right. \\ &\quad \left. \frac{1}{2\beta} \sum_i [(1 + \hat{m}_i) \ln(1 + \hat{m}_i) + (1 - \hat{m}_i) \ln(1 - \hat{m}_i)] \right\}. \end{aligned} \quad (13.32)$$

Mais ceci est juste la transformée de Legendre de l'expression en parenthèses sans le terme $-\sum_i h_i \hat{m}_i$. Donc le potentiel de Gibbs, $\Gamma_\Lambda^{\text{ACM}}(m, \beta)$, la transformée de Legendre de $-F_\Lambda^{\text{ACM}}$ est l'enveloppe convexe de cette parenthèse,

$$\begin{aligned} \Gamma_\Lambda^{\text{ACM}}(m, \beta) &= \underline{\text{env. convexe}} \left\{ - \frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} m_j m_i - \frac{N}{\beta} \ln 2 \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2\beta} \sum_i [(1 + m_i) \ln(1 + m_i) + (1 - m_i) \ln(1 - m_i)] \right\}. \end{aligned} \quad (13.33)$$

Noter que la parenthèse elle même n'est pas nécessairement convexe en m_i mais $\Gamma_{\Lambda}^{\text{ACM}}(m, \beta)$ doit l'être car c'est la transformée de Legendre de $-F_{\Lambda}^{\text{ACM}}$ (voir fig. 13.2). Ce point important est souvent négligé dans la littérature.

Dans les régions où $\Gamma_{\Lambda}^{\text{ACM}}$ est déterminé par l'expression en parenthèses, nous retrouvons (13.14),

$$\begin{aligned} h_i &= \frac{\partial \Gamma}{\partial m_i} = - \sum_j J_{ij} m_j + \frac{1}{2\beta} [\ln(1 + m_i) - \ln(1 - m_i)] \\ &= - \sum_j J_{ij} m_j + \frac{1}{\beta} \tanh^{-1}(m_i), \end{aligned} \quad (13.34)$$

et nous retrouvons (13.30).

Nous considérons de nouveau le cas avec les seuls couplages non-nulles $J_{ij} = J$ pour les plus proche voisins et donc une aimantation homogène, $m_i = m$. Dans d dimensions le nombre de voisins est $2d$ tel que pour un réseau de $N = |\Lambda|$ points,

$$\begin{aligned} \frac{\beta}{N} \Gamma(m) &= \text{env. convexe} \left\{ - (dJ\beta)m^2 - \ln 2 + \frac{1}{2} [(1 + m) \ln(1 + m) \right. \\ &\quad \left. + (1 - m) \ln(1 - m)] \right\} \end{aligned} \quad (13.35)$$

$$= \frac{\beta}{N} \text{env. convexe} \{ \hat{\Gamma}(m) \}, \quad (13.36)$$

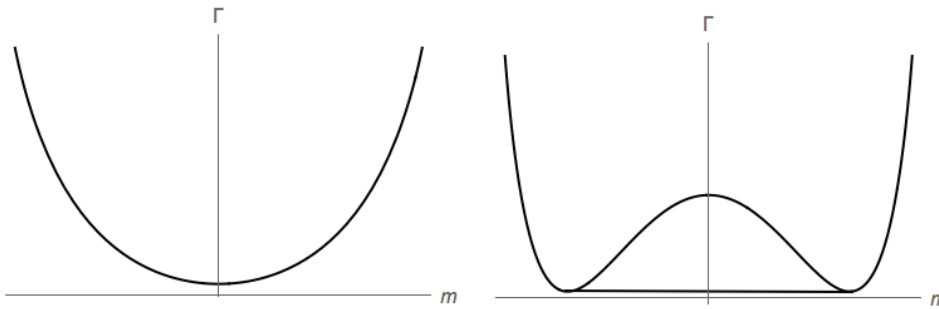


FIGURE 13.2 – Le potentiel de Gibbs à haute température, $T > T_c$, (à gauche) et à basse température $T < T_c$ (à droite). A basse température il faut prendre l'enveloppe qui diffère de $\hat{\Gamma}$ entre les deux minima à $\pm m_0$.

Dans la fig. 13.2 les potentiels $\beta\Gamma$ et $\beta\hat{\Gamma}$ sont tracés pour $T > T_c$ et $T < T_c$. T_c est définie par $dJ\beta_c = 1/2$ donc $T_c = 2dJ/k_B$. A haute température, $T > T_c$,

$$\beta h(m) = -2dJ\beta m + \tanh^{-1}(m) \quad (13.37)$$

a la seule solution $m = 0$ pour $h = 0$. Comme on le voit dans fig 13.2, pour $T < T_c$ la solution $m = 0$ devient instable et m prend les valeurs $m = \pm m_0$ données par les solutions non-nulles de (13.15) pour $h = 0$.

Pour T proche de T_c nous pouvons développer (13.37),

$$\beta h(m) = m \frac{T - T_c}{T} + \frac{1}{3} m^3 + \dots \quad (13.38)$$

A basse température, $T < T_c$, $\partial\Gamma/\partial m = 0$ entre les deux extrema $\pm m_0$ (voir figure). Proche mais en dessous de la température critique, m_0 est donné par (13.38) avec $h = 0$,

$$m_0 = \pm \sqrt{\frac{3}{T}} (T_c - T)^{1/2} \quad (T < T_c). \quad (13.39)$$

Cette aimantation spontanée, $m(\beta, h = 0)$ se comporte donc pour $T \nearrow T_c$ comme

$$m \sim \left(\frac{T_c - T}{T} \right)^\beta \quad (T < T_c) \quad (13.40)$$

avec exposant critique $\beta = 1/2$, comme le modèle de Curie-Weiss.

Pour $T = T_c$ la dépendance $m(h)$ est d'après (13.38)

$$m(h, T_c) = \left(\frac{3}{k_B T_c} \right)^{1/3} |h|^{1/3} \propto |h - h_c|^{1/\delta} \quad (13.41)$$

avec valeur $h_c = 0$ et exposant critique $\delta = 3$.

13.3 Longueur de corrélation

La fonction de corrélation des spin est, voir (13.10),

$$G_{ij} = \langle S_i S_j \rangle - \langle S_i \rangle \langle S_j \rangle = -\frac{\beta \partial^2 F}{\partial h_i \partial h_j}. \quad (13.42)$$

Avec (13.8) nous pouvons l'exprimer en termes des dérivées du potentiel de Gibbs Γ ,

$$[\beta G_{ij}]^{-1} = \frac{\partial^2 \Gamma}{\partial m_i \partial m_j} \simeq \frac{\partial h_i}{\partial m_j} = -J_{ij} + k_B T \delta_{ij} (1 + m_i^2). \quad (13.43)$$

Le dernier signe d'égalité est vérifié pour $T > T_c$ et pour petite aimantation, $m_i^2 \ll 1$. Dans ce cas Γ est donné par l'expression en parenthèse de (13.33) et nous pouvons faire l'approximation

$$\frac{1}{1 - m_i^2} \simeq 1 + m_i^2.$$

Nous supposons que J_{ij} ne dépend que de la distance des sites x_i et x_j , $x = x_i - x_j$. Dans ce cas, la transformée de Fourier de $[G_{ij}]^{-1}$ est diagonale et donc facile à inverser. Un petit calcul donne

$$\widehat{(J_{ij})} = \hat{J}(k_i, k_j) = \int dx_i^d dx_j^d e^{i(x_i k_i - x_j k_j)} J(x_i - x_j) \quad (13.44)$$

$$= \int dy^d dx_j^d e^{i(y k_i + x_j(k_i - k_j))} J(y) = (2\pi)^d \delta(k_i - k_j) \hat{J}(k_i), \quad (13.45)$$

où nous avons introduit

$$\hat{J}(k) = \int dy^d e^{i y k} J(y), \quad (13.46)$$

et nous avons utilisé que la transformée Fourier d'une constante est la distribution δ de Dirac fois $(2\pi)^d$. Pour $m_i = m = \text{constante}$, la transformée de Fourier de G_{ij} est donnée par l'inverse de $-\hat{J}(k_i, k_j) + (2\pi)^d \delta(k_i - k_j) k_B T (1 + m^2)$, donc

$$\widehat{(G_{ij})} = \frac{(2\pi)^d}{-\hat{J}(k) + k_B T (1 + m^2)} \delta(k_i - k_j) = \hat{G}(k_i) (2\pi)^d \delta(k_i - k_j), \quad (13.47)$$

avec

$$\hat{G}(k) = \frac{1}{-\hat{J}(k) + k_B T (1 + m^2)}. \quad (13.48)$$

Dans ce calcul nous avons négligé le fait que les x_i sont définis sur un réseau fini de points discrets. Ceci rendrait les choses plus compliquées, mais les termes additionnels tous disparaissent dans la limite thermodynamique.

Pour le modèle d'Ising (interactions seulement avec les plus proches voisins, $x = \pm 1$), dans un réseau discret $\Lambda = \mathbb{Z}^d$, la transformée de Fourier \hat{J} est

$$\hat{J}(k) = 2J \sum_{\alpha=1}^d \cos k_\alpha \simeq 2J \left(d - \frac{1}{2} k^2 \right), \quad k \in [-\pi, \pi]^d. \quad (13.49)$$

Le signe \simeq est valable pour $k \ll 1$, ce qui correspond aussi à la limite continue ou la distance entre les voisins est beaucoup plus petite que les dimensions macroscopiques sur lesquelles nous voulons déterminer \hat{G} .

Avec $k_B T_c = 2dJ$ nous obtenons alors

$$\hat{G}(k) \simeq \frac{1}{k_B (T - T_c) + Jk^2 + k_B T m^2}, \quad k \ll 1, \quad T > T_c. \quad (13.50)$$

En d dimensions la fonction

$$\frac{1}{1 + \gamma k^2}$$

est la transformée Fourier de

$$N e^{-|x|/\sqrt{\gamma}} \frac{1}{|x|^{d-2}}$$

où N est une constant de normalisation qui ne nous intéresse pas (*exercice !*). Donc pour $T > T_c$ quand l'aimantation spontanée est nulle, $m = 0$, la fonction de corrélation, $G(x)$, est proportionnelle à

$$G(x) \propto \exp\left(-\sqrt{\frac{k_B(T - T_c)}{J}}|x|\right) \frac{1}{|x|^{d-2}}, \quad T > T_c. \quad (13.51)$$

L'échelle de décroissance exponentielle ξ , définie par $G \propto \exp(-|x|/\xi)f(|x|)$ est la longueur de corrélation. Ici f est une fonction rationnelle ou bornée. Nous trouvons donc

$$\xi_+ = \sqrt{\frac{J}{k_B(T - T_c)}}, \quad T > T_c. \quad (13.52)$$

Considérons encore le cas $T < T_c$. Dans ce cas, à l'approche $T \nearrow T_c$ l'aimantation spontanée se comporte comme

$$m^2 \simeq \frac{3}{T}(T_c - T).$$

En insérant ceci dans (13.50) nous obtenons

$$G(x) \propto \exp\left(-\sqrt{\frac{2k_B(T_c - T)}{J}}|x|\right) \frac{1}{|x|^{d-2}}, \quad T < T_c, \quad (13.53)$$

et donc

$$\xi_- = \sqrt{\frac{J}{2k_B(T_c - T)}}, \quad T \nearrow T_c. \quad (13.54)$$

La longueur de corrélation diverge pour $T \rightarrow T_c$ comme

$$\xi \propto |T - T_c|^{-\nu}, \quad \nu = 1/2. \quad (13.55)$$

L'exposant ν est l'exposant critique qui détermine la divergence de la longueur de corrélation, ce qui est une propriété typique des transformations de phase.

Les exposants critiques pour l'approximation CM sont exactement les mêmes comme pour Curie-Weiss. Le tableau suivant résume les exposants critique pour ce modèle et pour les modèles d'Ising en dimensions $d = 2$ et $d = 3$. On peut montrer que pour $d > 4$ les exposants critiques sont ceux de l'approximation CM tandis que pour $d = 2$ ou $d = 3$ ils sont en générale très différents. Pour $d = d_c = 4$ le comportement loin du point critique T_c est encore bien décrit mais les exposants critiques diffèrent des valeurs CM.

TABLE 13.1 – Les exposants critiques pour les modèles d'Ising en deux et trois dimension et pour l'ACM. Ici $|x| = |x_i - x_j|$ est la distance entre les sites i et j et ξ est la longueur de corrélation qui apparait dans l'exposant de la fonction de corrélation G_{ij} définie en (13.10) et qui diverge pour $T \rightarrow T_c$. Les modèles d'Ising en deux et trois dimensions ne sont pas discutés dans ce cours.

définition		ACM (CW)	Ising	
			$d = 3$	$d = 2$
$C_h = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_h = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_h \xrightarrow[T \rightarrow T_c]{\sim} T - T_c ^{-\alpha}$	α	0	0.11	0
$m \xrightarrow[T \rightarrow T_c]{\sim} (T - T_c)^\beta$	β	$\frac{1}{2}$	0.326	$\frac{1}{8}$
$\chi = \frac{\partial m}{\partial h} = -\frac{\partial^2 F}{\partial h^2} \xrightarrow[T \rightarrow T_c]{\sim} T - T_c ^{-\gamma}$	γ	1	1.24	$\frac{7}{4}$
$m \xrightarrow[h \rightarrow h_c]{\sim} h - h_c ^{1/\delta}$	δ	3	4.8	15
$G_{ij} = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial^2 \Gamma}{\partial m_i \partial m_j}\right)^{-1} \xrightarrow[T \rightarrow T_c]{\sim} \frac{e^{\alpha/\xi}}{ x ^{d-2+\eta}}$	η	0	0.037	1/4
$\xi \xrightarrow[T \rightarrow T_c]{\sim} T - T_c ^{-\nu}$	ν	1/2	0.63	1

Chapitre 14

Le groupe de renormalisation pour le modèle d'Ising en $d = 1$

Proche d'un point critique pour lequel la longueur de corrélation diverge, on trouve une invariance d'échelle qui est due à des lois universelles. Pour traiter l'approche vers ces points critiques et en particulier aussi pour le calcul d'exposants critiques, la théorie de renormalisation a été développée (par Kadanoff, Fisher, Wilson etc.). Dans cette méthode, on 'rerormalise' le système donné en remplaçant un petit groupe de variables proches par leur moyenne, donc on intègre de façon systématique des degrés de liberté microscopiques pour arriver à un système de plus en plus 'coarse grained'. Le (demi-)groupe de renormalisation donne la prescription comment il faut aller du niveau n au niveau $n+1$ de ce 'coarse-graining'. La renormalisation est devenue une méthode très importante de la théorie de matière condensée mais aussi de la théorie des champs quantiques.

Un traitement systématique de ce sujet dépasse le but de ce cours mais j'aimerais quand même illustrer la méthode du groupe de renormalisation avec une application au modèle d'Ising en une dimension. Ceci n'est pas le cas le plus intéressant ou adapté car ce modèle n'exhibe pas de transition de phase, mais il est quand même illustrative car le calcul peut être effectué en détail

14.1 La transition de un spin en une paire de spins

Nous considérons le modèle d'Ising en une dimension et nous vouons résumer une paire de spins voisins en une variable (voir graphique).



La matrice de transfer pour le modèle d'Ising en 1 dimension a été calculé en (12.8). Elle est

$$T = \begin{pmatrix} \frac{1}{uv} & u \\ u & \frac{v}{u} \end{pmatrix} \quad \text{avec } u \equiv e^{-\beta J}, \quad v = e^{-\beta h}. \quad (14.1)$$

La fonction de partition est

$$Z_N(\beta, h) = \text{tr} T^N. \quad (14.2)$$

L'énergie libre par spin est

$$f = -\frac{1}{\beta} \ln \lambda_+ = -J - \frac{1}{\beta} \ln \left[\cosh(\beta h) + \sqrt{\sinh^2(\beta h) + e^{-4J\beta}} \right]. \quad (14.3)$$

Ici λ_+ est la grande valeur propre de T . Nous considérons alors $2N$ spins qui nous résumons en paires de deux spins (voire graphique). Evidamment

$$Z_{2N} = \text{tr}(T')^N \quad \text{avec } T' = T^2 = \begin{pmatrix} u^2 + \frac{1}{u^2 v^2} & v + \frac{1}{v} \\ v + \frac{1}{v} & u^2 + \frac{v^2}{u^2} \end{pmatrix}. \quad (14.4)$$

Nous faisons l'ansatz suivante pour cette matrice :

$$T' = C' \begin{pmatrix} \frac{1}{u'v'} & u' \\ u' & \frac{v'}{u'} \end{pmatrix} \quad (14.5)$$

et nous déterminons les C' , u' et v' de façon consistante,

$$\begin{aligned} C' u' &= v + \frac{1}{v} \\ C' \frac{v'}{u'} &= u^2 + \frac{v^2}{u^2} \\ C' \frac{1}{u'v'} &= u^2 + \frac{1}{u^2 v^2}, \end{aligned}$$

avec la solution unique (sous condition $C' > 0$, $u' > 0$ et $v' > 0$)

$$u' = \frac{\left(v + \frac{1}{v}\right)^{1/2}}{\left(u^4 + \frac{1}{u^4} + v^2 + \frac{1}{v^2}\right)^{1/4}} \quad (14.6)$$

$$v' = \frac{(u^4 + v^2)^{1/2}}{\left(u^4 + \frac{1}{v^2}\right)^{1/2}} \quad (14.7)$$

$$C' = \left(v + \frac{1}{v}\right)^{1/2} \left(u^4 + \frac{1}{u^4} + v^2 + \frac{1}{v^2}\right)^{1/4}. \quad (14.8)$$

Nous posons

$$K_1 = \beta J, \quad K_2 = \beta h \quad \text{donc } u = e^{-K_1}, \quad v = e^{-K_2} \quad ; \quad u' = e^{-K'_1}, \quad v' = e^{-K'_2}.$$

En vue des itérations suivantes nous généralisons T tel que

$$T = e^{K_0} \begin{pmatrix} e^{K_1+K_2} & e^{-K_1} \\ e^{-K_1} & e^{K_1-K_2} \end{pmatrix} \quad \text{avec } K_0 = 0 \quad (14.9)$$

et son carré

$$T' = e^{K'_0} \begin{pmatrix} e^{K'_1+K'_2} & e^{-K'_1} \\ e^{-K'_1} & e^{K'_1-K'_2} \end{pmatrix}. \quad (14.10)$$

Les équations pour u' , v' et C' donnent (exercice)

$$e^{K'_0} = 2e^{2K_0} [\cosh(2K_1 + K_2) \cosh(2K_1 - K_2) \cosh^2 K_2]^{1/4} \quad (14.11)$$

$$e^{K'_1} = \left[\frac{\cosh(2K_1 + K_2) \cosh(2K_1 - K_2)}{\cosh^2 K_2} \right]^{1/4} \quad (14.12)$$

$$e^{K'_2} = e^{K_2} \left[\frac{\cosh(2K_1 + K_2)}{\cosh(2K_1 - K_2)} \right]^{1/2}. \quad (14.13)$$

Pour l'énergie libre par spin nous trouvons

$$-\beta f(K_1, K_2) = \ln \lambda_+(T) = \frac{1}{2} \ln \lambda_+(T'). \quad (14.14)$$

D'après (14.3)

$$-\beta f(K_1, K_2) = \ln \left[e^{K_1} \cosh(K_2) + \sqrt{e^{2K_1} \sinh^2(K_2) + e^{-2K_1}} \right]. \quad (14.15)$$

Mais d'après le deuxième signe d'égalité dans (14.14)

$$-\beta f(K_1, K_2) = \frac{1}{2} (K'_0 - \beta f(K'_1, K'_2)), \quad (14.16)$$

où les K'_i sont données par les transformations (14.11) à (14.13). L'itération de (14.15) donne

$$\begin{aligned} -\beta f(K_1, K_2) &= \frac{1}{2} \left(K'_0 + \frac{1}{2} K''_0 \right) - \frac{\beta}{4} f(K''_1, K''_2) \\ &= \left(K_0 + \frac{1}{2} \left(K'_0 + \frac{1}{2} K''_0 \right) + \dots \right) \end{aligned} \quad (14.17)$$

Ici

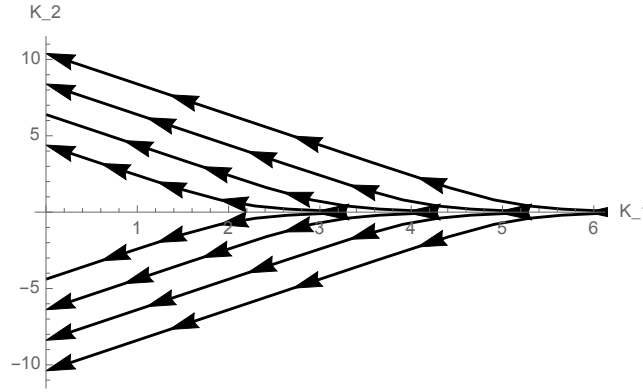
$$K'_0 = \frac{1}{4} \ln [2 \cosh(2K_1 + K_2) \cosh(2K_1 - K_2) \cosh^2 K_2] \equiv 2g(K_1, K_2). \quad (14.18)$$

Pour l'énergie par spin nous trouvons alors la relation suivante entre l'énergie libre microscopique par spin et les valeurs $K_1^{(n)}, K_2^{(n)}$ des systèmes 'coarse grained'

$$-\beta f(K_1, K_2) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2^n} g(K_1^{(n)}, K_2^{(n)}), \quad (14.19)$$

où la fonction g est donnée en (14.18).

Les équations (14.12) et (14.13) définent une application différentiable \mathcal{R} dans le plan $(K_2, K_1) = \beta(h, J)$. Son itération est montrée dans le graphique suivant.



Avec

$$K_2^{(n)} = \mathcal{R}_2(K_1^{(n-1)}, K_2^{(n-1)}) = K_2^{(n-1)} + \frac{1}{2} \ln \left[\frac{\cosh(2K_1^{(n-1)} + K_2^{(n-1)})}{\cosh(2K_1^{(n-1)} - K_2^{(n-1)})} \right],$$

\mathcal{R}_2 est une fonction qui croit à chaque itération (pour K_1 et K_2 positives) tandis que K_1 est décroissante pour $|K_2|$ croissant,

$$K_1^{(n)} = \mathcal{R}_1(K_1^{(n-1)}, K_2^{(n-1)}) = \frac{1}{4} \ln \left[\frac{\cosh(2K_1^{(n-1)} + K_2^{(n-1)}) \cosh(2K_1^{(n-1)} - K_2^{(n-1)})}{\cosh^2(K_2^{(n-1)})} \right].$$

Comme on le voit dans le graphique, les points fixes de \mathcal{R} sont $K_1 = \infty, K_2 = 0$ donc $(u, v) = (e^{-K_1}, e^{-K_2}) = (0, 1)$ ainsi que $u = 1$ et $v \in [0, 1]$. Le premier point fixe est instable et il n'est jamais atteint. Malgré le fait que dans ce point la longueur de corrélation, ξ est infinie, il ne correspond donc pas à un point critique. Les points sur la ligne $(u, v) \in 0 \times [0, 1]$ sont tous stables avec $\xi = 0$.

Chapitre 15

Eléments de la théorie cinétique

Dans ce chapitre nous ne discutons pas vraiment un modèle de la mécanique statistique, mais nous dérivons une équation qui est très importante pour des systèmes de particules dilués qui interagissent faiblement et pour lesquelles l'approximation fluide devient mauvaise. La démarche présentée ici permet aussi une approche systématique à la mécanique statistique hors équilibre.

15.1 L'hierarchie BBGKY

(D'après : Bogoliubov, Born, Green, Kirkwood et Yvon.)

Nous commençons avec l'équation de Liouville pour un état quelconque sur Γ_N , (1.12),

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho = -\{\rho, H\} \quad \text{où} \quad \partial_t \rho + \{\rho, H\} = 0. \quad (15.1)$$

Nous supposons un système avec des interactions à deux corps décrites par un potentiel $u(\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j)$ et nous posons

$$u_{ij} = u(\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j). \quad (15.2)$$

Les particules peuvent aussi être soumises à une force externe dérivée d'un potentiel Φ ,

$$\mathbf{F}(\mathbf{q}) = -\nabla\Phi(\mathbf{q}).$$

Donc pour

$$x = (\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1; \mathbf{q}_2, \mathbf{p}_2; \dots; \mathbf{q}_N, \mathbf{p}_N) \equiv x^{(N)}$$

la fonction de Hamilton est

$$H(x^{(N)}) = \sum_{i=1}^N \left[\frac{1}{2m} \mathbf{p}_i^2 + \Phi(\mathbf{q}_i) \right] + \sum_{i<j}^N u_{ij}. \quad (15.3)$$

Nous définissons les fonctions de répartition réduites à $n \leq N$ particules par

$$\begin{aligned} f_n(x^{(n)}, t) &\equiv f_n(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1; \mathbf{q}_2, \mathbf{p}_2; \cdots; \mathbf{q}_n, \mathbf{p}_n, t) \\ &= \frac{1}{h^{3N}(N-n)!} \int \rho(x^{(N)}, t) d^3 q_{n+1} d^3 p_{n+1} \cdots d^3 q_N d^3 p_N \end{aligned} \quad (15.4)$$

Ici $\rho(x)/(N!h^{3N})$ est normalisée comme densité de probabilité. Ainsi f_n est proportionnel à la densité de probabilité de trouver à l'instant t une particule avec position \mathbf{q}_1 et impulsion \mathbf{p}_1 , une avec $\mathbf{q}_2, \mathbf{p}_2$ etc. jusqu'à $\mathbf{q}_n, \mathbf{p}_n$. La normalisation est telle que

$$\frac{1}{n!} \int f_n(x^{(n)}, t) d^{6n} x = \frac{N!}{(N-n)!n!} \quad (15.5)$$

ce qui est le nombre de façons distincts de choisir n particules parmi les N dans notre système. On vérifie aisément que

$$\int f_{n+1}(x^{(n+1)}, t) d^3 q_{n+1} d^3 p_{n+1} = (N-n) f_n(x^{(n)}, t).$$

La fonction de répartition à une particule, $f_1(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$, est normalisée telle que

$$\int f_1(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) d^3 q d^3 p = N. \quad (15.6)$$

Elle s'interprète comme la densité moyenne de particules au point (\mathbf{q}, \mathbf{p}) dans l'espace de phase. Son intégrale sur les impulsions donne la densité moyenne de particules dans l'espace physique,

$$n(\mathbf{q}, t) = \int f_1(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) d^3 p. \quad (15.7)$$

A partir de l'équation Liouville (15.1) nous dérivons maintenant une hiérarchie d'équations d'évolution pour les f_n . Nous commençons avec f_1 . Nous multiplions (15.1) avec

$$\frac{1}{(N-1)!h^{3N}} d^3 q_2 d^3 p_2 \cdots d^3 q_N d^3 p_N$$

et intégrons sur les $N-1$ positions et impulsion \mathbf{q}_i et \mathbf{p}_i , $i = 2, \dots, N$.

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} = \frac{1}{(N-1)!h^{3N}} \int d^3 q_2 d^3 p_2 \cdots d^3 q_N d^3 p_N \{H, \rho\} = I_1 + I_2.$$

Nous démontrons d'abord que

$$I_1 \equiv \frac{1}{(N-1)!h^{3N}} \int d^3 q_2 d^3 p_2 \cdots d^3 q_N d^3 p_N \left\{ \frac{1}{2m} \mathbf{p}_1^2 + \Phi(\mathbf{q}_1), \rho \right\} \quad (15.8)$$

et

$$I_2 \equiv \frac{1}{(N-1)!h^{3N}} \int d^3q_2 d^3p_2 \cdots d^3q_N d^3p_N \left\{ \sum_{j=2}^N u_{1j}, \rho \right\}. \quad (15.9)$$

Pour (15.8) nous commençons avec l'expression attendue dans l'intégrale,

$$\left\{ \sum_{i=1}^N \left[\frac{1}{2m} \mathbf{p}_i^2 + \Phi(\mathbf{q}_i) \right], \rho \right\} \quad (15.10)$$

et nous constatons que

$$\begin{aligned} \int d^3q_i d^3p_i \left\{ \frac{1}{2m} \mathbf{p}_i^2 + \Phi(\mathbf{q}_i), \rho \right\} &= \int d^3q_i d^3p_i \left(\frac{\partial \Phi(\mathbf{q}_i)}{\partial \mathbf{q}_i} \frac{\partial \rho}{\partial \mathbf{p}_i} - \frac{1}{m} \mathbf{p}_i \frac{\partial \rho}{\partial \mathbf{q}_i} \right) \\ &= \int d^3q_i d^3p_i \left[\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \left(\frac{\partial \Phi(\mathbf{q}_i)}{\partial \mathbf{q}_i} \rho \right) - \frac{1}{m} \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}_i} (\mathbf{p}_i \rho) \right] = 0 \end{aligned}$$

Le premier terme intégré sur d^3p_i donne un terme de bord qui disparaît parce que ρ décroît rapidement et s'annule à l'infini. De même avec le deuxième terme, son intégrale sur d^3q_i donne un terme de bord qui s'annule à l'infini (ou au bord du volume considéré). Donc de (15.10) seules les termes non-intégrés restent ce qui résulte en I_1 . La situation est similaire pour I_2 ,

$$\{u_{ij}, \rho\} = \frac{\partial u}{\partial \mathbf{q}_i} \frac{\partial \rho}{\partial \mathbf{p}_i} + \frac{\partial u}{\partial \mathbf{q}_j} \frac{\partial \rho}{\partial \mathbf{p}_j}$$

et si l'on intègre sur d^3p_i et d^3p_j la décroissance de ρ pour $p \rightarrow \infty$ fait disparaître le terme de bord qui résulte et ils restent seulement les termes donnés en I_2 .

Le terme I_1 se calcule facilement. Comme l'intégration porte sur les variables $\mathbf{q}_2, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{q}_N, \mathbf{p}_N$ qui ne sont pas affectées par le crochet de Poisson, nous pouvons les effectuer d'abord, ce qui transforme ρ en f_1 , sur lequel nous réalisons après les dérivations nécessaires,

$$I_1 = \left\{ \frac{1}{2m} \mathbf{p}_1^2 + \Phi(\mathbf{q}_1), f_1 \right\} = \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{q}_1} \frac{\partial f_1}{\partial \mathbf{p}_1} - \frac{1}{m} \mathbf{p}_1 \frac{\partial f_1}{\partial \mathbf{q}_1}.$$

Le terme I_2 est une somme de $N-1$ intégrales portant sur $\{u_{1j}, \rho\}$ pour $j = 2, \dots, N$. Comme la fonction ρ est symétrique sous l'échange de deux particules, les $N-1$ intégrales sont égales entre elles et l'on obtient

$$I_2 = \frac{1}{(N-2)!h^{3N}} \int \prod_{i=2}^N d^3q_i d^3p_i \{u_{12}, \rho\} = \int d^3q_2 d^3p_2 \frac{\partial u}{\partial \mathbf{q}_1} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_1} f_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{p}_2, t).$$

De nouveau, le terme $\partial f_2 / \partial \mathbf{p}_2$ peut être écrit comme dérivée totale et ne contribue pas.

Nous pouvons résumer l'équation d'évolution pour f_1 comme

$$\left[\partial_t + \frac{\mathbf{p}}{m} \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}} + \mathbf{F} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \right] f_1(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) = \int d^3 q' d^3 p' \frac{\partial u(\mathbf{q} - \mathbf{q}')}{\partial \mathbf{q}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} f_2(\mathbf{q}, \mathbf{p}, \mathbf{q}', \mathbf{p}', t). \quad (15.11)$$

Ce calcul se généralise sans difficulté majeure pour donner l'équation d'évolution de f_n comme

$$\partial_t f_n + \{f_n, H_n\} = \int d^3 q_{n+1} d^3 p_{n+1} \sum_{i=1}^n \frac{\partial u_{i,n+1}}{\partial \mathbf{q}_i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} f_{n+1}, \quad (15.12)$$

où nous avons introduit H_n , l'hamiltonien de n particules,

$$H_n = \sum_{i=1}^n \left[\frac{1}{2m} \mathbf{p}_i^2 + \Phi(\mathbf{q}_i) \right] + \sum_{i < j}^n u_{ij}.$$

Cette hiérarchie d'équations, appelée 'hiérarchie BBGKY' d'après Bogoliubov, Born, Green, Kirkwood et Yvon, est exacte et parfaitement équivalente à l'équation de Liouville. Son intérêt est dans les approximations qu'elle permet d'effectuer de façon systématique. Nous en discutons les deux les plus importantes dans les sections qui suivent.

15.2 l'Equation de Vlasov

Ici nous supposons que la fonction f_2 puissent être approximée par le produit,

$$f_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{p}_2, t) \simeq f_1(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1, t) f_1(\mathbf{q}_2, \mathbf{p}_2, t) \equiv f(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1, t) f(\mathbf{q}_2, \mathbf{p}_2, t). \quad (15.13)$$

Ici et par la suite nous dénommons la fonction de répartition d'une particule par f , donc $f_1 \equiv f$. L'éq (15.13) correspond à l'hypothèse de particules indépendantes les unes des autres. On néglige donc les corrélations. Dans ce cas

$$I_2 = \int d^3 q' d^3 p' \frac{\partial u(\mathbf{q} - \mathbf{q}')}{\partial \mathbf{q}} f(\mathbf{q}', \mathbf{p}', t) \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} f(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) = \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}} \bar{u}(\mathbf{q}, t) \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} f(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t), \quad (15.14)$$

où nous avons introduit le champ moyen $\bar{u}(\mathbf{q}, t)$,

$$\bar{u}(\mathbf{q}, t) = \int d^3 q' d^3 p' u(\mathbf{q} - \mathbf{q}') f(\mathbf{q}', \mathbf{p}', t). \quad (15.15)$$

En insérant ceci dans (15.11) nous obtenons

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}} + \left[\mathbf{F}(\mathbf{q}, t) - \frac{\partial \bar{u}(\mathbf{q}, t)}{\partial \mathbf{q}} \right] \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \right) f(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) = 0. \quad (15.16)$$

Ceci est l'équation de Vlasov, proposé par Andrey Vlasov en 1938. L'hypothèse d'indépendance a pour conséquence le remplacement des interactions des particules par leur interaction avec un potentiel moyen, $\bar{u}(\mathbf{q}, t)$. Une particule positionnée en \mathbf{q} , ressent globalement l'effet des autres particules à travers le potentiel $\bar{u}(\mathbf{q}, t)$. Cette approximation est très utiles pour des interactions à longue portée (force de Coulomb, gravitation) dans des plasma/gaz qui ne sont pas trop denses.

Mais attention : le potentiel moyen dépend de la fonction f , par l'intégrale (15.15). L'éq. (15.16) est donc une équation integro-différentielle non-linéaire et en générale très difficile à résoudre. Mais elle est utile pour une analyse générique, par exemple pour trouver des phénomènes de relaxation (l'amortissement Landau dans des plasmas de particules chargées) ou d'instabilité (instabilité gravitationnelle de Jeans).

On constate facilement que l'équation de Vlasov ne brise pas la réversibilité des équations microscopiques ; elle est invariante sous $(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) \mapsto (\mathbf{q}, -\mathbf{p}, -t)$.

15.2.1 Application : Amortissement de Landau

Nous considérons un plasma dans un champ électromagnétique faible. Sans champ, les électrons et ions du plasma sont en équilibre tel qu'il n'y a pas de densité de charge. La présence du champ les anime et perturbe cet équilibre. Nous supposons que les ions, beaucoup plus lourds, ne sont pas déplacés et nous nous concentrons sur les électrons. Ils satisfont l'équation

$$[\partial_t + m^{-1}\mathbf{p}\partial_{\mathbf{q}} - e(\mathbf{E} + \frac{1}{mc}\mathbf{p} \wedge \mathbf{B})\partial_{\mathbf{p}}]f(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) = 0. \quad (15.17)$$

Nous séparons f en la contribution non perturbée qui est supposée statique, homogène et isotrope avec une fonction de distribution $f_0(|\mathbf{p}|)$ et une perturbation δf . Nous analysons la composante de fréquence ω et vecteur d'onde \mathbf{k} de la perturbation. Donc

$$f(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) = f_0(|\mathbf{p}|) + f_1(\mathbf{p})e^{i(\mathbf{k}\mathbf{q} - \omega t)}. \quad (15.18)$$

Nous insérons ceci en (15.17) et ne gardons que les termes de premier ordre en f_1 que nous supposons d'être du même ordre que \mathbf{E} . Ceci donne avec $\mathbf{E} = \mathbf{E}_1 e^{i(\mathbf{k}\mathbf{q} - \omega t)}$

$$-i[\omega - m^{-1}\mathbf{p}\mathbf{k}]f_1 = e\mathbf{E}_1\partial_{\mathbf{p}}f_0(|\mathbf{p}|). \quad (15.19)$$

Due à l'isotropie de f_0 , $\partial_{\mathbf{p}}f_0$ est parallèle à \mathbf{p} et le champ magnétique ne contribue pas dans (15.19). L'inhomogénéité f_1 génère une densité de charge et donc un champ électrique qui s'oppose au champ original et le réduit. Ce processus qui absorbe de l'énergie du champ électrique est l'amortissement Landau. Nous calculons la perméabilité ϵ pour cette situation et démontrons qu'elle a une composante imaginaire positive ce qui signifie de la dissipation (voir cours Electrodynamique II).

La densité de charge des électrons perturbés est

$$\rho = -ee^{i(\mathbf{k}\mathbf{q}-\omega t)} \int f_1 d^3p = ie^2 e^{i(\mathbf{k}\mathbf{q}-\omega t)} \mathbf{E}_1 \int d^3p \frac{1}{m^{-1}\mathbf{p}\mathbf{k} - \omega} \partial_{\mathbf{p}} f_0(|\mathbf{p}|). \quad (15.20)$$

Le champ électrique induit par cette densité de charge est donné par

$$i\mathbf{k} \cdot \mathbf{E}' = 4\pi\rho. \quad (15.21)$$

Le champ macroscopique \mathbf{D} est alors le champ total moins la partie générée par les électrons, $\mathbf{D} = \mathbf{E} - \mathbf{E}' = \epsilon\mathbf{E}$. Nous ne calculons que la partie 'longitudinal' (c'est-à-dire proportionnel à \mathbf{k}) de \mathbf{E}' qui est donnée par (15.21). En supprimant le facteur $e^{i(\mathbf{k}\mathbf{q}-\omega t)}$ qui est commun à tous les termes, ceci donne

$$-ikE'_\ell = ik(\epsilon_\ell - 1)E_1 = -4\pi ie^2 E_1 \int d^3p \frac{1}{m^{-1}\mathbf{p}\mathbf{k} - \omega} \hat{\mathbf{k}} \partial_{\mathbf{p}} f_0(|\mathbf{p}|) \quad \text{donc} \quad (15.22)$$

$$\epsilon_\ell = 1 - \frac{4\pi e^2}{k} \int d^3p \frac{1}{m^{-1}\mathbf{p}\mathbf{k} - \omega} \hat{\mathbf{k}} \partial_{\mathbf{p}} f_0(|\mathbf{p}|). \quad (15.23)$$

Pour calculer ϵ_ℓ il faut donner une règle comment contourner la singularité à $\mathbf{p}\mathbf{k} = m\omega$. Pour ceci nous supposons que le champ a été lentement activé dans le passé. Nous remplaçons donc ω par $\omega + i\delta$, $\delta > 0$, tel que $\exp(-it(\omega + i\delta)) \rightarrow 0$ pour $t \rightarrow -\infty$.

Nous supposons (sans perte de généralité) $\mathbf{k} \parallel \mathbf{e}_3$ et effectuons déjà l'intégrale le long de dp_1 et dp_2 ,

$$\epsilon_\ell = 1 - \frac{4\pi e^2}{k} \int dp_3 \frac{1}{m^{-1}p_3k - (\omega + i\delta)} \frac{dF}{dp_3}(p_3), \quad (15.24)$$

ou nous avons introduit

$$F(p_3) = \int dp_1 dp_2 f(|\mathbf{p}|).$$

Pour l'intégrale finale nous utilisons la formule de Sochocki-Plemelj (voir cours d'électrodynamique II)

$$\lim_{\delta \rightarrow 0} \int \frac{f(z)}{z - w - i\delta} dz = \int \frac{f(z)}{z - w} dz + i\pi f(w), \quad \text{avec} \quad (15.25)$$

$$\int \frac{f(z)}{z - w} dz \equiv \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \left(\int_{-\infty}^{w-\epsilon} \frac{f(z)}{z - w} dz + \int_{w+\epsilon}^{\infty} \frac{f(z)}{z - w} dz \right).$$

En appliquant ceci sur (15.24) nous trouvons

$$\begin{aligned} \epsilon_\ell &= 1 - \frac{4\pi e^2 m}{k^2} \left[\int dp_3 \frac{1}{(p_3 - m\omega/k)} \frac{dF}{dp_3}(p_3) + i\pi \frac{dF}{dp_3}(p_3) \Big|_{p_3=m\omega/k} \right] \\ &= \epsilon_R + i\epsilon_I \end{aligned} \quad (15.26)$$

avec

$$\epsilon_I = -\frac{4\pi^2 e^2 m}{k^2} \left. \frac{dF}{dp_3}(p_3) \right|_{p_3=m\omega/k}. \quad (15.27)$$

Comme nous le savons de l'électrodynamique la partie imaginaire de ϵ est responsable pour la dissipation. Cette amortissement Landau est quand même très remarquable car nous n'avons pas introduit des collisions et nous sommes partis de l'équation de Vlasov, équation réversible, et quand même arrivé à un phénomène d'amortissement, mais un amortissement réversible.

L'énergie dissipée par volume et par unité de temps est (voir ED II)

$$W = \mathbf{E} \cdot \dot{\mathbf{P}}, \quad (15.28)$$

ou $\mathbf{P} = \chi \mathbf{E}$ est la polarisation du milieu et χ est la susceptibilité électrique avec $\epsilon = 1 + 4\pi\chi$. Pour une onde monochromatique la moyenne sur une période de $\langle \mathbf{E} \cdot \dot{\mathbf{E}} \rangle = 0$ et donc

$$\langle W \rangle = \langle \mathbf{E} \cdot \dot{\mathbf{P}} \rangle = \frac{1}{4\pi} \langle \mathbf{E} \cdot \epsilon \dot{\mathbf{E}} \rangle = \frac{1}{4\pi} \langle \mathbf{E} \cdot \dot{\mathbf{D}} \rangle.$$

Ici le crochet pointu indique la moyenne temporelle. Ceci est vérifié pour les champs physiques, i.e. la partie réelle de $\mathbf{E}_1 \exp i(\mathbf{k}\mathbf{q} - \omega t)$ et de même pour \mathbf{D} . Nous trouvons alors

$$\langle W \rangle = \frac{1}{4\pi} \langle \mathbf{E}_{\text{phys}} \dot{\mathbf{D}}_{\text{phys}} \rangle = \frac{-i\omega}{16\pi} \langle (\mathbf{E} + \mathbf{E}^*)(\epsilon \mathbf{E} - \epsilon^* \mathbf{E}^*) \rangle. \quad (15.29)$$

En plus, il a fallu prendre la partie réelle pour \mathbf{E} et \mathbf{D} , $\mathbf{E}_{\text{phys}} = (\mathbf{E} + \mathbf{E}^*)/2$ et de même pour \mathbf{D}_{phys} . Comme $\langle \mathbf{E}^2 \rangle = \langle (\mathbf{E}^*)^2 \rangle = 0$ nous arrivons à

$$\langle W \rangle = \frac{-i\omega}{16\pi} (\epsilon - \epsilon^*) |\mathbf{E}|^2 = \omega \frac{\text{Im}\epsilon}{8\pi} |\mathbf{E}|^2 = -|\mathbf{E}|^2 \frac{\pi e^2 m \omega}{2k^2} \left. \frac{dF}{dp_3}(p_3) \right|_{p_3=m\omega/k}. \quad (15.30)$$

Dans les exercices nous montrerons que pour une distribution f_0 isotrope, $\frac{dF}{dp_3} \leq 0$ et donc l'énergie dissipée $\langle W \rangle$ est positive.

Cette perte d'énergie est due aux électrons dont la vitesse coïncide avec la vitesse de phase de l'onde, $\mathbf{p}/m = (\omega/k)\hat{\mathbf{k}}$. Par rapport à ces électrons le champ est stationnaire et il effectue un travail aux électrons avec moyenne (sur une période) non-nulle.

Il est par contre intéressant que cette perte d'énergie qui n'est pas due aux collisions dans le plasma, est réversible et elle n'est donc pas liée à une croissance de l'entropie. Mais notez aussi que pour une distribution d'électrons qui est anisotrope il peut arriver que $\frac{dF}{dp_3}(m\omega/k) > 0$ et donc les électrons fournissent du travail et le champ électrique est animé au lieu de dissipé.

15.3 L'équation de Boltzmann

Ici nous discutons une autre approximation de (15.11) qui brise la réversibilité des équations microscopiques.

15.3.1 Dérivation

Ici nous remplaçons le terme de droite dans l'éq. (15.11) par une intégrale de collision. Nous supposons que les particules n'interagissent que quand elles se trouvent pratiquement au même endroit (interaction de très courte portée), et dans ce cas elles font une collision élastique à deux particules. Nous supposons que le système est suffisamment dilué que nous pouvons négliger les interactions à plus que deux particules. Nous voulons calculer le terme de droite de l'éq. (15.11) dans cette approximation.

Soient \mathbf{p} , \mathbf{p}_1 les impulsions avant la collision et \mathbf{p}' , \mathbf{p}'_1 les impulsions après la collision. La conservation de l'impulsion et de l'énergie imposent

$$\mathbf{p} + \mathbf{p}_1 = \mathbf{p}' + \mathbf{p}'_1 \quad \text{et} \quad \mathbf{p}^2 + \mathbf{p}_1^2 = (\mathbf{p}')^2 + (\mathbf{p}'_1)^2. \quad (15.31)$$

Nous introduisons encore l'impulsion du centre de masse, \mathbf{p}_g et l'impulsion relative, \mathbf{p}_r

$$\mathbf{p}_g = \mathbf{p} + \mathbf{p}_1 \quad \text{et} \quad \mathbf{p}_r = \frac{1}{2}(\mathbf{p} - \mathbf{p}_1). \quad (15.32)$$

Avec ceci nous trouvons

$$\mathbf{p} = \frac{1}{2}\mathbf{p}_g + \mathbf{p}_r, \quad \mathbf{p}_1 = \frac{1}{2}\mathbf{p}_g - \mathbf{p}_r, \quad (15.33)$$

$$\mathbf{p}' = \frac{1}{2}\mathbf{p}_g + \mathbf{p}'_r, \quad \mathbf{p}'_1 = \frac{1}{2}\mathbf{p}_g - \mathbf{p}'_r \quad \text{et} \quad (15.34)$$

$$\mathbf{p}_g = \mathbf{p}'_g, \quad \mathbf{p}_r^2 = (\mathbf{p}'_r)^2. \quad (15.35)$$

Nous nous plaçons alors dans le référentiel du centre de masse qui est animé par rapport au laboratoire du mouvement uniforme de vitesse $v_g = p_g/2m$. Dans ce référentiel la dynamique de la collision est équivalente à celle d'une particule de mass $\mu = m/2$ qui interagit avec une particule A immobile au centre $\mathbf{q}_g = 0$.

(Cela ce voit comme suit : comme $\mathbf{F}_{12} = -\mathbf{F}_{21} = \mathbf{F}(\mathbf{q} - \mathbf{q}_1)$ on déduit pour $\mathbf{q}_r = \mathbf{q} - \mathbf{q}_1$ l'équation de mouvement

$$\ddot{\mathbf{q}}_r = \frac{1}{m}(\mathbf{F}_{12} - \mathbf{F}_{21}) = \frac{2}{m}\mathbf{F}(\mathbf{q}_r) \quad \text{ou} \quad \mu\ddot{\mathbf{q}}_r = \mathbf{F}(\mathbf{q}_r).$$

La collision dans ce système se déroule comme suit : la particule a se dirige vers le centre de force A (qui reste immobile) avec impulsion \mathbf{p}_r . Pendant la collision elle est déviée de sorte que son impulsion finale est \mathbf{p}'_r . Pour décrire cette collision il faut introduire la section efficace σ (voir Electrodynamique II) définie comme suit : Soit Ψ le flux de particules a ayant toutes la même impulsion \mathbf{p}_r (le nombre de particules par unité de temps qui franchissent une surface unité normale à \mathbf{p}_r) dirigées vers la cible A consistant de ν particules. Le nombre de collisions par unité de temps dans laquelle une particule est déviée dans l'angle solide infinitésimal $d\Omega$ est alors

$$\frac{dn_c}{dt} = \Psi \nu \sigma d\Omega. \quad (15.36)$$

Ici σ est la section efficace différentielle qui dépend de l'impulsion $|\mathbf{p}_r|$ et de l'angle de deflection θ ,

$$\cos \theta = \frac{\mathbf{p}_r \cdot \mathbf{p}'_r}{|\mathbf{p}_r| |\mathbf{p}'_r|}.$$

Pour une densité volumique n de particules dans une petite région spatiale qui ont toutes la même vitesse v , le flux est

$$\Psi = nv.$$

Nous considérons un volume $dD = d^3q d^3p$ de l'espace de phase et nous voulons calculer comment change le nombre de particules dans ce volume du aux collisions. D'abord, les particules initialement dans dD qui entre en collision avec une autre particule, en générale ne finissent plus dans d^3p car elles changent leur direction et, en générale, leur impulsion. Dans le référentiel du centre de masse, le nombre de particules (par unité de volume) qui franchissent une surface d'aire unité normale à \mathbf{v}_r dans le temps dt est

$$dt\Psi = n|\mathbf{v}_r|dt = \frac{|\mathbf{p}_r|}{\mu} n dt = \frac{|\mathbf{p} - \mathbf{p}_1|}{m} n dt.$$

Nous notons encore que la densité des particules avec impulsion \mathbf{p}_r fois le nombre de particules fixées sur la cible dans l'élément dD de l'espace de phase est

$$n\nu = f_2(\mathbf{q}, \mathbf{p}, \mathbf{q}, \mathbf{p}_1) d^3p d^3q d^3p_1.$$

Donc le nombre de collisions dans dD est

$$dn_c = \frac{1}{m} \sigma(|\mathbf{p} - \mathbf{p}_1|/2, \theta) |\mathbf{p} - \mathbf{p}_1| f_2(\mathbf{q}, \mathbf{p}, \mathbf{q}, \mathbf{p}_1) d^3p d^3q d^3p_1 d\Omega dt. \quad (15.37)$$

Ceci est le nombre de collisions (par volume) entre t et $t + dt$ qui changent les impulsions $(\mathbf{p}, \mathbf{p}_1)$ en $(\mathbf{p}', \mathbf{p}'_1)$. Son intégrale sur d^3p_1 et sur les directions $d\Omega$ donne le nombre de particules qui disparaissent du domaine dD dans cet interval de temps,

$$I_c^{(-)} d^3q d^3p dt = d^3q d^3p dt \int d^3p_1 \int d\Omega \frac{|\mathbf{p} - \mathbf{p}_1|}{m} \sigma(|\mathbf{p} - \mathbf{p}_1|/2, \theta) f_2(\mathbf{q}, \mathbf{p}, \mathbf{q}, \mathbf{p}_1). \quad (15.38)$$

Mais il existe une deuxième contributions à l'intégrale des collisions. Ce sont les particules qui sont en dehors de dD avant la collision et qui finissent en dD due à la collision. C'est des particules avec des impulsions initiales \mathbf{p}' et \mathbf{p}'_1 et des impulsions finales \mathbf{p} et \mathbf{p}_1 . Nous pouvons utiliser la même formule comme pour dn_c en échangeant simplement $(\mathbf{p}, \mathbf{p}_1)$ et $(\mathbf{p}', \mathbf{p}'_1)$,

$$dn'_c = \frac{1}{m} \sigma(|\mathbf{p} - \mathbf{p}_1|/2, \theta) |\mathbf{p} - \mathbf{p}_1| f_2(\mathbf{q}, \mathbf{p}', \mathbf{q}, \mathbf{p}'_1, t) d^3 p' d^3 p'_1 d\Omega dt.$$

Ici nous avons profité du fait que $|\mathbf{p} - \mathbf{p}_1| = |\mathbf{p}' - \mathbf{p}'_1|$ et $\theta = \theta'$. Nous utilisons encore que (exercice!)

$$d^3 p d^3 p_1 = d^3 p_g d^3 p_r = d^3 p' d^3 p'_1.$$

Ceci donne pour le nombre de particules qui entrent le domain dD due à une collision,

$$I_c^{(+)} d^3 q d^3 p dt = d^3 q d^3 p dt \int d^3 p_1 \int d\Omega \frac{|\mathbf{p} - \mathbf{p}_1|}{m} \sigma(|\mathbf{p} - \mathbf{p}_1|/2, \theta) f_2(\mathbf{q}, \mathbf{p}', \mathbf{q}, \mathbf{p}'_1, t). \quad (15.39)$$

En remplaçant le terme de droit dans (15.11) par $I_c^{(+)} - I_c^{(-)}$ nous obtenons

$$\left[\partial_t + \frac{\mathbf{p}}{m} \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}} + \mathbf{F} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \right] f_1(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) = I_c^{(+)} - I_c^{(-)} = \int d^3 p_1 \int d\Omega \frac{|\mathbf{p} - \mathbf{p}_1|}{m} \sigma\left(\frac{|\mathbf{p} - \mathbf{p}_1|}{2}, \theta\right) [f_2(\mathbf{q}, \mathbf{p}', \mathbf{q}, \mathbf{p}'_1, t) - f_2(\mathbf{q}, \mathbf{p}, \mathbf{q}, \mathbf{p}_1, t)]. \quad (15.40)$$

Pour arriver à l'équation de Boltzmann, nous supposons encore que le système soit suffisamment dilué que nous pouvons remplacer (de nouveau $f_1 \equiv f$)

$$f_2(\mathbf{q}, \mathbf{p}, \mathbf{q}, \mathbf{p}_1, t) \simeq f(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) f(\mathbf{q}, \mathbf{p}_1, t) \quad \text{et} \quad f_2(\mathbf{q}, \mathbf{p}', \mathbf{q}, \mathbf{p}'_1, t) \simeq f(\mathbf{q}, \mathbf{p}', t) f(\mathbf{q}, \mathbf{p}'_1, t). \quad (15.41)$$

Ceci est l'hypothèse du chaos moléculaire de Boltzmann (Boltzmann'scher Stosszahlansatz). Mais ce n'est pas que cette hypothèse qui est à l'origine de l'irréversibilité de l'équation de Boltzmann, laquelle nous le verrons dans le prochain paragraphe. Nous avons aussi utilisé (15.41) pour arriver à l'équation de Vlasov. Ici il est en plus important que nous discutons les collisions avec un ansatz probabilité, la section efficace $\sigma(p_r, \theta)$ est la *probabilité* d'une collision dans la direction θ .

Avec l'hypothèse (15.41)

$$\begin{aligned} & \left[\partial_t + \frac{\mathbf{p}}{m} \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}} + \mathbf{F} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \right] f(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) = \\ & \int d^3 p_1 \int d\Omega \frac{|\mathbf{p} - \mathbf{p}_1|}{m} \sigma(|\mathbf{p} - \mathbf{p}_1|/2, \theta) [f(\mathbf{q}, \mathbf{p}', t) f(\mathbf{q}, \mathbf{p}'_1, t) - f(\mathbf{q}, \mathbf{p}) f(\mathbf{q}, \mathbf{p}_1, t)] \\ & = \int d^3 p_1 \int d\Omega \frac{|\mathbf{p} - \mathbf{p}_1|}{m} \sigma(|\mathbf{p} - \mathbf{p}_1|/2, \theta) [f' f'_1 - f f_1]. \quad (15.42) \end{aligned}$$

Ceci est l'équation de Boltzmann (Ludwig Boltzmann, 1872). Les indices $_1$ et les primes dans f après la deuxième signe d'égalité se réfèrent aux arguments \mathbf{p}_1 , \mathbf{p}' et \mathbf{p}'_1 . Les impulsions avec une prime sont données par

$$\begin{aligned}\mathbf{p}' &= \frac{1}{2}(\mathbf{p} + \mathbf{p}_1) + \mathbf{p}'_r, & \mathbf{p}'_1 &= \frac{1}{2}(\mathbf{p} + \mathbf{p}_1) - \mathbf{p}'_r \quad \text{avec} \\ \mathbf{p}_r &= \frac{1}{2}(\mathbf{p} - \mathbf{p}_1), & |\mathbf{p}'_r| &= |\mathbf{p}_r|, \quad \cos \theta = \frac{\mathbf{p}_r \cdot \mathbf{p}'_r}{|\mathbf{p}_r||\mathbf{p}'_r|}.\end{aligned}$$

L'intégration sur $d\Omega$ est l'intégration sur les direction de \mathbf{p}'_r .

15.3.2 Conservation du nombre de particules

Nous introduisons encore la densité volumique des particules,

$$n(\mathbf{q}, t) = \int d^3p f(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) \quad (15.43)$$

et la densité de courant de particules,

$$\mathbf{j}_N(\mathbf{q}, t) = \int d^3p \frac{\mathbf{p}}{m} f(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t). \quad (15.44)$$

Nous examinons aussi l'intégrale d^3p du terme des collisions,

$$\begin{aligned}I_{ff_1}(\mathbf{q}, t) &\equiv \int d^3p I_c^{(-)} \\ &= \int d^3p d^3p_1 \int d\Omega \frac{|\mathbf{p} - \mathbf{p}_1|}{m} \sigma\left(\frac{|\mathbf{p} - \mathbf{p}_1|}{2}, \theta\right) f(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) f(\mathbf{q}, \mathbf{p}_1, t)\end{aligned}$$

Pour $\int d^3p I_c^{(+)}$ nous utilisons que $d^3p d^3p_1 = d^3p' d^3p'_1$ tel que

$$\begin{aligned}I_{f'f'_1}(\mathbf{q}, t) &\equiv \int d^3p I_c^{(+)} \\ &= \int d^3p' d^3p'_1 \int d\Omega \frac{|\mathbf{p}' - \mathbf{p}'_1|}{m} \sigma\left(\frac{|\mathbf{p}' - \mathbf{p}'_1|}{2}, \theta\right) f(\mathbf{q}, \mathbf{p}', t) f(\mathbf{q}, \mathbf{p}'_1, t).\end{aligned}$$

Donc $I_{ff_1}(\mathbf{q}, t) = I_{f'f'_1}(\mathbf{q}, t)$. L'intégrale de l'équation de Boltzmann sur les impulsions donne alors

$$\partial_t n + \nabla \cdot \mathbf{j}_N = 0, \quad (15.45)$$

ce qui n'est rien d'autre que la loi de conservation du nombre de particules. Pour y arriver nous avons encore utilisé que $\int d^3p \partial_{\mathbf{p}} f = 0$ car le terme de bord ne contribue

pas, $f \rightarrow 0$ pour $\mathbf{p} \rightarrow \infty$. (Ici et par la suite nous utilisons souvent la notation $\partial_x f$ comme abréviation pour $\partial f / \partial x$ ceci aussi si x a plusieurs composantes.)

Le nombre total de particules est

$$N = \int d^3 q n$$

et

$$\partial_t N = \int d^3 q \partial_t n = \int d^3 q \nabla \cdot \mathbf{j}_N = \int d^2 s \mathbf{n} \cdot \mathbf{j}_N = 0$$

car la composante normale de \mathbf{j}_N disparaît au bord du récipient qui contient nos particules. Au dernier terme $d^2 s$ est l'élément d'intégration de surface et \mathbf{n} est la normale à la surface.

L'équation de Boltzmann conserve alors le nombre de particules. Elle conserve aussi l'énergie et l'impulsion mais pas l'entropie comme nous le verrons par la suite.

15.3.3 Le théorème H

L'entropie du gaz de particules est

$$S = -k_B \int \rho \ln \rho d\tilde{\Gamma}.$$

Mais si nous supposons, comme pour l'équation de Boltzmann que les particules soient indépendantes les unes des autres ρ est donnée par la fonction de répartition à une particule, f , via

$$\rho(x_1, \dots, x_N, t) = \frac{h^{3N} N!}{N^N} \prod_{i=1}^N f(x_i, t). \quad (15.46)$$

Donc

$$\begin{aligned} S &= -k_B \left[\frac{1}{N} \sum_i \int d^3 q_i d^3 p_i f(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i, t) \ln(f(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i, t)) \right] - k_B [3N \ln(h) + \ln(N!/N^N)] \\ &= -k_B \int d^3 q d^3 p f(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) \ln(f(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)) + \text{const.} \quad (15.47) \end{aligned}$$

Nous négligeons la constante additive et introduisons la densité d'entropie,

$$H(\mathbf{q}, t) = -k_B \int d^3 p f(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) \ln(f(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)). \quad (15.48)$$

Sa dérivée par rapport au temps est

$$\begin{aligned}\partial_t H &= -k_B \int d^3 p (\ln f + 1) \partial_t f \\ &= -k_B \int d^3 p (\ln f + 1) \left[-\frac{\mathbf{p}}{m} \partial_{\mathbf{q}} f - \mathbf{F}(\mathbf{q}, t) \partial_{\mathbf{p}} f + I_c(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) \right] \quad (15.49)\end{aligned}$$

Le 2ème terme de droite est une dérivée totale et son intégrale disparaît, donc il ne contribue pas. Le premier terme de droite décrit le flux local d'entropie. Nous introduisons

$$\mathbf{j}_H(\mathbf{q}, t) = -k_B \int d^3 p \frac{\mathbf{p}}{m} f \ln f .$$

Avec ceci (15.49) devient

$$\partial_t H + \nabla \mathbf{j}_H = -k_B \int d^3 p (\ln f + 1) I_c \equiv (\partial_t H)_c . \quad (15.50)$$

Théorème 15.1 (théorème H) :

$$(\partial_t H)_c = -k_B \int d^3 p (\ln f + 1) I_c \geq 0 . \quad (15.51)$$

Preuve :

$$\int d^3 p (\ln f + 1) I_c = \int d^3 p d^3 p_1 \int d\Omega \frac{|\mathbf{p} - \mathbf{p}_1|}{m} \sigma(|\mathbf{p} - \mathbf{p}_1|/2, \theta) (1 + \ln f) [f' f'_1 - f f_1] \quad (15.52)$$

En échangeant les variables \mathbf{p} et \mathbf{p}_1 nous retrouvons (15.52) mais avec $(1 + \ln f)$ échangé en $(1 + \ln f_1)$, donc

$$\begin{aligned}\int d^3 p (\ln f + 1) I_c &= \\ \frac{1}{2} \int d^3 p d^3 p_1 \int d\Omega \frac{|\mathbf{p} - \mathbf{p}_1|}{m} \sigma(|\mathbf{p} - \mathbf{p}_1|/2, \theta) (2 + \ln f + \ln f_1) [f' f'_1 - f f_1] . \quad (15.53)\end{aligned}$$

De même, en utilisant que $d^3 p d^3 p_1 = d^3 p' d^3 p'_1$ nous trouvons que dans (15.53) on peut aussi échanger $2 + \ln f + \ln f_1$ par $2 + \ln f' + \ln f'_1$ en changeant en même temps le signe de l'expression, donc

$$\begin{aligned}\int d^3 p (\ln f + 1) I_c &= \\ \frac{1}{4} \int d^3 p d^3 p_1 \int d\Omega \frac{|\mathbf{p} - \mathbf{p}_1|}{m} \sigma(|\mathbf{p} - \mathbf{p}_1|/2, \theta) (\ln(f f_1) - \ln(f' f'_1)) [f' f'_1 - f f_1] . \quad (15.54)\end{aligned}$$

Nous obtenons donc

$$(\partial_t H)_c = \frac{k_B}{4} \int d^3 p d^3 p_1 \int d\Omega \frac{|\mathbf{p} - \mathbf{p}_1|}{m} \sigma(|\mathbf{p} - \mathbf{p}_1|/2, \theta) (\ln(f f_1) - \ln(f' f'_1)) [f f_1 - f' f'_1]. \quad (15.55)$$

Mais $\ln x$ est une fonction monotone tel que $\ln x > \ln y$ pour $x > y$. C'est-à-dire, la fonction $(\ln x - \ln y)(x - y)$ est positive pour tout $x \neq y$ et $x, y \in \mathbb{R}_+$, alors

$$(\partial_t H)_c \geq 0. \quad \square$$

Egalité est atteinte pour toute sorte d'interaction si et seulement si $f f_1 - f' f'_1 = 0$.

Si l'on intègre (15.50) sur un volume V avec bord ∂V on trouve encore

$$\frac{d}{dt} \int_V H(\mathbf{q}, t) d^3 q + \int_{\partial V} \mathbf{j}_H \cdot \mathbf{e} d^2 s = \int (\partial_t H)_c \geq 0. \quad (15.56)$$

Le deuxième terme est le flux d'entropie vers l'extérieur du volume V et \mathbf{e} est la normale à ∂V . Si le système est contenu dans le volume V et thermiquement isolé, nous obtenons pour

$$S = \int_V H(\mathbf{q}, t) d^3 q \quad \text{et} \quad \frac{dS}{dt} \geq 0. \quad (15.57)$$

15.3.4 Distribution d'équilibre

L'équilibre thermique est atteint si l'entropie n'accroît plus parce qu'elle a atteint son maximum. Ceci n'est possible que si \mathbf{F} ne dépend pas du temps de façon explicite, ce qui nous supposons dans ce paragraphe. La constance de l'entropie correspond à

$$f' f'_1 = f f_1 \quad \text{ou} \quad \ln f' + \ln f'_1 = \ln f + \ln f_1. \quad (15.58)$$

Ici f' et f'_1 sont évaluées aux impulsions finales tandis que f et f_1 sont évaluées aux impulsions initiales. Dans l'équilibre, le terme de collision disparaît. En plus, l'éq. (15.58) exprime alors que dans l'équilibre le log de la fonction de répartition est une grandeur additive conservée pendant une collision. Donc

$$\ln f_e = a(\mathbf{q}, t) + \mathbf{b}(\mathbf{q}, t) \mathbf{p} + c(\mathbf{q}, t) \mathbf{p}^2.$$

Ici a , \mathbf{b} et c sont des fonctions de la position et du temps mais pas de l'impulsion. Nous posons encore

$$c = -\gamma/m^2, \quad \mathbf{b} = (2\gamma/m) \mathbf{u}, \quad a = \alpha - \gamma \mathbf{u}^2$$

tel que, avec $\mathbf{v} = \mathbf{p}/m$,

$$f_e = e^\alpha e^{-\gamma(\mathbf{v} - \mathbf{u})^2}. \quad (15.59)$$

Pour un système dans un container immobile et rigide on peut démontrer que l'équation de Boltzmann implique $\mathbf{u} \equiv 0$ (voir exercices). Nous posons donc $\mathbf{u} = 0$. Avec ceci l'équation de Boltzmann implique encore (noter que dans l'équilibre le terme de collision disparaît)

$$\partial_t \alpha - \partial_t \gamma v^2 + \mathbf{v} \nabla \alpha - \mathbf{v} \nabla \gamma v^2 - \frac{2\gamma}{m} \mathbf{F} \mathbf{v} = 0.$$

Cette équation doit être vérifiée pour toute valeur de \mathbf{v} . En considérant d'abord le term indépendant de v nous trouvons $\partial_t \alpha = 0$. Le term d'ordre v^3 implique $\nabla \gamma = 0$ et le terme quadratique en v donne $\partial_t \gamma = 0$. Finalement, les termes linéaires en \mathbf{v} impliquent

$$\nabla \alpha = \frac{2\gamma}{m} \mathbf{F} = -\frac{2\gamma}{m} \nabla \Phi. \quad (15.60)$$

Introduisant ceci en (15.59) et remplaçant γ par $\beta m/2$ nous trouvons

$$f_e(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = n_0 \left(\frac{\beta}{2\pi m} \right)^{3/2} e^{-\beta(\mathbf{p}^2/2m + \Phi(\mathbf{q}))}. \quad (15.61)$$

Ici n_0 et β sont des constantes. Mais $\mathbf{p}^2/2m + \Phi(\mathbf{q})$ est l'hamiltonien d'une particule alors $\rho \propto \prod_{i=1}^N f_e(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i) \propto \exp(-\beta H)$. Donc f_e décrit l'état canonique pour des particules indépendantes et

$$\beta = \frac{1}{k_B T}. \quad (15.62)$$

La distribution f_e pour le cas sans forces externes, donc $\Phi = 0$ est la distribution de Maxwell et Boltzmann à température T .

L'intégrale sur les impulsions donne encore

$$n(\mathbf{q}) = n_0 e^{-\beta \Phi(\mathbf{q})} \quad (15.63)$$

Ceci est souvent appelé la 'formule barometrique'. Des fois, cette formule est aussi exprimée avec la pression. En supposant un gaz parfait,

$$PV = Nk_B T \quad \text{donc} \quad P = nk_B T,$$

l'éq. (15.63) implique

$$P(\mathbf{q}) = P_0 e^{-\beta \Phi(\mathbf{q})}. \quad (15.64)$$

L'équation (15.59) est à la base de la compréhension des phénomènes de transport. Lorsqu'un système est maintenu dans un déséquilibre induit par des contraintes externes comme des températures différentes au bord ou un gradient de densité dû à une source de particules d'un côté qui sont absorbées de l'autre côté, l'évolution conduit le système à un équilibre locale de la forme (15.59) mais avec des paramètres qui dépendent de la position et $\mathbf{u} \neq 0$ en générale.

Troisième partie

Mécanique statistique quantiques

Chapitre 16

Etats et Opérateurs statistiques et l'entropie d'un état

Nous savons que la mécanique quantique est une meilleure description des degrés de liberté élémentaires que la mécanique classique. Nous aimerions donc construire la mécanique statistique sur des degrés de libertés quantiques. Comme nous le verrons ceci se fait sans difficulté. La nature probabiliste de la mécanique quantique s'offre en effet de façon naturelle à une description statistique.

16.1 Opérateur densité, espace de Fock

En mécanique statistique une particule élémentaire est représentée dans un espace de Hilbert de la forme $\mathcal{H} = \mathcal{L}^2(V) \times \mathbb{C}^{2s+1}$. Ici $\mathcal{L}^2(V)$ est l'espace des fonctions carré-intégrables sur V et \mathbb{C}^{2s+1} décrit les degrés de liberté du spin.

Si notre connaissance de l'état de la particule est complète, la particule est décrit par une fonction d'onde¹ $\phi \in \mathcal{H}$ avec $\|\phi\| = 1$. Si, comme normalement en mécanique statistique, notre information n'est pas complète, la particule est décrit par un opérateur densité ρ (matrice de densité) sur \mathcal{H} et $\langle \phi, \rho \phi \rangle$ est la probabilité que la particule se trouve dans l'état ϕ . Soient ϕ_k la mixture de certains états orthogonaux ϕ_k et $0 \leq p_k \leq 1$ les probabilités que la particule se trouve dans l'état ϕ_k , $\langle \phi_k, \phi_{k'} \rangle = \delta_{kk'}$ avec $\sum p_k = 1$. Alors

$$\rho = \sum_k p_k P_{\phi_k}, \quad (16.1)$$

1. Plus précisément une particule est décrit par une 'raie unitaire', un ensemble $\{e^{i\alpha}\phi \mid \phi \in \mathcal{H}, \|\phi\| = 1, \alpha \in \mathbb{R}\}$ et non par un seul élément de \mathcal{H} .

où P_{ϕ_k} est le projecteur sur ϕ_k , c'est-à-dire, pour $\psi \in \mathcal{H}$,

$$P_{\phi_k} \psi = \langle \phi_k, \psi \rangle \phi_k.$$

En général, un opérateur densité est de cette forme. En d'autres mots, pour tout opérateur densité il existe une base orthonormée d'états $(\psi_n)_n$ telle que

$$\rho = \sum_n p_n P_{\psi_n}, \quad \sum_n p_n = 1, \quad p_n \geq 0. \quad (16.2)$$

Cette représentation de ρ est appelée sa représentation spectrale (les valeurs (p_n) sont le spectre de ρ). Il est facile à vérifier que $\rho = \rho^*$, donc ρ est hermitique. En plus

$$\text{tr} \rho = \sum_n \langle \psi_n, \rho \psi_n \rangle = \sum_n p_n = 1, \quad (16.3)$$

car ceci est la probabilité que la particule est dans n'importe quel état. Donc ρ est un opérateur de classe trace (trace class operator), c'est-à-dire sa trace existe. Comme $P_{\phi_k} \phi_k = \phi_k$, donc $P_{\phi_k}^2 = P_{\phi_k}$ et $P_{\phi_k} P_{\phi_j} = 0$ pour $k \neq j$,

$$\rho^2 = \left(\sum_k p_k P_{\phi_k} \right)^2 = \sum_k p_k^2 P_{\phi_k} \leq \rho$$

et $\rho^2 = \rho$ seule pour les états purs, c'est-à-dire les états avec un seul $0 \neq p_k = 1$.

En mécanique statistique nous ne voulons pas décrire une seule particule mais un ensemble de beaucoup de particules. En mécanique quantique ceci est décrit avec le produit tensoriel de l'espace de Hilbert d'une particule. En dépendance si on veut décrire des bosons ou des fermions, il faut projeter sur la partie totalement symétrique ou anti-symétrique du produit tensoriel. Donc l'espace Hilbert physique de n particules est

$$\mathcal{H}_n = \begin{cases} \mathcal{A}_n(\mathcal{H}^{\otimes n}) \equiv \mathcal{H}^{\text{A}n} & \text{pour fermions,} \\ \mathcal{S}_n(\mathcal{H}^{\otimes n}) \equiv \mathcal{H}^{\text{S}n} & \text{pour bosons.} \end{cases} \quad (16.4)$$

Ici \mathcal{A}_n et \mathcal{S}_n sont les opérateurs d'anti-symétrisation et de symétrisation respectivement. Pour un état $\psi \in \mathcal{H}^{\otimes n}$ de la forme $\psi = \phi_1 \otimes \phi_2 \cdots \phi_n$ ces opérateurs sont définis par

$$\mathcal{A}_n(\phi_1 \otimes \phi_2 \cdots \phi_n) = \frac{1}{n!} \sum_{\sigma \in S_n} \text{sign}(\sigma) \phi_{\sigma(1)} \otimes \phi_{\sigma(2)} \cdots \phi_{\sigma(n)} \quad (16.5)$$

$$\mathcal{S}_n(\phi_1 \otimes \phi_2 \cdots \phi_n) = \frac{1}{n!} \sum_{\sigma \in S_n} \phi_{\sigma(1)} \otimes \phi_{\sigma(2)} \cdots \phi_{\sigma(n)}. \quad (16.6)$$

S_n est le groupe de permutation de n éléments. Comme les combinaisons linéaires des états de la forme ψ sont dense dans $\mathcal{H}^{\otimes n}$ ceci définit uniquement les opérateurs

linéaires \mathcal{A}_n et \mathcal{S}_n . Dans les exercices nous montrons que ceci sont des opérateurs de projection (sur la partie symétrique respectivement anti-symétrique de $\mathcal{H}^{\otimes n}$).

Pour décrire un ensemble avec un nombre fixé de particules, ceci sont les espaces de Hilbert à considérer. Si, par contre, on admet des créations et annihilations de particules (ou tout simplement des fluctuations statistiques du nombre de particules), l'espace dans lequel ces processus se décrivent est l'espace de Fock donné par la somme direct

$$\mathcal{F}^{\text{A}} = \bigoplus_{n=0}^{\infty} \mathcal{H}^{\text{A}n} \quad \text{pour fermions,} \quad (16.7)$$

$$\mathcal{F}^{\text{S}} = \bigoplus_{n=0}^{\infty} \mathcal{H}^{\text{S}n} \quad \text{pour bosons.} \quad (16.8)$$

Ici $\mathcal{H}^0 \equiv \mathbb{C}$ est utile pour décrire le vide, l'état sans particules. Un élément de \mathcal{F} est alors une série

$$\Phi = \{\phi_0, \phi_1, \phi_2, \dots\} \quad \text{avec } \phi_n \in \mathcal{H}_n.$$

Pour que Φ appartienne à \mathcal{F} nous demandons encore que sa norme soit finie,

$$\|\Phi\|^2 = \sum_n \|\phi_n\|^2 < \infty. \quad (16.9)$$

Le produit scalaire dans \mathcal{F} est donné par

$$\langle \Psi | \Phi \rangle = \sum_n \langle \psi_n, \phi_n \rangle < \infty. \quad (16.10)$$

On peut démontrer que l'espace de Fock avec ce produit scalaire forme un espace de Hilbert séparable (donc avec une base dénombrable).

Les éléments $\Phi = \{0, \dots, \phi_n, 0, \dots\}$ avec $\phi_n \in \mathcal{H}_n$ forment un sous-espace de \mathcal{F} qui est isomorphe à \mathcal{H}_n . Nous l'identifions avec \mathcal{H}_n . Les états physiques sont de nouveau les éléments normalisés² de \mathcal{F} . Un état avec plusieurs entrées dans la série qui sont non-nulles est un état avec un nombre de particules non-fixé; $w_n \equiv \|\phi_n\|^2$ est la probabilité de trouver exactement n particules dans cet état. Comme nous le verrons, un tel état n'est pas un état propre de l'opérateur N qui compte le nombre de particules. La condition (16.9) requiert que $w_n \rightarrow 0$ pour $n \rightarrow \infty$. Donc les états avec un nombre fini de particules forment un ensemble dense dans \mathcal{F} .

Pour définir l'opérateur du nombre de particules, nous introduisons les opérateurs d'annihilation et de création. Soit $\psi = \phi_1 \otimes \phi_2 \otimes \dots \otimes \phi_n \in \mathcal{H}^{\otimes n}$ et $f \in \mathcal{H}$. Nous

2. ou plutôt les raies unitaires

posons

$$a(f)\psi = \sqrt{n}\langle f, \phi_1 \rangle \phi_2 \otimes \cdots \phi_n \in \mathcal{H}^{\otimes(n-1)} \quad \text{et} \quad (16.11)$$

$$a^*(f)\psi = \sqrt{n+1}f \otimes \phi_1 \otimes \phi_2 \otimes \cdots \phi_n \in \mathcal{H}^{\otimes(n+1)}. \quad (16.12)$$

Ces opérateurs peuvent être étendus linéairement à tout $\mathcal{H}^{\otimes n}$ et les opérateurs d'annihilation sont aussi des opérateurs de $\mathcal{H}^{\otimes n}$ dans $\mathcal{H}^{\otimes(n-1)}$ et de $\mathcal{H}^{\otimes n}$ dans $\mathcal{H}^{\otimes(n-1)}$. Pour les opérateurs de création une projection finale est nécessaire pour obtenir un résultat dans le sous-espace (anti-)symétrique correspondant,

$$a_s^*(f)\psi = \mathcal{S}_{n+1}(a^*(f)\psi) \quad \text{pour } \psi \in \mathcal{H}^{\otimes n}, \quad (16.13)$$

$$a_a^*(f)\psi = \mathcal{A}_{n+1}(a^*(f)\psi) \quad \text{pour } \psi \in \mathcal{H}^{\otimes n}. \quad (16.14)$$

Par la suite nous dénommons aussi $a_s^* \equiv a^*$ et $a_a^* \equiv a^*$. Pour une base orthonormée, $(\phi_k)_k$, de \mathcal{H} nous posons $a(\phi_k) \equiv a_k$ et $a^*(\phi_k) \equiv a_k^*$. Les équations suivantes sont vérifiées :

$$[a_k, a_{k'}] = [a_k^*, a_{k'}^*] = 0, \quad [a_k, a_{k'}^*] = \delta_{kk'} \mathbb{I} \quad \text{pour des bosons,} \quad (16.15)$$

$$\{a_k, a_{k'}\} = \{a_k^*, a_{k'}^*\} = 0, \quad \{a_k, a_{k'}^*\} = \delta_{kk'} \mathbb{I} \quad \text{pour des fermions.} \quad (16.16)$$

Ici $[A, B] = AB - BA$ est le commutateur et $\{A, B\} = AB + BA$ est l'anti-commutateur des opérateurs A et B .

Preuve : Nous considérons d'abord le cas de **bosons**. Dans ce cas évidemment pour $k \neq k'$ les opérateurs commutent et il ne reste rien à démontrer. Pour $k = k'$, évidemment a_k et a_k^* commutent avec soi même. Ce qui reste à démontrer est $[a_k, a_k^*] = \mathbb{I}$. Mais pour $\psi = \mathcal{S}_n(\phi_{i_1} \otimes \phi_{i_2} \otimes \cdots \phi_{i_n})$ où les ϕ_{i_j} sont des éléments quelconque de la base $(\phi_\ell)_\ell$

$$a_k^* a_k \psi = \sqrt{n} \mathcal{S}_n \left(\frac{\phi_k \otimes \sqrt{n}}{n} \sum_{j=1}^n \delta_{i_j k} \mathcal{S}_{n-1}(\phi_{i_1} \otimes \cdots \check{\phi}_{i_j} \cdots \phi_{i_n}) \right) = n\psi.$$

Ici $\phi_{i_1} \otimes \cdots \check{\phi}_{i_j} \cdots \phi_{i_n}$ indique l'omission de ϕ_{i_j} c'est-à-dire

$$\phi_{i_1} \otimes \cdots \check{\phi}_{i_j} \cdots \phi_{i_n} = \phi_{i_1} \otimes \cdots \phi_{i_{j-1}} \otimes \phi_{i_{j+1}} \cdots \phi_{i_n}.$$

Pour $a_k a_k^*$ sur le même état nous obtenons $a_k^* \psi = \sqrt{n+1} \mathcal{S}_{n+1}(\phi_k \otimes \psi)$ et

$$a_k a_k^* \psi = \frac{n+1}{n+1} \left[\sum_{j=1}^n \delta_{i_j k} \mathcal{S}_n(\phi_k \otimes \phi_{i_1} \otimes \cdots \check{\phi}_{i_j} \cdots \phi_{i_n}) + \psi \right] = (n+1)\psi.$$

tel que $[a_k, a_k^*] = a_k a_k^* - a_k^* a_k = \mathbb{I}$.

Considérons alors des **fermions**. Dans ce cas, pour $k \neq k'$

$$\begin{aligned} a_k^* a_{k'} \psi &= \sqrt{n} \mathcal{A}_n \left(\phi_k \otimes \left(\frac{\sqrt{n}}{n} \sum_{j=1}^n (-1)^{j-1} \delta_{i_j k'} \mathcal{A}_{n-1}(\phi_{i_1} \otimes \cdots \check{\phi}_{i_j} \cdots \phi_{i_n}) \right) \right) \\ &= \sum_{j=1}^n (-1)^{j-1} \delta_{i_j k'} \mathcal{A}_n(\phi_k \otimes \phi_{i_1} \otimes \cdots \check{\phi}_{i_j} \cdots \phi_{i_n}), \end{aligned}$$

tandis que

$$a_{k'} a_k^* \psi = \left(\frac{n+1}{n+1} \sum_{j=1}^n (-1)^j \delta_{i_j k'} \mathcal{A}_n(\phi_k \otimes \phi_{i_1} \otimes \cdots \check{\phi}_{i_j} \cdots \phi_{i_n}) \right) = -a_k^* a_{k'} \psi,$$

De façon similaire on trouve que $a_k a_{k'} = -a_{k'} a_k$ et $a_k^* a_{k'}^* = -a_{k'}^* a_k^*$. Pour $k = k'$ l'anti-symétrie implique que $a_k^2 = (a_k^*)^2 = 0$ parce qu'il n'existent pas des états anti-symétriques avec deux ϕ_k . Pour $\{a_k^*, a_k\}$ le calcul est comme pour $\{a_k^*, a_{k'}\}$ mais $a_k a_k^*$ a un terme de plus, celui qui d'abord génère un ϕ_k et puis le détruit, dans le cas où tous les $i_j \neq k$. Si un des $i_j = k$ il faut d'abord le détruire et après le re-générer avec le même résultat,

$$\{a_k, a_k^*\} \psi = 0 + \delta_{kk} \mathcal{A}_n(\phi_{i_1} \otimes \cdots \otimes \phi_{i_n}) = \psi.$$

Ceci termine la preuve. \square

Une base très utile de l'espace de Fock est la suivante : soit comme avant $(\phi_k)_k$ une base orthonormée donnée de \mathcal{H} . Une base de l'espace de Fock est alors donnée par les suites de nombres, $|n_1, n_2, \dots\rangle$ où n_1 indique le nombre des particules dans l'état ϕ_1 , n_2 indique le nombre des particules dans l'état ϕ_2 et ainsi de suite. Evidemment pour les fermions les nombres n_i sont soit 1 soit 0. Nous définissons aussi l'état de vide donné par $|0, 0, \dots\rangle \equiv |0\rangle$, l'état qui ne contient aucune particule. Ceci sont des états avec un nombre de particules

$$n = \sum_i n_i$$

fixé.

Dans le but de définir l'opérateur N qui compte le nombre de particules, nous notons d'abord que dans notre base, l'opérateur de 'détruction', a_k qui enlève une particule dans l'état ϕ_k , prend la forme

$$a_k |\dots, n_k, \dots\rangle := \sqrt{n_k} |\dots, n_k - 1, \dots\rangle.$$

Cette opérateur donne zéro si appliqué sur un état qui ne contient pas de particules ϕ_k . Pour l'opérateur de création, l'adjoint de a_k , nous trouvons

$$a_k^* |\dots, n_k, \dots\rangle := \sqrt{n_k + 1} |\dots, n_k + 1, \dots\rangle.$$

Le produit, $N_k \equiv a_k^* a_k$ compte simplement le nombre de particules dans l'état ϕ_k ,

$$N_k |\dots, n_k, \dots\rangle = n_k |\dots, n_k, \dots\rangle. \quad (16.17)$$

$$N = \sum_{k=1}^{\infty} N_k = \sum_{k=1}^{\infty} a_k^* a_k \quad (16.18)$$

est l'opérateur d'énumération qui compte le nombre de particules.

Exercice Montrer que

$$N = \sum_{n=1}^{\infty} nP_n,$$

où P_n est le projecteur sur \mathcal{H}_n .

Aussi dans l'espace de Fock il faut introduire des opérateurs densité pour décrire des états mixtes. Comme avant, pour un opérateur densité il existe une base orthonormée $(\Psi_j)_j$ dans l'espace de Fock, telle qu'il est de la forme (représentation spectrale)

$$\rho = \sum_j p_j P_j \quad \text{avec } P_j \equiv P_{\Psi_j}, \quad \sum_j p_j = 1 \quad \text{et } p_j \geq 0. \quad (16.19)$$

Ici p_j est la probabilité que le système est dans l'état Ψ_j .

16.2 Opérateurs statistiques

Dans la statistique quantique la mesure de probabilité ρ qui décrit un état classique est remplacée par l'opérateur densité ρ . Dans le cas classique l'information est maximale (entropie zéro) si ρ est une fonction δ -Dirac sur l'espace de phase. Dans la statistique quantique l'information est maximale si ρ est un projecteur sur un état pur et donc $\rho^2 = \rho$.

La valeur d'attente d'un opérateur quelconque A sur \mathcal{F} dans l'état (mixte) ρ avec représentation spectrale $\rho = \sum_j p_j P_{\Psi_j}$ est³

$$\langle A \rangle_{\rho} = \sum_j p_j \langle \Psi_j, A \Psi_j \rangle = \sum_j \langle \Psi_j, A \rho \Psi_j \rangle = \text{tr}(A\rho) = \text{tr}(\rho A). \quad (16.20)$$

Pour un état pur, $\rho = P_{\psi}$ pour un élément ψ normalisé de notre espace de Hilbert,

$$\text{tr}(\rho A) = \langle \psi, A\psi \rangle \quad (16.21)$$

Proposition 16.1 *L'ensemble des états quantiques ρ est convexe. C'est-à-dire que pour des états ρ_1, ρ_2 et $0 \leq \mu \leq 1$, aussi $\mu\rho_1 + (1 - \mu)\rho_2$ est un état. Les points extrémaux des cet ensemble sont les états purs.*

3. En principe, la formule suivante n'est bien définie que pour des opérateurs bornés. Par la suite nous allons ne pas nous occuper trop de ce problème et nous appliquons la trace aussi à des opérateurs non-bornés. En pratique on peut toujours régulariser un problème donné, par exemple en la plaçant sur un réseau fini.

Preuve : Le fait que avec ρ_1 et ρ_2 aussi $\mu\rho_1 + (1 - \mu)\rho_2$ est un opérateur densité est trivial. Il faut donc juste démontrer la deuxième partie de l'énoncé. Un point d'un ensemble convexe est appelé extremal si n'admet que la représentation $\rho = \mu\rho_1 + (1 - \mu)\rho_2$ avec $\mu = 1$ ou $\mu = 0$ ou $\rho_1 = \rho_2$. C'est-à-dire, soit $\rho = \rho_1$ soit $\rho = \rho_2$.

Soit donc ρ un état pur, $\rho = P_\psi = \mu\rho_1 + (1 - \mu)\rho_2$. Alors ρ est un projecteur et donc $\rho^3 = \rho$. Mais

$$\rho^3 = \mu\rho\rho_1\rho + (1 - \mu)\rho\rho_2\rho.$$

En prenant la trace des deux côtés nous trouvons

$$1 = \mu\text{tr}(\rho\rho_1\rho) + (1 - \mu)\text{tr}\rho\rho_2\rho = \mu\langle\psi, \rho_1\psi\rangle + (1 - \mu)\langle\psi, \rho_2\psi\rangle \leq \mu + 1 - \mu = 1$$

et égalité est atteint seulement si $\rho_1 = \rho_2 = \rho = P_\psi$ ou $\mu = 1$ et $\rho_1 = \rho$ ou $\mu = 0$ et $\rho_2 = \rho$. Soit inversement ρ extremal. Nous le représentons dans une base,

$$\rho = \sum p_i P_{\phi_i}.$$

Il existe un $p_j \neq 0$ et si $p_j \neq 1$ aussi $\rho_2 \equiv (1 - p_j)^{-1} \sum_{i \neq j} p_i P_{\phi_i}$ est un opérateur densité et nous pouvons écrire

$$\rho = p_j P_{\phi_j} + (1 - p_j)\rho_2.$$

Mais d'après notre hypothèse ρ est extremal donc il faut que $p_j = 1$. \square

Dans la représentation Heisenberg l'évolution temporelle des observables est donnée par

$$A_H(t) = U^{-1}(t)A_S U(t), \quad \text{avec} \quad U(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}Ht}. \quad (16.22)$$

Ici les indices H et S se réfèrent à la représentation Heisenberg et Schrödinger respectivement et H est l'opérateur Hamilton de notre système. Dans la représentation Heisenberg les états et donc aussi les opérateurs densité sont indépendants du temps. Pour un état ρ_H nous trouvons

$$\text{tr}(\rho_H A_H(t)) = \text{tr}(\rho_H U^{-1}(t)A_S U(t)) = \text{tr}(U(t)\rho_H U^{-1}(t)A_S) \equiv \text{tr}(\rho_S(t)A_S). \quad (16.23)$$

Donc

$$\rho_S(t) = U(t)\rho_H U^{-1}. \quad (16.24)$$

En prenant la dérivée avec $\dot{U} = -\frac{i}{\hbar}HU$ et $d/dt(U^{-1}) = \frac{i}{\hbar}U^{-1}H$ nous obtenons la version quantique de l'équation de Liouville (1.12),

$$\dot{\rho}_S = -\frac{i}{\hbar}[H, \rho_S]. \quad (16.25)$$

Un état est appelé stationnaire si ρ_S est indépendant du temps donc

$$[H, \rho_S] = 0. \quad (16.26)$$

16.3 L'entropie d'un état quantique

Comme dans la théorie classique nous introduisons l'entropie comme mesure de notre ignorance sur le système,

$$S(\rho) = -k_B \text{tr}(\rho \ln \rho), \quad (16.27)$$

si $\rho \ln \rho$ est dans la classe trace, sinon nous posons $S(\rho) = \infty$. Dans la représentation spectrale de ρ avec la base, ψ_i nous trouvons

$$S(\rho) = -k_B \sum_i p_i \ln p_i. \quad (16.28)$$

Nous voulons démontrer ce résultat. L'opérateur $\ln \rho$ est défini par son développement en série,

$$\ln \rho = \ln(\mathbb{1} - (\mathbb{1} - \rho)) = - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} (\mathbb{1} - \rho)^n. \quad (16.29)$$

Mais comme $P_i^n = P_i$ et $P_i P_j = 0$ pour $i \neq j$

$$(\mathbb{1} - \rho)^n = \left(\sum_i (1 - p_i) P_i \right)^n = \sum_i (1 - p_i)^n P_i.$$

Donc

$$\ln \rho = \sum_i \left(- \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} (1 - p_i)^n \right) P_i = \sum_i \ln p_i P_i$$

et

$$\rho \ln \rho = \left(\sum_j p_j P_j \right) \left(\sum_i \ln p_i P_i \right) = \sum_i p_i \ln p_i P_i,$$

et $\text{tr} \rho \ln \rho = \sum_i p_i \ln p_i$. Notez que le fait que certains p_i peuvent être nulle ne dérange pas car $\lim_{p \rightarrow 0} p \ln p = 0$ et donc ces termes ne contribuent pas. En plus, dans le cas d'un état pur avec un seul $1 = p_i \neq 0$ on trouve $S(\rho) = S(P_{\psi_i}) = 0$.

Aussi dans le cas quantique, pour un système fermé avec $\rho_S(t) = U(t)\rho U^{-1}(t)$ on trouve que l'entropie est indépendante du temps

$$S(\rho_S(t)) = S(\rho). \quad (16.30)$$

Ceci est une conséquence du lemme suivante :

Lemme 16.1 *Soit*

$$f(A) = \sum_{n=0}^{\infty} f_n A^n, \quad f_n \in \mathbb{C}$$

une fonction analytique d'un opérateur A sur un espace de Hilbert. Alors

$$f(UAU^{-1}) = Uf(A)U^{-1}$$

si les deux côtés de cette équation sont bien définis.

Preuve : Comme $(UAU^{-1})^2 = (UAU^{-1})(UAU^{-1}) = UA^2U^{-1}$ et de même, $(UAU^{-1})^n = UA^nU^{-1}$, nous obtenons

$$f(UAU^{-1}) = \sum_{n=0}^{\infty} f_n(UAU^{-1})^n = \sum_{n=0}^{\infty} f_n UA^n U^{-1} = Uf(A)U^{-1}. \quad \square$$

Alors

$$S(\rho_S(t)) = -k_B \text{tr}(\rho_S \ln \rho_S) = -k_B \text{tr}(U(t)\rho \ln \rho U^{-1}) = -k_B \text{tr}(\rho \ln \rho).$$

Pour la suite nous avons aussi besoin du lemme suivant.

Lemme 16.2 Inégalité de Klein

Pour deux opérateurs non négatifs de classe trace l'inégalité suivante est vérifiée :

$$\text{tr}[R(\ln R - \ln S) - R + S] \geq 0. \quad (16.31)$$

Egalité est vérifiée si et seulement si $R = S$.

Preuve : Dans leurs représentations spectrales ces opérateurs prennent la forme

$$R = \sum_i \lambda_i E_i \quad \text{et} \quad S = \sum_i \mu_i F_i,$$

avec $\lambda_i \geq 0$ et $\mu_i \geq 0$. Ici les E_i et F_i sont les projecteurs sur les espaces propres avec valeurs propres λ_i respectivement μ_i . Nous pouvons supposer que tous ces projecteurs projettent sur des espaces orthogonaux, donc $E_i E_j = 0$ et que $\lambda_i \neq \lambda_j$ pour $i \neq j$ et de même pour les F_i et μ_i . De plus, nous choisissons $\sum_i E_i = \sum_i F_i = \mathbb{1}$. Pour $x, y \geq 0$ nous posons

$$g(x, y) := x(\ln x - \ln y) - x + y.$$

D'après (4.3), $g(x, y) \geq 0$ et $g(x, y) = 0$ seul si $x = y$. Mais

$$R(\ln R - \ln S) - R + S = \sum_{ij} g(\lambda_i, \mu_j) E_i F_j \equiv g(R, S), \quad (16.32)$$

parce que

$$\sum_{ij} \lambda_i \ln \lambda_i E_i F_j = \sum_i \lambda_i \ln \lambda_i E_i = R \ln R$$

et

$$\sum_{ij} \lambda_i \ln \mu_j E_i F_j = \sum_i \lambda_i E_i \sum_j \ln \mu_j F_j = R \ln S.$$

Mais $g(\lambda_i, \mu_j) \geq 0$ et $E_i F_j$ a une trace non-négative, donc

$$\text{tr}[g(R, S)] = \sum_{ij} g(\lambda_i, \mu_j) \text{tr}[E_i F_j] \geq 0. \quad (16.33)$$

Nous examinons encore l'égalité : Dans ce cas, pour tout couple (i, j) il faut soit $g(\lambda_i, \mu_j) = 0$, donc $\lambda_i = \mu_j$, soit $E_i F_j = 0$. Nous considérons un i fixé et définissons l'ensemble

$$J_i = \{j \in \mathbb{N} | E_i F_j \neq 0\}.$$

Comme $\sum_j E_i F_j = E_i \neq 0$ il existe au moins un élément dans J_i . Pour $j \in J_i$ il est donc $\mu_j = \lambda_i$. Mais comme tous les μ_j sont différents il existe au plus un élément dans J_i . C'est-à-dire il existe exactement un élément dans J_i que nous appelons $j(i)$. Cette application $i \mapsto j(i)$ est injective : considérons i' avec $j(i') = j(i)$ il suit $\lambda_i = \mu_{j(i)} = \mu_{j(i')} = \lambda_{i'}$ alors $i = i'$. Mais l'application est aussi surjective, car $\sum_i E_i F_j = F_j \neq 0$ implique l'existence d'au moins un i avec $j = j(i)$. Mais comme

$$E_i F_{j(i)} \neq 0 \quad \text{et} \quad E_i F_j = 0 \quad \forall j \neq j(i)$$

il suit que $E_i F_{j(i)} = E_i$ et aussi $E_i F_{j(i)} = F_{j(i)}$, donc $E_i = F_{j(i)}$. Alors

$$S = \sum_j \mu_j F_j = \sum_i \mu_{j(i)} F_{j(i)} = \sum_i \lambda_i E_i = R. \quad \square$$

Cette inégalité remplace notre inégalité (4.3) de l'analyse classique dans le cas quantique. Comme nous l'avons vu dans la démonstration, elle est aussi une simple conséquence de (4.3).

Comme première application de cette inégalité nous démontrons que
l'entropie est concave :

$$\text{Soit} \quad \rho = \lambda \rho_1 + (1 - \lambda) \rho_2, \quad 0 \leq \lambda \leq 1,$$

dans ce cas

$$S(\rho) \geq \lambda S(\rho_1) + (1 - \lambda) S(\rho_2). \quad (16.34)$$

Preuve : La preuve marche comme dans le cas classique.

$$\begin{aligned} S(\rho) - [\lambda S(\rho_1) + (1 - \lambda) S(\rho_2)] &= \\ & \lambda k_B \text{tr}[\rho_1 (\ln \rho_1 - \ln \rho)] + (1 - \lambda) k_B \text{tr}[\rho_2 (\ln \rho_2 - \ln \rho)] \\ \geq & k_B [\lambda \text{tr}(\rho_1 - \rho) + (1 - \lambda) \text{tr}(\rho_2 - \rho)] = 0 \end{aligned}$$

□

Pour le signe d'inégalité nous avons employé (16.31) et donc égalité n'est vérifiée que si $\rho_1 = \rho_2 = \rho$ ou $\lambda \in \{0, 1\}$.

Ceci est le 'théorème du mélange'. De l'autre part il y a aussi le 'théorème de la dissociation'. Pour ceci nous considérons un système composé de deux sous-systèmes indépendants tel que $\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$. Pour les observables de la forme $A_1 \otimes \mathbb{I}$ et $\mathbb{I} \otimes A_2$, un état ρ du système entier induit deux états ρ_1 et ρ_2 dans les systèmes 1 et 2 par

$$\begin{aligned}\langle A_1 \rangle_{\rho_1} &\equiv \text{tr}(\rho(A_1 \otimes \mathbb{I})) \\ \langle A_2 \rangle_{\rho_2} &\equiv \text{tr}(\rho(\mathbb{I} \otimes A_2))\end{aligned}$$

(trace partielle). L'entropie est sub-additive dans le sens

$$S(\rho) \leq S(\rho_1) + S(\rho_2) = S(\rho_1 \otimes \rho_2).$$

L'égalité n'est vérifiée que si $\rho = \rho_1 \otimes \rho_2$.

Preuve : Pour des opérateurs de classe trace $\text{tr}(A \otimes B) = \text{tr}(A)\text{tr}(B)$ tel que

$$-k_B^{-1}S(\rho_1) = \text{tr}(\rho_1 \ln \rho_1) = \text{tr}(\rho_1 \ln \rho_1 \otimes \rho_2) = \text{tr}[(\rho_1 \otimes \rho_2)(\ln \rho_1 \otimes \mathbb{I})]$$

et de même avec ρ_2 . Après cette remarque, aussi dans ce cas, la preuve est comme pour le cas classique, avec (4.3) remplacée par (16.31).

$$\begin{aligned}S(\rho) - S(\rho_1) - S(\rho_2) &= -k_B \text{tr}(\rho \ln \rho) + k_B \text{tr}[\rho_1 \otimes \rho_2 (\ln \rho_1 \otimes \mathbb{I} + \mathbb{I} \otimes \ln \rho_2)] \\ &= -k_B \text{tr}(\rho \ln \rho) + k_B \text{tr}[\rho (\ln \rho_1 \otimes \mathbb{I})] + k_B \text{tr}[\rho (\mathbb{I} \otimes \ln \rho_2)] \\ &= -k_B \text{tr}[\rho (\ln \rho - \ln \rho_1 \otimes \rho_2)] \\ &\leq -k_B \text{tr}[\rho - \rho_1 \otimes \rho_2] = 0. \quad \square\end{aligned}$$

Pour le signe d'inégalité, nous avons de nouveau employé (16.31) et donc égalité n'est vérifiée que si $\rho = \rho_1 \otimes \rho_2$.

Interpretation : Dans la séparation du système en deux sous-systèmes ρ_1 et ρ_2 l'entropie augmente (entanglement entropy), nous perdons de l'information. Des états intriqués ont une entropie plus faible (ils contiennent plus d'information) que l'état produit correspondant qui est obtenu en négligeant l'intriquement.

Chapitre 17

L'ensemble canonique et grand-canonique dans la statistique quantique

L'ensemble micro-canonique ne fait pas beaucoup de sens pour des systèmes quantiques car il requiert la connaissance exacte de l'énergie. On peut le formuler pour des coquilles finies d'énergie, mais les calculs pratiques sont pénibles. Pour cette raison nous ne le discutons pas ici. Aussi les ensembles canonique et grand-canonique peuvent être obtenus en considérant un sous-système dans un bain qui est dans l'ensemble micro-canonique, avec lequel il échange de l'énergie ou/et des particules. Mais ici nous discutons seulement l'approche via le principe variationnel de Gibbs qui me semble la plus élégante et la plus satisfaisante.

17.1 Le principe variationnel de Gibbs en statistique quantique

Nous interprétons $S(\rho)$ comme mesure de notre ignorance dans l'état ρ . Nous nous posons la question suivante : Quel est l'état d'entropie maximale pour des valeurs d'attente données de certaines observables, Q_1, \dots, Q_n (énergie, nombre de particules, magnétisation, \dots), $\langle Q_\ell \rangle = q_\ell$.

Ceci est l'analogique quantique de l'exercice 1 de la série 4 et la réponse est la même. Si ce problème a une réponse elle est de la forme

$$\rho_0 = Z^{-1} \exp \left(- \sum_{\ell=1}^n \mu_\ell Q_\ell \right), \quad \text{avec} \quad Z = \text{tr} \left[\exp \left(- \sum_{\ell=1}^n \mu_\ell Q_\ell \right) \right]. \quad (17.1)$$

Pour démontrer ceci nous rappelons que tous les états ρ considérés ont les mêmes valeurs d'attente pour les Q_ℓ , donc

$$\langle \ln \rho_0 \rangle_\rho = \langle \ln \rho_0 \rangle_{\rho_0}.$$

Avec ceci

$$\begin{aligned} k_B^{-1}(S(\rho_0) - S(\rho)) &= \text{tr}[\rho \ln \rho - \rho_0 \ln \rho_0] \\ &= \text{tr}[\rho(\ln \rho - \ln \rho_0) - \rho + \rho_0] \geq 0. \end{aligned}$$

De nouveau, l'inégalité requiert (16.31).

Pour que (17.1) soit vraiment une solution du problème avec des valeurs d'attente q_ℓ , l'existence de paramètres μ_ℓ tels que $\langle Q_\ell \rangle = q_\ell$ est nécessaire, donc

$$Z^{-1} \text{tr} [Q_\ell e^{-\sum_s \mu_s Q_s}] = q_\ell. \quad (17.2)$$

(Et $\exp(-\sum_s \mu_s Q_s)$ doit être de classe trace.). Si les Q_ℓ commutent entre eux (et c'est seulement ce cas que nous voulons discuter), on trouve par simple dérivation

$$q_\ell = -Z^{-1} \frac{\partial Z}{\partial \mu_\ell} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \mu_\ell}. \quad (17.3)$$

Il faut résoudre ces équations pour les μ_ℓ . Si nous posons $\phi = -\ln Z$, tel que

$$q_\ell = \langle Q_\ell \rangle = \frac{\partial \phi}{\partial \mu_\ell},$$

nous obtenons pour l'entropie

$$S(\rho_0) = -k_B \text{tr} \left[\rho_0 \left(-\ln Z - \sum_s \mu_s Q_s \right) \right] = -k_B \left[\phi - \sum_s \mu_s q_s \right],$$

ou

$$S(\rho_0) = k_B \left[\sum_s \mu_s \frac{\partial \phi}{\partial \mu_s} - \phi \right]. \quad (17.4)$$

Donc S/k_B , comme fonction des q_s est la transformée de Legendre du potentiel ϕ compris comme fonction des μ_s . Les variables q_s et μ_s sont mutuellement conjuguées.

Les deuxièmes dérivées de ϕ nous donnent les fluctuations statistiques des Q_ℓ comme pour le cas classique, si les Q_ℓ commutent entre eux. On obtient ceci en dérivant l'égalité

$$\text{tr} (e^{\phi - \sum_s \mu_s Q_s}) = 1$$

par rapport à μ_k et μ_ℓ ,

$$0 = \text{tr} \left[\rho_0 \frac{\partial^2 \phi}{\partial \mu_k \partial \mu_\ell} + \rho_0 \left(Q_k - \frac{\partial \phi}{\partial \mu_k} \right) \left(Q_\ell - \frac{\partial \phi}{\partial \mu_\ell} \right) \right],$$

ce qui implique pour les corrélations

$$\langle (Q_k - \langle Q_k \rangle) (Q_\ell - \langle Q_\ell \rangle) \rangle = - \frac{\partial^2 \phi}{\partial \mu_k \partial \mu_\ell}. \quad (17.5)$$

Il en suit aussi que la matrice $-\frac{\partial^2 \phi}{\partial \mu_k \partial \mu_\ell}$ est positive semi-définie. Si elle est strictement positive définie, les équations

$$q_\ell = \frac{\partial \phi}{\partial \mu_k} \quad (17.6)$$

ont des solutions uniques.

Nous discutons maintenant les ensembles canonique et grand-canonique dans ce contexte.

17.2 Les ensembles canonique et grand-canonique dans la statistique quantique

Pour l'ensemble canonique seul la moyenne de l'énergie, donc la valeur d'attente du Hamiltonien, est prescrite, tel que

$$\rho_{\text{can}} = Z_{\text{can}}^{-1} e^{-\beta H}, \quad Z_{\text{can}} = \text{tr} e^{-\beta H}. \quad (17.7)$$

Pour l'ensemble grand-canonique le nombre de particules n'est pas fixé et l'espace de Hilbert relevant est alors l'espace de Fock. Pour plusieurs espèces de particules il faut prendre le produit tensoriel des espaces de Fock respectives.

Nous considérons une seule espèce de particules (la généralisation est facile). A part de l'énergie, aussi la valeur d'attente de l'opérateur N du nombre de particules est fixé tel que

$$\rho_{\text{g-can}} = Z_{\text{g-can}}^{-1} e^{-\beta(H - \mu N)}, \quad Z_{\text{g-can}} = \text{tr} e^{-\beta(H - \mu N)}. \quad (17.8)$$

Pour démontrer la connection avec la thermodynamique tout est comme dans le cas classique et nous n'allons pas répéter les détails. Il faut simplement remplacer les intégrales $d\tilde{\Gamma}$ par des traces.

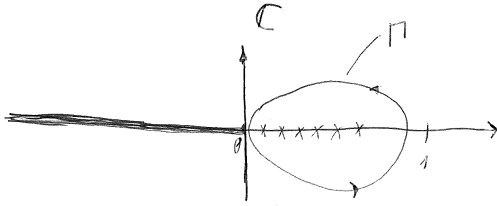
Une seule difficulté est posée par la formule

$$\delta \operatorname{tr}[\rho \ln \rho] = \operatorname{tr}[\delta \rho \ln \rho]$$

pour un état ρ . Nous démontrons cette formule en utilisant la représentation de $\rho \ln \rho$ par sa 'résolvante', $R(\lambda; \rho) \equiv R(\lambda)$

$$\rho \ln \rho = \frac{1}{2\pi i} \int_{\Gamma} (\lambda \ln \lambda) R(\lambda) d\lambda, \quad R(\lambda) = (\lambda - \rho)^{-1}. \quad (17.9)$$

Ici Γ est un chemin fermé dans le plan complexe qui n'intersecte ni le spectre de ρ ni l'axe des nombres négatives tel que l'intégrande est bien défini sur Γ et Γ entoure le spectre de ρ (à sa gauche, voir croquis) qui est contenu sur l'intervalle $(0, 1]$ de l'axe réelle.



En écrivant $R(\lambda)$ dans sa représentation spectrale,

$$R(\lambda) = \sum_j \frac{1}{\lambda - p_j} P_j$$

on vérifie facilement l'éq. (17.9) en appliquant le théorème de Cauchy. Sous une petite variation de ρ sa résolvante varie comme ¹

$$\delta R(\lambda) = R(\lambda) \delta \rho R(\lambda).$$

1. Voici la preuve pour $\lambda = 1$, pour $\lambda \neq 1$ on considère $\tilde{\rho} = \rho/\lambda$:

$$R(1; \rho + \delta \rho) = \frac{1}{1 - \rho - \delta \rho} = \sum_{n=0}^{\infty} (\rho + \delta \rho)^n = \sum_{n=0}^{\infty} [\rho^n + \sum_{\ell=0}^{n-1} \rho^\ell \delta \rho \rho^{n-\ell-1}] + \mathcal{O}(\delta \rho^2)$$

Nous négligeons des termes d'ordre $\delta \rho^2$ et soustrayons $R(1; \rho)$ tel que

$$\delta R = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{\ell=0}^{n-1} \rho^\ell \delta \rho \rho^{n-\ell-1} = \left(\sum_{\ell=0}^{\infty} \rho^\ell \right) \delta \rho \left(\sum_{k=0}^{\infty} \rho^k \right) = R \delta \rho R.$$

Ceci implique

$$\begin{aligned}
\delta \text{tr}(\rho \ln \rho) &= \frac{1}{2\pi i} \int_{\Gamma} \lambda \ln \lambda R(\lambda) \delta \rho R(\lambda) d\lambda \\
&= \frac{1}{2\pi i} \sum_{j,k} \int_{\Gamma} \frac{\lambda \ln \lambda}{(\lambda - p_j)(\lambda - p_k)} \underbrace{\text{tr}(P_j \delta \rho P_k)}_{\delta_{jk} \text{tr}[\delta \rho P_k]} \\
&= \frac{1}{2\pi i} \sum_j \int_{\Gamma} \frac{\lambda \ln \lambda}{(\lambda - p_j)^2} \text{tr}[\delta \rho P_j] \\
&= \sum_j (\ln p_j + 1) \text{tr}(\delta \rho P_j) = \sum_j \ln p_j \text{tr}(\delta \rho P_j) \\
&= \text{tr}[\delta \rho \ln \rho].
\end{aligned}$$

□

Avec ceci nous trouvons que $\beta = (k_B T)^{-1}$ et par exemple

$$F = -k_B T \ln Z_{\text{can}} = \langle H \rangle - ST = U - ST. \quad (17.10)$$

Pour l'ensemble grand canonique nous obtenons

$$\begin{aligned}
S &= -k_B \text{tr}[\rho \ln \rho] = -k_B (-\ln Z_{\text{g-can}} - \beta \langle H \rangle + \mu \beta \langle N \rangle) \\
&= k_B \ln Z_{\text{g-can}} + \frac{U}{T} - \frac{\mu}{T} \bar{N}.
\end{aligned}$$

Avec $\Omega = U - TS - \mu \bar{N}$ ceci donne la relation entre le grand potentiel et la fonction de partition grand-canonique,

$$\Omega(\beta, V, \mu) = -k_B T \ln Z_{\text{g-can}}. \quad (17.11)$$

Comme exemple nous dérivons la relation $S = -\frac{\partial \Omega}{\partial T}$. Ceci vient de

$$\begin{aligned}
\Omega + TS &= U - \mu \bar{N} = \langle H - \mu N \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln (\text{tr} [e^{-\beta(H - \mu N)}]) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_{\text{g-can}} \\
&= \frac{\partial}{\partial \beta} (\beta \Omega) = \Omega - T \frac{\partial \Omega}{\partial T},
\end{aligned}$$

et donc $S = -\frac{\partial \Omega}{\partial T}$. De la même façon on trouve $\bar{N} = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}$ et $P = -\frac{\partial \Omega}{\partial V}$.

Eq. (17.5) avec $\phi = \beta \Omega$ implique

$$\sigma^2(\bar{N}) = \langle (N - \bar{N})^2 \rangle = \langle N^2 \rangle - (\bar{N})^2 = -k_B T \frac{\partial^2 \Omega}{\partial \mu^2}. \quad (17.12)$$

Nous avons trouvé cette même formule aussi dans la théorie classique et comme là nous pouvons en déduire

$$\sigma^2(\bar{N}) = -k_B T \left(\frac{\bar{N}}{V} \right)^2 \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)^{-1}. \quad (17.13)$$

Encore une dernière remarque pour la théorie non-relativiste où l'hamiltonien est simplement une somme des hamiltoniens pour n particules,

$$H = \sum_n H_n \quad (17.14)$$

et donc H et N commutent, telles que

$$Z_{\text{g-can}} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{\beta \mu n} Z_n(\beta) \quad \text{avec} \quad Z_n = \text{tr} e^{-\beta H_n}. \quad (17.15)$$

Dans ce cas, la fonction de partition grand canonique est la fonction génératrice des fonctions de partition canoniques à n particules, H_n .

17.3 Le troisième théorème fondamental de la thermodynamique

Dans sa formulation de Planck ce théorème dit

Théorème 17.1 Le troisième théorème fondamental

Pour toute matière, l'entropie converge dans la limite $T \searrow 0$ vers une constante qui ne dépend ni de la composition chimique ni de la pression.

Il est facile à vérifier (voir exercices) que pour $T \searrow 0$ l'entropie par particule se comporte comme $S/N \leq k_B \ln N/N \rightarrow 0$ pour $N \rightarrow \infty$.

D'autre part, les valeurs propres de l'énergie dans un volume fini sont en générale très denses. Pour un gaz parfait nous avons

$$E = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} = \sum_i \frac{\hbar^2}{2m\lambda_i^2}.$$

Donc la différence entre l'état fondamental et le premier état excité est de l'ordre

$$\Delta E \simeq \frac{\hbar^2}{2mL^2} \simeq \frac{\hbar^2}{2mV^{2/3}}$$

pour un système de particules de masse m dans une boîte de volume V . Pour une boîte de taille 1cm^3 et $m = m_p$ ceci donne $\Delta E/k_B \sim 5 \times 10^{-15}\text{K}$. Seulement pour des températures beaucoup plus faible que ce nombre minuscule, nous nous approximons de l'entropie à $T = 0$ (les températures les plus bas atteintes au laboratoire jusqu'à aujourd'hui sont de l'ordre de nK).

Le comportement de l'entropie à des températures accessibles expérimentalement est déterminé par la densité des états, $\omega(E)$ au voisinage de l'état fondamental avec $E = E_0$. La plupart des matériaux deviennent des solides cristallins proche à $T = 0$ et sont décrit par la théorie de Debye. Comme nous le verrons cette théorie prédit $S(T) \propto T^3$, donc $S \rightarrow 0$ pour $T \rightarrow 0$. Mais une preuve générale du 3ème théorème fondamental n'existe pas.

TABLE 17.1 – Les notions et leurs relations dans la mécanique statistique classique et quantique

Quantité	théorie classique	théorie quantique
Espace des états	espace de phase Γ	espace Hilbert \mathcal{H}
Etats	mesure $\rho d\tilde{\Gamma}$	opérateur densité ρ
Observables	fonctions réelles sur Γ	op. auto-adjoints sur \mathcal{H}
Valeur d'attente	$\langle A \rangle = \int A \rho d\tilde{\Gamma}$	$\langle A \rangle = \text{tr}[A\rho]$
Dépendance du temps	$\dot{\rho} = \{H, \rho\}$	$\dot{\rho} = -\frac{i}{\hbar}[H, \rho]$
Entropie d'un état	$S(\rho) = -k_B \int \rho \ln \rho d\tilde{\Gamma}$	$S(\rho) = -k_B \text{tr}[\rho \ln \rho]$
Propriétés de l'entropie	concavité, théorèmes de mélange, de séparation	
Principe variationnel de Gibbs	formellement pareil $\int \dots d\tilde{\Gamma} \leftrightarrow \text{tr}[\dots]$	
état canonique	$Z_{\text{can}}^{-1} \exp(-\beta H)$	
espace des états grand-canoniques	$\bigcup_{N=0}^{\infty} \Gamma_N$	$\mathcal{F} = \bigoplus_{n=0}^{\infty} \mathcal{H}_n$
état grand-canonique	$Z_{\text{g-can}}^{-1} \sum_N e^{-\beta(H-\mu N)}$	$Z_{\text{g-can}}^{-1} \exp(-\beta(H - \mu N))$

Chapitre 18

Gaz parfaits quantiques

18.1 Les distributions de Bose-Einstein et de Fermi-Dirac

Par la suite nous considérons une espèce de particules qui sont soit des bosons soit des fermions. (La généralisation à plusieurs espèces de particules est sans difficulté.)

Soit \mathcal{F} l'espace de Fock correspondant et f_k une base orthonormée de l'espace Hilbert \mathcal{H} pour une particule. Comme nous avons vu, les opérateurs a_k^* et a_k de création et annihilation satisfont aux règles de commutation suivants :

$$[a_k, a_{k'}] = [a_k^*, a_{k'}^*] = 0 \quad [a_k^*, a_{k'}] = \delta_{kk'} \quad \text{for bosons,} \quad (18.1)$$

$$\{a_k, a_{k'}\} = \{a_k^*, a_{k'}^*\} = 0 \quad \{a_k^*, a_{k'}\} = \delta_{kk'} \quad \text{for fermions.} \quad (18.2)$$

Les états $|n_1, n_2, \dots, n_s\rangle$ sont obtenus en agissant avec l'opérateur de création sur le vide, $|0\rangle$, de l'espace de Fock,

$$|n_1, n_2, \dots, n_s\rangle = \prod_{k=1}^s \frac{1}{\sqrt{n_k!}} (a_k^*)^{n_k} |0\rangle. \quad (18.3)$$

Pour des fermions $n_k \in \{0, 1\}$ tandis que pour des bosons $n_k \in \mathbb{N}_0$ est arbitraire. L'opérateur du nombre de particules sur cet état donne

$$N = \sum_k N_k = \sum_k a_k^* a_k, \quad (18.4)$$

$$N|n_1, n_2, \dots, n_s\rangle = \sum_k n_k |n_1, n_2, \dots, n_s\rangle = n |n_1, n_2, \dots, n_s\rangle, \quad (18.5)$$

avec

$$n = \sum_k n_k.$$

Donc ces états sont des vecteurs propres de N . Nous choisissons pour les (f_k) une base orthonormée de fonctions propres de l'hamiltonien pour une particule, (u_k) avec

$$H_1 u_k = \epsilon_k u_k. \quad (18.6)$$

(Si nous considérons notre système dans un volume fini, l'hamiltonien d'une particule sans interaction a un spectre discret et ce choix est toujours possible.)

Pour un gaz parfait nous pouvons négliger les interactions et l'hamiltonien sur l'espace de Fock prend la forme

$$H = \sum_k \epsilon_k N_k = \sum_k \epsilon_k a_k^* a_k. \quad (18.7)$$

Sur les états $|n_1, n_2, \dots, n_s\rangle$ ceci donne

$$H|n_1, n_2, \dots, n_s\rangle = \left(\sum_k \epsilon_k n_k \right) |n_1, n_2, \dots, n_s\rangle. \quad (18.8)$$

Ces états forment alors une base d'états propres du hamiltonien dans l'espace de Fock. Comme ce hamiltonien ne génère ni détruit des particules il commute avec N et la fonction de partition grand canonique est facile à calculer.

$$\begin{aligned} Z_{\text{g-can}} &= \text{tr} \left(e^{-\beta(H-\mu N)} \right) = \text{tr} \left[e^{-\beta(\sum_k (\epsilon_k - \mu) N_k)} \right] \\ &= \sum_{\{n\}} \left\langle n_1, n_2, \dots \left| e^{-\beta(\sum_k (\epsilon_k - \mu) N_k)} \right| n_1, n_2, \dots \right\rangle \\ &= \sum_{\{n\}} e^{-\beta(\sum_k (\epsilon_k - \mu) n_k)} = \sum_{\{n\}} \prod_k e^{-\beta(\epsilon_k - \mu) n_k} = \prod_k \sum_{n_k} e^{-\beta(\epsilon_k - \mu) n_k} \\ &= \begin{cases} \prod_k (1 - e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)})^{-1} & \text{bosons, Bose-Einstein (BE)} \\ \prod_k (1 + e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)}) & \text{fermions, Fermi-Dirac (FD)}. \end{cases} \end{aligned} \quad (18.9)$$

Pour le grand potentiel, $\beta\Omega = -\ln Z_{\text{g-can}}$ nous obtenons

$$\Omega = \begin{cases} k_B T \sum_k \ln (1 - e^{-(\epsilon_k - \mu)/k_B T}) & \text{(BE)} \\ -k_B T \sum_k \ln (1 + e^{-(\epsilon_k - \mu)/k_B T}) & \text{(FD)}. \end{cases} \quad (18.10)$$

De ce potentiel nous pouvons déterminer toutes les propriétés thermodynamiques des gaz parfait. Comme

$$1 = \text{tr} \rho_{\text{g-can}} = \text{tr} \left[e^{-\beta(\sum_k (\epsilon_k - \mu) N_k)} e^{\beta\Omega} \right]$$

il suit que

$$0 = \frac{\partial}{\partial \epsilon_k} \text{tr} \rho_{\text{g-can}} = \beta \text{tr} \left[\rho_{\text{g-can}} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \epsilon_k} - N_k \right) \right]. \quad (18.11)$$

Donc la valeur d'attente du nombre de particules dans l'état u_k (nombre d'occupation de l'état u_k) est N_k est

$$\bar{N}_k = \text{tr}[\rho_{\text{g-can}} N_k] = \frac{\partial \Omega}{\partial \epsilon_k} = \begin{cases} (e^{\beta(\epsilon_k - \mu)} - 1)^{-1} \equiv f_{\text{BE}}(\beta(\epsilon_k - \mu)) & \text{(BE)}, \\ (e^{\beta(\epsilon_k - \mu)} + 1)^{-1} \equiv f_{\text{FD}}(\beta(\epsilon_k - \mu)) & \text{(FD)}. \end{cases} \quad (18.12)$$

En prenant la deuxième dérivée nous obtenons les fluctuations des nombres de particules,

$$\begin{aligned} \sigma_{kl} &= \text{tr}[\rho_{\text{g-can}}(N_k - \bar{N}_k)(N_\ell - \bar{N}_\ell)] = -\beta^{-1} \frac{\partial^2 \Omega}{\partial \epsilon_k \partial \epsilon_\ell} = -\beta^{-1} \frac{\partial \bar{N}_k}{\partial \epsilon_\ell} = -\beta^{-1} \frac{\partial \bar{N}_\ell}{\partial \epsilon_k} \\ &= \begin{cases} \delta_{lk} \bar{N}_k (1 + \bar{N}_k) & \text{(BE)}, \\ \delta_{lk} \bar{N}_k (1 - \bar{N}_k) & \text{(FD)}. \end{cases} \end{aligned} \quad (18.13)$$

Dans la limite $\bar{N}_k \ll 1$ on obtient le résultat de la théorie classique, où $\sigma_{kl} = \delta_{lk} \bar{N}_k$.

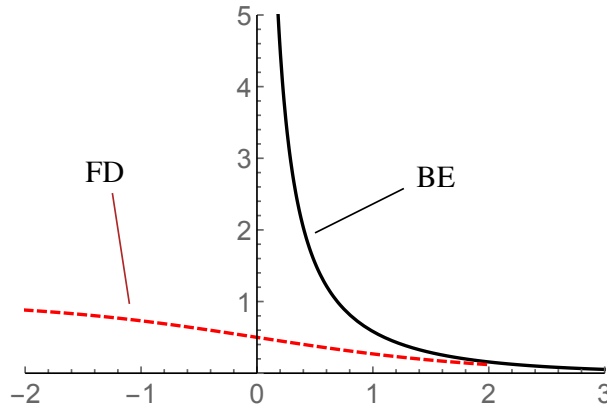


FIGURE 18.1 – Le nombre d'occupation, \bar{N}_k en fonction de $x = \beta(\epsilon_k - \mu)$.

Pour $x = \beta(\epsilon_k - \mu) \leq 1$, le comportement du nombre d'occupation est très différent pour fermions et bosons, voir fig. 18.1.

Dans la limite $T \rightarrow 0$ le nombre d'occupation des fermions devient la fonction de Heaviside, $\Theta(\epsilon_k - \mu)$. C'est-à-dire, tout les états avec énergie $\epsilon_k < \mu$ sont occupés tandis que les états avec $\epsilon_k > \mu$ sont inoccupés. Le potentiel chimique μ est alors l'énergie de Fermi. Il est déterminé par le nombre total de particules dans

le système : un gaz parfait de fermion à basse température, juste rempli tous les états avec la plus basse énergie possible en satisfaisant au principe de Pauli.

Pour des fermions, μ peut en principe prendre des valeurs arbitraires tandis que pour de bosons, \bar{N} diverge pour $x = \beta(\epsilon - \mu) \rightarrow 0$ et il faut donc $\mu < \epsilon_{\min}$. Si nous choisissons l'énergie de l'état fondamental, $\epsilon_{\min} = 0$, ceci implique $\mu < 0$.

La limite classique correspond à $e^x \gg 1$ dans cette limite les deux distributions convergent vers la distribution de Maxwell-Boltzmann,

$$f_{\text{FD}}(\beta(\epsilon - \mu)) \simeq f_{\text{BE}}(\beta(\epsilon - \mu)) \simeq f_{\text{MB}}(\beta(\epsilon - \mu)) = e^{-\beta(\epsilon - \mu)} \quad \text{si } \beta(\epsilon - \mu) \gg 1. \quad (18.14)$$

Cette limite est toujours atteint pour

$$\frac{\mu}{k_B T} \rightarrow -\infty.$$

La limite opposée,

$$\frac{\mu}{k_B T} \rightarrow \begin{cases} +\infty & \text{fermions,} \\ 0 & \text{bosons} \end{cases} \quad (18.15)$$

est le régime quantique.

Nous discutons d'abord plus en détail le cas des gaz parfaits de bosons et fermions *non-relativistes*, de spin s et masse m dans un volume fini $V = \{\mathbf{x} \in \mathbb{R}^3 | 0 \leq x_i \leq L\}$. L'espace de Hilbert pour une particule est

$$\mathcal{H}_1 = \mathcal{L}^2(V) \otimes \mathbb{C}^{2s+1},$$

et l'opérateur de hamilton pour une particule est

$$H_1 = \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta + \text{const.} \right) \otimes \mathbb{1}. \quad (18.16)$$

Ici $\Delta = \partial_1^2 + \partial_2^2 + \partial_3^2$ est le laplacien et nous choisissons des fonctions qui disparaissent au bord (conditions de bord Dirichlet). La constante est choisie telle que la valeur propre la plus basse de H_1 disparaisse.

Le spectre de H_1 est discret et donnés par

$$\epsilon_{\mathbf{n}} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{L} \right)^2 (\mathbf{n}^2 - 3), \quad \mathbf{n} = (n_1, n_2, n_3) \in \mathbb{N}^3. \quad (18.17)$$

Les fonctions propres de ces énergies sont

$$u_{\mathbf{n},\sigma} = \left(\frac{8}{L^3} \right)^{1/2} \prod_{i=1}^3 \sin \left(\frac{\pi}{L} n_i x_i \right) \chi_{\sigma}, \quad \mathbf{n} = (n_1, n_2, n_3) \in \mathbb{N}^3, \quad \sigma \in \{1, 2, \dots, 2s+1\}. \quad (18.18)$$

Les χ_σ forment une base orthonormée de \mathbb{C}^{2s+1} . Pour \mathbf{n} fixé alors la valeur propre $\epsilon_{\mathbf{n}}$ est encore $2s + 1$ fois dégénérée.

L'expression pour le grand potentiel (18.10) devient alors

$$\Omega = \begin{cases} (2s + 1)k_B T \sum_{\mathbf{n} \in \mathbb{N}^3} \ln(1 - e^{-(\epsilon_{\mathbf{n}} - \mu)/k_B T}) & \text{bosons,} \\ -(2s + 1)k_B T \sum_{\mathbf{n} \in \mathbb{N}^3} \ln(1 + e^{-(\epsilon_{\mathbf{n}} - \mu)/k_B T}) & \text{fermions} \end{cases} \quad (18.19)$$

Le nombre d'occupation moyen de l'état $u_{\mathbf{n},\sigma}$ est

$$\bar{N}_{\mathbf{n},\sigma} = \begin{cases} (e^{\beta(\epsilon_{\mathbf{n}} - \mu)} - 1)^{-1} & \text{bosons,} \\ (e^{\beta(\epsilon_{\mathbf{n}} - \mu)} + 1)^{-1} & \text{fermions.} \end{cases} \quad (18.20)$$

Le valeur d'attente du nombre de particules devient alors

$$\bar{N} = \begin{cases} (2s + 1) \sum_{\mathbf{n} \in \mathbb{N}^3} \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_{\mathbf{n}} - \mu)} - 1} & \text{bosons,} \\ (2s + 1) \sum_{\mathbf{n} \in \mathbb{N}^3} \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_{\mathbf{n}} - \mu)} + 1} & \text{fermions.} \end{cases} \quad (18.21)$$

et l'énergie moyenne est

$$U = \begin{cases} (2s + 1) \sum_{\mathbf{n} \in \mathbb{N}^3} \frac{\epsilon_{\mathbf{n}}}{e^{\beta(\epsilon_{\mathbf{n}} - \mu)} - 1} & \text{bosons,} \\ (2s + 1) \sum_{\mathbf{n} \in \mathbb{N}^3} \frac{\epsilon_{\mathbf{n}}}{e^{\beta(\epsilon_{\mathbf{n}} - \mu)} + 1} & \text{fermions.} \end{cases} \quad (18.22)$$

Le volume se comporte comme L^3 et la relation (18.17) indique alors que $\epsilon_{\mathbf{n}} \propto L^{-2} \propto V^{-2/3}$. Avec ceci nous obtenons pour la pression $P = -\partial\Omega/\partial V$,

$$P = -(2s + 1) \sum_{\mathbf{n} \in \mathbb{N}^3} \frac{\partial \epsilon_{\mathbf{n}}}{\partial V} \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_{\mathbf{n}} - \mu)} \pm 1} = \frac{2U}{3V} \quad (18.23)$$

alors $PV = (2/3)U$ comme pour des gaz classiques.

Dans la limite thermodynamique nous remplaçons $\pi\mathbf{n}/L$ par un vecteur continue \mathbf{k} , le vecteur d'onde, et les somme sur \mathbb{N}^3 sont converties en intégrales sur \mathbb{R}^3 ,

$$\left(\frac{\pi}{L}\right)^3 \sum_{\mathbf{n} \in \mathbb{N}^3} f\left(\frac{\pi}{L}\sqrt{\mathbf{n}^2 - 3}\right) = \int_{\mathbb{R}_+^3} f(|\mathbf{k}|) d^3k. \quad (18.24)$$

Ici la fonction f doit décroître suffisamment rapidement vers l'infini tel que cette intégrale, ainsi que la somme existent,

$$|f(\mathbf{k})| \leq C(1 + |\mathbf{k}|)^{-3-\delta}, \quad \delta > 0. \quad (18.25)$$

Cette condition sera relevante pour des gaz de bosons à basse température.

18.2 Gaz parfait de fermions

Pour des gaz de fermions la limite thermodynamique est sans problème et nous obtenons pour la densité des particules $n = N/V$ dans la limite $V \rightarrow \infty$

$$n = (2s + 1) \frac{1}{\pi^3} \int_{\mathbb{R}_+^3} \frac{1}{e^{\beta(\hbar^2|\mathbf{k}|^2/2m - \mu)} + 1} d^3k \quad (18.26)$$

$$= (2s + 1) \frac{1}{\pi^3} \frac{4\pi}{8} \int_0^\infty \frac{k^2 dk}{e^{\beta(\hbar^2 k^2/2m - \mu)} + 1}. \quad (18.27)$$

En substituant $x = \beta \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ cette intégrale devient $(k^2 dk = (2mk_B T / \hbar^2)^{3/2} \sqrt{x} dx / 2)$

$$n = (2s + 1) \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{\sqrt{x}}{e^{x - \beta\mu} + 1} dx. \quad (18.28)$$

Ici $\sqrt{\pi}/2 = (1/2)\Gamma(1/2) = \Gamma(3/2)$. Nous introduisons les fonctions

$$f_\alpha(z) = \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \int_0^\infty \frac{x^{\alpha-1}}{z^{-1}e^x + 1} dx, \quad \alpha > 0. \quad (18.29)$$

Avec ceci

$$n = (2s + 1) \lambda^{-3} f_{3/2}(z). \quad (18.30)$$

Ici

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad \text{et} \quad z = e^{\beta\mu},$$

λ est la longueur d'onde thermique comme dans le cas classique (sauf que là nous avons introduit h pour des raisons dimensionnelles, tandis que dans le traitement quantique ce facteur apparaît sans effort). La variable $z = e^{\beta\mu}$ est appelée la 'fugacité' (fugacity).

Pour la densité d'énergie interne nous obtenons

$$u = \frac{3(2s + 1) k_B T}{2} \frac{1}{\lambda^3} f_{5/2}(z), \quad (18.31)$$

et pour la pression donc

$$P = \frac{2}{3} u = (2s + 1) \frac{k_B T}{\lambda^3} f_{5/2}(z). \quad (18.32)$$

Avec $\Omega = -PV = U - TS - \mu\bar{N}$ nous trouvons pour la densité d'entropie

$$\frac{S}{V} = \frac{1}{T} \left(\frac{5}{3} u - \mu n \right) = \frac{k_B}{\lambda^3} (2s + 1) \left[\frac{5}{2} f_{5/2}(z) - \ln z f_{3/2}(z) \right]. \quad (18.33)$$

Ceci exprime les grandeurs thermodynamiques en fonction de la température T , du potentiel chimique μ et du volume V via les fonctions $f_\alpha(z)$ avec $z(T, \mu) = e^{\beta\mu}$. Dans certains cas limites on peut approximer ces fonctions par des polynômes simples.

18.2.1 Dégénérescence faible, $|z| < 1$

Dans ce cas nous pouvons développer (18.29) en une série convergente,

$$f_\alpha(z) = \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^{k-1} \frac{z^k}{k^\alpha}, \quad |z| < 1. \quad (18.34)$$

Pour trouver ceci on utilise que $(1 + ze^{-x})^{-1} = \sum_{\ell=0}^{\infty} (-1)^\ell (ze^{-x})^\ell$. Nous insérons la série (18.34) dans (18.30) et trouvons

$$n = (2s+1)\lambda^{-3} \underbrace{\sum_{k=1}^{\infty} (-1)^{k-1} \frac{z^k}{k^{3/2}}}_{z + \mathcal{O}(z^2)}. \quad (18.35)$$

Pour des petites valeurs de z , l'inversion de (18.35) donne

$$z = \frac{n\lambda^3}{2s+1} \left[1 + \frac{1}{2^{3/2}} \frac{n\lambda^3}{2s+1} + \dots \right]. \quad (18.36)$$

Pour

$$\frac{P}{nk_B T} = \frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)}$$

nous obtenons

$$\frac{P}{nk_B T} = 1 + \frac{z}{2^{5/2}} = 1 + \frac{1}{2^{5/2}(2s+1)} n\lambda^3 + \dots. \quad (18.37)$$

Les développements suivants sont laissés comme exercices,

$$u = \frac{3}{2} nk_B T \left[1 + \frac{1}{2^{5/2}(2s+1)} n\lambda^3 + \dots \right], \quad (18.38)$$

$$c_v = \frac{1}{k_B \bar{N}} \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{1}{k_B n} \frac{\partial u}{\partial T} = \frac{3}{2} \left[1 + \frac{n\lambda^3}{2^{7/2}(2s+1)} + \dots \right], \quad (18.39)$$

$$\mu(T, n) = k_B T \ln \left[\frac{n\lambda^3}{(2s+1)} + \frac{1}{2^{3/2}} \left(\frac{n\lambda^3}{(2s+1)} \right)^2 \dots \right]. \quad (18.40)$$

Le terme dominant est toujours en accord avec le résultat de la théorie classique.

18.2.2 Dégénérescence complète

Ceci correspond à $T \rightarrow 0$. Dans cette limite la fonction de distribution Fermi-Dirac devient

$$\frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1} \xrightarrow{\beta \rightarrow \infty} \begin{cases} 1 & \text{si } \epsilon < \mu, \\ 0 & \text{si } \epsilon > \mu. \end{cases} \quad (18.41)$$

Ceci est la manifestation du principe de Pauli : tous les états avec les énergies les plus basses sont occupés. L'énergie limite

$$\mu = \epsilon_F = \frac{p_F^2}{2m} \quad (v_F = p_F/m)$$

s'appelle l'énergie de Fermi et l'impulsion y correspondant, p_F , est l'impulsion de Fermi. Nous avons introduit l'impulsion $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$. Pour $s = 1/2$ la densité des particules est

$$n = \frac{2}{\pi^3} \frac{1}{8\hbar^3} \int_{|\mathbf{p}| < p_F} d^3p = \frac{p_F^3}{3\pi^2\hbar^3}. \quad (18.42)$$

La densité d'énergie à $T = 0$ (énergie du point zéro) est

$$u = \frac{2 \times 4\pi}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^{p_F} \frac{p^2}{2m} p^2 dp = \frac{p_F^5/2m}{5\pi^2\hbar^3} = \frac{3}{5}\epsilon_F n = \frac{1}{5} \frac{1}{\pi^2\hbar^3} (2m)^{3/2} \epsilon_F^{5/2}. \quad (18.43)$$

La pression à $T = 0$ vaut

$$P = \frac{2}{3}u = \frac{2}{5}\epsilon_F n = \frac{(3\pi^2)^{2/3}\hbar^2}{5m} n^{5/3}. \quad (18.44)$$

La densité d'entropie est d'après (18.33)

$$\frac{S}{V} = \frac{1}{T} \left(\frac{5}{3}u - \mu n \right) = \frac{1}{T} (\epsilon_F - \mu) = 0. \quad (18.45)$$

Une analyse plus approfondie pour $z \rightarrow \infty$ donne des corrections à $\epsilon_F - \mu$ de l'ordre T^2 , donc pour $T \rightarrow 0$, $S/V \rightarrow 0$ et le 3ème théorème fondamental est satisfait.

Nous discuterons plus loin l'application du gaz d'électrons complètement dégénérée dans le cas des naines blanches.

Il existe aussi une expansion systématique pour le cas de dégénérescence forte, $z \gg 1$, qui tend dans la limite $\ln z = \mu/(k_B T) \rightarrow \infty$ vers le cas complètement dégénéré, mais nous ne la discutons pas ici.

Pour des électrons dans un métal $z \gg 1$ correspond typiquement à une température de 10^4K . Pour $T < T_F \equiv \epsilon_F/k_B \sim 10^4\text{K}$ les électrons sont dégénérés. A température ambiante, les électrons dans un métal sont alors complètement dégénérés et leur contribution à la capacité calorifique est négligeable, $c_v \sim k_B T/\epsilon_F$. Par contre, comme nous le verrons, à très basse température, la capacité calorifique des ions tend vers zéro comme T^3 et les électrons donnent la contribution dominante.

18.3 Condensation Bose-Einstein

Répetons d'abord les formules les plus importantes pour un gaz de bosons non-relativistes,

$$\Omega = (2s+1)k_B T \sum_{\mathbf{n} \in \mathbb{N}^3} \ln(1 - ze^{-\epsilon_{\mathbf{n}}/k_B T}), \quad (18.46)$$

$$\bar{N}_{\mathbf{n},\sigma} = (z^{-1}e^{\beta\epsilon_{\mathbf{n}}} - 1)^{-1}, \quad (18.47)$$

$$\bar{N} = (2s+1) \sum_{\mathbf{n} \in \mathbb{N}^3} \frac{1}{z^{-1}e^{\beta\epsilon_{\mathbf{n}}} - 1}, \quad (18.48)$$

$$U = (2s+1) \sum_{\mathbf{n} \in \mathbb{N}^3} \frac{\epsilon_{\mathbf{n}}}{z^{-1}e^{\beta\epsilon_{\mathbf{n}}} - 1}, \quad (18.49)$$

$$PV = \frac{2}{3}U \quad (18.50)$$

Comme avant, $z = e^{\beta\mu}$ est la fugacité.

Dans ces formules il faut être plus prudent en remplaçant les sommes par des intégrales, car pour $\mu = 0$ et $\epsilon_{(1,1,1)} = 0$ l'expression $z^{-1}e^{\beta\epsilon_{\mathbf{n}}} - 1 = 0$ et les expressions (18.46) à (18.49) ont une singularité. Il est donc nécessaire de séparer les termes en la contribution de $\epsilon_{(1,1,1)}$ et le reste, qui peut être converti en intégrale. Par exemple pour \bar{N} nous obtenons de cette manière

$$\bar{N} = (2s+1) \frac{z}{1-z} + (2s+1) \frac{4\pi V}{(2\pi\hbar)^3} \int \frac{p^2 dp}{z^{-1}e^{\beta p^2/2m} - 1}. \quad (18.51)$$

Dû au facteur p^2 l'intégrale converge pour $p \rightarrow 0$ et il n'est pas nécessaire d'introduire une limite inférieure. Le premier terme est le nombre d'occupation de l'état fondamental,

$$N_0 = (2s+1) \frac{z}{1-z}. \quad (18.52)$$

Nous introduisons les fonctions $g_\alpha(z)$ définies par

$$g_\alpha(z) := \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \int_0^\infty \frac{x^{\alpha-1}}{z^{-1}e^x - 1} dx = \sum_{k=1}^\infty \frac{z^k}{k^\alpha}, \quad g_\alpha(1) = \zeta(\alpha), \quad (18.53)$$

où ζ est la fonction ζ de Riemann. La série converge pour $|z| < 1$ et $\alpha \geq 0$. Pour $z = 1$ elle (et l'intégrale) converge seulement si $\alpha > 1$. Il est facile à vérifier que

$$g'_\alpha(z) = z^{-1}g_{\alpha-1}(z). \quad (18.54)$$

Ceci est une conséquence évidente de la représentation de g_α en série, mais comme les deux côtés de (18.54) sont des fonctions analytiques, elle est alors vraie dans

tout le domaine de définition (i.e. partout où les deux côtés sont bien définis). Notez que $g_\alpha(1) = \zeta(\alpha)$ où ζ est la fonction zeta de Riemann.

Avec cette définition, après le changement de variable p en $x = \beta p^2/2m$ comme pour le cas fermionique, la valeur d'attente du nombre de particules devient

$$\bar{N} = (2s + 1) \left[\frac{z}{1-z} + \frac{V}{\lambda^3} g_{3/2}(z) \right], \quad \lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}. \quad (18.55)$$

Pour l'énergie interne et pour la pression le facteur $\epsilon_{\mathbf{n}}$ enlève la singularité pour $\epsilon \rightarrow 0$ et nous pouvons remplacer la somme directement par une intégrale,

$$u = \frac{3}{2}P = (2s + 1) \frac{3}{2} \frac{k_B T}{\lambda^3} g_{5/2}(z). \quad (18.56)$$

Pour la suite nous considérons le cas avec spin zéro, $s = 0$. Les résultats pour des spin supérieurs sont obtenus en multipliant avec des facteurs $(2s + 1)$. La densité des particules est alors

$$n = \frac{1}{V} \frac{z}{1-z} + \frac{1}{\lambda^3} g_{3/2}(z) = n_0 + \frac{1}{\lambda^3} g_{3/2}(z). \quad (18.57)$$

Le premier terme $n_0 = \frac{1}{V} \frac{z}{1-z}$ est la densité des particules dans l'état fondamental. Pour $z \neq 1$ cette contribution tend vers zéro dans la limite thermodynamique, $V \rightarrow \infty$. Mais comme nous le verrons maintenant, pour des basses températures et hautes densités, dans la limite thermodynamique $z \rightarrow 1$.

Pour cette discussion, nous considérons une densité n donnée et définissons la température $T_c(n)$ par

$$n = \frac{1}{\lambda^3(T_c(n))} g_{3/2}(1). \quad (18.58)$$

Parce que $g_{3/2}(1) = \zeta(3/2) \simeq 2.612$ nous obtenons

$$T_c = \frac{3.31}{m k_B} \hbar^2 n^{2/3}. \quad (18.59)$$

Pour n et T donnés, l'éq. (18.57) détermine la fugacité. Avec (18.58) nous avons

$$n - n_0 = n \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \frac{g_{3/2}(z)}{g_{3/2}(1)}. \quad (18.60)$$

Comme $g_{3/2}(z)$ est une fonction monotone, voir fig. 18.2, pour $T < T_c$, la condition (18.60) implique $n_0 > 0$. Dans la limite thermodynamique ceci demande $z \rightarrow 1$ pour $T < T_c$ et donc (voir fig. 18.3)

$$n_0 = \begin{cases} 0 & \text{si } T > T_c, \quad z < 1 \\ n \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \right] & \text{si } T \leq T_c, \quad z = 1. \end{cases} \quad (18.61)$$

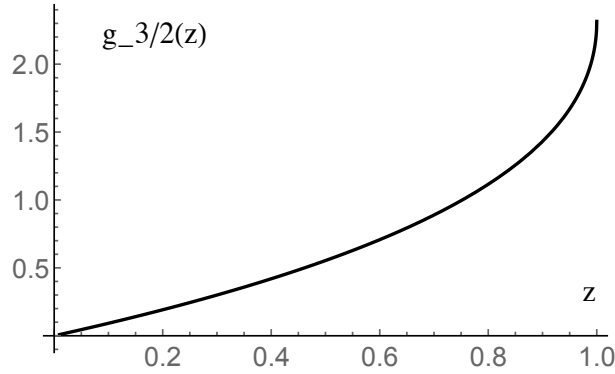


FIGURE 18.2 – La fonction $g_{3/2}(z)$. Sa dérivée saute à $z = 1$, ce qui est aussi évident du développement en série (18.53).

La densité de particules à énergie positive est $n_{\epsilon>0} = n - n_0$,

$$n_{\epsilon>0} = \begin{cases} n = \frac{g_{3/2}(z)}{\lambda^3} & \text{si } T > T_c, \quad z < 1 \\ n \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} = \frac{g_{3/2}(1)}{\lambda^3} & \text{si } T \leq T_c, \quad z = 1. \end{cases} \quad (18.62)$$

A $T < T_c$ une fraction finie de la densité de particules est dans l'état fondamental et la dérivée de $n_0(T)$ saute à $T = T_c$. A cette température a donc lieu une transition de phase. C'est la condensation de Bose-Einstein. Son existence a été prédit par Einstein en 1925 et observée expérimentalement pour la première fois 70 ans plus tard (1995) par Eric Cornell, Carl Wieman et Wolfgang Ketterle dans un gaz d'atomes de Rubidium refroidi à 170 nano-Kelvin (nK). En 2001, ces trois chercheurs ont reçu le Prix Nobel pour leur découverte.

Pour la discussion qui suit nous introduisons encore

$$n_c(T) = \frac{g_{3/2}(1)}{\lambda(T)^3}. \quad (18.63)$$

Pour $n \leq n_c$ toutes les particules sont dans des états à énergie positive tandis que pour $n > n_c$ une fraction finie de la densité de particules est dans l'état fondamental. Souvent on parle aussi du volume critique par particule, $v_c = 1/n_c$. D'après (18.56) la pression est donnée par

$$P = \frac{k_B T}{\lambda^3} \times \begin{cases} g_{5/2}(z) & \text{si } n < n_c, \quad z < 1 \\ g_{5/2}(1) & \text{si } n \geq n_c, \quad z = 1 \end{cases} \quad (18.64)$$

($g_{5/2}(1) = \zeta(5/2) = 1.342$). Pour $n < n_c$, la valeur de z dans (18.64) est donnée par $g_{3/2}(z) = (n/n_c)g_{3/2}(1)$. Ou par la relation correspondant de la température,

$$\frac{g_{3/2}(z)}{g_{3/2}(1)} = \left(\frac{T_c}{T}\right)^{3/2} = \frac{n}{n_c}. \quad (18.65)$$

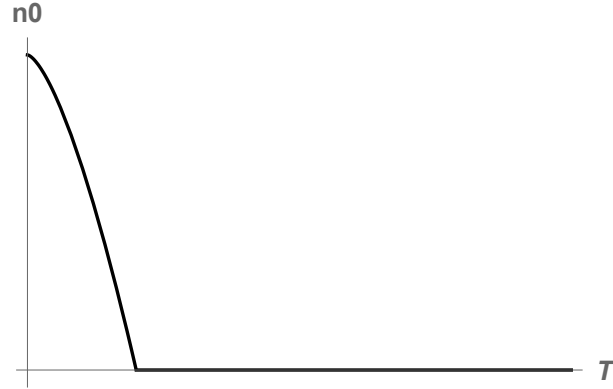


FIGURE 18.3 – La densité des particules dans l'état fondamental, $n_0(T)$. Elle disparaît à $T \geq T_c$. Sa dérivée à $T = T_c$ saute ce qui indique une transition de phase.

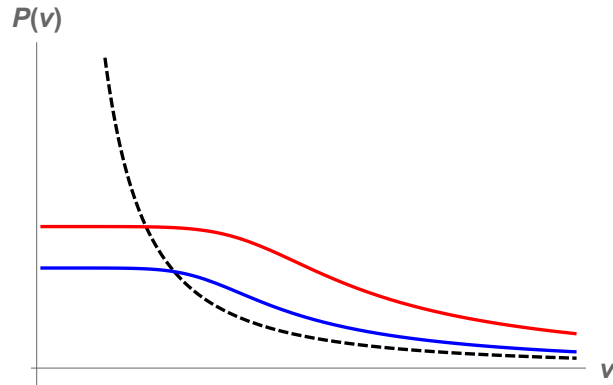


FIGURE 18.4 – Condensation de Bose Einstein. La ligne pointillée indique $Pv^{5/3} = (2\pi\hbar^2/m)g_{5/2}(1)/[g_{3/2}(1)]^{5/3}$, donc $P = P_c(T)$ et $v = v_c(T)$. Les courbes $P(T, v)$ sont indiquées pour deux températures différentes. Pour $v < v_c$, la pression se comporte comme $P = (k_B T/\lambda^3(T))g_{5/2}(1) \propto T^{5/2}$, indépendante de v .

Les isothermes sur le diagramme ($v = n^{-1}, P$) sont représentées dans la fig. 18.4. Pour $v < v_c = n_c^{-1}$ la pression ne dépend plus de v mais seulement de T et les isothermes sont donc horizontales dans le domaine de condensation. Le domaine de condensation est séparé de la phase de gaz 'ordinaire' par la ligne

$$P = P_c \equiv \frac{k_B T}{\lambda^3(T)} g_{5/2}(1), \quad n = n_c(T) = \frac{g_{3/2}(1)}{\lambda^3} \propto T^{3/2} \quad (18.66)$$

$$\Rightarrow P/n^{5/3} = \frac{2\pi\hbar^2}{m} \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)^{5/3}}, \quad (18.67)$$

où nous avons introduit

$$P_c(T) = \frac{k_B T}{\lambda^3(T)} g_{5/2}(1) \propto T^{5/2}, \quad (18.68)$$

la pression limite de la transition.

Un point dans la fig. 18.4 à gauche de la ligne $P = P_c$ et $n = n_c$ (pointillée) représente un mélange de gaz ordinaire et de phase condensée. Il s'agit alors d'une transition de phase de première ordre qui admet la co-existence des deux phases.

De P_c nous dérivons la chaleur latente à travers l'eq. Clausius-Clapeyron de la thermodynamique (voir cours de M. Kunz) qui donne

$$\frac{dP_c}{dT} = \frac{5 k_B}{2 \lambda^3} \zeta(5/2) = \frac{L}{T \Delta v} \quad (18.69)$$

Ici L est la chaleur latente de la transition et Δv est le changement du volume spécifique, $v = n^{-1}$. Calculons d'abord Δv . Le potentiel de Gibbs par particule est simplement le potentiel chimique, $g(T, P) = \mu$ et $v = \partial g / \partial P = (\partial \mu / \partial P)_T$. Dans la phase condensée $z = 1$ donc $\mu \equiv 0$ et donc $v = 0$. Tandis que à la transition $v = v_c$ donc $\Delta v = v_c = 1/n_c = \lambda^3 / \zeta(3/2)$. Pour la chaleur latente ceci donne

$$L = \frac{dP_c}{dT} T v_c = \frac{5}{2} k_B T \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)}. \quad (18.70)$$

Nous calculons alors l'énergie interne et la capacité calorifique.

$$u = \frac{U}{V} = \frac{3}{2} P = \begin{cases} \frac{3}{2} \frac{k_B T}{\lambda^3} g_{5/2}(z) & \text{si } T > T_c, \quad z < 1 \\ \frac{3}{2} \frac{k_B T}{\lambda^3} g_{5/2}(1) & \text{si } T \leq T_c, \quad z = 1 \end{cases} \quad (18.71)$$

Pour $T < T_c$ nous obtenons tout de suite

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v = \frac{15}{4} \frac{k_B}{\lambda^3} g_{5/2}(1).$$

Pour $T > T_c$ nous obtenons d'abord

$$c_v = \frac{15}{4} \frac{k_B}{\lambda^3} g_{5/2}(z) + \frac{3}{2} \frac{k_B T}{\lambda^3} g'_{5/2}(z) \frac{dz}{dT}.$$

Pour ceci nous utilisons

$$z \frac{dg_{5/2}(z)}{dz} = g_{3/2}(z).$$

En plus, pour $v = 1/n$ fixé (18.57) avec $n_0 = 0$ donne $g_{3/2}(z)/\lambda^3 = \text{constant}$. Avec $g'_{3/2}(z) = g_{1/2}(z)/z$ nous trouvons

$$\frac{dz}{dT} = -\frac{3 \lambda^3}{2 v T g_{1/2}(z)} \frac{z}{T g_{1/2}(z)} = -\frac{3 z g_{3/2}(z)}{2 T g_{1/2}(z)}.$$

Avec ceci nous obtenons l'expression suivante pour la capacité calorifique à haute température,

$$c_v = \frac{3 k_B}{4 \lambda^3} \left[5g_{5/2}(z) - 3 \frac{(g_{3/2}(z))^2}{g_{1/2}(z)} \right]. \quad (18.72)$$

Avec $n = g_{3/2}(z)/\lambda^3$ nous pouvons écrire

$$c_v = \frac{3}{4} k_B n \left[5 \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} - 3 \frac{g_{3/2}(z)}{g_{1/2}(z)} \right] \xrightarrow{z \rightarrow 0} \frac{3}{2} k_B n. \quad (18.73)$$

Pour la limite $z \rightarrow 0$ nous utilisons que $g_\alpha(z)/g_\gamma(z) \rightarrow 1$ pour $z \rightarrow 0$ pour tout $\alpha, \gamma > 0$. La capacité calorifique, $c_v(T)/k_B n$ est montrée dans la fig. 18.5. Pour $z \rightarrow 1$ la fonction $g_{1/2}(z)$ diverge et le deuxième terme ne contribue pas. Donc c_v est continue à T_c .

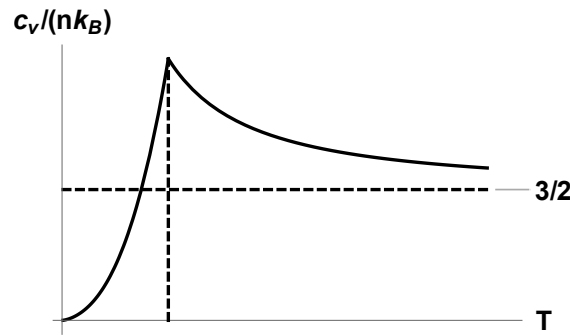


FIGURE 18.5 – La capacité calorifique, $C_v/(Nk_B)$ comme fonction de la température. Elle croît comme $T^{3/2}$ pour $T \ll T_c$. La ligne vertical indique la température critique, T_c .

On peut calculer le saut de $\partial c_v/\partial T$ et on trouve

$$\lim_{T \nearrow T_c} \frac{\partial c_v}{\partial T} = 2.89 \frac{k_B n}{T_c} \quad \text{et} \quad \lim_{T \searrow T_c} \frac{\partial c_v}{\partial T} = -0.78 \frac{k_B n}{T_c}.$$

Evidemment les gaz quantiques parfaits représentent une limite qui n'est pas tout-à-fait réaliste. Surtout à basse température on s'attend que les interactions entre les molécules (par exemple les forces Van der Waal) ne sont plus négligeables. Pour cette raison il n'a pas été certain si on peut trouver un matériau dans lequel des effets quantiques comme la condensation de Bose Einstein soient observables. Sa découverte dans un gaz d'atomes de rubidium a donc été une belle surprise. Elle a ouverte toute un nouveau champ de recherche.

18.4 Gaz de fermions et bosons relativistes

Comme vous savez de la relativité restreinte, la formule correcte pour l'énergie d'une particule est

$$\epsilon(p) = c\sqrt{p^2 + (mc)^2}. \quad (18.74)$$

A petite impulsion, $p \ll mc$ ceci devient

$$\epsilon(p) = mc^2 + \frac{p^2}{2m} + \mathcal{O}\left(\frac{p^4}{m^3c^2}\right). \quad (18.75)$$

Jusqu'ici nous avons approximé $\epsilon_{\text{cin}} = \epsilon(p) - mc^2 \simeq p^2/2m$. Si nous remplaçons $p^2/2m$ par l'expression correcte dans $\bar{N}_{p,\sigma}$ nous pouvons absorber le terme $-mc^2$ dans $\exp(\beta(\epsilon_{\text{cin}} - \mu))$ dans une re-définition du potentiel chimique,

$$\mu_r = \mu + mc^2. \quad (18.76)$$

Avec ceci nous obtenons

$$N_{p,\sigma} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \mu_r)} \pm 1}$$

et

$$n = (2s + 1) \frac{4\pi}{(2\pi\hbar)^3} \int \frac{p^2 dp}{z^{-1}e^{\beta\epsilon} \pm 1} \quad (18.77)$$

ou le signe $+$ est pour les fermions et le $-$ pour les bosons. Nous avons introduit la fugacité relativiste,

$$z = e^{\beta\mu_r} = e^{\beta(\mu + mc^2)}. \quad (18.78)$$

Nous avons aussi négligé la contribution n_0 de bosons à basse température car les corrections relativistes sont surtout importantes à haute température, $k_B T \gtrsim mc^2$. La condition $\mu \leq 0$ pour les bosons devient alors $\mu_r \leq mc^2$.

Comme dans le cas non-relativiste nous introduisons $x = \beta\epsilon$. Mais maintenant la relation avec l'impulsion est plus compliquée. $p^2 = \epsilon^2/c^2 - (mc)^2$ donne $c^2 p dp = \epsilon d\epsilon = \beta^{-2} x dx$ et $p = (\beta c)^{-1} \sqrt{x^2 - y^2}$. Où

$$y = mc^2/k_B T \quad (18.79)$$

est le rapport entre l'énergie au repos et l'énergie thermique. La limite non-relativiste correspond à $y \gg 1$ tandis que la limite extrêmement relativiste est la limite $y \rightarrow 0$. Exprimée dans les variables (x, y) l'intégrale dans l'éq. (18.77) devient

$$\int \frac{p^2 dp}{z^{-1}e^{\beta\epsilon} \pm 1} = \frac{(k_B T)^3}{c^3} \int_y^\infty \frac{x \sqrt{x^2 - y^2}}{z^{-1}e^x \pm 1} dx. \quad (18.80)$$

Nous définissons

$$F_{\alpha,\gamma}^{(\pm)}(z, y) = \int_y^\infty \frac{x^\gamma (x^2 - y^2)^{\alpha-1}}{z^{-1}e^x \pm 1} dx. \quad (18.81)$$

Exercice : Montrer que dans la limite non-relativiste, $y \gg 1$ on trouve

$$F_{\alpha,\gamma}^{(\pm)}(z, y) \rightarrow 2^{\alpha-1} \Gamma(\alpha) y^{\gamma+\alpha-1} \begin{cases} f_{\alpha}(ze^{-y}) & \text{pour des fermions, } + \\ g_{\alpha}(ze^{-y}) & \text{pour des bosons, } - \end{cases} \quad (18.82)$$

Insérant la définition (18.81) dans l'expression pour n nous trouvons

$$n = (2s + 1)n_* F_{3/2,1}^{\pm}(z, y), \quad \text{avec} \quad (18.83)$$

$$n_* \equiv \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{k_B T}{c\hbar} \right)^3. \quad (18.84)$$

Aussi ici et par la suite le signe $+$ est pour des fermions et le signe $-$ est pour des bosons.

Dans la densité d'énergie cinétique, u il faut replacer le terme

$$p^2/(2m) \quad \text{par} \quad \epsilon - mc^2 = \beta^{-1}(x - y).$$

Ceci donne

$$u = (2s + 1)k_B T n_* \left[F_{3/2,2}^{(\pm)}(z, y) - y F_{3/2,1}^{(\pm)}(z, y) \right]. \quad (18.85)$$

La densité d'énergie totale est la somme de l'énergie cinétique et l'énergie de repos, $\rho = u + mc^2 n$,

$$\rho = (2s + 1)k_B T n_* F_{3/2,2}^{(\pm)}(z, y). \quad (18.86)$$

Pour déterminer la pression nous commençons avec le grand potentiel,

$$\Omega = \mp (2s + 1)k_B T \frac{4\pi V}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^{\infty} dp p^2 \ln(1 \pm ze^{-\beta\epsilon}). \quad (18.87)$$

Ici le signe en haut est pour des fermions et celui en bas pour des bosons. Nous effectuons une intégration par partie en intégrant le facteur p^2 et dérivant le logarithme pour arriver à

$$\Omega = -(2s + 1)k_B T \frac{4\pi V \beta}{3(2\pi\hbar)^3} \int_0^{\infty} dp p^3 \frac{ze^{-\beta\epsilon} \frac{\partial\epsilon}{\partial p}}{1 \pm ze^{-\beta\epsilon}}. \quad (18.88)$$

Mais $\epsilon^2 = c^2 p^2 + m^2 c^4$ donc $\epsilon(\partial\epsilon/\partial p) = c^2 p$. Avec $\Omega = -PV$ nous arrivons à

$$P = (2s + 1)k_B T \frac{n_* c^5 \beta^4}{3} \int_0^{\infty} \frac{p^4 dp}{\epsilon(z^{-1}e^{\beta\epsilon} \pm 1)}. \quad (18.89)$$

Avec $\beta\epsilon = x = \beta c \sqrt{p^2 + m^2 c^2}$ et $y = \beta m c^2$, donc $p dp = c^{-2} \epsilon d\epsilon$ nous pouvons encore écrire la pression dans la forme

$$P = (2s + 1)k_B T \frac{n_*}{3} \int_y^{\infty} \frac{(x^2 - y^2)^{3/2} dx}{z^{-1}e^x \pm 1} = (2s + 1)k_B T \frac{n_*}{3} F_{5/2,0}^{(\pm)}(z, y). \quad (18.90)$$

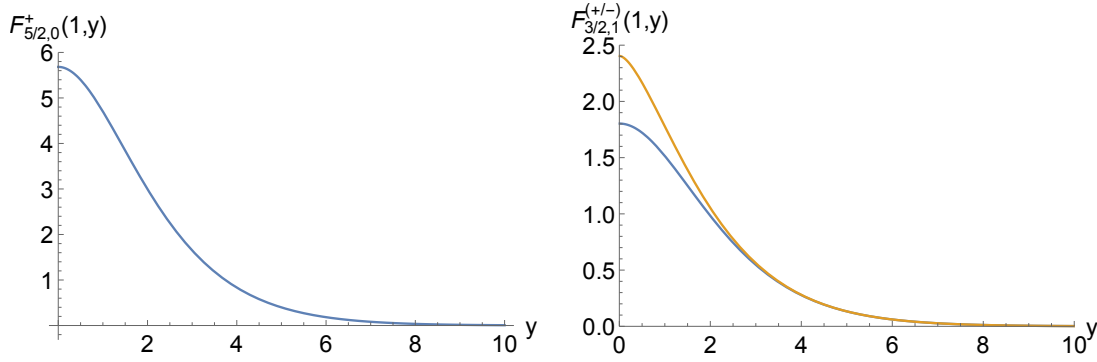


FIGURE 18.6 – Les fonctions $F_{5/2,0}^{(+)}(1, y)$ (gauche) et $F_{3/2,1}^{(\pm)}(1, y)$ (droite, (+) bleu, (–) orange) qui déterminent la pression et la densité de particules relativistes comme fonction de $y = mc^2/(k_B T)$ pour un potentiel chimique relativiste nulle, $z = 1$, $\mu_r = 0$. Cette situation correspond à l'équilibre thermique si les particules sont produites et détruites librement.

Pour l'entropie nous utilisons $\Omega = -PV = U - ST - \mu\bar{N}$, donc

$$s = \frac{S}{V} = (P + u - \mu n)/T.$$

Ici μ est le potentiel chimique non-relativiste. Nous pouvons le remplacer par le potentiel chimique relativiste, $\mu \rightarrow \mu_r = \mu + mc^2$ si nous remplaçons en même temps l'énergie cinétique par l'énergie totale, $u \rightarrow \rho = u + mc^2 n$. Avec $\ln z = \beta\mu_r$ ceci donne

$$s = (P + \rho - k_B T \ln z n)/T \quad (18.91)$$

$$= k_B (2s + 1) n_* \left(\frac{1}{3} F_{5/2,0}^{(\pm)}(z, y) + F_{3/2,2}^{(\pm)}(z, y) - \ln z F_{3/2,1}^{(\pm)}(z, y) \right). \quad (18.92)$$

18.4.1 La limite extrêmement relativiste

Nous considérons encore la limite extrêmement relativiste de ces résultats, $mc^2 \ll k_B T$ donc $y \rightarrow 0$ et $\epsilon \rightarrow cp$. Nous notons d'abord que

$$\lim_{y \rightarrow 0} F_{\alpha, \gamma}^{(\pm)}(z, y) = \int_0^\infty \frac{x^{2(\alpha-1)+\gamma}}{z^{-1}e^x \pm 1} = \begin{cases} \Gamma(2\alpha - 1 + \gamma) f_{2\alpha-1+\gamma}(z) & \text{pour des fermions, } + \\ \Gamma(2\alpha - 1 + \gamma) g_{2\alpha-1+\gamma}(z) & \text{pour des bosons, } - \end{cases}. \quad (18.93)$$

La distribution des particules extrêmement relativistes est

$$\bar{n}_{p, \sigma} = \frac{1}{h^3} \frac{1}{z^{-1} e^{cp/(k_B T)} \pm 1}.$$

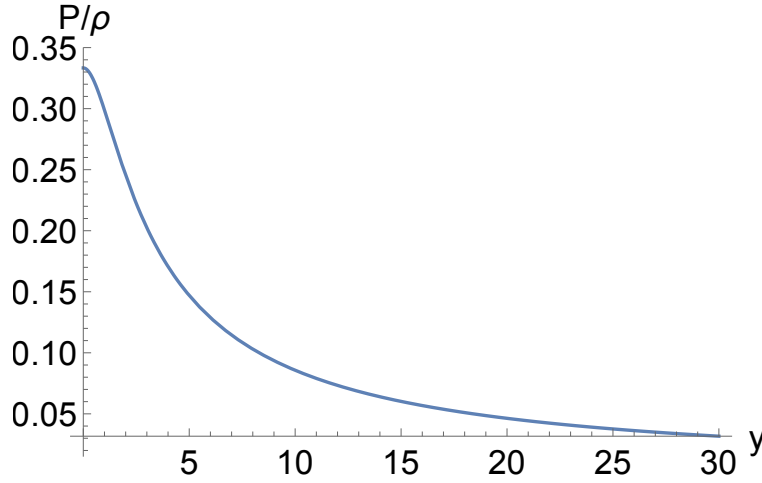


FIGURE 18.7 – La relation P/ρ en fonction de $y = mc^2/(k_B T)$ pour potentiel chimique relativiste nulle, $z = 1$, $\mu_r = 0$.

Avec (18.93) on trouve facilement les limites relativistes des quantités thermodynamiques,

$$n = 2(2s + 1)n_* \begin{cases} f_3(z) & \text{pour des fermions, +} \\ g_3(z) & \text{pour des bosons, -} \end{cases} \quad (18.94)$$

$$\rho = 6(2s + 1)k_B T n_* \begin{cases} f_4(z) & \text{pour des fermions, +} \\ g_4(z) & \text{pour des bosons, -} \end{cases} \quad (18.95)$$

$$P = \frac{1}{3}\rho \quad (18.96)$$

$$s = 2(2s + 1)k_B n_* \begin{cases} 4f_4(z) - \ln z f_3(z) & \text{pour des fermions, +} \\ 4g_4(z) - \ln z g_3(z) & \text{pour des bosons, -} \end{cases} \quad (18.97)$$

$$(18.98)$$

Dans des gaz extrêmement relativistes, comme par exemple dans l'univers primordial à très haute température, des particules sont produites et détruites dans les interactions. Dans ce cas, le nombre de particules n'est plus une quantité conservée et il prend une valeur déterminé par l'équilibre thermique. Dans cette situations il faut poser $\mu_r = 0$ dans l'équilibre thermique. Bien sûr il y a encore des quantités conservées comme le nombre des baryons ou la charge, mais dans l'univers primordiale $\mu_r = 0$ est une très bonne approximation.

En utilisant (voir exercices!)

$$g_\alpha(1) = \zeta(\alpha), \quad \text{et} \quad f_\alpha(1) = \left(1 - \frac{1}{2^{\alpha-1}}\right) \zeta(\alpha),$$

nous trouvons les résultats suivantes pour N_f degrés de liberté fermioniques et N_b

degrès de liberté bosoniques,

$$n = \left(\frac{k_B T}{\hbar c} \right)^3 \left(N_b + \frac{3}{4} N_f \right) \frac{\zeta(3)}{\pi^2} \quad (18.99)$$

$$\rho = k_B T \left(\frac{k_B T}{\hbar c} \right)^3 \left(N_b + \frac{7}{8} N_f \right) \frac{\pi^2}{30} = \frac{a_{\text{SB}}}{2} \left(N_b + \frac{7}{8} N_f \right) T^4 \quad (18.100)$$

$$P = \frac{1}{3} \rho \quad (18.101)$$

$$s = \frac{4}{3} \frac{\rho}{T} = \frac{\rho + P}{T}. \quad (18.102)$$

Ici

$$a_{\text{SB}} = \frac{k_B^4}{(\hbar c)^3} \frac{\pi^2}{15} \quad (18.103)$$

est la constante de Stefan-Boltzmann. Nous avons utilisé que $\zeta(4) = \pi^4/90$ et nous notons que $\zeta(3) \simeq 1.2026$.

Pour $N_b = 2$ et $N_f = 0$ on retrouve la loi de Stefan-Boltzmann pour le rayonnement thermique des photons, $\rho_\gamma = a_{\text{SB}} T^4$.

18.5 La théorie de Debye

Nous considérons un matériau solide à basse température. Les atomes effectuent de petites fluctuations autours leur positions d'équilibre. Ceci est une bonne description pour la plupart des matériaux à basse température et surtout pour tous les cristaux.

Dans cette situation, le potentiel dans la fonction de Hamilton

$$H = \frac{1}{2m} \sum_{j=1}^N \mathbf{p}_j^2 + V(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N)$$

peut être approximée par ($\mathbf{q}_i^{(0)}$ sont les positions d'équilibre des atoms)

$$V \simeq V_2 = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{\partial^2 V(\mathbf{q}^{(0)})}{\partial \mathbf{q}_i \partial \mathbf{q}_j} \mathbf{x}_i \mathbf{x}_j \quad \mathbf{x}_j = \mathbf{q}_j - \mathbf{q}_j^{(0)}, \quad (18.104)$$

$$H_2 = \frac{1}{2m} \sum_{j=1}^N \mathbf{p}_j^2 + V_2(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N), \quad (18.105)$$

V_2 est le potentiel d'un oscillateur harmonique. Nous pouvons le diagonaliser par une transformation orthogonale des coordonnées. En effectuant la même transformation sur les impulsions ceci génère une transformation canonique $(\mathbf{q}_j, \mathbf{p}_j)_{j=1}^N \mapsto (Q_\alpha, P_\alpha)_{\alpha=1}^{3N}$. Dans les nouvelles coordonnées H_2 prend la forme

$$H_2 = \sum_{\alpha=1}^{3N} \left[\frac{1}{2m} P_\alpha^2 + \frac{m\omega_\alpha^2}{2} Q_\alpha^2 \right]. \quad (18.106)$$

Nous avons donc $3N$ oscillateurs harmoniques non-couplés. Le spectre de chacun de ces oscillateurs est donné par $\hbar\omega_\alpha(n + 1/2)$, $n \in \{0, 1, 2, \dots\}$. Soit $(\phi_n(Q_\alpha), n \in \mathbb{N}_0)$ une base d'états propres de l'oscillateur à fréquence ω_α . Alors les fonctions $\phi_{n_1}(Q_1)\phi_{n_2}(Q_2)\cdots\phi_{n_{3N}}(Q_{3N})$, $(n_1, n_2, \dots, n_{3N}) \in \mathbb{N}_0$ forment une base orthonormée de notre espace de Hilbert à $3N$ oscillateurs. Donc la fonction de partition canonique est ($\omega_\alpha > 0$)

$$\begin{aligned} Z &= \text{tr}[\exp(-\beta H)] = \sum_{(n_1, n_2, \dots, n_{3N}) \in \mathbb{N}_0^{3N}} e^{-\beta\hbar \sum_{\alpha=1}^{3N} \omega_\alpha(n_\alpha + 1/2)} \\ &= \sum_{(n_1, n_2, \dots, n_{3N}) \in \mathbb{N}_0^{3N}} \prod_{\alpha=1}^{3N} e^{-\beta\hbar\omega_\alpha(n_\alpha + 1/2)} \\ &= \prod_{\alpha=1}^{3N} \frac{e^{-\beta\hbar\omega_\alpha/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_\alpha}}. \end{aligned} \quad (18.107)$$

L'énergie interne est

$$U = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \sum_{\alpha} \left[\frac{\hbar\omega_\alpha}{2} + \frac{\hbar\omega_\alpha}{e^{\beta\hbar\omega_\alpha} - 1} \right]. \quad (18.108)$$

Pour aller plus loin il faut connaître le spectre $\{\omega_\alpha\}$ du solide. En principe il fallait connaître le potentiel V_2 . Mais à basse température surtout les basses fréquences sont importantes et ce sont les ondes sonores. Pour ces ondes la structure cristalline du solide est irrelevante et nous pouvons le traiter comme un milieu élastique. Dans un tel milieu, le déplacement $\mathbf{u}(\mathbf{q}, t)$ à la position \mathbf{q} satisfait à l'équation de mouvement (voir cours de M. Kunz, élasticité. eq. (2.142))

$$\rho \partial_t^2 \mathbf{u} = \mu \Delta \mathbf{u} + (\lambda + \mu) \nabla (\nabla \cdot \mathbf{u}) \quad (18.109)$$

Ici ρ est la densité et μ et λ sont les constantes d'élasticité de Lamé. Pour une onde plane,

$$\mathbf{u} = \mathbf{a} e^{i(\mathbf{k}\mathbf{q} - \omega t)}$$

nous obtenons

$$\rho \omega^2 \mathbf{a} = \mu k^2 \mathbf{a} + (\lambda + \mu) \mathbf{k}(\mathbf{a} \cdot \mathbf{k}). \quad (18.110)$$

Pour des ondes transversales, $\mathbf{a} \perp \mathbf{k}$ ceci donne la relation de dispersion,

$$\omega = c_t k \quad c_t = \sqrt{\frac{\mu}{\rho}}. \quad (18.111)$$

Ici c_t est la vitesse du son. Pour des ondes longitudinales, $\mathbf{a} \parallel \mathbf{k}$ nous obtenons

$$\omega = c_l k \quad c_l = \sqrt{\frac{\lambda + 2\mu}{\rho}}. \quad (18.112)$$

Dans un volume $V = L^3$ avec des conditions aux bords périodiques, les vecteurs d'ondes admises sont de la forme

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L} \mathbf{n}, \quad \mathbf{n} \in \mathbb{Z}^3. \quad (18.113)$$

La somme sur toutes les ondes (prenant en compte le fait que nous avons 3 ondes sonores de directions différentes pour chaque valeur \mathbf{k}) donne dans la limite thermodynamique (grand volume)

$$3 \sum_{\mathbf{n}} \rightarrow 3 \left(\frac{L}{2\pi} \right)^3 d^3 k = 3 \frac{V}{2\pi^2} k^2 dk = \frac{V}{2\pi^2} \left[\frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3} \right] \omega^2 d\omega = g(\omega) d\omega$$

avec

$$g(\omega) = 3 \frac{V}{2\pi^2 c^3} \omega^2, \quad \text{où} \quad \frac{1}{c^3} := \frac{1}{3} \left(\frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3} \right). \quad (18.114)$$

Ici c est une vitesse de son moyenne. Evidemment il faut couper ce spectre à haute fréquence. Comme nous avons N oscillateurs don't chacun a trois modes indépendantes, il faut le couper après les $3N$ modes les plus bas, tels que

$$\int_0^{\omega_D} g(\omega) d\omega = 3N \quad \text{donc} \quad \omega_D^3 = 6\pi^2 c^3 \frac{N}{V}. \quad (18.115)$$

La fréquence ω_D est la fréquence de Debye du solide. La densité des fréquences dans cette approximation de Debye est donc

$$g_D(\omega) d\omega = \begin{cases} \frac{9N\omega^2}{\omega_D^3} d\omega & 0 \leq \omega \leq \omega_D \\ 0 & \omega > \omega_D. \end{cases} \quad (18.116)$$

Dans cette approximation nous obtenons pour l'énergie

$$U = U_0 + \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} g_D(\omega) d\omega. \quad (18.117)$$

Ici U_0 est l'énergie du mode $n = 0$ (énergie du point zéro),

$$U_0 = \int_0^{\omega_D} g_D(\omega) \frac{\hbar\omega}{2} = \frac{9}{8} N \hbar \omega_D, \quad (18.118)$$

donc

$$U_0 = \frac{9}{8} N k_B \Theta_D, \quad \Theta_D := \frac{\hbar \omega_D}{k_B}. \quad (18.119)$$

Θ_D est appelée la température de Debye.

On peut encore écrire (18.117) dans la forme

$$U = U_0 + 3Nk_B T D(\Theta_D/T) \quad (18.120)$$

avec la fonction de Debye D définie comme

$$D(y) = \frac{3}{y^3} \int_0^y \frac{x^3}{e^x - 1} dx. \quad (18.121)$$

Pour la fonction de Debye on trouve facilement les approximations suivantes

$$D(y) \simeq \begin{cases} \frac{\pi^4}{5y^3} & \text{pour } y \gg 1, \\ 1 & \text{pour } y \ll 1. \end{cases} \quad (18.122)$$

Pour l'énergie interne ceci donne

$$U \simeq \begin{cases} Nk_B T \frac{3\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 + U_0 & \text{pour } T \ll \Theta_D, \\ 3Nk_B T + U_0 & \text{pour } T \gg \Theta_D. \end{cases} \quad (18.123)$$

Nous calculons encore l'entropie. Dans l'ensemble canonique l'énergie libre est $F = -\beta^{-1} \ln Z = U - TS$. Donc

$$\begin{aligned} TS &= U - F = U + \beta^{-1} \ln Z \\ &= \sum_{\alpha} \left[\frac{\hbar \omega_{\alpha}}{2} - \frac{\hbar \omega_{\alpha}}{2} + \frac{\hbar \omega_{\alpha}}{e^{\beta \hbar \omega_{\alpha}} - 1} - \beta^{-1} \ln (1 - e^{-\beta \hbar \omega_{\alpha}}) \right]. \end{aligned}$$

Donc les oscillations de l'énergie du point zéro ne contribuent pas à l'entropie et

$$S = k_B \int_0^{\omega_D} \left[\frac{\beta \hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} - \ln (1 - e^{-\beta \hbar \omega}) \right] g_D(\omega) d\omega. \quad (18.124)$$

Dans le deuxième terme nous faisons une intégration par partie,

$$-\int_0^{\omega_D} \ln (1 - e^{-\beta \hbar \omega}) g_D(\omega) d\omega = \frac{1}{3} \int_0^{\omega_D} \frac{\beta \hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} g_D(\omega) d\omega = \frac{\beta}{3} (U - U_0). \quad (18.125)$$

A basse température nous obtenons

$$S = \frac{4}{3} (U - U_0)/T = Nk_B \frac{4\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3. \quad (18.126)$$

Ceci est la célèbre loi de T^3 à basse température. Cette loi est en bon accord avec les données, et elle est en accord avec le troisième théorème fondamental.

Pour la capacité calorifique nous trouvons

$$c_v = \frac{C_v}{N} = \frac{\partial U / \partial T}{N} \simeq \begin{cases} \frac{12\pi^4}{5} k_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 & \text{pour } T \ll \Theta_D, \\ 3k_B & \text{pour } T \gg \Theta_D. \end{cases} \quad (18.127)$$

Comme toujours quand U , comme fonction de la température, obéit une loi de puissance, la capacité calorifique est proportionnelle à l'entropie. Donc aussi la capacité calorifique obéit la loi T^3 à basse température. Pour des températures supérieures à Θ_D nous trouvons $c_v/k_B \simeq 3$, la loi de Dulong-Petit, voir fig. 18.8.

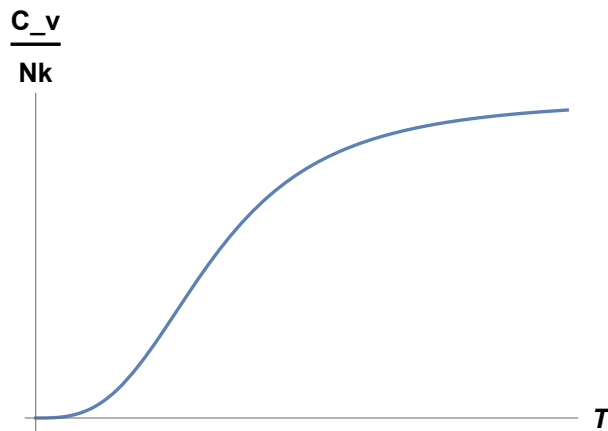


FIGURE 18.8 – La capacité calorifique, $C_v/(Nk_B)$ comme fonction de la température pour la théorie de Debye. Elle part avec la loi T^3 à basse température, $T \ll \Theta_D$, et tourne en constante à haute température, $T \gg \Theta_D$.

Chapitre 19

Naines blanches

Dans les années '20 du siècle passé il est devenu clair qu'ils existent des étoiles avec des densités énormes de 10^6g/cm^3 ou plus. Ceci a été trouvé par le raisonnement suivant : On a observé que Sirius-B a une masse de $1.05M_\odot$, (M_\odot est la masse du soleil, $M_\odot = 1.989 \times 10^{33} \text{g}$, et l'indice \odot indique le soleil par la suite) une luminosité $L = 0.03L_\odot$ avec une température de $T = 27'000K$. D'après la loi de Stefan-Boltzmann, $L = 4\pi R^2 \sigma T^4$, $\sigma = a_{SB}c/4$, $a_{SB} = (\pi^2/15)k_B^4/(\hbar c)^3$. En solvant cette équation pour le rayon on trouve $R = 0.008R_\odot$ (le rayon de la terre est $0.00915R_\odot$) et une densité moyenne $\bar{\rho} = M/(4\pi/3R^3) = 2.8 \times 10^6 \text{g/cm}^3$. A cette époque, la théorie quantique des électrons (éq. de Dirac) a été tout nouveau (1926) mais Fowler, qui a présenté la théorie de Dirac à la Royal Society, a remarqué aussitôt que cette théorie est relevante pour des densités très élevées. La même année il a présenté un travail dans lequel il démontre que les électrons dans une étoile comme Sirius B sont fortement dégénérés dans le sens de la statistique de Fermi-Dirac.

19.1 Ionisation à haute densité

Il est connu expérimentalement que a haute pression l'énergie de ionisation décroît et les lignes atomiques s'élargissent. Le spectre des atoms transit gentiment en spectre continu. Ceci signifie que d'abord les électrons des couches extérieures (électrons valence) et finalement aussi des couches intérieures deviennent libres avec pression croissante. Qualitativement nous pouvons comprendre ce phénomène comme suit : Aussi longtemps que les atoms sont bien séparés, les électrons sont lié à leur atom sans interagir avec les autres atoms. Il existe un mur de potentiel entre les atoms, dont la hauteur est donnée par l'énergie de liaison et la largeur par la distance entre les atoms. Quand cette distance diminue, les murs de potentiel deviennent plus mince et la probabilité d'un effet tunnel augmente. D'abord c'est

les électrons les moins liés (couches extérieures) qui tunnelent et à plus haute densité aussi les électrons de la couche la plus inférieure, la couche K.

Nous attendons ionisation complète quand la distance moyenne entre des atomes \bar{a} est comparable au rayon de la couche K,

$$\bar{a} \simeq \frac{C}{Z} a_0, \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{e^2 m_e} = 0.5 \times 10^{-8} \text{cm}. \quad (19.1)$$

Ici C est une constante d'ordre 1 qui dépend du matériau, Z est le nombre de protons par atom et a_0 est le rayon de Bohr. Cette distance moyenne est achevée à une densité¹

$$\rho = A m_p \bar{a}^{-3} \simeq C^{-3} Z^4 m_p a_0^{-3} \simeq C^{-3} Z^4 (10 \text{g/cm}^3). \quad (19.2)$$

Ici A est le nombre moyen de nucléons par atom. Par exemple pour l'hydrogène les calculs de la mécanique quantique donne $C \simeq 6$ tel que cette densité limite devient 0.05g/cm^3 . Pour des Z plus grande, une ionisation complète exige des densités beaucoup plus élevées. A ces densités la matière devient un plasma d'électrons quasiment libres et de noyaux.

Nous considérons alors les électrons comme un gaz parfait de fermions complètement dégénérés. Leur densité est

$$n = \frac{2}{h^3} \int_{p < p_F} d^3 p = \frac{p_F^3}{3\pi^2 \hbar^3}. \quad (19.3)$$

Pour $p_F = m_e c$ la densité de masse est

$$\rho = \frac{A}{Z} n m_p = \frac{A}{Z} \frac{m_e^3 m_p c^3}{3\pi^2 \hbar^3} = 0.97 \times 10^6 \text{g/cm}^3 \frac{A}{Z}. \quad (19.4)$$

Plus générale

$$\rho = 0.97 \times 10^6 \text{g/cm}^3 \frac{A}{Z} \left(\frac{p_F}{m_e c} \right)^3. \quad (19.5)$$

Dans des naines blanches les électrons sont alors relativistes, $p_F \gtrsim m_e c$. Par exemple, au centre de Sirius B la densité est environ $3.3 \times 10^7 \text{g/cm}^3$. Pour des températures plus bas que $T_0 = (\epsilon_F - m_e c^2)/k_B$, le gaz d'électrons est dégénéré. Posant $p_F = m_e c$ pour un ordre de grandeur nous trouvons $T_0 = (\sqrt{2} - 1)m_e c^2/k_B \simeq 2.5 \times 10^9 \text{K}$. La température typique des naines blanches est beaucoup plus faible et elles sont alors fortement dégénérées

Calculons d'abord la pression dans cette situation. Le grand potentiel est d'après (18.19)

$$\Omega = -2k_B T \sum_{\mathbf{n} \in \mathbb{N}^3} \ln(1 + e^{-(\epsilon_{\mathbf{n}} - \mu)/k_B T}) \quad (19.6)$$

1. Rappel : $m_e = 0.511 \text{MeV}/c^2 \simeq 9.1 \times 10^{-28} \text{g}$, $m_p = 938 \text{MeV}/c^2 \simeq 1.67 \times 10^{-24} \text{g}$.

Nous convertissons la somme en intégrale,

$$\Omega = -k_B T \frac{V}{\hbar^3 \pi^2} \int \ln(1 + e^{-\beta(\epsilon - \mu)}) p^2 dp. \quad (19.7)$$

Nous devons considérer aussi des électrons relativistes, donc $\epsilon = c\sqrt{m_e^2 c^2 + p^2}$ et $\mu = \mu_r$. Avec $k = p/\hbar \propto V^{-1/3}$ nous obtenons

$$\frac{d\epsilon}{dV} = \frac{d\epsilon}{dp} \frac{dp}{dV} = -\frac{p}{3V} \frac{c^2 p}{\epsilon}$$

et alors

$$P = -\frac{d\Omega}{dV} = \frac{1}{3\pi^2 \hbar^3} \int \frac{cp^2}{\sqrt{m_e^2 c^2 + p^2}} \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1} p^2 dp. \quad (19.8)$$

Ici nous avons utilisé que $Vp^2 dp$ est indépendant du volume. Donc la dérivée vient uniquement de l'argument du 'ln'. Nous effectuons alors la limite de dégénérescence complète,

$$\frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1} \xrightarrow{\beta \rightarrow \infty} \begin{cases} 1 & \text{si } \epsilon < \mu, \\ 0 & \text{si } \epsilon > \mu. \end{cases} \quad (19.9)$$

Dans cette limite

$$P = \frac{1}{3\pi^2 \hbar^3} \int_0^{p_F} \frac{p^2/m_e}{\sqrt{1 + p^2/(m_e c)^2}} p^2 dp = A_0 f(p_F/m_e c) \quad (19.10)$$

avec

$$A_0 = \frac{\pi m_e^4 c^5}{3h^3} \simeq 6.0 \times 10^{22} \text{ erg/cm}^3 \quad (19.11)$$

et

$$f(x) = 8 \int_0^x \frac{y^4 dy}{\sqrt{1 + y^2}} = x\sqrt{1 + x^2}(2x^2 - 3) + 3 \ln(\sqrt{1 + x^2} + x). \quad (19.12)$$

Pour la densité d'énergie interne, $\epsilon - mc^2$, nous trouvons

$$u = \frac{8\pi c}{h^3} \int_0^{p_F} [\sqrt{p^2 + m_e^2 c^2} - m_e c] p^2 dp = A_0 g(p_F/m_e c) \quad (19.13)$$

avec

$$g(x) = 24 \int_0^x [\sqrt{y^2 + 1} - 1] y^2 dy = 8x^3 (\sqrt{1 + x^2} - 1) - f(x).$$

Nous écrivons encore la densité de masse, (19.5) dans la forme

$$\rho = B_0 x^3 \quad \text{avec} \quad x = p_F/m_e c \quad (19.14)$$

$$B_0 = \frac{8\pi m_e^3 c^3 m_p}{3h^3} Y_e = \frac{8m_p}{m_e c^2} A_0 = 0.98 \times 10^6 Y_e \text{ g/cm}^3 \quad (19.15)$$

où

$$Y_e = \left\langle \frac{A}{Z} \right\rangle$$

est le nombre moyen de nucléons par électron.

Les expressions (19.10), (19.13) et (19.14) sont valables pour des valeurs arbitraires de p_F . Nous notons en particulier les deux cas limite

— **Limite non-relativiste**, $x = p_F/m_e c \ll 1$: Dans ce cas nous trouvons

$$f(x) = \frac{8}{5}x^5 + \dots \quad \text{et} \quad g(x) = \frac{12}{5}x^5 + \dots$$

tels que

$$\left. \begin{aligned} u &= \frac{12A_0}{5}x^5 \\ P &= \frac{8A_0}{5}x^5 \end{aligned} \right\} \Rightarrow P = \frac{2}{3}u. \quad (19.16)$$

Avec (19.14) nous trouvons alors la relation suivante entre la pression et la densité de masse,

$$P = \frac{8}{5}A_0B_0^{-5/3}\rho^{5/3} \quad \frac{d \ln P}{d \ln \rho} = 5/3 = \gamma. \quad (19.17)$$

Une telle fonction d'état avec $P = \rho^\gamma$ s'appelle une polytrophe et la grandeur $n = (\gamma - 1)^{-1}$ est appelée l'indice polytrophique. Dans le cas non-relativiste $n = n_{\text{non-rel}} = 3/2$.

— **Limite relativiste**, $x = p_F/m_e c \gg 1$: Dans cette limite nous trouvons

$$\begin{aligned} f(x) &= 2x^4(1 + \mathcal{O}(1/x)) \\ g(x) &= 6x^4(1 + \mathcal{O}(1/x)), \end{aligned}$$

tel que $u = P/3$ comme pour un gaz de photons et tout gaz parfait de particules extrêmement relativiste masse. La relation entre la pression et la densité de masse est alors

$$P = 2A_0B_0^{-4/3}\rho^{4/3} \quad \frac{d \ln P}{d \ln \rho} = 4/3 = \gamma, \quad n_{\text{rel}} = 3. \quad (19.18)$$

Donc des électrons dégénérés, dans un matériau avec des noyaux d'atomes non-relativistes satisfont toujours une équation d'état polytrophique avec exposant γ dans l'intervalle $[4/3, 5/3]$.

19.2 Le théorie de Chandrasekhar des naines blanches

Nous considérons alors une naine blanche comme un système avec des électrons complètement dégénérés. Nous supposons qu'en l'équilibre la pression contre-balance

l'attraction gravitationnelle. Pour une étoile à symétrie sphérique, pour la couche à distance r du centre ceci donne

$$dF_G(r) = -\frac{GM(r)dM}{r^2} = -dF_P = 4\pi r^2 dP. \quad (19.19)$$

Avec $dM = 4\pi r^2 \rho(r) dr$ ceci donne

$$-GM(r)\rho = r^2 \frac{dP}{dr}.$$

Mais

$$M(r) = 4\pi \int_0^r dr' r'^2 \rho(r')$$

et la dérivation par rapport à r donne

$$-4\pi G\rho = -r^{-2}G \frac{dM}{dr} = r^{-2} \frac{d}{dr} \left(\frac{r^2 dP}{\rho dr} \right). \quad (19.20)$$

Cette équation décrit la relation d'équilibre entre densité de masse et pression pour toute étoile à symétrie sphérique.

En substituant les expressions (19.10) et (19.14) pour la pression et la densité de masse, nous trouvons avec $x = p_F/(m_e c)$

$$\frac{A_0}{B_0} r^{-2} \frac{d}{dr} \left(\frac{r^2 df(x)}{x^3 dr} \right) = -4\pi G B_0 x^3. \quad (19.21)$$

En dérivant (19.12) on obtient

$$\frac{1}{x^3} f' = \frac{8x}{\sqrt{x^2 + 1}} = 8 \left(\sqrt{x^2 + 1} \right)'$$

et donc

$$r^{-2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\sqrt{x^2 + 1}}{dr} \right) = -\pi G \frac{B_0^2}{2A_0} x^3. \quad (19.22)$$

Nous posons alors

$$z^2 = x^2 + 1 = \left(\frac{\epsilon_F}{m_e c^2} \right)^2. \quad (19.23)$$

La fonction $z(r)$ satisfait alors à l'équation différentielle

$$r^{-2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dz}{dr} \right) = -\pi G \frac{B_0^2}{2A_0} (z^2 - 1)^{3/2}. \quad (19.24)$$

Soient $z_c = z(0)$ et $x_c = x(0)$ les valeurs centrales de z et x . Nous posons encore

$$r = \alpha \zeta, \quad z = z_c \phi, \quad (19.25)$$

où α est une unité de longueur que nous fixerons pour simplifier l'équation et ζ est le rayon normalisé. Avec ceci (19.24) devient

$$\frac{z_c}{\alpha^2} \zeta^{-2} \frac{d}{d\zeta} \left(\zeta^2 \frac{d\phi}{d\zeta} \right) = -\pi G \frac{B_0^2 z_c^3}{2A_0} \left(\phi^2 - \frac{1}{z_c^2} \right)^{3/2}. \quad (19.26)$$

Avec

$$\alpha := \left(\frac{2A_0}{\pi G} \right)^{1/2} \frac{1}{B_0 z_c}$$

nous obtenons l'équation de Chandrasekhar,

$$\zeta^{-2} \frac{d}{d\zeta} \left(\zeta^2 \frac{d\phi}{d\zeta} \right) = - \left(\phi^2 - \frac{1}{z_c^2} \right)^{3/2}. \quad (19.27)$$

Les conditions initiales sont

$$\phi(0) = 1 \quad \text{et} \quad \frac{d\phi}{d\zeta}(0) = 0.$$

La deuxième condition est nécessaire pour que l'équation soit bien définie au centre, $\zeta = 0$.

Pour toute valeur de la densité centrale, $z_c > 1$ il existe une solution unique. Le bord de l'étoile est déterminé par l'endroit où $\rho = 0$ donc $x = 0$ ou $z = 1$. Soit ζ_1 le rayon normalisé du bord, donc $\phi(\zeta_1) = z_c^{-1}$. Le rayon de l'étoile est

$$R = \alpha \zeta_1 = \lambda_1 \frac{\zeta_1}{z_c} \quad (19.28)$$

avec

$$\lambda_1 = \alpha z_c = \left(\frac{2A_0}{\pi G} \right)^{1/2} \frac{1}{B_0} = \frac{3}{2} \left(\frac{\pi}{3} \right)^{1/2} \frac{\hbar}{m_e c} \frac{m_{\text{Pl}}}{m_p} Y_e^{-1} = 7.7 \times 10^8 Y_e^{-1} \text{cm}. \quad (19.29)$$

Ici

$$m_{\text{Pl}} = \sqrt{\frac{\hbar c}{G}} \simeq 2.1768 \times 10^{-5} g \simeq 1.3 \times 10^{19} m_p \quad (19.30)$$

est la masse de Planck. C'est la seule masse qui peut être formée à partir de constantes fondamentales. Notez aussi que $\hbar/(m_e c) = \lambda_e$ est le rayon Compton de l'électron, donc $\lambda_1 \sim \lambda_e (m_{\text{Pl}}/m_p)$.

Le rayon λ_1 est du même ordre de grandeur que le rayon de la terre,

$$R_{\oplus} \simeq 6.4 \times 10^8 \text{cm}.$$

Pour la masse nous obtenons

$$M = 4\pi \int_0^R \rho(r) r^2 dr = 4\pi \alpha^3 \int_0^{\zeta_1} \rho(\zeta) \zeta^2 d\zeta. \quad (19.31)$$

La densité centrale est $\rho_c = B_0 x_c^3$ donc

$$\frac{\rho}{\rho_c} = \frac{x^3}{x_c^3} = \frac{(z^2 - 1)^{3/2}}{(z_c^2 - 1)^{3/2}} = \frac{z_c^3}{(z_c^2 - 1)^{3/2}} \left(\phi^2 - \frac{1}{z_c^2} \right)^{3/2}.$$

Dans (19.31) ceci donne

$$M = 4\pi\alpha^3 \rho_c \frac{z_c^3}{(z_c^2 - 1)^{3/2}} \int_0^{\zeta_1} \zeta^2 \left(\phi^2(\zeta) - \frac{1}{z_c^2} \right)^{3/2} d\zeta. \quad (19.32)$$

Avec l'aide de (19.27) nous pouvons effectuer cette intégrale avec le résultat

$$M = 4\pi\alpha^3 \rho_c \frac{z_c^3}{(z_c^2 - 1)^{3/2}} \zeta_1^2 |\phi'(\zeta_1)|. \quad (19.33)$$

Nous voulons encore insérer les expressions pour α ainsi que $\rho_c = B_0(z_c^2 - 1)^{3/2}$ ce qui mène à

$$M = 4\pi \left(\frac{2A_0}{\pi G} \right)^{3/2} \frac{1}{B_0^2} \zeta_1^2 |\phi'(\zeta_1)| = \frac{\sqrt{3\pi}}{2Y_e^2} \zeta_1^2 |\phi'(\zeta_1)| \frac{m_{\text{Pl}}^3}{m_p^2}, \quad \frac{m_{\text{Pl}}^3}{m_p^2} \simeq 1.88M_\odot. \quad (19.34)$$

Ceci avec

$$R = \lambda_1 \frac{\zeta_1}{z_c}$$

donne la relation $M(R)$ pour z_c donné.

Pour des densités centrales très élevées, $z_c \gg 1$, l'éq. (19.27) devient

$$\frac{1}{\zeta^2} \frac{d}{d\zeta} \left(\zeta^2 \frac{d\phi}{d\zeta} \right) + \phi^3 = 0, \quad (19.35)$$

Et à ζ_1 nous avons environ $\phi(\zeta_1) = 0$. Numériquement on trouve le zéro de la solution de (19.35) à $\zeta_1 = 6.8968$, voir fig. 19.1 avec

$$-\zeta_1^2 \frac{d\phi}{d\zeta}(\zeta_1) = 2.01824.$$

Dans (19.34) ceci donne

$$M(\rho_c \rightarrow \infty) = \frac{\sqrt{3\pi}}{2Y_e^2} 2.01824 \frac{m_{\text{Pl}}^3}{m_p^2} = 3.1 \frac{m_{\text{Pl}}^3}{Y_e^2 m_p^2}. \quad (19.36)$$

Ceci est la plus grande masse possible. On peut vérifier que la masse est une fonction monotone de la densité centrale².

2. Une analyse heuristique est la suivante : Comme $dP/dr = -GM(r)\rho/r^2$ il suit que $P_c \sim GM^2/R^4$. Avec $\rho_c \sim M/R^3$ ceci donne $P_c \sim GM^{2/3}\rho_c^{4/3}$. Mais $P_c \propto \rho_c^\gamma$ avec $\gamma \in [4/3, 5/3]$ Donc $M^{2/3} \propto \rho_c^{\gamma-4/3}$ est croissante avec ρ_c .

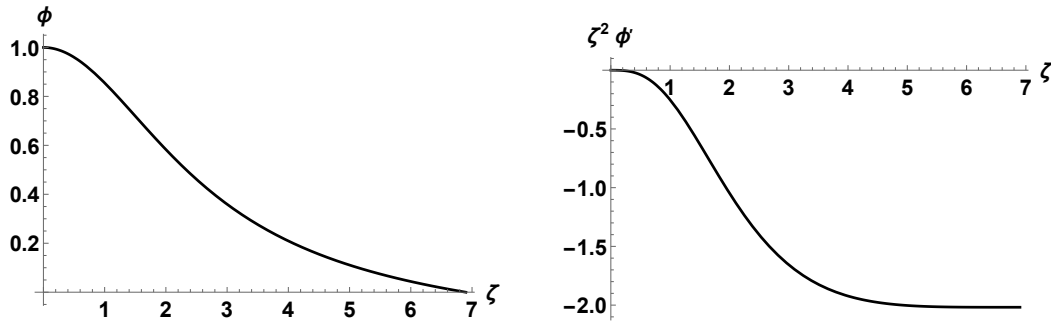


FIGURE 19.1 – A gauche : la solution $\phi(\zeta)$ de (19.35). Le bord de l'étoile est à $\zeta = \zeta_1 = 6.8968$ avec $\phi(\zeta_1) = 0$. A droite $\zeta^2 \phi'$ est tracé. Sa valeur se stabilise très rapidement à $\zeta_1^2 \phi'(\zeta_1) \simeq -2$.

La masse (19.36) est la masse limite the Chandrasekhar. Ensemble avec Fowler, Chandrasekhar a reçu le prix Nobel en 1983 pour cette découverte.

Pour du fer, ^{56}Fe on obtient $Y_e = A/Z = 56/26 = 2.152$ et $M(\rho_c \rightarrow \infty, ^{56}\text{Fe}) = 1.26M_\odot$. Une valeur plus réaliste est $Y_e \simeq 2$ ce qui donne

$$M_{\text{Chan}} \simeq 1.4M_\odot. \quad (19.37)$$

Si une étoile est plus massive que la limite de Chandrasekhar, la pression des électrons dégénérés ne suffit plus pour éviter l'effondrement gravitationnel. Une grande partie des électrons et protons fusionnent en neutrons et une étoile à neutron se forme. Ce collapse est accompagné d'une explosion très puissante, une supernova type Ia. Même si 99% de l'énergie est émise en neutrinos et n'est donc pas visible dans des télescopes optiques, ces événements sont parmi les plus puissants observés à ce jour. Dans une étoile à neutron c'est la pression des neutrons dégénérés qui arrête le collapse. Le rayon d'une étoile à neutrons est seulement environ 10km. La densité est de l'ordre de la densité d'un noyau atomique, $\sim 5 \times 10^{20} \text{g/cm}^3 = 5 \times 10^{14} \text{tons/cm}^3$.

La masse limite des étoiles à neutron est environ $3M_\odot$. Pour des étoiles plus lourdes que cela (à la fin de leur vie), même la pression des neutrons dégénérés ne peut plus empêcher l'effondrement gravitationnel complet en un trou noir.

Chapitre 20

Fermions avec interaction attractive faible, supraconductivité

Les développements suivants sont pertinents pour la supraconductivité (théorie BCS, Bardeen, Cooper & Schrieffer, 1957, prix Nobel 1972) et la superfluidité des fermions (^3He (prix Nobel 1996) et pour les étoiles à neutrons).

L'idée de base est la suivante : A très basse température, les électrons proches de la surface de Fermi (la surface $p^2/2m = \epsilon_F$ dans l'espace de phase) forment des paires (paires de Cooper) si n'importe quel potentiel attractif est présent. Dans un métal avec son réseau cristallin des ions de charge positive ceux-ci sont attirés par un électron qui passe et le milieu se polarise ce qui attire des autres électrons. Les électrons forment des paires de spin opposé (s-wave superconductors) et d'impulsion opposée. Ces paires sont des bosons et à suffisamment basse température leurs fonctions d'ondes se recouvrent fortement et ils subissent une condensation du type Bose-Einstein.

Dans cet état condensé, comme nous le verrons, rompre une de ces paires change l'énergie du condensat tout entier et il n'est alors pas possible par des excitations thermiques du réseau d'ions. Les électrons restent en paires et bougent ensemble sans ressentir aucune friction due aux excitations thermiques des ions.

Cooper a montré que ceci se passe pour n'importe quelle amplitude du potentiel attractif, malgré la répulsion électrostatique des électrons.

Pour modéliser cette situation nous considérons un système (grand-canonique) de fermions avec un potentiel attractif. L'hamiltonien a alors la forme

$$H = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} a_{\mathbf{k}, \lambda}^* a_{\mathbf{k}, \lambda} + \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} 4V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} a_{\mathbf{k}', \uparrow}^* a_{-\mathbf{k}', \downarrow}^* a_{-\mathbf{k}, \downarrow} a_{\mathbf{k}, \uparrow} \quad (20.1)$$

avec

$$V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} = \begin{cases} -V_0 & \text{si } |\mu - \frac{\hbar^2 k^2}{2m}| < \Delta\epsilon \text{ et } |\mu - \frac{\hbar^2 k'^2}{2m}| < \Delta\epsilon \\ 0 & \text{sinon.} \end{cases} \quad (20.2)$$

Donc les électrons très proches à l'énergie de Fermi, $\epsilon_F = \mu$ interagissent, une paire $|- \mathbf{k} \downarrow, \mathbf{k} \uparrow\rangle$ est détruite et une paire $|- \mathbf{k}' \downarrow, \mathbf{k}' \uparrow\rangle$ est créée.

Pour calculer les quantités de la mécanique statistique dans la limite thermodynamique de ce système, nous le traitons dans l'approximation de champ moyen (ACM). Nous posons

$$X_{\mathbf{k}} = -2\langle a_{\mathbf{k},\uparrow} a_{-\mathbf{k},\downarrow} \rangle \quad \text{et} \quad X_{\mathbf{k}}^* = -2\langle a_{-\mathbf{k},\downarrow}^* a_{\mathbf{k},\uparrow}^* \rangle. \quad (20.3)$$

Ici $\langle \dots \rangle$ est la valeur d'attente auto-consistante avec l'opérateur densité

$$\rho = \frac{1}{Z} e^{-\beta(H - \mu N)} \quad (20.4)$$

et, avec $a_{\mathbf{k},\uparrow} a_{-\mathbf{k},\downarrow} = -a_{-\mathbf{k},\downarrow} a_{\mathbf{k},\uparrow}$

$$H = \sum_{\mathbf{k},\lambda} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} a_{\mathbf{k},\lambda}^* a_{\mathbf{k},\lambda} + \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} a_{\mathbf{k},\uparrow}^* a_{-\mathbf{k}',\downarrow}^* X_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} X_{\mathbf{k}'}^* a_{-\mathbf{k},\downarrow} a_{\mathbf{k},\uparrow}. \quad (20.5)$$

Si $X_{\mathbf{k}} \neq 0$ ceci indique que l'invariance sous une transformation de phase, $a_{\mathbf{k}} \rightarrow e^{i\alpha} a_{\mathbf{k}}$ est brisée spontanément. En posant

$$\epsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu, \quad \Delta_{\mathbf{k}} = \sum_{\ell} V_{\mathbf{k}\ell} X_{\ell}, \quad (20.6)$$

nous pouvons écrire $H' = H - \mu N$ de façon plus compact,

$$H' = \sum_{\mathbf{k}} [\epsilon_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k},\uparrow}^* a_{\mathbf{k},\uparrow} - \epsilon_{\mathbf{k}} a_{-\mathbf{k},\downarrow} a_{-\mathbf{k},\downarrow}^* + \Delta_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k},\uparrow} a_{-\mathbf{k},\downarrow}^* + \Delta_{\mathbf{k}}^* a_{-\mathbf{k},\downarrow} a_{\mathbf{k},\uparrow}]. \quad (20.7)$$

Pour le deuxième terme de la somme nous avons utilisé l'anti-commutation, $\{a_{-\mathbf{k},\downarrow}, a_{-\mathbf{k},\downarrow}^*\} = 1$ et nous avons soustrait une constante infinie irrelevante. Nous pouvons encore écrire cet hamiltonien dans la forme

$$H' = \sum_{\mathbf{k}} A_{\mathbf{k}}^* \mathcal{E} A_{\mathbf{k}} \quad (20.8)$$

avec

$$A_{\mathbf{k}} = \begin{pmatrix} a_{\mathbf{k},\uparrow} \\ a_{-\mathbf{k},\downarrow}^* \end{pmatrix}, \quad A_{\mathbf{k}}^* = (a_{\mathbf{k},\uparrow}^*, a_{-\mathbf{k},\downarrow}), \quad \text{et} \quad \mathcal{E} = \begin{pmatrix} \epsilon_{\mathbf{k}} & \Delta_{\mathbf{k}} \\ \Delta_{\mathbf{k}} & -\epsilon_{\mathbf{k}} \end{pmatrix}. \quad (20.9)$$

Comme l'hamiltonien H' est quadratique dans les (Cooper paires) $A_{\mathbf{k}}$, nous pouvons le diagonaliser par une matrice unitaire $U_{\mathbf{k}}$ (une transformation de Bogoliubov, 1958),

$$A_{\mathbf{k}} = U_{\mathbf{k}} \Gamma_{\mathbf{k}} \quad \text{avec} \quad (20.10)$$

$$U_{\mathbf{k}} = \begin{pmatrix} u_{\mathbf{k}}^* & v_{\mathbf{k}} \\ -v_{\mathbf{k}}^* & u_{\mathbf{k}} \end{pmatrix}, \quad |u_{\mathbf{k}}|^2 + |v_{\mathbf{k}}|^2 = 1, \quad (20.11)$$

et

$$\Gamma_{\mathbf{k}} = \begin{pmatrix} \gamma_{\mathbf{k},0} \\ \gamma_{\mathbf{k},1}^* \end{pmatrix}, \quad (20.12)$$

$$H' = \sum_{\mathbf{k}} \Gamma_{\mathbf{k}}^* U_{\mathbf{k}}^* \mathcal{E} U_{\mathbf{k}} \Gamma_{\mathbf{k}}. \quad (20.13)$$

Les $\gamma_{\mathbf{k},i}^{\#}$ satisfont aux même règles d'anti-commutation que les $a_{\mathbf{k},i}^{\#}$ (exercice). Ceci sont les 'quasi-particules', les modes propres d'énergie du système.

Pour que H' soit diagonale dans les γ il faut que la matrice

$$U_{\mathbf{k}}^* \mathcal{E}_{\mathbf{k}} U_{\mathbf{k}} =: \mathbb{E}_{\mathbf{k}} = \begin{pmatrix} E_{\mathbf{k},0} & 0 \\ 0 & E_{\mathbf{k},1} \end{pmatrix}$$

soit diagonale. Nous prenons le carré des deux côtés de cette équation. Avec

$$\mathcal{E}_{\mathbf{k}}^2 = \begin{pmatrix} \epsilon_{\mathbf{k}}^2 + \Delta_{\mathbf{k}}^2 & 0 \\ 0 & \epsilon_{\mathbf{k}}^2 + \Delta_{\mathbf{k}}^2 \end{pmatrix}$$

ceci donne

$$\mathbb{E}_{\mathbf{k}}^2 = (\epsilon_{\mathbf{k}}^2 + \Delta_{\mathbf{k}}^2) \mathbb{I}. \quad (20.14)$$

Comme, en plus $\text{tr} \mathbb{E}_{\mathbf{k}} = \text{tr} \mathcal{E}_{\mathbf{k}} = 0$ nous obtenons

$$\mathbb{E}_{\mathbf{k}} = \begin{pmatrix} E_{\mathbf{k}} & 0 \\ 0 & -E_{\mathbf{k}} \end{pmatrix} \quad E_{\mathbf{k}} = \sqrt{\epsilon_{\mathbf{k}}^2 + \Delta_{\mathbf{k}}^2} \quad (20.15)$$

et avec $\alpha \in \{0, 1\}$

$$H' = \sum_{\mathbf{k}, \alpha} E_{\mathbf{k}} \gamma_{\mathbf{k}, \alpha}^* \gamma_{\mathbf{k}, \alpha}. \quad (20.16)$$

De nouveau nous avons utilisé la règle d'anti-commutation (cette fois pour les γ) et soustrait une constante infinie. Ceci est l'hamiltonien d'un gaz de fermion parfait sauf que l'expression pour l'énergie en fonction du vecteur d'onde est différente,

$$E_{\mathbf{k}} = \sqrt{\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu\right)^2 + \Delta_{\mathbf{k}}^2}. \quad (20.17)$$

Nous voulons déterminer la fonction $\Delta_{\mathbf{k}}$ (gap function). Nous calculons d'abord

$$\langle A_{\mathbf{k}} A_{\mathbf{k}}^* \rangle = \left\langle \begin{pmatrix} a_{\mathbf{k}, \uparrow} a_{\mathbf{k}, \uparrow}^* & a_{\mathbf{k}, \uparrow} a_{-\mathbf{k}, \downarrow} \\ a_{-\mathbf{k}, \downarrow}^* a_{\mathbf{k}, \uparrow}^* & a_{-\mathbf{k}, \downarrow}^* a_{-\mathbf{k}, \downarrow} \end{pmatrix} \right\rangle = \begin{pmatrix} 1 - N_{\mathbf{k}, \uparrow} & -\frac{1}{2} X_{\mathbf{k}} \\ -\frac{1}{2} X_{\mathbf{k}}^* & N_{-\mathbf{k}, \downarrow} \end{pmatrix} = \frac{1}{2} (\mathbb{I} + W_{\mathbf{k}}) \quad (20.18)$$

avec

$$W_{\mathbf{k}} = \begin{pmatrix} 1 - 2N_{\mathbf{k},\uparrow} & -X_{\mathbf{k}} \\ -X_{\mathbf{k}}^* & -1 + 2N_{-\mathbf{k},\downarrow} \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad N_{\mathbf{k},\lambda} = \langle a_{\mathbf{k},\lambda}^* a_{\mathbf{k},\lambda} \rangle. \quad (20.19)$$

D'autre part

$$\langle \Gamma_{\mathbf{k}} \Gamma_{\mathbf{k}}^* \rangle = \left\langle \begin{pmatrix} \gamma_{\mathbf{k},0} \\ \gamma_{\mathbf{k},1}^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \gamma_{\mathbf{k},0}^* & \gamma_{\mathbf{k},1} \end{pmatrix} \right\rangle = \begin{pmatrix} 1 - n_{\mathbf{k},0} & 0 \\ 0 & n_{\mathbf{k},1} \end{pmatrix} \quad (20.20)$$

avec

$$n_{\mathbf{k},\alpha} = \langle \gamma_{\mathbf{k},\alpha}^* \gamma_{\mathbf{k},\alpha} \rangle = \frac{1}{e^{\beta E_{\mathbf{k}}} + 1} = \frac{1}{2} \left(1 - \tanh \left(\frac{\beta E_{\mathbf{k}}}{2} \right) \right). \quad (20.21)$$

Mais

$$\begin{aligned} \langle A_{\mathbf{k}} A_{\mathbf{k}}^* \rangle &= U_{\mathbf{k}} \langle \Gamma_{\mathbf{k}} \Gamma_{\mathbf{k}}^* \rangle U_{\mathbf{k}}^* = \frac{1}{2} (\mathbb{1} + W_{\mathbf{k}}) \\ &= U_{\mathbf{k}} \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 + \tanh \left(\frac{\beta E_{\mathbf{k}}}{2} \right) & 0 \\ 0 & 1 - \tanh \left(\frac{\beta E_{\mathbf{k}}}{2} \right) \end{pmatrix} U_{\mathbf{k}}^*. \end{aligned} \quad (20.22)$$

Ceci implique

$$\begin{aligned} W_{\mathbf{k}} &= U_{\mathbf{k}} \begin{pmatrix} \tanh \left(\frac{\beta E_{\mathbf{k}}}{2} \right) & 0 \\ 0 & -\tanh \left(\frac{\beta E_{\mathbf{k}}}{2} \right) \end{pmatrix} U_{\mathbf{k}}^* = \frac{\tanh(\beta E_{\mathbf{k}}/2)}{E_{\mathbf{k}}} U_{\mathbf{k}} \begin{pmatrix} E_{\mathbf{k}} & 0 \\ 0 & -E_{\mathbf{k}} \end{pmatrix} U_{\mathbf{k}}^* \\ &= \frac{\tanh(\beta E_{\mathbf{k}}/2)}{E_{\mathbf{k}}} \mathcal{E}_{\mathbf{k}} = \frac{\tanh(\beta E_{\mathbf{k}}/2)}{E_{\mathbf{k}}} \begin{pmatrix} \epsilon_{\mathbf{k}} & \Delta_{\mathbf{k}} \\ \Delta_{\mathbf{k}}^* & -\epsilon_{\mathbf{k}} \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (20.23)$$

Avec ceci nous trouvons les relations suivantes pour $N_{\mathbf{k}}$ et $X_{\mathbf{k}}$:

$$1 - 2N_{\mathbf{k}} = \frac{\epsilon_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}} \tanh \left(\frac{\beta E_{\mathbf{k}}}{2} \right) \quad (20.24)$$

$$X_{\mathbf{k}} = -\frac{\Delta_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}} \tanh \left(\frac{\beta E_{\mathbf{k}}}{2} \right) \quad (20.25)$$

Mais $\Delta_{\mathbf{k}}$ est définie par la somme suivante,

$$\Delta_{\ell} = \sum_{\mathbf{k}} V_{\ell,\mathbf{k}} X_{\mathbf{k}} = - \sum_{\mathbf{k}} V_{\ell,\mathbf{k}} \frac{\Delta_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}} \tanh \left(\frac{\beta E_{\mathbf{k}}}{2} \right). \quad (20.26)$$

Ceci est la célèbre équation du gap (gap equation). En supposant $V = V_0$ dans une couche autour de l'énergie de Fermi et zéro ailleurs l'équation du gap (20.26) donne

$$\Delta_{\ell} = V_0 \sum_{\mathbf{k}}' \frac{\Delta_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}} \tanh \left(\frac{\beta E_{\mathbf{k}}}{2} \right). \quad (20.27)$$

Ici le prime indique que la somme n'est à prendre que sur une couche de largeur $\Delta\epsilon$ près de la surface de Fermi,

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} \in [\epsilon_F - \Delta\epsilon, \epsilon_F + \Delta\epsilon].$$

Le côté droit de (20.27) est indépendant de ℓ donc nous obtenons un gap constant. Plus précisément

$$\Delta_{\mathbf{k}} = \begin{cases} \Delta(T) & \text{si } |\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_F| \leq \Delta\epsilon, \\ 0 & \text{sinon.} \end{cases} \quad (20.28)$$

Nous voulons encore déterminer

$$\Delta(T) = V_0 \sum'_{\mathbf{k}} \frac{\Delta(T)}{E_{\mathbf{k}}} \tanh\left(\frac{\beta E_{\mathbf{k}}}{2}\right).$$

En remplaçant la somme sur \mathbf{k} par une intégrale nous trouvons

$$1 = \frac{V_0 k_F^2 V}{2\pi^2} \int_{-\Delta\epsilon}^{\Delta\epsilon} d\epsilon_k \left(\frac{\partial k}{\partial \epsilon_k}\right)_{k_F} \frac{\tanh\left(\frac{\beta\sqrt{\epsilon_{\mathbf{k}}^2 + \Delta^2(T)}}{2}\right)}{\sqrt{\epsilon_{\mathbf{k}}^2 + \Delta^2(T)}}, \quad (20.29)$$

avec

$$\left(\frac{\partial k}{\partial \epsilon_k}\right)_{k_F} = \left(\frac{\partial \epsilon_k}{\partial k}\right)_{k_F}^{-1} = \left(\frac{\hbar^2 k_F}{m}\right)^{-1} = \left(\frac{m}{\hbar^2 k_F}\right). \quad (20.30)$$

La densité des états sur la surface de Fermi, N_F , est définie par

$$dN = \left(\frac{V k^2}{2\pi^2} dk\right)_{k_F} = \frac{mV k_F}{\pi^2 \hbar^2} d\epsilon_F = N_F d\epsilon_F. \quad (20.31)$$

En insérant N_F dans (20.30) nous obtenons

$$1 = V_0 N_F \int_0^{\Delta\epsilon} d\epsilon_k \frac{\tanh\left(\frac{\beta\sqrt{\epsilon_{\mathbf{k}}^2 + \Delta^2(T)}}{2}\right)}{\sqrt{\epsilon_{\mathbf{k}}^2 + \Delta^2(T)}}. \quad (20.32)$$

Cette équation détermine le gap, $\Delta(T)$, l'écart d'énergie qui est nécessaire pour sortir un électron de la mer de Fermi (créer une quasi-particule). Evidemment, pour $V_0 < 0$ cette équation n'a pas de solution car les signes des deux côtés sont opposés. Il faut alors une interaction attractive, $V_0 > 0$. Pour un \mathbf{k} fixé l'énergie nécessaire est

$$E_{\mathbf{k}} = \sqrt{\epsilon_{\mathbf{k}}^2 + \Delta^2(T)} \geq \Delta(T). \quad (20.33)$$

Considérons d'abord $T = 0$. Comme $\tanh(\infty) = 1$ l'éq. (20.32) devient

$$\frac{1}{V_0 N_F} = \int_0^{\Delta\epsilon} d\epsilon_k \frac{1}{\sqrt{\epsilon_{\mathbf{k}}^2 + \Delta^2(0)}} = \ln\left(\frac{\Delta\epsilon + \sqrt{\Delta\epsilon^2 + \Delta(0)^2}}{\Delta(0)}\right) \simeq \ln\left(\frac{2\Delta\epsilon}{\Delta(0)}\right). \quad (20.34)$$

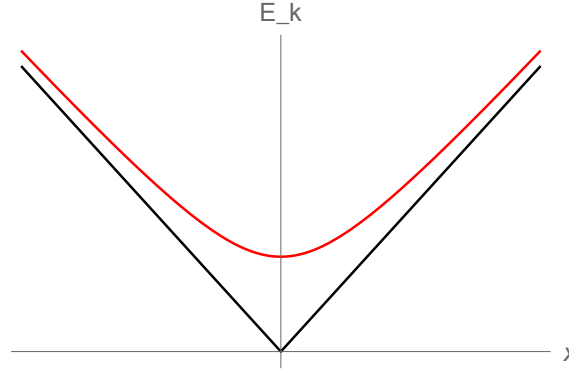


FIGURE 20.1 – La surface de Fermi en fonction du nombre d'onde normalisé, $x = (k - k_F)/k_F$ pour $|x| \ll 1$. Dans le cas de conduction normale (noire) et dans le cas superconducteur (rouge). Le 'gap' est l'énergie E_k à $k = k_F$, $x = 0$.

Pour le signe \simeq nous avons supposé $\Delta\epsilon \gg \Delta(0)$, ce qui est vérifié pour un couplage faible, $V_0 N_F \ll 1$. Pour un couplage faible nous obtenons alors

$$\Delta(0) = 2\Delta\epsilon e^{-\frac{1}{V_0 N_F}}, \quad (20.35)$$

ce qui confirme en particulier que $\Delta(0) \ll \Delta\epsilon$.

L'énergie minimale nécessaire pour sortir une quasi-particule de la mer de Fermi est en effet $2\Delta(T)$ car il faut toujours en créer deux pour des raisons de conservation du moment angulaire. Ces paires sont les paires de Cooper et $2\Delta(T)$ est leur énergie de liaison.

Notez aussi que $\Delta(0)$ est exponentiellement petit devant $\Delta\epsilon \sim \epsilon_F$. En plus, l'équation pour $\Delta(0)$ en fonction de l'énergie d'attraction, V_0 a une singularité essentielle à $V_0 = 0$. Ce phénomène n'admet donc pas un traitement perturbatif dans V_0 .

A une température suffisamment élevée, $T > T_c$, le gap disparaît. C'est-à-dire que à suffisamment haute température l'éq. (20.32) n'a plus de solution $\Delta(T)$. Ceci est évident du fait que $\tanh\left(\frac{\beta\sqrt{\epsilon_{\mathbf{k}}^2 + \Delta^2(T)}}{2}\right) = 1 - 2n_{\mathbf{k}}$ et à haute température $n_{\mathbf{k}} \rightarrow 1/2$.

Pour déterminer $\Delta(T)$ nous utilisons que $(V_0 N_F)^{-1} = \ln(2\Delta\epsilon/\Delta(0))$ et avec $\tanh(x/2) = 1 - 2/(e^x + 1)$ nous trouvons

$$\ln\left(\frac{2\Delta\epsilon}{\Delta(0)}\right) = \int_0^{\Delta\epsilon} \frac{d\epsilon_{\mathbf{k}}}{\sqrt{\epsilon_{\mathbf{k}}^2 + \Delta(T)^2}} - 2 \int_0^{\Delta\epsilon} \frac{d\epsilon_{\mathbf{k}}}{\sqrt{\epsilon_{\mathbf{k}}^2 + \Delta(T)^2} (e^{\beta\sqrt{\epsilon_{\mathbf{k}}^2 + \Delta(T)^2}} + 1)}. \quad (20.36)$$

La première intégrale donne de nouveau $\ln\left(\frac{2\Delta\epsilon}{\Delta(T)}\right)$ et, comme $1 \ll \Delta\epsilon/\Delta(0) <$

$\Delta\epsilon/\Delta(T)$, nous pouvons effectuer la 2^{ème} intégrale jusqu'à l'infini. (En effet, nous utilisons ici $\beta\Delta\epsilon \gg 1$ mais nous allons trouver que $k_B T_c \sim \Delta(0)$ donc pour $T \leq T_c$ nous avons $\beta\Delta\epsilon \geq \Delta\epsilon/\Delta(0) \gg 1$.) Nous introduisons la fonction ($x = \beta\epsilon_{\mathbf{k}}$, $u = \beta\Delta(T)$)

$$I(u) = \int_0^\infty \frac{dx}{\sqrt{x^2 + u^2}(e^{\sqrt{x^2 + u^2}} + 1)}. \quad (20.37)$$

avec ceci l'éq. (20.36) simplifie à

$$\ln\left(\frac{\Delta(0)}{\Delta(T)}\right) = 2I(\beta\Delta(T)). \quad (20.38)$$

A basse température, $k_B T \ll \Delta(0)$ et $u \gg 1$, nous pouvons développer l'intégrand à $x = 0$,

$$I(u) \simeq \frac{1}{u} \int_0^\infty \exp\left(-u\left(1 + \frac{x^2}{2u^2}\right)\right) dx = \sqrt{\frac{\pi}{2u}} e^{-u}. \quad (20.39)$$

Vers la température critique $\Delta(T) \rightarrow 0$, donc $u \rightarrow 0$ et nous voulons alors déterminer l'intégrale aussi pour $u \rightarrow 0$. Pour ceci nous utilisons de nouveau que

$$\frac{1}{e^x + 1} = \frac{1}{2}(1 - \tanh(x/2))$$

tel que

$$I(u) = \frac{1}{2} \int_0^\infty \left(\frac{1}{\sqrt{x^2 + u^2}} - \frac{\tanh(\sqrt{x^2 + u^2}/2)}{\sqrt{x^2 + u^2}} \right) dx. \quad (20.40)$$

A ceci nous ajoutons et soustrayons $\tanh(x/2)/x$ tel que

$$I(u) = I_1 + I_2 \quad \text{avec} \quad (20.41)$$

$$I_1 = \frac{1}{2} \int_0^\infty \left(\frac{1}{\sqrt{x^2 + u^2}} - \frac{\tanh(x/2)}{x} \right) dx \quad (20.42)$$

$$I_2 = \frac{1}{2} \int_0^\infty \left(\frac{\tanh(x/2)}{x} - \frac{\tanh(\sqrt{x^2 + u^2}/2)}{\sqrt{x^2 + u^2}} \right) dx. \quad (20.43)$$

Les deux parties de l'intégrale I_1 divergent à l'infini. Nous les intégrons alors d'abord à une grande valeur A finie. Le premier terme de l'intégrale I_1 est élémentaire et après une intégration par partie du deuxième terme, dans la limite $A \rightarrow \infty$ nous trouvons

$$2I_1 = -\ln(u/2) + \frac{1}{2} \int_0^\infty \frac{\ln x}{\cosh^2 x} dx = -\ln(u/2) + \ln(\pi/(2\gamma)). \quad (20.44)$$

Ici $\ln \gamma = C = 0.577$ est la constante de Euler¹. La deuxième intégrale disparaît à T_c ou $\Delta(T_c) = 0$, $I_2(u) \propto u^2 + \dots$. Pour $T \rightarrow T_c$ nous obtenons alors

$$\ln \frac{\Delta(0)}{\Delta(T)} = \ln \frac{\pi k_B T_c}{\gamma \Delta(T)} \quad \text{donc} \quad k_B T_c = \frac{\gamma}{\pi} \Delta(0) \simeq 0.567 \Delta(0) = 1.13 \Delta \epsilon e^{-\frac{1}{v_0 N_F}}. \quad (20.45)$$

1. La constante de Euler définie par $C = \lim_{n \rightarrow \infty} (\sum_{k=1}^n \frac{1}{k} - \ln(n))$, $\lambda = e^C \simeq 1.781$.

Ceci est l'équation de BCS.

Numériquement (ou en déterminant analytiquement le terme d'ordre u^2 dans I_2 , voir [12]) on trouve le comportement suivant pour le gap en fonction de la température pour $T \nearrow T_c$:

$$\frac{\Delta(T)}{\Delta(0)} = 1.74 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{1/2}, \quad \text{ou} \quad \Delta(T) = 3.06k_B T_c \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{1/2}. \quad (20.46)$$

A T_c a lieu une transition de phase de 2ème ordre. On trouve que la chaleur spécifique saute à T_c . Pour voir ceci nous exprimons d'abord le grand potentiel pour les quasi-particules. Les quasi-particules sont un gas idéal de fermions avec spectre d'énergie $E_{\mathbf{k}}$, donc

$$\Omega = -2k_B T \sum_{\mathbf{k}} \ln(1 + e^{-\beta E_{\mathbf{k}}}) \quad (20.47)$$

Avec $1 + e^{-\beta E_{\mathbf{k}}} = (1 - n_{\mathbf{k}})^{-1}$ nous obtenons

$$\Omega = \frac{2}{\beta} \sum_{\mathbf{k}} \ln(1 - n_{\mathbf{k}}). \quad (20.48)$$

L'entropie est donnée par $S = -\partial\Omega/\partial T = (\beta/T)\partial\Omega/\partial\beta$. Avec ceci (20.48) mène à

$$S = -2k_B \sum_{\mathbf{k}} \left[\ln(1 - n_{\mathbf{k}}) + \frac{\beta}{1 - n_{\mathbf{k}}} \frac{\partial n_{\mathbf{k}}}{\partial\beta} \right]. \quad (20.49)$$

Dans un conducteur normal, sans gap, $E_{\mathbf{k}} = \epsilon_{\mathbf{k}}$ ne dépend pas de β et avec

$$\beta E_{\mathbf{k}} = \ln(1 - n_{\mathbf{k}}) - \ln(n_{\mathbf{k}}) \quad \text{et} \quad n_{\mathbf{k}} = \frac{1}{e^{\beta E_{\mathbf{k}}} + 1}$$

nous obtenons

$$\left(\frac{\partial n_{\mathbf{k}}}{\partial\beta} \right)_n = -\frac{E_{\mathbf{k}} e^{\beta E_{\mathbf{k}}}}{(e^{\beta E_{\mathbf{k}}} + 1)^2} = -E_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}} (1 - n_{\mathbf{k}}) = -\beta^{-1} n_{\mathbf{k}} (1 - n_{\mathbf{k}}) [\ln(1 - n_{\mathbf{k}}) - \ln(n_{\mathbf{k}})]. \quad (20.50)$$

Insérant ceci dans (20.49) nous trouvons l'entropie d'un gaz parfait de fermions,

$$S_n = -2k_B \sum_{\mathbf{k}} [(1 - n_{\mathbf{k}}) \ln(1 - n_{\mathbf{k}}) + n_{\mathbf{k}} \ln(n_{\mathbf{k}})]. \quad (20.51)$$

Notez que pour $0 < n_{\mathbf{k}} < 1$ la contribution à l'entropie de $n_{\mathbf{k}}$ est positive tandis qu'elle disparaît pour $n_{\mathbf{k}} = 0$ ou $n_{\mathbf{k}} = 1$. Dans la situation supraconducteur $E_{\mathbf{k}} = \sqrt{\epsilon_{\mathbf{k}}^2 + \Delta(T)^2}$ avec un gap non-nulle, l'énergie $E_{\mathbf{k}}$ dépend aussi du gap et

$$\left(\frac{\partial n_{\mathbf{k}}}{\partial\beta} \right)_s = \left(\frac{\partial n_{\mathbf{k}}}{\partial\beta} \right)_n \left[1 + \frac{\beta}{E_{\mathbf{k}}} \frac{\partial E_{\mathbf{k}}}{\partial\beta} \right] \quad (20.52)$$

Proche à T_c , le gap a la forme $\Delta(T)^2 = (1.74)^2(1 - T/T_c)\Delta(0)^2$ et le deuxième terme de (20.52) devient

$$\left(\frac{\partial n_{\mathbf{k}}}{\partial \beta}\right)_n \frac{\beta}{E_{\mathbf{k}}} \frac{\partial E_{\mathbf{k}}}{\partial \beta} = n_{\mathbf{k}}(1 - n_{\mathbf{k}})T \frac{\partial E_{\mathbf{k}}}{\partial T} = -\alpha \frac{k_B T}{E_{\mathbf{k}}} \Delta(0) n_{\mathbf{k}}(1 - n_{\mathbf{k}}) \quad (20.53)$$

Avec $\alpha = (1.74)^2 \pi / \gamma / 2 \simeq 2.7$. Avec

$$\frac{k_B T}{E_{\mathbf{k}}} = (\beta E_{\mathbf{k}})^{-1} = [\ln(1 - n_{\mathbf{k}}) - \ln(n_{\mathbf{k}})]^{-1}$$

nous trouvons

$$\left(\frac{\partial n_{\mathbf{k}}}{\partial \beta}\right)_s = \left(\frac{\partial n_{\mathbf{k}}}{\partial \beta}\right)_n - \alpha \Delta(0) \frac{n_{\mathbf{k}}(1 - n_{\mathbf{k}})}{\ln(1 - n_{\mathbf{k}}) - \ln(n_{\mathbf{k}})}. \quad (20.54)$$

Insérant ceci dans l'expression (20.49) pour l'entropie nous trouvons

$$S_s = S_n + \alpha \beta \Delta(0) \sum_{\mathbf{k}} \frac{n_{\mathbf{k}}}{\ln(1 - n_{\mathbf{k}}) - \ln(n_{\mathbf{k}})} = S_n + \Delta S. \quad (20.55)$$

La contribution de $\Delta S \propto \beta \Delta(0)$ dans le calcul de la chaleur spécifique est très petit devant le reste qui est $\propto \beta \epsilon_F$ pour $T \rightarrow T_c$ et nous le négligeons dans le calcul suivant.

Pour la chaleur spécifique nous obtenons alors dans le cas normal

$$\begin{aligned} (C_V)_n &= T \frac{\partial S_n}{\partial T} = -\beta \frac{\partial S_n}{\partial \beta} = -2\beta k_B \sum_{\mathbf{k}} \left(\frac{\partial n_{\mathbf{k}}}{\partial \beta}\right)_n [\ln(1 - n_{\mathbf{k}}) - \ln(n_{\mathbf{k}})] \\ &= -2 \frac{1}{T_c} \sum_{\mathbf{k}} \left(\frac{\partial n_{\mathbf{k}}}{\partial E_{\mathbf{k}}}\right) E_{\mathbf{k}}^2. \end{aligned} \quad (20.56)$$

Notez que $\frac{\partial n_{\mathbf{k}}}{\partial E_{\mathbf{k}}}$ est négative et donc $(C_V)_n > 0$ comme on s'attend.

Pour obtenir la chaleur spécifique dans la phase superconducteur il faut remplacer simplement en (20.56) $\left(\frac{\partial n_{\mathbf{k}}}{\partial \beta}\right)_n$ par $\left(\frac{\partial n_{\mathbf{k}}}{\partial \beta}\right)_s$. Un petit calcul donne pour des température proche à T_c

$$C_V^{T \nearrow T_c}(T_c) = -2 \frac{1}{T_c} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\partial n_{\mathbf{k}}}{\partial |\epsilon_{\mathbf{k}}|} \left(\epsilon_{\mathbf{k}}^2 + \frac{\beta_c}{2} \left(\frac{\partial \Delta^2}{\partial \beta} \right)_{\beta=\beta_c} \right) \quad (20.57)$$

$$C_V^{T \searrow T_c}(T_c) = -2 \frac{1}{T_c} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\partial n_{\mathbf{k}}}{\partial |\epsilon_{\mathbf{k}}|} \epsilon_{\mathbf{k}}^2 \quad (20.58)$$

$$\begin{aligned} \Delta C_V &= C_V^{T \nearrow T_c} - C_V^{T \searrow T_c} = -\frac{1}{k_B T_c^2} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\partial n_{\mathbf{k}}}{\partial |\epsilon_{\mathbf{k}}|} \left(\frac{\partial \Delta^2}{\partial \beta} \right)_{\beta=\beta_c} \\ &= N_F \left(-\frac{\partial \Delta^2}{\partial T} \right)_{T=T_c}. \end{aligned} \quad (20.59)$$

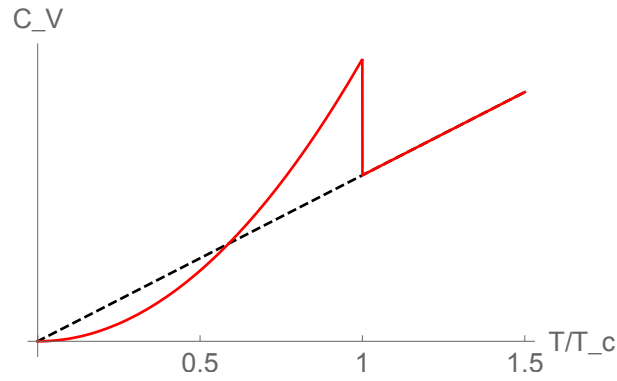


FIGURE 20.2 – La chaleur spécifique comme fonction de la température dans un supraconducteur.

Pour la dernière égalité nous avons exécuté la limite thermodynamique et converti la somme en intégrale. Voir fig. 20.2 pour le comportement de C_V dans les cas normal et superconducteur. On trouve encore le résultat numérique suivant pour le saut :

$$\frac{(C_V)_s - (C_V)_n}{(C_V)_n} = 1.43. \quad (20.60)$$

Plus de détails se trouvent, par exemple dans [12].

Annexe A

Eléments de la théorie de probabilité et le théorème de Birkoff

A.1 Les lois de grands nombres

Le théorème de la limite centrale dit que la distribution de la somme

$$S_n = \frac{1}{\sigma\sqrt{n}} \sum_{i=1}^n (\xi_i - \eta)$$

d'une suite de variables aléatoires, ξ_i , réelles, indépendantes et identiquement distribuées (iii) avec moyenne η et variance finie σ^2 converge faiblement¹ vers la distribution normale $\nu_{0,1}$ avec

$$d\nu_{0,1}(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-x^2/2} dx.$$

Avec ceci nous pouvons déterminer la déviation de la somme partielle

$$s_n = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \xi_i$$

de sa limite η . Nous utilisons que le théorème de la limite centrale implique

$$\lim_{n \rightarrow \infty} P \left\{ \alpha \leq \frac{1}{\sigma\sqrt{n}} \sum_{i=1}^n (\xi_i - \eta) \leq \beta \right\} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{\alpha}^{\beta} e^{-x^2/2} dx$$

1. C'est-à-dire, si nous appelons dP_n la distribution de S_n , il est $\lim_{n \rightarrow \infty} \int f(x) dP_n(x) = \int f d\nu_{0,1}(x)$ pour toute fonction f bornée.

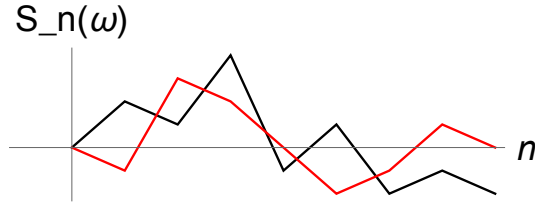


FIGURE A.1 – Les chemins $\Sigma_n(\omega)$ pour deux chemins possibles ω_1 et ω_2 .

uniformément en α et β . Donc

$$P \left\{ \gamma \leq \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (\xi_i - \eta) \leq \delta \right\} \simeq \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{\sqrt{n}\gamma/\sigma}^{\sqrt{n}\delta/\sigma} e^{-x^2/2} dx$$

et

$$P \left\{ \left| \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (\xi_i - \eta) \right| \leq \delta \right\} \simeq \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^{\sqrt{n}\delta/\sigma} e^{-x^2/2} dx.$$

Ici \simeq veut dire que la différence des deux côtés tend vers zéro pour $n \rightarrow \infty$. Pour n grand, la distribution de probabilité des sommes partielles $s_n - \eta$ est alors

$$\rho(\delta) d\delta = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\sqrt{n}}{\sigma} e^{-n\delta^2/(2\sigma^2)} d\delta. \quad (\text{A.1})$$

En particulier, la déviation moyenne (ou la variance) de $s_n - \eta$ est

$$\langle \delta^2 \rangle = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\sqrt{n}}{\sigma} \int_0^\infty \delta^2 e^{-n\delta^2/(2\sigma^2)} d\delta = \frac{\sigma^2}{n}. \quad (\text{A.2})$$

Même si les déviations de s_n de η peuvent être plus grandes que σ/\sqrt{n} ceci n'arrive pas souvent. Pour discuter plus en détail le comportement de s_n , nous considérons l'espace Ω des événements $\omega \in \Omega$.² Par la suite nous supposons $\eta = 0$, sinon on peut considérer les variables $\xi_i - \eta$ qui ont les mêmes propriétés et une valeur d'attente nulle. Soit $S_n(\omega)$ alors une réalisation de la somme partielle $\Sigma_n \equiv ns_n$ et nous considérons le chemin $(S_n(\omega), n)$, voir fig. A.1.

La loi forte des grands nombres implique que, pour suffisamment grand n , tous les chemins sauf un ensemble de mesure nulle sont à l'intérieur des droites de la forme $y = \pm \epsilon x$ et ceci pour tout $\epsilon > 0$. En plus, il suit du théorème de la limite

2. Mathématiquement Ω est un espace mesure avec une mesure de probabilité et une σ -algèbre d'ensembles mesurables. Mais pour nos besoins il suffit de supposer que Ω est l'espace de phase (avec une mesure de probabilité dessus et les ensembles mesurables sont les ensembles mesurables avec la mesure de Lebesgues. En principe ceci exclue les mesures ponctuelles mais on peut toujours les retrouver par une limite.

centrale que la mesure des évènements ω pour lesquels $\Sigma_n(\omega)$ est entre $\sigma\alpha\sqrt{n}$ et $\sigma\beta\sqrt{n}$ pour $\alpha < \beta$ peut être approximé par $\phi(\beta) - \phi(\alpha)$ pour grand n . Ici

$$\phi(\alpha) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\alpha} e^{-x^2/2} dx. \quad (\text{A.3})$$

Malgré le fait qu'il est extrêmement improbable que Σ_n prenne des valeurs beaucoup plus grandes que $\sigma\sqrt{n}$ (par exemple la probabilité pour $10\sigma\sqrt{n}$ est $1 - \phi(10) \simeq 10^{-23}$), toutes les valeurs sont en principe possibles aussi pour grands n .

Nous introduisons alors la notion de 'enveloppe' des chemins $\Sigma_n(\omega)$. Ceci est une fonction (si elle existe!) $\psi(n)$ qui satisfait à

$$\limsup_{n \rightarrow \infty} \frac{\Sigma_n(\omega)}{\psi(n)} = 1, \quad \liminf_{n \rightarrow \infty} \frac{\Sigma_n(\omega)}{\psi(n)} = -1 \quad pp. \quad (\text{A.4})$$

Ici *pp* indique que ceci est vrai pour tous les évènements ω sauf un ensemble de probabilité zero.

Pour comprendre la signification d'une telle enveloppe nous remarquons le fait suivant : soient $\psi_{\epsilon}^{\pm} = \pm(1 + \epsilon)\psi$ pour un $0 < \epsilon < 1$. Alors il est facile à démontrer que pour un ensemble de probabilité 1 d'évènements ω il existe un $n_0(\omega)$ tel que

$$\Sigma_n(\omega) \leq \psi_{\epsilon}^{+} \text{ et } \Sigma_n(\omega) \geq \psi_{\epsilon}^{-}$$

pour une infinité de $n \geq n_0(\omega)$. Ceci peut aussi être exprimé comme

$$P\{|\Sigma_n| \geq (1 - \epsilon)\psi \text{ i.o.}\} = 1 \quad (\text{A.5})$$

$$P\{|\Sigma_n| \geq (1 + \epsilon)\psi \text{ i.o.}\} = 0. \quad (\text{A.6})$$

(*i.o.* is 'infinitely often')

C'est à dire que pour une suite d'ensembles A_n nous dénommons

$$\{A_n \text{ i.o.}\} = \overline{\lim} A_n = \bigcap_{n=1}^{\infty} \bigcup_{k \geq n} A_k.$$

Avec ces notions on peut alors démontrer le fait remarquable suivant :

Théorème A.1 (*La loi du logarithm itéré*)

Soit (ξ_i) une suite de variables aléatoires rii avec $\langle \xi_i \rangle = 0$ et $0 < \langle \xi_i^2 \rangle = \sigma^2 < \infty$.

Alors la fonction

$$\psi(n) = \sigma \sqrt{2n \log \log n}$$

est une enveloppe ses somme partielles $\Sigma_n(\omega)$.

La preuve se trouve par exemples dans les réfs. [8] et [4].

Preuve du théorème de Cramér-Chernoff, théorème 1.4

En remplaçant la suite des (ξ_i) par $(\xi_i - \eta - \epsilon)$ et par $(-\xi_i)$ on trouve à la place de $I_\mu(x) = \sup_{t \in \mathbb{R}} (tx - \log \check{\mu}(t))$ défini in (1.26) les fonctions

$$x \mapsto I_\mu(x - \eta - \epsilon) \quad \text{et} \quad x \mapsto I_\mu(-x).$$

Donc il suffit de montrer l'inégalité

$$P \left\{ \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \xi_i \geq 0 \right\} \leq \exp(-nI(0)). \quad (\text{A.7})$$

Nous supposons $\eta \leq 0$, sinon on refait la preuve pour $-\xi_i$. Pour $t > 0$ nous avons

$$\begin{aligned} P \left\{ \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \xi_i \geq 0 \right\} &= P\{\xi_1 + \dots + \xi_n \geq 0\} \\ &= P\{e^{t(\xi_1 + \dots + \xi_n)} \geq 1\} \leq \langle e^{t(\xi_1 + \dots + \xi_n)} \rangle \\ &= \int_{\mathbb{R}^n} e^{t(x_1 + \dots + x_n)} d\mu(x_1) \cdots d\mu(x_n) = (\check{\mu}(t))^n. \end{aligned}$$

Ceci implique

$$\log P \left\{ \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \xi_i \geq 0 \right\} \leq n \log \check{\mu}(t) \quad \forall \quad t \geq 0,$$

ou

$$\frac{1}{n} \log P \left\{ \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \xi_i \geq 0 \right\} \leq \inf\{\log \check{\mu}(t) \quad t \geq 0\}. \quad (\text{A.8})$$

Mais comme $\eta < 0$,

$$-\log \check{\mu}(t) \leq -\log \check{\mu}(t) + \eta t \leq 0$$

pour tout $t < 0$. Comme $I_\mu \geq 0$ (voir discussion dans le chapitre 1 avant the théorème 1.4), (1.26) donne

$$\begin{aligned} -I_\mu(0) &= -\sup_{t \in \mathbb{R}} \{-\log \check{\mu}(t)\} = -\sup_{t \in \mathbb{R}_+} \{-\log \check{\mu}(t)\} \\ &= \inf\{\log \check{\mu}(t) \quad t \geq 0\} \geq \frac{1}{n} \log P \left\{ \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \xi_i \geq 0 \right\}, \end{aligned}$$

ou

$$P \left\{ \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \xi_i \geq 0 \right\} \leq e^{-nI_\mu(0)}, \quad (\text{A.9})$$

ce qui est l'inégalité que nous voulions démontrer. \square

A.2 Preuve du théorème ergodique de Birkoff

Nous considérons un espace de mesure $(\Omega, \mathcal{A}, \mu)$ avec une mesure de probabilité μ , $\mu(\Omega) = 1$. La σ -algèbre \mathcal{A} est l'ensemble de tous les sous-ensembles mesurables de Ω . (Pensez à l'espace de phase qui est un sous-ensemble de \mathbb{R}^{6N} avec la mesure $\rho(x)d^{6N}x$ où ρ est une densité de probabilité.) Soit $\phi : \Omega \rightarrow \Omega$ une transformation sur Ω qui laisse μ invariant, c'est-à-dire $\mu(\phi(A)) = \mu(A)$ pour tout $A \in \mathcal{A}$. Nous appelons $L^1(\mu)$ les fonctions réelles avec valeur absolue intégrable,

$$\|f\|_1 = \int_{\Omega} |f| d\mu < \infty.$$

Le théorème de Birkoff dit que pour tout $f \in L^1(\mu)$ la série

$$\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n f(\phi^i(\omega)) \tag{A.10}$$

converge pp vers une fonction $f^* \in L^1(\mu)$. En plus, $f^* \circ T = f^*$ pp et

$$\int_{\Omega} f^* d\mu = \int_{\Omega} f d\mu. \tag{A.11}$$

Dans la preuve qui suit l'opérateur $T : L^1(\mu) \rightarrow L^1(\mu)$ définit par

$$(Tf)(\omega) = f(\phi(\omega))$$

joue un rôle important. Comme T conserve la mesure,

$$\|Tf\|_1 = \|f\|_1.$$

T est un opérateur linéaire positif sur $L^1(\mu)$. C'est-à-dire, si $f(\omega) \geq 0$ pour tout $\omega \in \Omega$ aussi $Tf(\omega) \geq 0$ pour tout $\omega \in \Omega$. Le théorème suivant énonce une propriété des opérateurs positifs qui est relevante pour la démonstration du théorème de Birkoff.

Théorème A.2 (*ergodique maximal*)

Soit $U : L^1(\mu) \rightarrow L^1(\mu)$ un opérateur linéaire positif avec $\|U\| \leq 1$. Soit $N > 0$ un entier et $f \in L^1(\mu)$. Nous posons $f_0 = 0$ et $f_n = f + Uf + \dots + U^{n-1}f$ pour $n \in \mathbb{N}$ ainsi que

$$F_N = \max_{0 \leq n \leq N} f_n \quad (F_N \geq 0).$$

Dans ce cas

$$\int_{\{\omega \in \Omega \mid F_N(\omega) > 0\}} f d\mu \geq 0. \tag{A.12}$$

Preuve :

Pour $0 \leq n \leq N$ il est $F_N \geq f_n$ donc $UF_N \geq Uf_n$ et alors $UF_N + f \geq f + Uf_n = f_{n+1}$. Ceci implique pour les évènements ω avec $F_N(\omega) > 0$

$$UF_N(\omega) + f(\omega) \geq \max_{1 \leq n \leq N+1} f_n(\omega) \geq \max_{1 \leq n \leq N} f_n(\omega) = \max_{0 \leq n \leq N} f_n(\omega) = F_N(\omega).$$

Dans l'avant dernier signe d'égalité nous sommes passés de $1 \leq n \leq N$ à $0 \leq n \leq N$ ce qui ne change rien car $F_N(\omega) > 0$ et nous avons juste ajouté la fonction $f_0 = 0$. Alors, $f(\omega) \geq F_N(\omega) - UF_N(\omega)$ sur l'ensemble $A = \{\omega \in \Omega | F_N(\omega) > 0\}$. Comme $F_N = 0$ sur $\Omega \setminus A$ ceci donne

$$\begin{aligned} \int_A f d\mu &\geq \int_A F_N d\mu - \int_A UF_N d\mu = \int_\Omega F_N d\mu - \int_A UF_N d\mu \\ &\geq \int_\Omega F_N d\mu - \int_\Omega UF_N d\mu \geq 0. \end{aligned}$$

Nous avons fait usage du fait $F_N \geq 0$ et $UF_N \geq 0$ ainsi que $\|U\| \leq 1$. \square

Le corollaire suivant est particulièrement important.

Corollaire A.1 *Soit $\phi : \Omega \rightarrow \Omega$ une application qui conserve la mesure μ . Pour $g \in L^1(\mu)$ ceci induit l'opérateur $T : g(\omega) \mapsto g(\phi(\omega))$ avec $\|T\| = 1$. Nous définissons*

$$B_\alpha := \left\{ \omega \in \Omega \left| \sup_{n \geq 1} \frac{1}{n} \sum_{i=0}^{n-1} T^i g(\omega) > \alpha \right. \right\}$$

où nous posons de nouveau $T^0 g(\omega) \equiv 0$. Pour un ensemble A qui est invariant sous ϕ , $\phi(A) = A$, l'inégalité suivante est vérifiée,

$$\int_{B_\alpha \cap A} g d\mu \geq \alpha \mu(B_\alpha \cap A) \tag{A.13}$$

Preuve :

Soit d'abord $A = \Omega$. Nous posons $f = g - \alpha$ et nous définissons F_N comme dans le théorème A.2. Alors

$$B_\alpha = \cup_{N=0}^{\infty} \{\omega \in \Omega | F_N(\omega) > 0\},$$

et donc

$$0 \leq \int_{B_\alpha} f d\mu = \int_{B_\alpha} (g - \alpha) d\mu = \int_{B_\alpha} g d\mu - \alpha \mu(B_\alpha).$$

Pour $A \neq \Omega$ nous réduisons notre espace de probabilité sur A et utilisons le fait prouvé pour Ω . \square

Démonstration du théorème de Birkoff :

Avec les moyens élaborés, nous pouvons finalement démontrer le théorème de Birkoff énoncé comme le théorème 1.1. Soit $\phi : \Omega \rightarrow \Omega$ une application qui laisse invariant la mesure μ et $T : L^1(\mu) \rightarrow L^1(\mu) : f \mapsto Tf$ avec $Tf(\omega) = f(\phi(\omega))$. Donc $\|T\| = 1$.

Pour $f \in L^1(\mu)$ nous posons

$$f^*(\omega) \equiv \limsup_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n-1} f(\phi^i(\omega))$$

et

$$f_*(\omega) \equiv \liminf_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n-1} f(\phi^i(\omega)).$$

Nous définissons aussi $a_n(\omega) \equiv \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n f(\phi^i(\omega))$; alors

$$\frac{n+1}{n} a_{n+1}(\omega) - a_n(\phi(\omega)) = \frac{1}{n} f(\omega) \xrightarrow[n \rightarrow \infty]{} 0.$$

Donc les deux, f^* et f_* sont invariantes sous T . Il faut démontrer que $f^* = f_*$ pp, et que cette fonction est dans $L^1(\mu)$. Pour deux nombres réelles α et β nous posons

$$E_{\alpha, \beta} = \{\omega \in \Omega \mid f_*(\omega) < \beta \text{ et } f^*(\omega) > \alpha\}$$

L'ensemble $N := \{\omega \in \Omega \mid f_*(\omega) < f^*(\omega)\}$ peut être représenté comme

$$N = \cup_{\{\beta < \alpha, \alpha, \beta \in \mathbb{Q}\}} E_{\alpha, \beta}.$$

Si nous pouvons démontrer que pour $\beta < \alpha$, $\mu(E_{\alpha, \beta}) = 0$, nous avons prouvé que $f^* = f_*$ pp, parce que la mesure d'une union dénombrable d'ensembles à mesure nulle est nulle. Mais comme

$$\phi(E_{\alpha, \beta}) = E_{\alpha, \beta} \quad \text{et} \quad E_{\alpha, \beta} \cap B_\alpha = E_{\alpha, \beta}$$

où

$$B_\alpha = \left\{ \omega \in \Omega \mid \sup_{n \geq 1} \frac{1}{n} \sum_{i=0}^{n-1} f(\phi^i(\omega)) > \alpha \right\},$$

d'après le corolaire A.1

$$\int_{E_{\alpha, \beta}} f d\mu = \int_{E_{\alpha, \beta} \cap B_\alpha} f d\mu \geq \alpha \mu(E_{\alpha, \beta} \cap B_\alpha) = \alpha \mu(E_{\alpha, \beta}).$$

Sous échange de f , α , β en $-f$, $-\beta$, $-\alpha$ il suit avec $(-f)^* = -f_*$ et $(-f)_* = -f^*$ que

$$\int_{E_{\alpha, \beta}} f d\mu \leq \beta \mu(E_{\alpha, \beta}).$$

Ceci donne $\alpha\mu(E_{\alpha,\beta}) \leq \beta\mu(E_{\alpha,\beta})$ mais comme $\beta < \alpha$ ce n'est possible que si $\mu(E_{\alpha,\beta}) = 0$, ce que nous voulions démontrer. Alors $f_* = f^*$ pp et la limite

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n-1} f(\phi^i(\omega)) = f^*(\omega)$$

existe pp. Nous devons encore démontrer que $f^* \in L^1(\mu)$. Pour ceci nous utilisons une conséquence du lemme de Fatou (voir e.g. [16]) : Soit g_n une suite convergente de fonctions non-négatives et intégrables avec $\liminf \int g_n d\mu < \infty$ alors $\lim g_n \in L^1(\mu)$. Nous appliquons ceci à

$$g_n(\omega) = \left| \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n-1} f(\phi^i(\omega)) \right|.$$

Evidamment

$$\int g_n d\mu \leq \int |f| d\mu < \infty$$

et nous pouvons appliquer le lemme de Fatou,

$$\lim_{n \rightarrow \infty} g_n(\omega) = \left| \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n-1} f(\phi^i(\omega)) \right| = |f^*(\omega)| \quad pp$$

est dans $L^1(\mu)$.

Il faut encore montrer que

$$\int f d\mu = \int f^* d\mu. \quad (\text{A.14})$$

Pour ceci nous introduisons

$$D_k^n := \left\{ \omega \in \Omega \mid \frac{k}{n} \leq f^*(\omega) < \frac{k+1}{n} \right\}, \quad k \in \mathbb{Z} \quad n \in \mathbb{N}.$$

D'après le corollaire A.1, pour tout $\epsilon > 0$

$$\int_{D_k^n} f d\mu \geq \left(\frac{k}{n} - \epsilon \right) \mu(D_k^n) \quad \Rightarrow \quad \int_{D_k^n} f d\mu \geq \frac{k}{n} \mu(D_k^n).$$

Et pour f^*

$$\int_{D_k^n} f^* d\mu \leq \frac{k+1}{n} \mu(D_k^n) \leq \frac{1}{n} \mu(D_k^n) + \int_{D_k^n} f d\mu.$$

Comme $\Omega = \cup_k D_k^n$, la sommation sur toutes les k donne

$$\int_{\Omega} f^* d\mu \leq \frac{1}{n} \mu(\Omega) + \int_{\Omega} f d\mu \quad \forall n.$$

C'est-à-dire

$$\int_{\Omega} f^* d\mu \leq \int_{\Omega} f d\mu.$$

En appliquant le même argument sur $-f$ avec $(-f)^* = -f_* = -f^*$ il suit l'inégalité opposée,

$$-\int_{\Omega} f^* d\mu \leq -\int_{\Omega} f d\mu \quad \Rightarrow \quad \int_{\Omega} f^* d\mu \geq \int_{\Omega} f d\mu,$$

donc

$$\int_{\Omega} f^* d\mu = \int_{\Omega} f d\mu. \tag{A.15}$$

Ici nous avons démontré le théorème de Birkoff pour une évolution discrète. Le résultat pour un flot ϕ_t continu, $t \in \mathbb{R}_+$, est obtenu d'abord pour des temps $t \in \mathbb{N}$ en remplaçant ϕ par ϕ_1 . On dérive encore le résultat pour des $t \in \mathbb{R}_+$ en ajoutant la fraction³ $t - [t] < 1$ qui ne change rien dans la limite $t \rightarrow \infty$. \square

3. Ici $[t]$ est la parenthèse de Gauss, $[t]$ est le plus grand entier qui est $\leq t$.

Bibliographie

- [1] N. Straumann, *Statistische Mechanik*, Springer Verlag, (Berlin 2017).
- [2] H. Bauer, *Wahrscheinlichkeitstheorie*, 4. Auflage. Walter de Gruyter (Berlin 1991).
- [3] R.J. Baxter, *Exactly Solved Models in Statistical Mechanics*. Academic Press (London 1990).
- [4] L. Breiman. *Probability*, Addison-Wesley, (1968) (See Sections 3.9, 12.9, and 12.10 ; Theorem 3.52 specifically.)
- [5] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu et F. Laloë, *Mécanique quantique*, Hermann (Paris 1985).
- [6] B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer et B. Roulet, *Physique Statistique*, Hermann (Paris 1989).
- [7] W. Feller, *Introduction to Probability Theory and its Application*, Vol. I, John Wiley & Sons (New York 1968).
- [8] P. Gänsler und W. Stute, *Wahrscheinlichkeitstheorie*, Springer (Berlin 1977).
- [9] K. Huang, *Statistical Mechanics*, John Wiley & Sons, (New York 1987).
- [10] R. Kubo, M. Toda and N. Saito, *Statistical Physics I – Equilibrium Statistical Mechanics*, Springer Verlag (Heidelberg 1992).
- [11] L.D. Landau and E. M. Lifchitz, vol. V, *Physique Statistique*, part I, Edition Ellipses (Domont 1995).
- [12] L.D. Landau and E. M. Lifchitz, vol. IX, *Physique Statistique*, part II, Librairie du globe, Editions MIR (1998).
- [13] T. Lebowitz, *Physics Today*, p32 (Sept. 1993).
- [14] L. Onsager, *Phys. Rev.* **65**, 117-149 (1944).
- [15] M. Plischke and B. Bergerson, *Equilibrium Statistical Physics*, Prentice-Hall (New Jersey 1989).
- [16] M. Reed & B. Simon, *Functional Analysis Vol 1*, Academic Press (London 1980).
- [17] Ya. G. Sinai, *Classical dynamic systems with countably-multiple Lebesgue spectrum. II. Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Mat.*, 30 :1, 15 - 68 (1966).
- [18] J. Zinn-Justin, *Quantum Field Theory and Critical Phenomena*, fourth edition, Clarendon Press (Oxford 2002).