

Buts de ce cours

- Rappeler les notions essentielles et les équations de base permettant d'aborder l'étude de la condensation de Bose-Einstein.
- Montrer comment apparaissent des paramètres importants comme la température, le potentiel chimique, la fugacité.
- Souligner les liens qui existent entre grandeurs statistiques et grandeurs thermodynamiques usuelles.
- Etablir des inégalités qui nous serviront dans la suite pour le calcul variationnel de la fonction de partition.

① Opérateur densité d'équilibre  $\hat{D}$  et fonction de partition  $Z$ Détermination de  $\hat{D}$ 

- Système en équilibre thermodynamique et soumis à des contraintes
  - Certaines grandeurs (par exemple le volume) sont fixées de manière certaine.
  - D'autres grandeurs "conservées"  $\hat{A}_i$  (c-à-d des constantes du mouvement, commutant avec  $\hat{H}$ ), sont fixées en valeur moyenne : les  $\langle A_i \rangle$  sont donnés.

- L'opérateur densité  $\hat{D}$  d'équilibre est déterminé par 2 conditions
  - désordre maximal (voir Appendice du cours 1)

$$S(\hat{D}) = -k \text{Tr} \hat{D} \text{Log} \hat{D} \quad \text{le plus grand possible} \quad (2.1)$$

- Les  $\hat{A}_i$  ont des valeurs moyennes fixées

$$\text{Tr}(\hat{D} \hat{A}_i) = \langle A_i \rangle \quad \text{fixé} \quad (2.2)$$

- On maximise  $S(\hat{D})$  compte tenu des contraintes (2.2). Pour n'importe quelle variation  $d\hat{D}$  de  $\hat{D}$  autour de la valeur d'équilibre  $\hat{D}$ , on doit avoir  $dS = 0$  et  $d\text{Tr}(\hat{D} \hat{A}_i) = 0$ . La méthode des multiplicateurs de Lagrange donne alors

$$\hat{D} = \frac{1}{Z} e^{-\sum_i \lambda_i \hat{A}_i} \quad (2.3)$$

$\lambda_i$  : multiplicateur de Lagrange associé à  $\langle A_i \rangle$  et déterminé par (2.2)

$Z$  : Facteur de normalisation, appelé "fonction de partition".

Expression de  $Z$  . En écrivant que  $\text{Tr} \hat{D} = 1$ , on obtient

$$Z = \text{Tr} e^{-\sum_i \lambda_i \hat{A}_i} \quad (2.4)$$

Liens entre  $Z$  et les contraintes  $\langle A_i \rangle$

$Z$  est une fonction des  $\{\lambda_j\}$  :  $Z(\{\lambda_j\})$

$$\frac{\partial}{\partial \lambda_i} \text{Log} Z(\{\lambda_j\}) = \frac{1}{\text{Tr} e^{-\sum_j \lambda_j \hat{A}_j}} \frac{\partial}{\partial \lambda_i} \text{Tr} e^{-\sum_j \lambda_j \hat{A}_j} = - \frac{1}{Z} \text{Tr} \hat{A}_i e^{-\sum_j \lambda_j \hat{A}_j} = - \langle A_i \rangle \quad (2.5)$$

II - 2

$$\frac{\partial}{\partial \lambda_i} \text{Log } Z(\{\lambda_j\}) = - \langle A_i \rangle \quad (2.6)$$

- Des calculs très analogues donnent

$$\frac{\partial^2}{\partial \lambda_i \partial \lambda_k} \text{Log } Z(\{\lambda_j\}) = \langle \hat{A}_i \hat{A}_k \rangle - \langle \hat{A}_i \rangle \langle \hat{A}_k \rangle \quad (2.7)$$

Variation d'Log Z de Log Z associée à une variation d' $\lambda_i$  des  $\lambda_i$

$$\text{De } d \text{Log } Z = \sum_i \frac{\partial \text{Log } Z}{\partial \lambda_i} d \lambda_i \quad \text{et (2.6), on déduit}$$

$$d \text{Log } Z = - \sum_i \langle A_i \rangle d \lambda_i \quad (2.8)$$

② Entropie statistique  $S(\hat{D})$  associée à  $\hat{D}$

Calcul de  $S$

$$\text{Log } \hat{D} = - \text{Log } Z - \sum_i \lambda_i \hat{A}_i \quad (2.9)$$

$$S(\hat{D}) = -k T_0 \hat{D} \log \hat{D} = k \text{Log } Z + k \sum_i \lambda_i T_0 (\hat{D} \hat{A}_i) = k [\text{Log } Z + \sum_i \lambda_i \langle A_i \rangle] \quad (2.10)$$

$$S = k \text{Log } Z + k \sum_i \lambda_i \langle A_i \rangle = k \text{Log } Z - k \sum_i \lambda_i \frac{\partial}{\partial \lambda_i} \text{Log } Z \quad (2.11)$$

Calcul de  $dS$

$$dS = k d \text{Log } Z + k \sum_i [d \lambda_i \langle A_i \rangle + \lambda_i d \langle A_i \rangle] \quad (2.12)$$

En utilisant (2.8) on obtient alors

$$dS = k \sum_i \lambda_i d \langle A_i \rangle \quad (2.13)$$

de sorte que

$$\lambda_i = \frac{1}{k} \frac{\partial S}{\partial \langle A_i \rangle} \quad (2.14)$$

Lien entre  $\text{Log } Z$  et  $S$

- D'après (2.8),  $d \text{Log } Z$  s'exprime simplement en fonction des  $d \lambda_i$ . Les variables adaptées à  $\text{Log } Z$  sont les  $\lambda_i$ .
- D'après (2.14),  $dS$  s'exprime simplement en fonction des  $d \langle A_i \rangle$ . Les variables adaptées à  $S$  sont les  $\langle A_i \rangle$ .
- Les  $\lambda_i$  et les  $\langle A_i \rangle$  sont des variables conjuguées. Le passage de  $\text{Log } Z$  à  $S$  est une transformation de Legendre analogue à celle qui fait passer du Lagrangien au Hamiltonien en mécanique.

③ Ensembles microcanonique, canonique, grand canonique

Ensemble microcanonique

De même que le volume, l'énergie totale est fixée de manière certaine entre les valeurs  $E$  et  $E + \delta E$ .

Dans la distribution d'équilibre, tous les états quantiques d'énergie comprise entre  $E$  et  $E + \delta E$  sont occupés avec la même probabilité. L'opérateur  $\hat{D}$  est un multiple de l'opérateur unité dans cette base.

## Ensemble canonique

II-3

- $V$  est fixé de manière certaine
- L'énergie totale  $\hat{H}$  est fixé en valeur moyenne

$$\langle \hat{H} \rangle = U \quad (2.15)$$

- Le multiplicateur de Lagrange associé à  $U$  est noté  $\beta$  et les équations (2.3) et (2.4) deviennent

$$\hat{D} = \frac{1}{Z_c} e^{-\beta \hat{H}} \quad (2.16) \quad Z_c = \text{Tr} e^{-\beta \hat{H}} \quad (2.17)$$

- On obtient de même à partir de (2.8) et (2.13)

$$d \log Z_c = -U d\beta \quad (2.18)$$

$$dS = k\beta dU \quad (2.19)$$

## Ensemble grand canonique

- $V$  est fixé de manière certaine
- L'énergie totale  $\hat{H}$  et le nombre total de particules  $\hat{N}$  sont fixés en valeur moyennes

$$\langle \hat{H} \rangle = U \quad \langle \hat{N} \rangle = N \quad (2.20)$$

- 2 multiplicateurs de Lagrange :  $\beta$  associé à  $\hat{H}$ ,  $\alpha$  associé à  $\hat{N}$

- Les équations précédentes deviennent :

$$\hat{D} = \frac{1}{Z_G} e^{-\alpha \hat{N} - \beta \hat{H}} \quad (2.21)$$

$$Z_G = \text{Tr} e^{-\alpha \hat{N} - \beta \hat{H}} \quad (2.22)$$

$$d \log Z_G = -N d\alpha - U d\beta \quad (2.23)$$

$$dS = k\alpha dN + k\beta dU \quad (2.24)$$

## Équivalence entre les ensembles

- On peut montrer que les prédictions effectuées à partir des 3 ensembles pour les valeurs moyennes des diverses grandeurs physiques sont équivalentes à la limite thermodynamique ( $N \rightarrow \infty$ ,  $V \rightarrow \infty$  avec  $N/V$  constant)

- Cette équivalence n'est plus valable pour les fluctuations de certaines grandeurs physiques (par exemple, les nombres d'occupation des états quantiques), notamment en l'absence d'interactions entre particules. Il faut toutefois noter que la prise en compte de interactions atténue ces différences

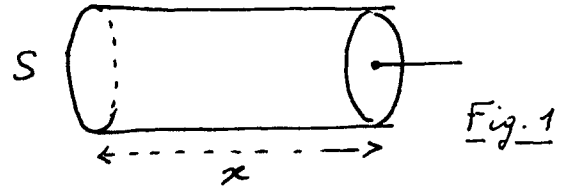
- Pour des valeurs finies de  $N$ , les prédictions effectuées à partir des 3 ensembles peuvent différer de manière sensible.

Nous ne tiendrons pas compte ici de ces différences et utiliserons l'ensemble qui conduit aux calculs les plus simples. Pour la condensation de Bose-Einstein, c'est l'ensemble grand canonique.

④ Pression

- Gaz enfermé dans une enceinte de volume  $V$ . Confinement modélisé par un potentiel extérieur (barrière de potentiel)

- Enceinte fermée par un piston mobile d'abscisse  $x$  qu'on peut déplacer



- Le Hamiltonien  $\hat{H}$  dépend de  $x$  comme paramètre extérieur, ou encore du volume  $V = Sx$  ( $S$ : surface du piston)

$$d\hat{H} = -\hat{F} dx = -\hat{P} S dx = -\hat{P} dV \quad (2.25)$$

$\hat{F}$ : Opérateur force                       $\hat{P}$ : Opérateur pression

- Pression d'équilibre dans l'état  $\hat{D}$

$$P = \text{Tr}(\hat{D} \hat{P}) = - \text{Tr}(\hat{D} \frac{\partial \hat{H}}{\partial V}) \quad (2.26)$$

Nous relierons plus loin  $P$  au travail  $\delta W$  fourni au système dans une transformation quasi-statique

- Lien entre  $P$  et les fonctions de partition  $Z_C$  et  $Z_G$

$$\frac{\partial}{\partial V} e^{-\beta \hat{H}} = -\beta \frac{\partial \hat{H}}{\partial V} e^{-\beta \hat{H}} = \beta \hat{P} e^{-\beta \hat{H}} \quad (2.27)$$

Remarque: En toute rigueur, (2.27) est inexact car  $[\hat{H}, \frac{\partial \hat{H}}{\partial V}] \neq 0$   
 Par exemple,  $\frac{d}{du} \hat{X}^3 = \frac{d\hat{X}}{du} \hat{X}^2 + \hat{X} \frac{d\hat{X}}{du} \hat{X} + \hat{X}^2 \frac{d\hat{X}}{du} \neq 3\hat{X}^2 \frac{d\hat{X}}{du}$   
 Comme on prend ensuite la trace et que la trace est invariante dans une permutation circulaire, il n'est pas incorrect d'utiliser (2.27)

On déduit de (2.26) et (2.27)

$$\frac{\partial}{\partial V} \text{Log } Z_C = \frac{1}{Z_C} \text{Tr} \beta \hat{P} e^{-\beta \hat{H}} = \beta P \quad (2.28.a)$$

$$\frac{\partial}{\partial V} \text{Log } Z_G = \frac{1}{Z_G} \text{Tr} \beta \hat{P} e^{-\alpha \hat{N} - \beta \hat{H}} = \beta P \quad (2.28.b)$$

de sorte que l'on peut écrire

$$\boxed{P = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \text{Log } Z_C(\beta, V) = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \text{Log } Z_G(\alpha, \beta, V)} \quad (2.29)$$

- Les formules (2.23) et (2.24) deviennent

$$d \text{Log } Z_G(\alpha, \beta, V) = -N d\alpha - U d\beta + \beta P dV \quad (2.30)$$

$$dS(N, U, V) = k\alpha dN + k\beta dU + k\beta P dV \quad (2.31)$$

et des formules analogues pour  $d \text{Log } Z_C(\beta, V)$  et  $dS(U, V)$  en laissant tomber les termes en  $d\alpha$  et  $dN$ .

## ⑤ Liens avec la thermodynamique

II-5

### Variations d'énergie dans une transformation quasi-statique

#### (i) Changement très lent de $\hat{H}$ - Travail

- Par exemple, on déplace très lentement le piston de la figure 1. Les niveaux d'énergie  $E_m$  du Hamiltonien  $\hat{H}$  changent très lentement et leurs populations  $p_m$  restent les mêmes (approximation adiabatique).
- La variation d'énergie correspondante du système correspond à un travail reçu par le système  $\delta W$ .

$$dU = \sum_m p_m dE_m = \delta W = \text{Tr}(\hat{D} d\hat{H}) = -P dV \quad (2.32)$$

#### (ii) Echange d'énergie avec un thermostat à $V$ fixe - Chaleur

- $\hat{H}$  ne change pas. Une interaction faible avec un thermostat induit une redistribution des populations entre les niveaux  $E_m$  qui restent inchangés.
- La variation d'énergie correspondante du système correspond à une chaleur reçue par le système  $\delta Q$ .

$$dU = \sum_m E_m dp_m = \delta Q = \text{Tr}(\hat{H} d\hat{D}) \quad (2.33)$$

### Variations d'entropie dans une transformation quasi-statique

#### (i) Changement très lent de $\hat{H}$

On suppose de plus le système isolé thermiquement (pas de couplage avec un thermostat).

Dans ce cas l'évolution est unitaire (évolution Hamiltonienne sous l'effet de  $\hat{H}(t)$ ) et  $S$  ne change pas (voir Appendice du cours 1).

#### (ii) Echange d'énergie avec un thermostat à $V$ fixe

La redistribution des populations entre les niveaux  $E_m$  correspond à un changement de l'état de désordre, le système restant à chaque instant en équilibre à cause de la lenteur de la transformation.

L'entropie statistique change car de l'information apparaît dans les corrélations qui s'établissent entre le système et le réservoir.

$$\begin{aligned} dS &= -k d\text{Tr}(\hat{D} \log \hat{D}) = -k \text{Tr}[d\hat{D} \log \hat{D}] - k \underbrace{\text{Tr} d\hat{D}}_{=0} \\ &= k \log Z \underbrace{\text{Tr} d\hat{D}}_{=0} + k \beta \underbrace{\text{Tr}[d\hat{D} \hat{H}]}_{\delta Q} \end{aligned} \quad (2.34)$$

On a utilisé l'expression (2.9) de  $\log \hat{D}$  et considéré l'ensemble canonique. On en déduit

$$dS = k \beta \delta Q \quad (2.35)$$

### Lien entre le multiplicateur de Lagrange $\beta$ et la température absolue $T$

- L'entropie usuelle de la thermodynamique change dans une transformation quasi-statique d'une quantité

II-6

$$dS_{\text{thermo}} = \frac{\delta Q}{T} \quad (2.35)$$

- La comparaison de (2.35) et (2.36) conduit à poser

$$\beta = \frac{1}{kT} \quad (2.37)$$

L'entropie statistique d'équilibre coïncide alors avec l'entropie thermodynamique

- L'entropie statistique a un caractère plus fondamental.
  - Elle peut être définie même en dehors de l'équilibre
  - Quand  $T = 0^\circ \text{K}$ , le système est dans un état pur, l'état fondamental  $|\varphi_0\rangle$ , de sorte que  $\hat{D}_0 = |\varphi_0\rangle\langle\varphi_0|$ . L'entropie  $S(\hat{D}_0) = -kT \text{Tr} \hat{D}_0 \text{Log} \hat{D}_0$  est alors nulle. On retrouve, sans avoir à le postuler, que  $S \rightarrow 0$  quand  $T \rightarrow 0$  (3<sup>ème</sup> principe de la thermo).

Liens entre le multiplicateur de Lagrange  $\alpha$  et le potentiel chimique  $\mu$

- Remplaçons  $\beta$  par  $1/kT$  dans (2.31) et utilisons  $dS = \delta Q/T$ . On obtient alors pour  $dU$

$$\begin{aligned} dU &= -P dV + T dS - \frac{\alpha}{\beta} dN \\ &= \delta W + \delta Q + \mu dN \end{aligned} \quad (2.38)$$

où l'on a posé

$$\mu = -\frac{\alpha}{\beta} = -kT \alpha \quad (2.39)$$

- On retrouve en (2.38) l'expression thermodynamique habituelle de  $dU$ , où  $\mu$  apparaît comme la variation d'énergie du système quand on ajoute (à  $V$  et  $S$  constants) une particule  $\mu$  est le potentiel chimique.

Fugacité  $z$

- Plutôt que d'utiliser les 2 variables indépendantes  $\alpha$  et  $\beta$  dans  $\text{Log} Z_G$ , on pourrait utiliser  $\mu$  et  $\beta$ . En fait, on préfère en général utiliser  $\beta$  et la fugacité  $z$  reliée à  $\alpha$  par

$$z = e^{-\alpha} = e^{\beta\mu} \quad (2.40)$$

- Les formules donnant  $N$ ,  $U$  et  $P$  en fonction des dérivées partielles de  $\text{Log} Z_G$  sont plus simples quand on utilise  $z$  et  $\beta$  que quand on utilise  $\mu$  et  $\beta$  comme variables indépendantes.

En utilisant  $\frac{\partial}{\partial \alpha} = \frac{\partial z}{\partial \alpha} \frac{\partial}{\partial z} = -e^{-\alpha} \frac{\partial}{\partial z} = -z \frac{\partial}{\partial z}$ , on obtient à partir de (2.30)

$$N = z \frac{\partial}{\partial z} \text{Log} Z_G(z, \beta, V) \quad (2.41)$$

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \text{Log} Z_G(z, \beta, V) \quad (2.42)$$

$$P = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \text{Log} Z_G(z, \beta, V) \quad (2.43)$$

Si l'on utilise  $\mu$  au lieu de  $z$ , il faut remplacer l'équation (2.42) donnant  $U$  par

$$U = \frac{1}{\beta} \left( \mu \frac{\partial}{\partial \mu} - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \right) \text{Log } Z_G(\mu, \beta, V) \tag{2.44}$$

Liens entre la fonction de partition et les potentiels thermodynamiques

- L'équation (2.11) relie  $S$  à  $\text{Log } Z$  et aux multiplicateurs de Lagrange  $\lambda_i$  :  $S = k \text{Log } Z + k \sum_i \lambda_i \langle A_i \rangle$

- Ensemble canonique. Une telle équation devient

$$S = k \text{Log } Z_C + k\beta U \tag{2.45}$$

On en déduit, compte tenu de  $\beta = 1/kT$

$$-kT \text{Log } Z_C = U - TS = F \tag{2.46}$$

où  $F$  est l'énergie libre  $F = U - TS$

- Ensemble grand canonique. On a alors

$$S = k \text{Log } Z_C + k\alpha N + k\beta U$$

ce qui donne, compte tenu de  $k\beta = 1/T$ ,  $k\alpha = -\mu/T$  [voir (2.39)] :

$$-kT \text{Log } Z_G = U - TS - \mu N = J \tag{2.47}$$

où  $J$  est le grand potentiel  $J = U - TS - \mu N$

⑥ Cas particulier des particules indépendantes

Definitions

- Pas d'interaction entre les particules. Le Hamiltonien  $\hat{H}$  est une somme de termes à 1 particule

$$\hat{H} = \hat{h}(1) + \hat{h}(2) + \dots + \hat{h}(N) \tag{2.48}$$

- Etats propres et valeurs propres de  $\hat{h}$

$$\hat{h} |\lambda\rangle = \epsilon_\lambda |\lambda\rangle \tag{2.49}$$

Etat individuel  $|\lambda\rangle$  d'énergie  $\epsilon_\lambda$

- Si le nombre de particules peut varier, il est commode de travailler dans l'espace de Fock (somme directe des espaces de Hilbert correspondant aux diverses valeurs possibles de  $N$ ) et d'utiliser le formalisme de la seconde quantification

$\hat{a}_\lambda^+$  ( $a_\lambda$ ) : opérateur de création (d'annihilation) d'une particule dans l'état  $|\lambda\rangle$

$\hat{N}_\lambda = a_\lambda^+ a_\lambda$  : Nombre de particules dans l'état  $|\lambda\rangle$

$$\hat{N} = \sum_\lambda \hat{N}_\lambda \qquad \hat{H} = \sum_\lambda \epsilon_\lambda \hat{N}_\lambda \tag{2.50}$$

- Les états  $|e\rangle$  du système des  $N$  particules sont définis par la donnée des nombres d'occupation  $\{N_\lambda\}$  des divers états individuels  $|\lambda\rangle$ .

II-8]

$$|l\rangle = |\{N_\lambda\}\rangle \quad (2.51.a)$$

$$\hat{N}|l\rangle = N_l|l\rangle \quad N_l = \sum_\lambda N_\lambda \quad (2.51.b)$$

$$\hat{H}|l\rangle = E_l|l\rangle \quad E_l = \sum_\lambda N_\lambda \epsilon_\lambda \quad (2.51.c)$$

### Ensemble canonique - Fonction de partition $Z_C$

- Pour un tel ensemble,  $N = \sum_\lambda N_\lambda$  est fixé

$$Z_C = \text{Tr} e^{-\beta \hat{H}} = \sum_l e^{-\beta E_l} = \sum_{\{N_\lambda\} \text{ avec } \sum_\lambda N_\lambda = N} e^{-\sum_\lambda \beta N_\lambda \epsilon_\lambda} \quad (2.52)$$

La restriction  $\sum_\lambda N_\lambda = N$  rend le calcul de la somme apparaissant dans le dernier terme de (2.52) difficile et empêche de mettre cette somme sous forme d'un produit de sommes indépendantes.

C'est précisément cette difficulté qui motive l'introduction de l'ensemble grand canonique où  $\sum_\lambda N_\lambda$  n'est plus fixé de manière certaine.

### Ensemble grand canonique - Fonction de partition $Z_G$

- L'équation (2.52) est remplacé par

$$Z_G = \text{Tr} e^{-\alpha \hat{N} - \beta \hat{H}} = \sum_l e^{-\alpha N_l - \beta E_l} = \sum_{\{N_\lambda\}} e^{-\sum_\lambda N_\lambda (\alpha + \beta \epsilon_\lambda)} = \prod_\lambda \zeta_\lambda \quad (2.53)$$

$$\text{ou} \quad \zeta_\lambda = \sum_{N_\lambda} e^{-N_\lambda (\alpha + \beta \epsilon_\lambda)} \quad (2.54)$$

- La fonction de partition grand canonique  $Z_G$  se factorise en un produit de fonctions de partition  $\zeta_\lambda$ .

Chaque fonction de partition  $\zeta_\lambda$  est associée à un état individuel  $\lambda$  et non à une particule.

- L'expression de la somme (2.54) dépend de la statistique, c'est à dire des valeurs permises possibles pour les  $N_\lambda$ .

### Cas des fermions - Nombres d'occupation moyens $\bar{N}_\lambda$

- Chaque état individuel  $|\lambda\rangle$  ne peut être occupé que par une seule particule au plus. On a donc  $N_\lambda = 0, 1$ .

- La somme (2.54) se réduit alors à

$$\zeta_\lambda^F = 1 + e^{-(\alpha + \beta \epsilon_\lambda)} = 1 + z e^{-\beta \epsilon_\lambda} = 1 + e^{\beta(\mu - \epsilon_\lambda)} \quad (2.55)$$

et on obtient pour le logarithme de  $Z_G$ :

$$\text{Log} Z_G = \text{Log} \prod_\lambda \zeta_\lambda^F = \sum_\lambda \text{Log} (1 + z e^{-\beta \epsilon_\lambda}) \quad (2.56)$$

- L'équation (2.56) permet alors de calculer le nombre moyen  $N$  de particules

$$N = z \frac{\partial}{\partial z} \text{Log} Z_G = z \frac{\partial}{\partial z} \sum_\lambda \text{Log} (1 + z e^{-\beta \epsilon_\lambda}) = \sum_\lambda \bar{N}_\lambda \quad (2.57)$$

ou

$$\bar{N}_\lambda = \frac{z e^{-\beta \epsilon_\lambda}}{1 + z e^{-\beta \epsilon_\lambda}} = \frac{1}{1 + z^{-1} e^{\beta \epsilon_\lambda}} = \frac{1}{1 + e^{\beta(\epsilon_\lambda - \mu)}} \quad (2.58)$$



est le nombre d'occupation moyen de l'état  $\lambda$ .

Cas des bosons - Nombres d'occupation moyens  $\bar{N}_\lambda$

- Chaque état individuel peut être occupé par un nombre quelconque de particules.  $N_\lambda$  peut prendre alors toutes les valeurs :  $N_\lambda = 0, 1, 2, \dots$

- On obtient alors pour (2.54)

$$\sum_{N_\lambda}^B e^{-N_\lambda(\alpha + \beta E_\lambda)} = \sum_{N_\lambda=0}^{\infty} e^{-\beta N_\lambda(E_\lambda - \mu)} \quad (2.59)$$

à savoir une série géométrique de raison  $e^{-\beta(E_\lambda - \mu)}$ . La valeur la plus basse de  $E_\lambda$  est  $E_0$  (état fondamental de  $\hat{h}$ ). Si  $\mu < E_0$ ,  $e^{-\beta(E_\lambda - \mu)}$  est toujours inférieur à 1,  $\forall \lambda$  et la série (2.59) est convergente

$$\sum_{N_\lambda}^B = \frac{1}{1 - e^{-\beta(E_\lambda - \mu)}} = \frac{1}{1 - e^{-\alpha} e^{-\beta E_\lambda}} = \frac{1}{1 - z e^{-\beta E_\lambda}} \quad (2.60)$$

- Les mêmes calculs que ceux conduisant à (2.58) donnent alors

$$N = z \frac{\partial}{\partial z} \text{Log } Z_G = z \frac{\partial}{\partial z} \sum_{\lambda} \text{Log} \frac{1}{1 - z e^{-\beta E_\lambda}} = \sum_{\lambda} \bar{N}_\lambda$$

$$\boxed{\bar{N}_\lambda = \frac{z e^{-\beta E_\lambda}}{1 - z e^{-\beta E_\lambda}} = \frac{1}{z^{-1} e^{\beta E_\lambda} - 1} = \frac{1}{e^{\beta(E_\lambda - \mu)} - 1}} \quad (2.61)$$

⑦ Principe variationnel thermodynamique

Idee générale

- Le calcul explicite de  $\text{Log } Z_G$  et du grand potentiel  $J$  ne peut en général être fait que pour des particules indépendantes (voir § 6). Dans le cas général où des interactions entre particules existent, le calcul de  $\text{Log } Z_G$  est beaucoup plus difficile.

- On peut alors essayer de remplacer le véritable Hamiltonien  $\hat{H}$  par un "Hamiltonien d'essai"  $\hat{H}_e$  à particules indépendantes pour lequel on sait calculer  $\text{Log } Z_G$ .  $\hat{H}_e$  est une somme de Hamiltoniens à une particule, contenant un potentiel de champ moyen  $\hat{v}$  qui essaye de reproduire au mieux l'effet des interactions entre particules.  $\hat{v}$  est, comme  $\hat{H}_e$ , une somme de Hamiltoniens à 1 particule. Le problème qui se pose est de trouver le meilleur  $\hat{H}_e$  possible.

- Nous allons pour cela établir une inégalité entre le vrai grand potentiel  $J$  associé à  $\hat{H}$  et le grand potentiel  $J_e$  associé à  $\hat{H}_e$ , que l'on sait calculer. La détermination du meilleur  $\hat{H}_e$  possible se fera alors par une méthode variationnelle analogue à celle utilisée en mécanique quantique pour calculer les valeurs propres et les vecteurs propres d'un Hamiltonien. Une telle démarche est à la base de la dérivation des équations du type Gross Pitaevskii et de leur généralisation à température finie.

Etablissement de l'inégalité satisfaite par  $J$  et  $J_e$

- Opérateur densité d'équilibre  $\hat{D}_e$  associé à  $\hat{H}_e$

$$\hat{D}_e = \frac{e^{-\alpha \hat{N} - \beta \hat{H}_e}}{\text{Tr } e^{-\alpha \hat{N} - \beta \hat{H}_e}} = \frac{1}{Z_G} e^{-\alpha \hat{N} - \beta \hat{H}_e} \quad (2.62)$$

II-10) On en déduit

$$\text{Log } \hat{D}_e = -\text{Log } Z_G^e - \alpha \hat{N} - \beta \hat{H}_e = \frac{J_e}{kT} - \alpha \hat{N} - \beta \hat{H}_e \quad (2.63)$$

- Operateur densité d'équilibre  $\hat{D}$  et grand potentiel associés à  $\hat{H}$  (pour la même valeur de la température et du potentiel chimique, c-à-d pour les mêmes valeurs de  $\alpha$  et  $\beta$ ). L'équation analogue à (2.63) est

$$\text{Log } \hat{D} = \frac{J}{kT} - \alpha \hat{N} - \beta \hat{H} \quad (2.64)$$

- Utilisons alors l'inégalité (10.6) de l'appendice A du cours I

$$-k \text{Tr } \hat{D}_e \text{Log } \hat{D}_e \leq -k \text{Tr } \hat{D}_e \text{Log } \hat{D} \quad (2.65)$$

Egalité si et seulement si  $\hat{D} = \hat{D}_e$

A partir de (2.63) et (2.64), on obtient

$$-k \text{Tr } \hat{D}_e \text{Log } \hat{D}_e = -k \underbrace{\text{Log } Z_G^e}_{=J_e/T} \underbrace{\text{Tr } \hat{D}_e}_{=1} + k\alpha \text{Tr } \hat{N} \hat{D}_e + k\beta \text{Tr } \hat{H}_e \hat{D}_e \quad (2.66)$$

$$-k \text{Tr } \hat{D}_e \text{Log } \hat{D} = -k \underbrace{\text{Log } Z_G}_{=J/T} \underbrace{\text{Tr } \hat{D}_e}_{=1} + k\alpha \text{Tr } \hat{N} \hat{D}_e + k\beta \text{Tr } \hat{H} \hat{D}_e \quad (2.67)$$

En reportant (2.66) et (2.67) dans les 2 membres de l'inégalité (2.65), on obtient finalement

$$J \leq J_e + \text{Tr } \hat{D}_e (\hat{H} - \hat{H}_e) \quad 2.68$$

- On sait calculer  $J_e$ . Comme  $\hat{D}_e$  est connue (voir (2.62)), on sait aussi en général calculer la valeur moyenne de  $\hat{H} - \hat{H}_e$  dans l'état  $\hat{D}_e$ . La valeur minimale de  $J_e + \text{Tr } \hat{D}_e (\hat{H} - \hat{H}_e)$  constitue alors la meilleure approximation possible de  $J$  dans une théorie de champ moyen.

## Références (suite de la liste de la page I-11)

En plus des ouvrages de R. Balian (ref. 3) et B. Dine, C. Guthmann, D. Lederer, B. Roulet (ref. 4), mentionnons quelques autres livres de mécanique statistique

- 6 - L. Landau et E. Lifchitz, Physique Statistique, Editions MIR, Moscou 1967
- 7 - K. Huang, Statistical Mechanics, Wiley, New York 1963
- 8 - R.K. Pathria, Statistical Mechanics, Pergamon, Oxford 1972