

---

**ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE  
UNIVERSITÉS SORBONNE UNIVERSITÉ, PARIS DIDEROT ET PARIS-SUD**



**FORMATION INTERUNIVERSITAIRE DE PHYSIQUE - L3**

**PHYSIQUE STATISTIQUE DES SYSTÈMES À L'ÉQUILIBRE (L1)**

**TRAVAUX DIRIGÉS**

**2020 - 2021**

## Informations pratiques

### Cours

Lydéric Bocquet : [lyderic.bocquet@phys.ens.fr](mailto:lyderic.bocquet@phys.ens.fr)

### TDs

Elie Oriol : [elie.oriol@phys.ens.fr](mailto:elie.oriol@phys.ens.fr)

Gauthier Mukerjee : [gauthier.mukerjee@phys.ens.fr](mailto:gauthier.mukerjee@phys.ens.fr)

Aurélien Schmitt : [aurelien.schmitt@phys.ens.fr](mailto:aurelien.schmitt@phys.ens.fr)

Textes compilés ou rédigés par J.-F. Allemand, J.-N. Aqua, M. Durand, V. Dagard, A. Evrard, M. Rieu, G. Fève, F. Ferri, A. Invernizzi, C. Mora, N. Pottier, A. Raoux, A. Saade, D. Simon et F. van Wijland.

Ce recueil contient bien plus d'exercices qu'il n'est possible d'en traiter, en séances de travaux dirigés, dans l'horaire imparti. Les exercices ont été divisés en trois groupes. Il y a ceux qui feront l'objet d'un traitement en séance normale ([N]), ceux qui seront abordés lors des séances de tutorat ([T]), et les exercices sans signalement particulier sont laissés à la curiosité des étudiants. Parmi ces derniers, on a signalé les plus « stimulants » par la lettre [D]. Les exercices proposés lors d'un contrôle des connaissances ont été signalés comme tels.

# Table des matières

<b>1</b>	<b>Introduction aux méthodes statistiques et aux probabilités</b>	<b>7</b>
1.1	Bruit de grenaille [N]	7
1.2	Variabes aléatoires poissoniennes [N]	7
1.3	Intégrales gaussiennes élémentaires [N]	8
1.4	Marche au hasard [N]	8
1.5	Polymère idéal	8
1.6	Théorème central limite [T]	9
1.7	Détection d'une étoile	10
1.8	Rangement [N]	10
1.9	Particule brownienne chargée dans un champ oscillant [N]	10
1.10	Gaz dans une enceinte divisée en plusieurs compartiments [T]	10
1.11	Oscillateurs harmoniques ayant des phases aléatoires	11
1.12	Bruit et bande passante	11
1.13	Combinatoire et probabilités	12
1.14	Loi de Rayleigh	12
1.15	Calibration d'une caméra	12
1.16	Argument erroné	12
1.17	Équation de Liouville et intégrales premières [D]	13
1.18	Évolution des fonctions de distribution [D]	13
<b>2</b>	<b>Ensemble microcanonique</b>	<b>15</b>
2.1	Densité d'état et entropie du gaz parfait	15
2.2	Non-additivité de l'entropie et discernabilité - argument de Tétrode	16
2.3	Cristaux paramagnétiques et températures négatives [N]	16
2.4	Chaîne polymère [T]	17
2.5	Défauts dans les cristaux [T]	17
2.6	Densité d'états dans le modèle des liaisons fortes	18
2.7	Deux boîtes cubiques	18
2.8	Un modèle élémentaire de solide	19
2.9	Méthode de la distribution la plus probable [D]	19
<b>3</b>	<b>Ensemble canonique</b>	<b>21</b>
3.1	Gaz parfait dans un champ de gravitation [N]	21
3.2	Rotation des molécules d'un gaz diatomique [N]	21
3.3	Paramagnétisme classique et quantique (Test 2011 et 2019) [N]	22
3.4	Chaîne librement jointe et élasticité de l'ADN (Test 2012)	25
3.5	Déformations d'un objet unidimensionnel (Examen 2015)	27
3.6	Système à trois niveaux [T]	30
3.7	Gaz parfait de molécules diatomiques classiques [T]	30

3.8	Un modèle simple pour la fusion d'un solide	31
3.9	Séparation isotopique par ultracentrifugation	31
3.10	Gaz parfait ultra-relativiste	32
3.11	Gaz parfait et paroi répulsive	32
3.12	Développements de haute et basse températures [D]	33
3.13	Mesure de la constante de Boltzmann (Examen 2016)	34
3.14	Excitons (Examen 2016)	37
3.15	Traction sur une molécule d'ARN (Examen 2017)	38
3.16	Energie d'une interface (Test novembre 2018)	41
<b>4</b>	<b>Ensemble grand-canonique</b>	<b>43</b>
4.1	Adsorption d'un gaz à la surface d'un solide [N]	43
4.2	Équilibre chimique [T]	43
4.3	Fluctuations	44
<b>5</b>	<b>Solides</b>	<b>45</b>
5.1	Capacité thermique du nitrure de bore (Test 2010) [N]	45
5.2	Phonons et capacité thermique des solides [T]	47
5.3	Phonons en une dimension	48
5.4	Capacité thermique nucléaire d'un métal (Test 2009)	48
<b>6</b>	<b>Théorie des liquides</b>	<b>49</b>
6.1	Formule du viriel [N]	49
6.2	Approximation de Kirkwood dans un fluide classique (Examen 2011) [N]	49
6.3	Structure d'une solution de colloïdes (Examen 2012) [N]	51
6.4	Le PNIPAM est-il décrit par des sphères dures ? (Examen 2013)	52
6.5	Développement du viriel [T]	54
6.6	Une fonctionnelle de la densité [D]	57
6.7	Une classe particulière de diagrammes de Mayer [D]	57
6.8	Mouillage (Examen 2014)	59
6.9	Diagrammes de Mayer et développement du viriel [T]	60
<b>7</b>	<b>Statistiques quantiques pour des particules identiques</b>	<b>63</b>
7.1	Corrections quantiques au gaz parfait [N]	63
7.2	Développement de Wigner-Kirkwood [D]	63
<b>8</b>	<b>Fermions</b>	<b>65</b>
8.1	Magnétisme dans les métaux [N]	65
8.2	Gaz de fermions sans interaction dans un piège harmonique (Examen 2011) [N]	65
8.3	Semiconducteur [N]	67
8.4	Physique statistique d'un noyau atomique (Examen 2013)	68
8.5	Fermions sans interaction	71
8.6	Étoiles à neutrons	72
8.7	Effet Thermoionique (Examen 2015)	74
8.8	Longueur d'écran	74
8.9	Cristallisation d'un plasma stellaire	75
8.10	Refroidissement d'un gaz de fermions par une transformation adiabatique (Examen 2019)	76

---

<b>9 Rayonnement</b>	<b>79</b>
9.1 Bruit de Johnson-Nyquist [T]	79
9.2 Coefficients d'Einstein [N]	79
9.3 Expérience de Hanbury Brown et Twiss (Examen 2017)	80
<b>10 Bosons</b>	<b>83</b>
10.1 Gaz de bosons en deux dimensions (Examen 2012) [N]	83
10.2 Condensation de Bose-Einstein [T]	84
10.3 Le plasma de quark-gluon (Examen 2009)	85
10.4 Photons dans une microcavité à colorant	87
10.5 Détente de Joule-Thomson quantique dans un gaz de Bose homogène saturé (Examen 2018)	89
<b>11 Transitions de phases</b>	<b>95</b>
11.1 Modèle d'Ising unidimensionnel par la matrice de transfert [N]	95
11.2 Le modèle de Curie-Weiss	96
11.3 Le gaz de van der Waals et ses exposants critiques [N]	97
11.4 Longueur de corrélation et taille des domaines dans un système d'Ising 1D (Examen 2017)	97
11.5 Cristaux Colloïdaux moléculaires à deux dimensions (Examen 2019)	99



# Chapitre 1

## Introduction aux méthodes statistiques et aux probabilités

### 1.1 Bruit de grenaille [N]

Des électrons de charge  $e$  sont émis au hasard par le filament chauffé d'un tube à vide. On cherche à déterminer la statistique des électrons émis, et en particulier l'expression du bruit relié au caractère discret du transport de la charge. Ce bruit est appelé « bruit de grenaille » ou *shot noise*.

On découpe le temps  $t$  en  $N$  intervalles  $\Delta t$ . La probabilité (élémentaire) d'émettre un électron dans un intervalle  $\Delta t$  est égale à  $p = \alpha \Delta t$ , avec  $\alpha$  une constante. L'intervalle  $\Delta t$  est supposé suffisamment petit pour que la probabilité d'émettre deux électrons soit négligeable. On admet de plus que l'émission d'un électron n'affecte pas la probabilité d'émission d'un autre.

1. Quelle est la probabilité  $q$  pour qu'aucun électron ne soit émis pendant le temps  $\Delta t$ ? En déduire l'expression de  $P(n, t)$ , la probabilité d'émettre  $n$  électrons dans un intervalle de temps  $t$ .
2. Calculer la valeur moyenne de la variable aléatoire  $n$ ,  $\langle n \rangle$  ainsi que ses fluctuations représentées par la variance  $\Delta n^2$ . Simplifier cette expression dans la limite  $p \ll 1$  avec  $pN$  maintenu constant.
3. Montrer que dans la limite considérée ici où l'intervalle  $\Delta t$  tend vers 0 :  $p \rightarrow 0$ ,  $N \rightarrow \infty$ ,  $P(n, t)$  peut s'écrire :  $P(n, t) \approx \frac{(Np)^n}{n!} e^{-Np}$ . Comment s'appelle la statistique obtenue ?
4. L'intensité du courant électrique émis pendant le temps  $t$  est donnée par  $I = en/t$ . Calculer la valeur moyenne du courant ainsi que le rapport  $\frac{\Delta I^2}{\langle I \rangle}$ , où  $\Delta I^2$  est la variance de la variable  $I$ .
5. Ces fluctuations sont connues sous le nom d'effet de grenaille. D'après ce qui précède, donner les conditions pour lesquelles elles sont les plus importantes. Calculer  $\Delta I$  pour un courant moyen de  $\langle I \rangle = 1 \mu\text{A}$  et un temps de mesure  $t = 1 \text{ ms}$ .

### 1.2 Variables aléatoires poissonniennes [N]

1. Rappeler la moyenne et la variance d'une variable aléatoire suivant une loi de Poisson de paramètre  $\lambda$ .
2. Soient deux variables aléatoires poissonniennes indépendantes  $n_1$  et  $n_2$ . Montrer que leur somme  $n = n_1 + n_2$  est aussi poissonnienne. Exprimer le paramètre de la loi de  $n$  en termes de ceux des lois de  $n_1$  et de  $n_2$ .
3.  $M$  particules discernables sont distribuées aléatoirement et uniformément sur  $N$  sites. Soit  $n_i$  leur nombre sur le site  $i$ . Montrer qu'à la limite  $N, M \rightarrow \infty$  avec  $M/N = \rho$  fixe, les  $n_i$  sont des variables poissonniennes indépendantes.
4.  $M$  points sont distribués aléatoirement sur l'intervalle  $[0, L]$ . On considère la limite  $M, L \rightarrow \infty$  avec  $M/L = \rho$  fixe. Trouver la loi  $P_\ell(m)$  pour le nombre  $m$  de points dans un sous-intervalle de longueur  $\ell$ .
5. Montrer maintenant que dans la limite  $\rho \ell \gg 1$  et  $\rho \ell - m \ll \rho \ell$ , la distribution de Poisson tend vers une Gaussienne dont on vérifiera que la variance correspond à celle attendue.

### 1.3 Intégrales gaussiennes élémentaires [N]

1. On se donne une loi gaussienne  $p(x) = (2\pi\sigma^2)^{-1/2}e^{-x^2/2\sigma^2}$ . Calculer  $\langle x^{2m} \rangle$ .
2. On se donne une loi gaussienne pour un vecteur  $x = (x_1, \dots, x_d)$  à  $d$  dimensions,  $P(x) = Ce^{-||x||^2/2\sigma^2}$ . Que vaut la constante  $C$ ? Déterminer  $\langle ||x||^2 \rangle$ . On s'intéresse à la loi du module  $r = ||x||$  du vecteur  $x$ . Exprimer  $f(r)$  en fonction de  $r$ ,  $\sigma$  et de la dimension  $d$ . Quel est le module le plus probable? On rappelle l'expression de la surface d'une sphère à  $d$  dimensions :  $S_d = \frac{2\pi^{d/2}}{\Gamma(d/2)}R^{d-1}$ .
3. Bonus : On pose  $\phi$  le vecteur colonne constitué des  $N$  variables réelles  $\phi_1, \dots, \phi_N$  et  $h$  le vecteur colonne des  $h_1, \dots, h_N$ . On définit

$$Z[h] \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2}\phi^t A \phi + h^t \phi} d\phi_1 \dots d\phi_N \quad (1.1)$$

Préciser les conditions que la matrice  $A$  doit remplir pour que cette intégrale existe, puis montrez que :

$$Z[h] = (2\pi)^{\frac{n}{2}} \sqrt{\det A_s}^{-1} e^{\frac{1}{2} h A_s^{-1} h} \quad (1.2)$$

, où  $A_s$  est la composante symétrique de  $A$ .

### 1.4 Marche au hasard [N]

Un marcheur ivrogne se déplace sur une droite en sautant aléatoirement à gauche ou à droite (de manière équiprobable) à une distance  $a$  de là où il se trouve. À l'instant  $t = 0$  il se trouve à l'origine des coordonnées et la durée qui s'écoule entre chacun de ses sauts est  $\tau$ .

1. Quelle est la probabilité  $P(n; N)$  que le marcheur ait, en  $N$  sauts, effectué  $n$  sauts vers la droite et  $N - n$  vers la gauche? Quelle sera alors sa position  $x$  en fonction de  $N$ ,  $n$  et  $a$ ? Quel est le temps  $t$  qu'il lui faut pour faire  $N$  sauts?
2. Quel est le nombre moyen de pas vers la droite?
3. Exprimer la dispersion de la variable  $x$ , définie par

$$(\Delta x)^2 = \text{var}(x) = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 \quad (1.3)$$

en fonction de  $N$  et  $a$ , puis en fonction de  $t$ ,  $\tau$  et  $a$ .

4. On va à présent s'intéresser au comportement de  $P(n; N)$  lorsque  $n$  et  $N$  sont très grands devant 1, avec  $n/N = \xi$  quelconque mais fixé. En utilisant la formule de Stirling, montrer que  $P(n; N)$  peut être approximée par une loi gaussienne en  $\xi$ .
5. On note  $p(x_k, t_N)$  la probabilité que le marcheur soit à la position  $x_k = ka$  (avec  $k \in \mathbb{Z}$ ) à l'instant  $t_N = N\tau$ . Écrire l'équation bilan qui relie  $p(x_k, t_{N+1})$ ,  $p(x_{k+1}, t_N)$ , et  $p(x_{k-1}, t_N)$ .
6. Passage au continu : montrer que lorsque  $|k| \gg 1$  et  $N \gg 1$ , cette équation devient  $\partial_t p - D \partial_x^2 p = 0$  où l'on exprimera  $D$  en fonction de  $a$  et  $\tau$ . Connaissez-vous des domaines de la physique où apparaît cette équation? Comment s'appelle  $D$ ?

### 1.5 Polymère idéal

On s'intéresse à un polymère idéal dont les différentes parties n'interagissent pas. On le modélise comme un succession de  $N$  bâtons indépendants les uns des autres  $\vec{u}_i$  de norme  $b$  et d'orientation aléatoire. Une des extrémités du polymère est fixée à l'origine et l'autre est libre et se trouve à la position  $\vec{R} = \sum_i \vec{u}_i$ .

1. Calculer  $\langle \vec{R} \rangle$  et  $\langle \vec{R}^2 \rangle$

2. On veut maintenant calculer  $P(N, \vec{R})$ . Pour simplifier, on se ramène tout d'abord au cas 1D. Montrer que le problème est le même que celui de la marche au hasard vue plus haut et en déduire la densité de probabilité  $P(x, N)$ .

3. Revenons au cas 3D. On a :

$$P(N, \vec{R}) d\vec{R} = \frac{\int_{\sum_i \vec{x}_i = \vec{R}} dx_1^2 dx_2^2 \dots dx_n^2}{\int dx_1^2 dx_2^2 \dots dx_n^2} d\vec{R} \quad (1.4)$$

4. Ecrire  $dx_i$  en coordonnées sphériques.

5. Exprimer  $P(N+1, \vec{R})$  comme une intégrale qui dépend de  $P(N, \vec{R})$  et  $P(1, \vec{R})$ .

6. Cette intégrale s'appelle une convolution  $\star$ . Une propriété intéressante de l'opération de convolution que vous démontrerez en cours de mathématiques est que sa transformée de Fourier est le produit des transformées de Fourier :

$$\mathcal{F}[f \star g](q) = \mathcal{F}[f](q) \mathcal{F}[g](q) \quad (1.5)$$

, où  $\mathcal{F}[f]$  est la transformée de Fourier de  $f$ , que l'on note souvent  $\tilde{f}$ , équivalent de la décomposition en séries de Fourier sur un domaine non borné,

$$\tilde{f}(\vec{q}) = \int_{\mathbb{R}^N} e^{-i\vec{q}\vec{x}} f(\vec{x}) d\vec{x} \quad (1.6)$$

, qui s'inverse :

$$f(\vec{x}) = \frac{1}{(2\pi)^n} \int_{\mathbb{R}^N} e^{i\vec{q}\vec{x}} \tilde{f}(\vec{q}) d\vec{q} \quad (1.7)$$

7. Pour calculer de telles convolutions, il est donc naturel de passer dans l'espace de Fourier. Déduire de la question 5 l'expression de  $\tilde{P}(N, \vec{q})$  en fonction de  $\tilde{P}(1, \vec{q})$ .

8. Calculez  $\tilde{P}(1, \vec{q})$  et en déduire  $\tilde{P}(N, \vec{q})$ .

9. Montrer que l'on peut relier le développement de Taylor de  $\tilde{P}(N, \vec{q})$ , aussi appelée *fonction caractéristique*, aux moments de la distribution de probabilité  $\tilde{P}(N, \vec{R})$ . Vérifier que les moments impairs sont nuls et que la variance est cohérente avec ce que vous avez trouvé plus tôt.

10. Montrez que :

$$P(N, \vec{R}) = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \int e^{-i\vec{q}\vec{R}} \left(\frac{\sin(qb)}{qb}\right)^N d^3q \quad (1.8)$$

11. Montrez que dans la limite thermodynamique on retrouve bien une gaussienne dont la variance est celle calculée en question 1. On pourra se servir de l'équation 1.2 en admettant qu'elle reste valable pour  $h$  complexe.

12. En déduire que la distribution de la position  $\vec{R}$  correspond à celle qu'aurait à température constante l'extrémité d'un ressort dont vous préciserez la raideur.

## 1.6 Théorème central limite [T]

On considère  $N$  variables aléatoires  $\{x_i\}$ , identiques et indépendantes, distribuées selon la densité de probabilité  $\rho(x)$ , et on s'intéresse aux propriétés statistiques de la somme  $S = \sum_{i=1}^N x_i$  lorsque  $N$  est grand. On suppose de plus que la moyenne  $\langle x \rangle$  et la variance  $\sigma^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$  sont finies. On s'intéresse à la loi  $P_N$  de la variable aléatoire  $y = \frac{S - N\langle x \rangle}{\sigma\sqrt{N}}$  lorsque  $N$  est grand.

1. Écrire la loi de  $S$  pour  $N = 2$  sous la forme d'une intégrale double. Écrire la loi de  $y$  correspondante.

2. Écrire la loi  $P_N$  de  $y$  pour  $N$  quelconque sous la forme d'une intégrale  $N$ -uple.

3. Calculer la transformée de Fourier et déterminer  $P_\infty$ . Estimer l'ordre des premières corrections à  $N$  grand mais fini lorsque  $\langle x^3 \rangle$  existe. Que peut-on dire si  $\langle x^3 \rangle$  n'existe pas ?

## 1.7 Détection d'une étoile

Un détecteur astronomique reçoit en moyenne 5000 photons par seconde lorsque pointé vers une partie du ciel. A  $t_0$ , il détecte 5500 photons en une seconde. Peut-on affirmer qu'un évènement s'est produit à  $t_0$  qui ne soit pas explicable par la variabilité statistique de la luminosité de fond ?

## 1.8 Rangement [N]

On se donne une suite discrète de niveaux d'énergie  $\varepsilon_i$  de dégénérescences respectives  $g_i$ . On répartit  $N$  particules sur ces niveaux avec  $N_i$  particules sur le niveau  $\varepsilon_i$ .

1. Calculer le nombre  $W(\{N_i, g_i\})$  de cas possibles correspondant à une telle répartition si les  $N$  particules sont discernables.
2. Même question si elles sont indiscernables.
3. Même question si elles sont indiscernables et si l'on interdit de mettre plus d'une particule par état.

## 1.9 Particule brownienne chargée dans un champ oscillant [N]

Considérons une particule brownienne (i.e sujet à une force aléatoire) de masse  $m$  et de charge  $q$  dans un champ électrique oscillant d'amplitude  $E_0$  et de pulsation  $\omega$ . Sa quantité de mouvement  $p$  obéit à l'équation :

$$\dot{p} = -\gamma \frac{p}{m} + qE_0 \cos(\omega t) + \xi(t), \quad \langle \xi(t)\xi(t') \rangle = 2D_p \delta(t-t') \quad (1.9)$$

1. Déterminer l'équation suivie par le le  $n^{\text{e}}$  cumulants  $\kappa_n(t)$ .
2. Montrer que, dans la limite des temps longs, les cumulants sont ceux d'une distribution gaussienne de variance fixe  $\sigma^2$  et dont la moyenne oscille dans le temps  $\langle p \rangle_t = \psi \cos(\omega t - \phi)$ . Trouver  $\sigma$ ,  $\psi$  et  $\phi$ .
3. La particule absorbe de l'énergie du champ électrique, cette énergie est ensuite dissipée sous forme d'énergie thermique dans l'environnement. Quel est le taux moyen de dissipation d'énergie ?  
On peut montrer que ce taux moyen s'exprime par :  $\langle \dot{Q} \rangle = -\frac{2\gamma}{m} \left( \langle \frac{p^2}{2m} \rangle - \frac{1}{2\beta} \right)$ .
4. Confirmer que, dans la limite d'un champ lentement variable, les résultats des questions 1 et 2 sont en accord avec une analyse plus naïve de l'équation (1.9).

## 1.10 Gaz dans une enceinte divisée en plusieurs compartiments [T]

Une enceinte de volume  $V$  contient  $N$  particules sans interactions mutuelles. Soit  $n$  le nombre de particules contenues dans une partie de volume  $v$  de l'enceinte. Les particules sont supposées microscopiquement discernables : un micro-état du système est alors défini par le nombre et l'identité des particules dans  $v$  (les  $n$  particules dans  $v$  sont repérées par  $A_i, A_j, \dots, i, j$  représentant  $n$  indices). On étudie une situation d'équilibre pour laquelle la probabilité pour une particule donnée d'être dans  $v$  est  $v/V$ .

1. Quelle est la probabilité du micro-état  $(n; A_1, \dots, A_n)$  ? Quelle est la probabilité  $f(n)$  du macro-état caractérisé par  $n$  ? Vérifier la normalisation de  $f(n)$ .
2. Calculer la valeur moyenne  $\bar{n} = \langle n \rangle$  et l'écart type  $\Delta n$  relatif à  $n$ . Pour ces calculs, on pourra définir une fonction génératrice  $F(x) = \sum_{n=0}^N x^n f(n)$ .
3. En supposant  $N$  et  $\bar{n}$  grands (avec  $N - \bar{n} \geq 1$ ) et en les assimilant (avec  $n$ ) à des variables continues, montrer que  $\langle n \rangle$ , précédemment trouvé, est la valeur la plus probable et qu'au voisinage de cette valeur,  $f(n)$  peut s'écrire sous une forme gaussienne :

$$f(n) = f(\bar{n}) e^{-\frac{(n-\bar{n})^2}{2\Delta n^2}} \quad (1.10)$$

Quelle est la signification de  $\Delta n$  ?

4. Montrer que lorsque  $v/V \rightarrow 0$  (avec  $V \rightarrow \infty$  et le rapport  $N/V$  constant),  $f(n)$  prend la forme d'une distribution de Poisson :

$$f(n) \simeq e^{-\bar{n}} \frac{\bar{n}^n}{n!} \quad (1.11)$$

5. On recouvre par évaporation sous vide une surface par une couche métallique d'épaisseur moyenne de 5 atomes de métal. Calculer la surface effectivement couverte par 0, 1, ..., 10 atomes.

## 1.11 Oscillateurs harmoniques ayant des phases aléatoires

Le déplacement d'un oscillateur harmonique simple classique en fonction du temps est donné par

$$x(t) = A \cos(\omega t + \phi) \quad (1.12)$$

où  $\omega$  est la pulsation de l'oscillateur,  $A$  son amplitude et  $\phi$ , la phase, est une constante qui peut prendre une valeur quelconque entre 0 et  $2\pi$ . On considère un ensemble de tels oscillateurs présentant tous la même pulsation et la même amplitude, mais dont les phases sont aléatoires. La probabilité de trouver l'une des phases entre  $\phi$  et  $\phi + d\phi$  est  $dP(\phi) = \frac{1}{2\pi} d\phi$ .

1. Quelle est la probabilité  $dP(x)$  que le déplacement  $x$  d'un oscillateur quelconque à un instant  $t$  donné soit compris entre  $x$  et  $x + dx$  ?
2. Montrer que la *moyenne temporelle* de  $x^n(t)$  pour un oscillateur donné peut s'exprimer à l'aide d'une *moyenne sur la distribution des phases*  $\phi$ . Quelle est l'idée du cours illustrée par ce petit calcul ?
3. On étudie maintenant un système de deux oscillateurs harmoniques classiques indépendants, de même pulsation  $\omega$ , correspondant par exemple au déplacement d'un point matériel selon deux axes perpendiculaires :

$$x(t) = a \cos(\omega t + \phi) \quad y(t) = b \cos(\omega t + \psi) \quad (1.13)$$

L'énergie d'un tel système est ici proportionnelle à la somme  $a^2 + b^2$ .

Calculer la *valeur moyenne dans le temps* de  $x$ ,  $x^2$ ,  $y$ ,  $y^2$ ,  $xy$ .

4. On considère ensuite un *ensemble statistique* de tels systèmes dans lequel l'énergie totale est fixée, c'est-à-dire

$$a^2 + b^2 = A^2 \quad (1.14)$$

est fixé. On pose  $a = A \cos(\alpha)$  et  $b = A \sin(\alpha)$ , et on suppose que l'ensemble statistique est caractérisé par une densité de probabilité constante dans le domaine

$$0 \leq \phi < 2\pi \quad 0 \leq \psi < 2\pi \quad 0 \leq \alpha \leq \frac{\pi}{2} \quad (1.15)$$

Calculer la valeur moyenne d'ensemble des quantités étudiées à la question 3. Un système de deux oscillateurs harmoniques classiques indépendantes vérifie-t-il le principe ergodique ?

## 1.12 Bruit et bande passante

Nous verrons plus tard qu'à température non nulle, il existe une tension aléatoire de moyenne nulle au borne d'un conducteur électrique, c'est le bruit de Johnson-Nyquist. Un voltmètre de fréquence d'échantillonnage  $f_{e0} = 1$  GHz mesure un signal de tension aléatoire qui est distribué selon une gaussienne de variance  $v_0$  et ne montre pas de corrélations temporelles.

1. Quelle sera la variance du bruit électronique mesurée par un appareil de fréquence d'échantillonnage  $f_e = f_{e0}/2$  ?

### 1.13 Combinatoire et probabilités

1. Une classe de 50 élèves comporte 15 filles et 20 internes qui ne sont que des garçons. Ce groupe doit élire un bureau de cinq membres : le président doit être un interne et il doit y avoir nécessairement deux filles. Combien y a-t-il de solutions possibles ?
2. Une assemblée de 20 femmes et 25 hommes constitue un bureau composé de 3 femmes et 4 hommes. Combien y a-t-il de solutions possibles sachant que Madame X refuse de siéger avec Monsieur Y.
3. On dispose d'un jeu de  $N$  cartes contenant  $n$  as. Quelle est la probabilité de tirer un as au deuxième tirage avec remise en jeu de la première carte tirée ? Même question sans remise en jeu de la première carte tirée.
4. On distribue au hasard  $n$  bonbons à  $n$  enfants. Calculer la probabilité pour que chaque enfant ait un bonbon.

### 1.14 Loi de Rayleigh

On considère un ensemble de particules ponctuelles, réparties aléatoirement dans un plan. On suppose que cette répartition constitue un « champ poissonien », ce qui signifie que le nombre  $X$  de particules situées dans un domaine d'aire  $S$  du plan est une variable aléatoire obéissant à une loi de Poisson de paramètre  $\sigma S$ , où  $\sigma$  désigne le nombre moyen de particules par unité de surface. On choisit une particule arbitraire comme origine  $O$  et on désigne par  $R_1$  la distance par rapport à  $O$  de la plus proche voisine, par  $R_2$  celle de la seconde plus proche voisine, ..., par  $R_n$  celle de la  $n^{\text{e}}$  plus proche voisine.

1. On étudie tout d'abord la loi de densité de probabilité de  $R_1$ , notée  $f_1$ . Pour la déterminer, exprimer la probabilité  $P(X = 0)$  qu'aucune particule ne se trouve dans une sphère de rayon  $r$ . En déduire alors la fonction de répartition de la variable aléatoire  $R_1$ , soit  $F_1(r) = P(R_1 < r)$ , c'est-à-dire la probabilité pour qu'il y ait au moins une particule à l'intérieur du cercle de rayon  $r$ . Montrer que  $f_1$  se met sous la forme

$$f_1(r) = A r e^{-(r/r_0)^2} \quad (1.16)$$

Expliciter le paramètre  $r_0$  en fonction de  $\sigma$ , puis  $A$  en fonction de  $\sigma$ . Vérifier la normalisation de  $f_1$ .

2. Calculer les deux premiers moments de la loi  $f_1$  et en déduire la valeur numérique de la variance de  $f_1$ . Quelle signification peut-on donner à  $r_0$  ?
3. On considère maintenant la loi de répartition  $F_2(r) = P_2(R_2 < r)$  associée à la distance de la seconde plus proche voisine. Donner son expression en fonction de  $r$  et  $r_0$ . Généraliser ce résultat pour  $F_n(r)$ . En déduire la loi  $f_n$  correspondante. Contrôler le résultat *a posteriori* pour  $n = 1$ .
4. On étudie maintenant la répartition d'un certain amas d'étoiles stellaires, dont on suppose que leur répartition constitue encore un champ poissonien. Attention les étoiles vivent dans un espace tridimensionnel ! Généraliser les résultats concernant les expressions de  $F_1, f_1, \dots, F_n$  et  $f_n$ .

### 1.15 Calibration d'une caméra

Une caméra numérique est pointée sur un éclairage uniforme. La caméra délivre une intensité proportionnelle au nombre de photons reçus. Elle délivre une intensité (numérisée) moyenne de 125 et une variance de 6.25. En déduire, en négligeant le bruit électronique de la caméra et en considérant que l'émission des photons par la source suit une loi poissonienne, le nombre de photons moyens reçus par la caméra.

### 1.16 Argument erroné

On considère une particule d'un gaz monoatomique à une température *a priori* quelconque. On s'intéresse à la distribution de sa vitesse  $\mathbf{v}$ , notée  $f(\mathbf{v})$ . (i) Vu que l'espace est isotrope, la loi  $f$  ne dépend que de  $v = \|\mathbf{v}\|$ . (ii)

Elle ne dépend pas non plus de la position. (iii) Et comme de surcroît les composantes  $v_x$ ,  $v_y$  et  $v_z$  sont indépendantes, alors  $f$  s'écrit sous la forme  $f(v) = \phi_x(v_x)\phi_y(v_y)\phi_z(v_z)$ . (iv) L'isotropie impose alors  $\phi_x = \phi_y = \phi_z = \phi$ . (v) On doit donc avoir  $\phi(u) = Ce^{-u^2/2\sigma^2}$ , où  $C$  et  $\sigma^2$  sont des constantes (vérifier cette implication).

Quel est l'argument le plus discutable (et souvent erroné) dans le raisonnement ci-dessus ? Connaissez-vous des contre-exemples ?

## 1.17 Équation de Liouville et intégrales premières [D]

On considère un système constitué de  $N$  particules, ayant  $n = 6N$  coordonnées dans l'espace des phases  $\Gamma = \{q_i, p_i\}_{i=1, \dots, 3N}$  et dont le hamiltonien est  $H(\Gamma, t)$ . On imagine que l'on prépare un ensemble de  $M$  systèmes de façon identique : ils ont tous pour énergie  $E$ , pour nombre de particules  $N$  et pour volume  $V$ . Chacun de ces systèmes est isolé et évolue selon une dynamique régie par  $H$ .

1. Soit  $\rho(\Gamma, t)d^n\Gamma$  (avec  $d^n\Gamma = \prod_i dq_i dp_i$ ) le nombre de systèmes entre  $\Gamma$  et  $\Gamma + d\Gamma$ . Montrer que  $t \mapsto \rho(t) = \rho(\Gamma(t), t)$  évolue selon

$$\frac{d\rho}{dt} = \partial_t \rho(\Gamma, t) + \{\rho(\Gamma, t), H\} \quad (1.17)$$

2. Montrer que le volume élémentaire  $d^n\Gamma$  occupé par des systèmes qui seraient entre  $\Gamma$  et  $\Gamma + d\Gamma$  à l'instant  $t$ , puis entre  $\Gamma'$  et  $\Gamma' + d\Gamma'$  à l'instant  $t + dt$  vérifie  $d\Gamma = d\Gamma'$ . En déduire que  $\frac{d\rho}{dt} = 0$  (qui est une forme de l'équation de Liouville).
3. On appelle  $I(\Gamma)$  une intégrale première du mouvement. Montrer que  $\Gamma \mapsto f(I(\Gamma))$  est toujours une solution de l'équation de Liouville. Quel est l'intérêt de cette remarque ?

## 1.18 Évolution des fonctions de distribution [D]

On considère un système de  $N$  particules en dimension  $d$  dont la position dans l'espace des phases est repérée par  $\Gamma = \{\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i\}_{i=1, \dots, N}$ . On appelle  $\rho(\Gamma; t)$  la densité dans l'espace des phases à l'instant  $t$  et on appelle  $\mathcal{H}(\Gamma)$  le hamiltonien de ce système, et il est supposé indépendant du temps. Les particules interagissent au moyen d'un potentiel de paires  $V(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = V(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$  invariant par translation.

1. Rappeler l'équation de Liouville.
2. On définit

$$f^{(\ell)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{r}_\ell, \mathbf{p}_\ell; t) = N(N-1)\dots(N-\ell+1) \int d^d r_{\ell+1} d^d p_{\ell+1} \dots d^d r_N d^d p_N \rho(\Gamma; t) \quad (1.18)$$

Quel est le sens de cette quantité  $f^{(\ell)}$  ? Préciser celui de  $f^{(1)}$ .

3. Montrer que

$$\partial_t f^{(1)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1; t) + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \partial_{\mathbf{r}_1} f^{(1)} = \int d^d r_2 d^d p_2 \partial_{\mathbf{r}_1} V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \cdot \partial_{\mathbf{p}_1} f^{(2)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_2; t) \quad (1.19)$$

4. On pourrait écrire une équation similaire pour l'évolution de  $f^{(2)}$ . Quelles fonctions  $f^{(\ell)}$  ferait-elle intervenir (préciser quels  $\ell$  seraient en jeu). Que penser de l'utilité pratique de telles équations ?
5. À partir de l'équation figurant à la question 3, et moyennant une approximation dite de *chaos moléculaire*, lorsque le potentiel  $V$  décrit des particules qui seraient des sphères dures impénétrables, L. Boltzmann est arrivé à

$$\begin{aligned} \partial_t f^{(1)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1; t) + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \partial_{\mathbf{r}_1} f^{(1)} &= \ell^{-1} \int d^d p_2 \int_{\mathbf{p}_{12} \cdot \boldsymbol{\sigma} < 0} d\Omega_{\boldsymbol{\sigma}} \left\| \frac{\mathbf{p}_{12}}{m} \cdot \boldsymbol{\sigma} \right\| \\ &\times \left[ f^{(1)}(\mathbf{p}_1 - (\mathbf{p}_{12} \cdot \boldsymbol{\sigma})\boldsymbol{\sigma}; t) f^{(1)}(\mathbf{p}_2 + (\mathbf{p}_{12} \cdot \boldsymbol{\sigma})\boldsymbol{\sigma}; t) - f^{(1)}(\mathbf{p}_1; t) f^{(1)}(\mathbf{p}_2; t) \right] \end{aligned}$$

où  $\Omega_{\boldsymbol{\sigma}}$  est l'angle solide dans lequel pointe le vecteur unitaire  $\boldsymbol{\sigma} = \frac{\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2}{\|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2\|}$  et où la constante  $\ell = \frac{1}{n\sigma^{d-1}}$ , qui fait intervenir la densité volumique  $n$  et le diamètre  $\sigma$  des particules, est homogène à une longueur. Donner l'interprétation physique des trois contributions à la dérivée temporelle  $\partial_t f^{(1)}$ . Quel est le sens physique de  $\ell$  ?

6. Vérifier que dans un état d'équilibre homogène,  $f^{(1)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1; t) = ae^{-b\mathbf{p}_1^2}$  est une solution de cette équation. Préciser le sens physique de  $b$ .

# Chapitre 2

## Ensemble microcanonique

### 2.1 Densité d'état et entropie du gaz parfait

1. Montrer que le nombre d'états d'une particule classique libre, isolée, de masse  $m$ , qui ont une énergie plus petite que  $E$ , s'écrit :

$$\Lambda(E) = \frac{4\pi V \sqrt{2mE^3}}{3 C} \quad (2.1)$$

,où  $C$  est une constante de normalisation que nous identifierons plus tard.

2. En déduire la densité d'état  $\rho(E)$  de cette particule, telle que le nombre d'état compris entre  $E$  et  $E + dE$  vaille  $\rho(E)dE$ .
3. Considérons maintenant les aspects quantiques. Rappelez la discrétisation des niveaux d'énergie d'une particule quantique libre dans une boîte de longueur  $L$ .
4. En admettant que l'EDP de Schrödinger en 3D  $-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi = E\psi$  est séparable et que ses solutions se décomposent sur la base des  $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ , montrez que l'énergie de la particule libre dans une boîte cubique  $L \times L \times L$  peut s'exprimer en fonction de  $k^2$  uniquement et dépend donc désormais de trois nombres quantiques. Quelle est la dégénérescence de l'état d'énergie  $(\frac{9\hbar\pi}{2Lm})^2$  ?
5. On s'intéresse maintenant aux vecteurs d'onde  $\vec{k}$  de norme très grande devant  $2\pi/L$ . Justifier que le nombre d'états quantiques de vecteur d'ondes ayant une norme entre  $k$  et  $k + dk$  vaut

$$\rho(k)dk = \frac{4\pi k^2}{(2\pi/L)^3} dk \quad (2.2)$$

6. En déduire la densité d'états de la particule quantique  $\rho(E)$  et en déduire la valeur que doit prendre la constante  $C$  de la question 4 pour que le dénombrement classique soit cohérent avec la théorie quantique.
7. Revenons à la description classique. On rappelle que le volume d'une  $d$ -hypersphère de rayon  $R$  s'écrit :

$$V_d = \pi^{d/2} R^d / \Gamma(d/2 + 1) \quad (2.3)$$

où  $\Gamma(z) = \int_0^\infty x^{z-1} e^{-x} dx$  est la fonction d'Euler. Elle vérifie entre autres :  $\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}$  et  $\Gamma(n) = (n-1)!$

8. Montrez que le nombre d'état compris entre  $E$  et  $E + \Delta E$  d'un système de  $N$  particules libres indiscernables

$$\frac{\Delta E}{E} \times \frac{V^N \pi^{\frac{3N}{2}} (2mE)^{3N/2}}{h^{3N} \Gamma(\frac{3N}{2})} \quad (2.4)$$

9. Montrez que dans la limite thermodynamique ( $N \rightarrow +\infty$ ), on trouve la formule de Sackur-Tétrode

$$S(E, N, V) = k_B N \left( \frac{5}{2} - \ln(n\lambda^3) \right) \quad (2.5)$$

avec  $n = N/V$  la densité de particules et où  $\lambda$  est une échelle de longueur que l'on exprimera en fonction des données du problème.

10. Après avoir établi le lien entre température et énergie, montrer que

$$\lambda = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi m k_B T}} \quad (2.6)$$

Historiquement, Sackur et Tétrode ont vérifié leur formule en utilisant les courbes de chaleurs latentes de fusion  $L_f(T)$  et d'ébullition  $L_e(T)$ , de pression de vapeur saturante  $\bar{p}(T)$  et de capacité calorifique à pression constante  $c_p(T)$  du mercure entre  $0K$  et  $200K$ .

11. Quelle est la relation entre  $L_e(T)$ ,  $T$ ,  $s_{gaz}(T, \bar{p}(T))$  et  $s_l(T, \bar{p}(T))$  ?
12. En négligeant la dépendance en pression de  $c_p$  et  $s$  dans les phases condensées, exprimer  $s_l(T)$  en fonction des valeurs  $c_p(T)$  entre  $0$  et  $T$  ainsi que  $L_f(T)$ .
13. Dédurre des deux expressions précédentes et de la formule de Sackur-Tétrode une relation qui permet de déduire la constante de Planck  $h$  des données thermodynamiques classiques précédentes.

## 2.2 Non-additivité de l'entropie et discernabilité - argument de Tétrode

Soit  $\Omega$  l'espace des phases des particules d'une boîte contenant  $N$  particules identiques, d'énergie  $E$ , et de volume  $V$ . On juxtapose une deuxième boîte identique et on enlève la paroi située entre les deux pour n'en faire qu'un seul système.

Montrer que si l'on traite les particules comme discernables, l'entropie n'est pas additive.

## 2.3 Cristaux paramagnétiques et températures négatives [N]

On considère le modèle simple suivant d'un cristal paramagnétique :  $N$  ions identiques de spin  $1/2$  et de moment magnétique  $\mu$  sont fixés aux nœuds d'un réseau cristallin. Le cristal est placé dans un champ magnétique uniforme  $\mathbf{B}$ ; la direction du champ détermine l'axe de quantification ( $Oz$ ). Si on désigne par  $\mu_{iz}$  la composante du  $i^e$  moment magnétique ( $1 \leq i \leq N$ ) suivant ( $Oz$ ), celle-ci ne peut prendre que les valeurs  $\pm\mu$  correspondant aux deux états de spin. On néglige l'interaction entre les moments magnétiques.

1. Donner les énergies associés aux deux niveaux accessibles d'un moment magnétique dans le champ  $\mathbf{B}$ . Soient  $N_+$  et  $N_-$  le nombre de moments magnétiques parallèles et antiparallèles au champ  $\mathbf{B}$ ; donner l'expression de l'énergie totale  $E$  du cristal paramagnétique plongé dans le champ  $\mathbf{B}$  (on négligera tous les autres degrés de liberté du système, comme, par exemple, les vibrations des ions autour des nœuds du réseau). Quel est le domaine de variation de  $E$ ? Combien y a-t-il d'états microscopiques distincts  $W(E)$  à énergie  $E$  fixée? En déduire le nombre total d'états  $W_i$ . Exprimer l'aimantation  $M$  du cristal selon ( $Oz$ ). L'aimantation est le moment magnétique volumique du système.

### Description microcanonique

2. On suppose le cristal isolé. Calculer son entropie  $S$  et vérifier qu'elle est bien extensive.  $N$  étant de l'ordre du nombre d'Avogadro, simplifier cette expression. Montrer que pour  $N$  et  $B$  fixés, la fonction  $E \mapsto S(E)$  présente un maximum, et la tracer.
3. En déduire l'expression de la température microcanonique  $T$  du système, puis l'expression des fractions de spins  $n_+ = N_+/N$  et  $n_- = N_-/N$ .
4. Tracer  $T$  et  $1/T$  en fonction de l'énergie  $E$  sur tout le domaine de variation de  $E$  à  $B$  et  $N$  fixés. Remarquez que la température peut prendre des valeurs négatives. Pour quelles valeurs de  $E$ ? Quelle en est l'origine physique? Montrer qu'un corps à température négative est toujours plus chaud qu'un corps à température positive. Justifier qu'il est expérimentalement difficile d'observer de telles températures.

### Description canonique

- Supposons maintenant le cristal en contact avec un thermostat à la température  $T$  fixée. Calculer la fonction de partition  $Z$  du cristal à la température  $T$ . En déduire l'énergie libre  $F$ , l'énergie interne  $E$ , et la capacité thermique  $C$ . Montrer que le résultat pour  $E$  est compatible avec celui obtenu dans l'ensemble microcanonique. Tracer schématiquement la variation de  $E$  et  $C$  avec  $T$ .
- Calculer la valeur moyenne statistique de l'aimantation  $\langle M \rangle$ , et en déduire la susceptibilité  $\chi = \mu_0 \left. \frac{\partial \langle M \rangle}{\partial B} \right|_T$ ; tracer schématiquement  $\langle M \rangle(B)$  et  $\chi(B)$  à  $T$  constante. Montrer que la susceptibilité est proportionnelle à la fluctuation de l'aimantation  $\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2$ . Calculer la susceptibilité en champ nul  $\chi_0 = \lim_{B \rightarrow 0} \chi$ .

## 2.4 Chaîne polymère [T]

On considère une chaîne de  $N$  molécules identiques pouvant se trouver dans deux états  $\alpha$  ou  $\beta$  d'énergies respectives  $\varepsilon$  et 0 (on prend l'énergie de la forme  $\beta$  comme référence). Une molécule dans l'état  $\alpha$  (resp.  $\beta$ ) apporte une contribution  $a$  (resp.  $b$ ) à la longueur  $L$  de la chaîne. On suppose que l'énergie de la chaîne est fixée et vaut  $E$ . On suppose de plus  $N \gg 1$  et  $E \gg \varepsilon$ .

- Que pensez-vous des deux dernières approximations ? Sont-elles réalistes ?
- On appelle  $n_\alpha$  (resp.  $n_\beta$ ) le nombre de maillons dans l'état  $\alpha$  (resp.  $\beta$ ). Relier  $E$ ,  $\varepsilon$  et  $n_\alpha$ . Relier  $L$ ,  $a$ ,  $b$ ,  $N$  et  $n_\alpha$ .
- Déterminer la fonction de partition microcanonique (le nombre de configurations)  $\Omega(E, N)$  de la chaîne. Pourquoi la longueur  $L$  ne figure-t-elle pas comme une variable de  $\Omega$  au même titre que le volume intervient dans la fonction de partition microcanonique d'un gaz parfait ?
- Montrer que  $S(E, N) = -k_B N (f_\alpha \ln f_\alpha + f_\beta \ln f_\beta)$  où  $f_\alpha$  (resp.  $f_\beta$ ) est la fraction de molécules dans l'état  $\alpha$  (resp.  $\beta$ ). Interpréter cette identité. Existe-t-il une identité similaire pour un gaz parfait ?
- Qualitativement, pour quels domaines de  $n_\alpha$  et de  $E$  la température de la chaîne deviendra-t-elle élevée ? faible ?
- Calculer la température microcanonique  $T$ . En déduire  $f_\alpha$  et  $f_\beta$ , puis  $E$  en fonction de  $T$ . Simplifier ces expressions dans la limite des hautes et basses températures.

## 2.5 Défauts dans les cristaux [T]

Les  $N$  atomes d'un cristal dans son état fondamental (c'est-à-dire à la température  $T = 0$ ) sont disposés en un réseau parfaitement régulier. À température non-nulle, des défauts de deux types peuvent apparaître dans le système : les défauts de Frenkel et les défauts de Schottky.

### Défauts de Frenkel

Un atome vient se placer dans un des  $N'$  minima locaux secondaires (moins profonds) du potentiel exercé par les autres  $N - 1$  atomes. Ces positions sont des « sites interstitiels », et correspondent à une énergie  $+\varepsilon$  au-dessus du fondamental. On admet que l'énergie d'une configuration où  $n$  atomes sont déplacés est simplement  $n\varepsilon$ , l'énergie du fondamental étant prise comme référence.

- On cherche le nombre de défauts en se plaçant tout d'abord à énergie fixée. Calculer le nombre total de micro-états équiprobables correspondant à une répartition de  $N - n$  atomes sur les  $N$  sites du réseau, et des  $n$  atomes restant sur les  $N'$  sites interstitiels.
- Calculer l'entropie en fonction de  $N$ ,  $N'$  et de l'énergie  $E$  du cristal. En déduire la température et le nombre  $n$  de défauts à cette température en tenant compte du fait que  $n$  est généralement faible devant  $N$  et  $N'$ .
- Application : calculer  $n$  pour une mole de cristal à la température ambiante, si  $N' = N$  et  $\varepsilon = 0.5 \text{ eV}$ .
- Reprendre le calcul dans le cadre de l'ensemble canonique. Exprimer la fonction de partition du cristal. La somme ne peut pas se calculer explicitement, mais dans la limite où  $N$  devient très grand, on peut remplacer le

logarithme de la somme par le logarithme du terme le plus grand. En déduire le nombre moyen  $n$  de défauts à la température  $T$  en l'identifiant au nombre le plus probable. Calculer ensuite l'énergie libre, l'énergie interne et l'entropie du cristal, et finalement la capacité thermique due aux défauts.

- Calculer la contribution des défauts à la capacité thermique à la température ambiante. Comparer cette contribution à celle des vibrations du réseau cristallin qu'on estimera à partir de la loi de Dulong et Petit.

### Défauts de Schottky

Le type de défaut le plus courant est celui de Schottky, ou lacune. Un atome d'un site cristallin va se placer sur un site à la surface du cristal (on négligera toute évaporation). Supposons que  $n'$  atomes parmi les  $N$  migrent vers la surface avec  $n' \ll N$ . L'énergie  $\varepsilon'$  pour créer une lacune est ici  $\varepsilon' < \varepsilon$ .

- Calculer l'entropie du cristal et son énergie libre. Déterminer la valeur de  $n'$  à l'équilibre.
- Application numérique : calculer à  $T = 300\text{K}$  et à  $1200\text{K}$ , le nombre de défauts dans le silicium avec  $N = 10^{24}$  atomes/cm<sup>3</sup> et  $\varepsilon' = 1\text{eV}$ .

## 2.6 Densité d'états dans le modèle des liaisons fortes

Soit un cristal à une dimension de  $N$  atomes identiques espacés d'une distance  $a$ . On considère l'approximation des liaisons fortes, applicable au cas où les électrons restent fortement liés aux noyaux ; on montre que la relation entre l'énergie et le vecteur d'onde de l'électron est donnée par

$$\varepsilon = -2t \cos ka, \quad \text{avec} \quad -\pi/a < k < \pi/a \quad (2.7)$$

Les conditions aux limites imposent par ailleurs  $k = 2\pi n/L$ , avec  $n \in \mathbb{Z}$ . Calculer la densité d'états  $\rho(\varepsilon)$  de l'électron et tracer  $\varepsilon \mapsto \rho(\varepsilon)$ .

## 2.7 Deux boîtes cubiques

On considère un système fermé composé de deux boîtes cubiques identiques de côté  $L$ . On notera  $A$  et  $B$  ces deux boîtes que l'on met en contact l'une avec l'autre. Le système total est supposé être entouré d'une paroi adiabatique.

- À l'instant initial  $t = 0$ , chaque boîte contient deux particules (de mêmes masses) discernables, mais leur énergie est différente :  $E_A = 12\varepsilon_0$  et  $E_B = 18\varepsilon_0$ . Calculer le nombre de micro-états accessibles au système  $A$ , au système  $B$ , au système total. On utilisera des conditions aux limites *fixes*.
- La paroi qui sépare les deux boîtes permet les échanges d'énergie thermique. Le système total n'étant plus en équilibre, il va évoluer vers un état d'équilibre. Quelle quantité est conservée dans cette transformation ? Quelles sont les énergies possibles  $E_A$  et  $E_B$  pour les systèmes  $A$  et  $B$  ? Quels sont les micro-états accessibles au système ? Combien y en a-t-il ? Dans quel sens le nombre de micro-états a-t-il varié, et de combien ?
- On suppose maintenant que le système a atteint son état d'équilibre. Quelle est la probabilité pour obtenir un micro-état donné ? Quelle est la probabilité pour que le système  $A$  ait l'énergie  $6\varepsilon_0$ ,  $9\varepsilon_0$ ,  $15\varepsilon_0$  ? Tracer la distribution en énergie des états de  $A$ . Calculer l'énergie moyenne des systèmes  $A$  et  $B$  à l'équilibre. Donner leur énergie la plus probable.

On rappelle l'expression des niveaux d'énergie dans un puits de potentiel carré à bords infinis :

$$\varepsilon_{ijk} = \varepsilon_0(i^2 + j^2 + k^2), \quad \varepsilon_0 = \frac{h^2}{8mL^2} \quad (2.8)$$

où  $i, j, k$  sont des entiers strictement positifs.

## 2.8 Un modèle élémentaire de solide

On considère  $N$  particules de masse  $m$  en dimension  $d$  ( $d = 2$  ou  $3$ ) arrangées en un réseau carré ou cubique. Ces particules sont chacune soumise à une force de rappel vers leur position d'équilibre au nœud du réseau cristallin. Si  $\mathbf{r}_i$  est l'écart par rapport à l'équilibre de la particule  $i$ , celle-ci est soumise à une force  $-\mathbf{k}\mathbf{r}_i$ . On posera  $\omega = \sqrt{k/m}$ .

1. Écrire le hamiltonien des  $N$  particules en fonctions des  $\mathbf{r}_i$  et des impulsions  $\mathbf{p}_i$ .
2. On se place dans le cadre de la mécanique classique. Quel est le nombre  $\Omega(E)$  d'états microscopiques distincts dont l'énergie est comprise entre  $E$  et  $E + \Delta E$ . Ici  $\Delta E$  est une échelle d'énergie de l'ordre de l'énergie d'un seul de ces oscillateurs.
3. En déduire l'entropie par particule  $s_c(x) = S(E)/N$  que l'on exprimera en fonction de  $k_B$ ,  $d$  et de la variable sans dimension  $x = \frac{E}{Nd\hbar\omega}$ . Quel est le sens physique de  $x$ ?
4. On admet que les niveaux d'énergie d'un oscillateur harmonique quantique à une dimension sont les  $\hbar\omega(n + 1/2)$ , où  $n \in \mathbb{N}$ . Déterminer la fonction partition microcanonique  $\Omega(E)$  de l'ensemble des  $N$  oscillateurs à  $d$  dimensions lorsqu'ils ont pour énergie totale  $E$ .
5. Déterminer l'entropie par particule  $s_q(x) = S(E)/N$  en fonction de  $k_B$ ,  $d$  et de la variable sans dimension  $x = \frac{E}{Nd\hbar\omega}$ .
6. Pour quelles valeurs de  $x$  doit-on avoir  $s_q(x) \simeq s_c(x)$ ? Vérifier explicitement que c'est le cas.

*Rappel.*— Le volume d'une sphère en dimension  $d$  et de rayon  $R$  est  $\pi^{d/2}R^d/\Gamma(d/2 + 1)$ . L'angle solide en dimension  $d$  est  $\Omega_d = 2\pi^{d/2}/\Gamma(d/2)$ . Démontrez ces affirmations !

## 2.9 Méthode de la distribution la plus probable [D]

On se propose de retrouver les fonctions de distribution pour des gaz parfaits : on se place dans l'ensemble microcanonique et on subdivise le spectre des niveaux d'énergie d'une particule en intervalles de largeur  $\Delta E$ . Les intervalles successifs sont indexés par un entier  $i \geq 1$ , et l'on note  $\varepsilon_i$  l'énergie du niveau  $i$ . On appelle  $g_i$  la dégénérescence du niveau  $i$  le nombre d'états quantiques ayant la même énergie  $\varepsilon_i$ . On suppose  $\Delta E$  suffisamment grand pour que  $g_i \gg 1$ . On souhaite déterminer  $f(\varepsilon_i) = \frac{\bar{n}_i}{g_i}$ , où  $\bar{n}_i$  est le nombre de particules d'énergie  $\varepsilon_i$  le plus probable. On appelle  $E$  l'énergie totale du gaz, et  $M = E/\Delta E$  le nombre total d'intervalles. Les particules sont indiscernables.

1. Soit  $\{n_i\}$  une répartition particulière des  $N$  particules sur les  $M$  intervalles. Écrire les contraintes globales que doivent vérifier les nombres d'occupation  $n_i$ .
2. On distinguera deux cas. Le cas  $B$  où chaque niveau peut être occupé par un nombre indéfini de particules, et le cas  $F$  où chaque niveau ne peut-être occupé que par, au plus, une particule. Préciser dans le cas  $B$  et dans le cas  $F$  quels sont les nombres d'états microscopiques distincts  $\Omega_B(\{n_i\})$  et  $\Omega_F(\{n_i\})$  associés à la répartition  $\{n_i\}$ .
3. Donner, dans chaque cas, l'entropie associée à la répartition  $\{n_i\}$ .
4. Exprimer qu'à l'équilibre l'entropie est maximale par rapport aux variations des  $n_i$  compte tenu des contraintes obtenues en 1. On introduira des multiplicateurs de Lagrange pour tenir compte des contraintes identifiées en 1.
5. En déduire les répartitions les plus probables  $f_B(\varepsilon_i)$  et  $f_F(\varepsilon_i)$  dans les deux cas considérés.
6. Identifier les multiplicateurs de Lagrange du 4 à des quantités physiques.
7. On prend la limite  $\Delta E \rightarrow 0$ . Dans ces limites, on remplacera les  $g_i$  par une densité d'états  $g(\varepsilon)$ . Écrire les équations intégrales permettant de déterminer les valeurs des multiplicateurs de Lagrange. L'un des deux cas ( $F$  ou  $B$ ) pose un problème à basse température. Pourquoi ?



# Chapitre 3

## Ensemble canonique

### 3.1 Gaz parfait dans un champ de gravitation [N]

On considère un cylindre de section  $S$  et de hauteur  $L$ , d'axe parallèle à la verticale du champ de gravitation (l'axe  $(Oz)$  est dirigé vers le haut et l'accélération de la pesanteur est  $\mathbf{g} = -g\mathbf{e}_z$ ). Le cylindre contient un gaz parfait monoatomique ( $N$  particules de masse  $m$ ) et il est en contact avec un thermostat à la température  $T$ .

1. Déterminer la fonction de partition canonique du système.
2. Déterminer l'énergie interne du gaz. Examiner en particulier la limite  $L \rightarrow 0$  de cette expression et commenter.
3. Exprimer la quantité de molécules  $N(z)dz$  se trouvant entre les altitudes  $z$  et  $z + dz$  (quelles que soient leurs quantités de mouvement). Examiner la limite  $L \rightarrow +\infty$ . Pouvait-on s'attendre à ce résultat ?
4. En déduire le rapport des densités de molécules à deux altitudes  $z_1$  et  $z_2$ .
5. L'effet de la pesanteur est-il observable à température ambiante dans un cylindre de 1 m de haut rempli d'azote gazeux ? Au sommet du Mont Blanc (4800 m) ?
6. À la surface de la Terre ( $z = 0$ ) les fractions molaires de  $N_2$  et de  $O_2$  sont respectivement 0.78 et 0.21. Quelle est la concentration relative d'azote par rapport à l'oxygène à 100 km d'altitude ? Calculer la pression totale et les pressions partielles à cette altitude. Commenter.
7. Jean Perrin a mesuré la distribution des particules dans un champ de gravitation en fonction de leur altitude  $z$ . On obtient le profil présenté à la figure 3.1. Après corrections, on peut affecter chaque particule d'une masse effective  $m = 8.2 \times 10^{-18}$  kg à  $T = 293$  K. En faisant, comme Jean Perrin, l'hypothèse que ces particules se distribuent dans ce mouvement brownien selon une loi barométrique, estimer la constante de Boltzmann.

**Référence :** J. Perrin, *Annales de chimie et de physique* **18**, 5 (1908), *Mouvement brownien et réalité moléculaire*.

### 3.2 Rotation des molécules d'un gaz diatomique [N]

On étudie la thermodynamique des degrés de liberté de rotation d'une molécule diatomique de HCl. On admettra que ces degrés de liberté sont découplés de ceux de translation (non considérés ici). Laissant donc de côté l'énergie cinétique de translation, on admettra dans tout l'exercice que le hamiltonien d'une molécule se réduit à son énergie de rotation :

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{2I} \quad (3.1)$$

et que ses micro-états sont repérés par les deux nombres quantiques  $\ell, m$  (entiers, avec  $|m| \leq \ell$ ). On admettra également que l'on peut considérer les molécules comme discernables du point de vue de leurs rotations. Pour la molécule de HCl, le moment d'inertie  $I$  est donné par  $\varepsilon = \frac{\hbar^2}{2I} = 1.3 \times 10^{-3}$  eV. On rappelle que les valeurs propres de  $\hat{\mathbf{L}}^2$  sont les  $\hbar^2 \ell(\ell + 1)$ .

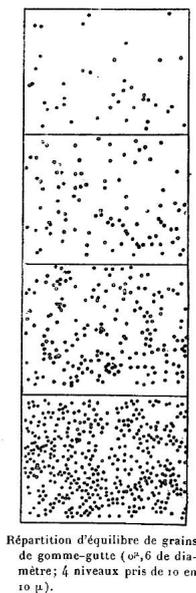


FIGURE 3.1 – Répartition d'équilibre des grains dans laquelle la sédimentation est apparente. Cette figure est tirée de l'article original de J. Perrin. Les résultats de l'expérience sont consignés dans le tableau de droite.

1. Donner les expressions de la fonction de partition canonique  $z$ , de l'énergie moyenne  $u$  et de l'entropie  $s$  relatives à une seule molécule de HCl.
2. On s'intéresse désormais à  $N = 6 \cdot 10^{23}$  molécules de gaz. Exprimer les fonction de partition, énergie et entropie totales,  $Z$ ,  $U$  et  $S$ , en fonction de  $z$ ,  $u$  et  $s$ .
3. Donner le comportement à température  $T \ll 10$  K de la capacité thermique  $C(T)$  associée, pour une mole, à la rotation des molécules. Donner  $C(T)$  à  $T = 5$  K.
4. Évaluer  $C(T)$  à température ordinaire (valeur numérique comprise).
5. Détailler les différents régimes de la courbe  $T \mapsto C(T)$ .

### 3.3 Paramagnétisme classique et quantique (Test 2011 et 2019) [N]

Pierre Curie a procédé à l'étude systématique des propriétés magnétiques de nombreux éléments chimiques en fonction de la température (de 20 à 450 degrés Celsius), allant de l'oxygène au platine en passant par le fer. Nous nous intéresserons à ceux qu'il a appelés faiblement magnétiques, aussi dénommés *matériaux paramagnétiques*. Dénués d'aimantation spontanée, ces corps acquièrent une aimantation induite  $M(B, T)$  lorsqu'ils sont plongés dans un champ magnétique extérieur  $\vec{B} = B\vec{e}_z$  à la température  $T$ . Curie a mesuré les courbes  $T \mapsto M(B, T)/B$ . Dans le domaine des champs faibles utilisés, il montre que le rapport  $\chi(T) = M(B, T)/B$  est indépendant du champ  $B$ . En suivant les travaux de Langevin, nous allons rendre compte des observations expérimentales réalisées par Curie.

On utilise dans ce cadre  $M = \|\vec{M}\|$ , avec  $\vec{M} = \sum_i \vec{\mu}_i$ , où les  $\vec{\mu}_i$  sont les aimantations de chaque particule, de norme  $\mu$  constante.

Références :

- P. Curie, *Annales de Chimie Physique* **V**, 289 (1895)
- P. Langevin, *Annales de Chimie Physique* **V**, 70 (1905).

On rappelle l'intégrale gaussienne  $\int dx \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right) = \sqrt{2\pi\sigma^2}$ , ainsi que la constante de Boltzmann  $k_B = 1.4 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ .

## Intuitions

6. Pour du dioxygène sous 18 atm, la courbe expérimentale donnant  $\chi$  en fonction de la température (en *Celsius!*) est présentée sur la figure 3.2, qui suggère une dépendance simple de  $\chi$  en fonction de  $T$ , la température absolue. Laquelle ?
7. On rappelle que l'analyse dimensionnelle permet d'écrire que  $M = \mu f(a, N)$ , où  $a$  est une variable adimensionnelle que l'on peut former à partir des variables du problème. En utilisant l'extensivité de  $M$  et en déterminant  $a$ , déduire que  $M$  est une fonction de  $\frac{B}{T}$ .
8. Que faut-il supposer sur la fonction  $f$  pour que cette forme soit compatible avec les résultats de la figure 3.2 ? Pourquoi est-ce raisonnable ?

*C'est pour aller au-delà de ces considérations intuitives que Langevin a proposé la modélisation microscopique présentée aux questions suivantes.*

## Calcul classique de Langevin

On modélise le dioxygène par une assemblée de  $N$  dipôles magnétiques classiques permanents  $\vec{\mu}_i$  indépendants en contact avec un thermostat à la température  $T$ , où  $\vec{\mu}_i$  est un vecteur à trois dimensions de norme fixe  $\mu$ . Le dioxygène étant sous forme gazeuse, les moments magnétiques participeront également à l'énergie cinétique de la façon suivante.

On appelle  $\theta_i$  l'angle entre le dipôle et le champ extérieur, et on utilise les coordonnées sphériques :  $\phi_i$  est l'angle repérant la position du dipôle projetée dans le plan perpendiculaire à  $\vec{B}$ . L'énergie cinétique du dipôle se décompose alors en un terme de translation et un terme de rotation de la forme  $a p_{\theta,i}^2 + b (\sin \theta_i)^{-2} p_{\phi,i}^2$ , où  $p_{\theta,i}$  et  $p_{\phi,i}$  sont les moments canoniques associés respectivement aux variables  $\theta_i$  et  $\phi_i$ .  $a$  et  $b$  sont des constantes positives.

RAPPEL SUR LE FORMALISME DE MÉCANIQUE ANALYTIQUE : "Pour des moments canoniques, le passage d'une coordonnée à l'autre est une transformation de jacobien 1."

On travaille initialement avec des variables *canoniques*  $\{q_i, p_i\}$ , par exemple les coordonnées cartésiennes. Si le problème se prête plus volontiers à l'utilisation d'un autre jeu de variables  $\{\tilde{q}_i\}$  (les coordonnées sphériques par exemple), on définit les moments canoniques associés à ces nouvelles coordonnées par  $\tilde{p}_i = \frac{dL}{d\tilde{q}_i}$ , où  $L$  est le lagrangien du problème. Ainsi définie, la transformation  $\{q_i, p_i\} \rightarrow \{\tilde{q}_i, \tilde{p}_i\}$  est de jacobien 1 ; c'est-à-dire que le terme provenant du changement de variable dans les intégrales vaut 1. Ainsi :

$$\sum_{\text{configurations}} f\{q_i, p_i\} = \int \prod_i \frac{dq_i dp_i}{h} f\{q_i, p_i\} = \int \prod_i \frac{d\tilde{q}_i d\tilde{p}_i}{h} f\{\tilde{q}_i, \tilde{p}_i\}$$

avec  $h$  la constante de Planck. Dans le cas d'un dipôle repéré par son centre de masse  $\vec{r}$ , de moment associé  $\vec{p}_r$ , et dont l'orientation est repérée en coordonnées sphériques par  $\{\theta, \phi\}$ , on a donc :

$$\sum_{\text{configurations}} f\{q_i, p_i\} = h^{-5} \int d^3\vec{r} d^3\vec{p}_r d\theta d\phi dp_\theta dp_\phi f(\vec{r}, \vec{p}, \theta, \phi, p_\theta, p_\phi)$$

On remarque notamment l'absence du terme usuel en  $\sin \theta$  des coordonnées sphériques, déjà pris en compte dans la définition des moments canoniques.

9. Quelle est l'énergie cinétique moyenne par dipôle ? Rappeler l'énergie potentielle d'un dipôle  $\vec{\mu}_i$  dans un champ  $\vec{B} = B\vec{e}_z$ .
10. Montrer que la fonction de partition canonique  $Z$  de l'assemblée de dipôles se met sous la forme

$$Z = z^N / N!, \quad z = C \int_0^\pi d\theta \sin \theta e^{\beta B \mu \cos \theta} \quad (3.2)$$

avec  $C$  une constante à déterminer.

11. Soit  $\vec{M} = \sum_i \vec{\mu}_i$  l'aimantation totale. On introduit  $M = \langle M_z \rangle$ , et  $\text{var}(M_z) = \langle M_z^2 \rangle - \langle M_z \rangle^2$ . Relier  $M$  et  $\text{var}(M_z)$  à des dérivées de  $\ln Z$  par rapport à  $B$ . En déduire une relation entre  $\chi$  et la variance de l'aimantation selon  $\vec{e}_z$ , dans le cas considéré ici de champs faibles.
12. Montrer alors que  $M = N\mu \mathcal{L}(\beta\mu B)$  où l'on donnera l'expression de la fonction  $\mathcal{L}(x)$  en fonction de  $x$ .
13. En déduire  $\chi(T)$  dans le domaine de champ magnétique d'intérêt pour les expériences de Curie. On utilisera que pour  $x \rightarrow 0$ ,  $\coth x = \frac{1}{x} + \frac{x}{3} + \mathcal{O}(x^3)$ . Pouvait-on trouver ce résultat pour  $\chi(T)$  (presque) sans calcul en utilisant le lien entre la variance de  $M_z$  et la susceptibilité  $\chi$ ?

### Application en cryogénie

14. Montrer que l'entropie  $S(B, T)$  du système considéré jusqu'à présent est telle que :

$$\frac{S}{Nk_B} = A - \frac{5}{2} \log(\beta) + \log\left(\frac{\sinh(x)}{x}\right) - x\mathcal{L}(x)$$

où  $A$  est une constante qui ne dépend ni de  $B$  ni de  $\beta$ , et on pose  $x = \beta\mu B$ .

15. En déduire que :

$$\left. \frac{\partial S}{\partial B} \right|_T = -\frac{Nk_B}{B} x^2 \mathcal{L}'(x), \quad (3.3)$$

Commenter le signe de cette dérivée.

16. On baisse le champ  $B$  appliqué au système d'une quantité  $dB$ , de manière adiabatique (à entropie constante). Sans calculs, prédire et justifier par des arguments thermodynamiques simples l'évolution de la température du système.
17. Pour une transformation adiabatique, montrer, en précisant le signe, que :

$$\frac{dT}{T} = \pm \frac{dB}{B} \left( 1 + \frac{5}{2} \frac{1}{x^2 \mathcal{L}'(x)} \right)^{-1} \quad (3.4)$$

18. Cet effet est utilisé en cryogénie pour refroidir les échantillons magnétiques au dessous de la température du bain d'hélium liquide. Proposer un protocole simple.
19. AN : On se place à champ fort ( $x \gg 1$ ). Montrer que dans cette limite,  $\mathcal{L}'(x) \sim \frac{1}{x^2}$ . Dans cette approximation, sachant que l'hélium liquide a une température d'environ  $3K$ , quelle température peut-on atteindre avec le dispositif ci-dessus en faisant passer le champ de  $3T$  à  $0, 1T$ ?

### Calcul quantique de Brillouin

On se demande si la quantification du moment magnétique que Langevin ignorait en 1905, modifie le résultat classique trouvé en 7. On imagine alors que  $\vec{\mu}_i = \mu \vec{S}_i$ , où  $\vec{S}_i$  est un opérateur de spin  $s$ , dont la composante selon l'axe du champ  $\vec{B}$  prend l'une des  $2s + 1$  valeurs  $-s, -s + 1, \dots, s - 1, s$  (les facteurs  $\hbar$  et autres ont été absorbés dans la constante  $\mu$ ; pour le dioxygène,  $s = 1$ ).

20. Il faut alors remplacer l'intégrale angulaire  $\int_0^\pi d\theta \sin \theta e^{\beta B \mu \cos \theta}$  qui apparaît dans l'équation (3.2) par une contribution que l'on écrira.
21. Etablir le résultat suivant, que l'on pourra éventuellement admettre :

$$\sum_{n=-s}^s \exp(an) = \frac{\sinh(a(s + 1/2))}{\sinh(a/2)}$$

22. Montrer alors que  $M = N\mu \left[ (s + 1/2) \coth((s + 1/2)x) - \frac{1}{2} \coth\left(\frac{x}{2}\right) \right]$ , où  $x = \beta\mu B$ .
23. Cela est-il encore compatible avec le résultat expérimental de Curie pour  $\chi(T)$ ?
24. Comment peut-on retrouver le résultat classique pour  $M$  trouvé en 7 à partir du résultat quantique trouvé en 17?

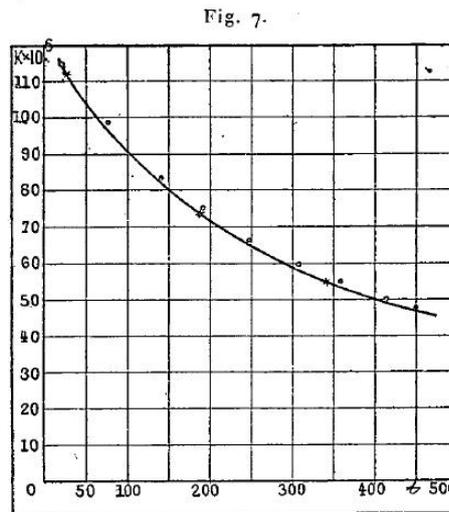


FIGURE 3.2 – Susceptibilité magnétique  $\chi$  en fonction de la température (en degrés Celsius). Figure extraite de [1].

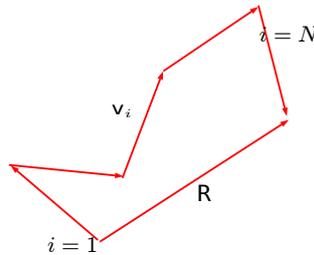


FIGURE 3.3 – Les maillons sont indexés de  $i = 1$  à  $N$ .

### 3.4 Chaîne librement jointe et élasticité de l'ADN (Test 2012)

Un polymère est une longue molécule formée de la répétition d'un motif moléculaire (monomère). Une vision simplifiée du polymère consiste à assimiler les monomères à des segments rigides, liés les uns aux autres par leurs extrémités. Chaque segment peut librement se mouvoir par rapport aux autres, tout en respectant les liaisons à ses deux extrémités. Ce modèle que l'on va étudier ici est celui de la chaîne librement jointe. On l'exploitera afin d'analyser le résultat d'une expérience menée sur une molécule d'ADN à température ambiante. On considérera  $N$  monomères de longueur  $b$  ( $L = Nb$  est la longueur totale). La chaîne est supposée être en contact avec un thermostat à la température  $T$  ( $\beta = (k_B T)^{-1}$ ).

Conformément à l'illustration de la figure 3.3, les  $N$  maillons sont repérés par des vecteurs en trois dimensions  $\mathbf{v}_i$  de longueur  $b$  fixée, et d'orientation donnée par les angles  $\theta_i$  et  $\phi_i$ ,  $i = 1, \dots, N$  ( $\theta_i$  et  $\phi_i$  sont les coordonnées sphériques du vecteur  $\mathbf{v}_i$  par rapport à l'axe vertical dirigé selon  $\mathbf{e}_z$ ). On appelle  $\mathbf{R}$  la position de l'extrémité du dernier maillon. On appellera  $v_i^\alpha$  la composante cartésienne  $\alpha = x, y, z$  du vecteur  $\mathbf{v}_i$ . On admettra que le nombre d'états microscopiques du vecteur  $\mathbf{v}_i$  dont les orientations sont comprises entre  $\theta_i$  et  $\theta_i + d\theta_i$ , et  $\phi_i$  et  $\phi_i + d\phi_i$  est  $C \sin \theta_i d\theta_i d\phi_i$ . On supposera que les degrés de liberté cinétique ont été intégrés et se retrouvent dans la constante  $C$  indépendante de  $b$  ou d'une éventuelle force extérieure. On supposera enfin l'origine du premier maillon fixée.

1. Compte-tenu du fait que les directions des vecteurs  $\mathbf{v}_i$  sont distribuées de façon uniforme, déterminer, en fonction de  $b$ , les valeurs moyennes  $\langle v_i^\alpha \rangle$ ,  $\langle (v_i^\alpha)^2 \rangle$  et  $\langle v_i^\alpha v_j^{\alpha'} \rangle$  pour  $\alpha \neq \alpha'$ , pour  $i$  et  $j$  quelconques.
2. Après avoir relié  $\mathbf{R}$  aux  $\mathbf{v}_i$ , montrer aussi simplement que possible que  $R^\alpha = X, Y, Z$  est distribué selon une gaussienne dont on déterminera moyenne et variance en fonction de  $b$  et  $N$ . En déduire la densité de

probabilité  $p(\mathbf{R}, N)$  de  $\mathbf{R}$  dans la limite  $N \gg 1$ .

3. Le polymère est à présent soumis à une force extérieure  $\mathbf{F} = F\mathbf{e}_z$  en présence de laquelle il acquiert une énergie  $\mathcal{H} = -\mathbf{F} \cdot \mathbf{R} = -FZ$ . Montrer que la fonction de partition canonique  $Q(f, N)$  pour  $N$  fini s'écrit sous la forme

$$Q(f, N) = A_N q_1(f)^N, \quad q_1(f) = \int d\theta d\phi \sin \theta e^{\beta F b \cos \theta} \quad (3.5)$$

où l'on précisera l'expression de  $A_N$  et l'expression explicite de  $q_1$ . Par la suite, on posera  $x = \beta F b$ .

4. Montrer que l'élongation totale dans la direction de la force a pour moyenne  $\zeta = \langle Z \rangle$  l'expression suivante :

$$\zeta = Nb \mathcal{L}(x) \quad (3.6)$$

où  $\mathcal{L}$  est une fonction que l'on déterminera.

5. Montrer que l'élongation répond de façon linéaire à une force extérieure infinitésimale (c'est la loi de Hooke), et exprimer la raideur  $\kappa$  du ressort équivalent en fonction des données du problème. En l'absence de hamiltonien d'interaction entre les maillons, préciser l'origine physique de cette réponse.
6. Retrouver le résultat de la question 5 directement à l'aide du  $p(\mathbf{R}, N)$  approché trouvé à la question 2. On commencera par relier le nombre d'états  $\Omega(\mathbf{R}, N)$  de la chaîne aboutissant à l'extrémité  $\mathbf{R}$  à la densité de probabilité  $p(\mathbf{R}, N)$ .
7. Les fluctuations de  $Z$  sont notées  $\sigma_Z^2 = \langle Z^2 \rangle - \zeta^2$ . Estimer, par la méthode de votre choix, la limite pour  $N \gg 1$  de la quantité  $\sigma_Z^2/N$ . Quel message retirer de cette relation ?

Dans ce qui précède, on a travaillé à force  $\mathbf{f}$  fixée, mais on aurait pu également procéder différemment, en fixant l'élongation totale  $Z$ , sans imposer de force extérieure.

8. Soit  $\Omega(Z, N)$  le nombre de configurations de la chaîne aboutissant à une extrémité  $\mathbf{R}$  ayant comme troisième composante la valeur  $Z$  donnée. On appelle  $S(Z, N) = k_B \ln \Omega(Z, N)$ . Quel est le sens physique de la quantité  $T \frac{\partial S}{\partial Z}$  ? Donner, sans calcul, mais en justifiant soigneusement, l'expression de cette dérivée à l'aide la fonction inverse  $\mathcal{L}^{-1}$ .

On souhaite à présent exploiter ce modèle pour extraire d'une expérience de manipulation de l'ADN quelques unes des propriétés physiques de ce polymère. Dans l'expérience menée par le groupe de [Bustamante](#) en 1992, il est question de fixer un brin d'ADN à une surface, et d'en manipuler l'autre extrémité après y avoir fixé une bille magnétique. L'objectif est d'en extraire l'équation d'état reliant force et élongation lorsque l'ADN est en solution, pour plusieurs types de solutions.

9. Les résultats expérimentaux donnant l'extension en fonction de la force appliquée sont représentés à la figure [3.4](#).
10. Estimer le nombre de maillons élémentaires  $N$ , et commenter la pertinence de la limite  $N \gg 1$ . Justifier simplement que l'échelle pertinente pour la force  $f$  doit en effet être le pN.
11. Identifier le couple  $(b, L)$  qui rend compte de la façon la plus juste des données à faible force. Quel régime de force semble le mieux décrit par le modèle proposé ici ?
12. Les résultats expérimentaux dévient manifestement du modèle. Énumérer les limitations de la modélisation qui peuvent expliquer l'accord médiocre dans certains régimes de paramètres.
13. Parmi les ingrédients physiques que néglige la description en terme de chaîne librement jointe, figure la possibilité que les maillons individuels soient extensibles. La force appliquée doit donc travailler pour étendre les maillons individuels. Comment pourrait-on estimer ce travail à partir de la figure [3.4](#).

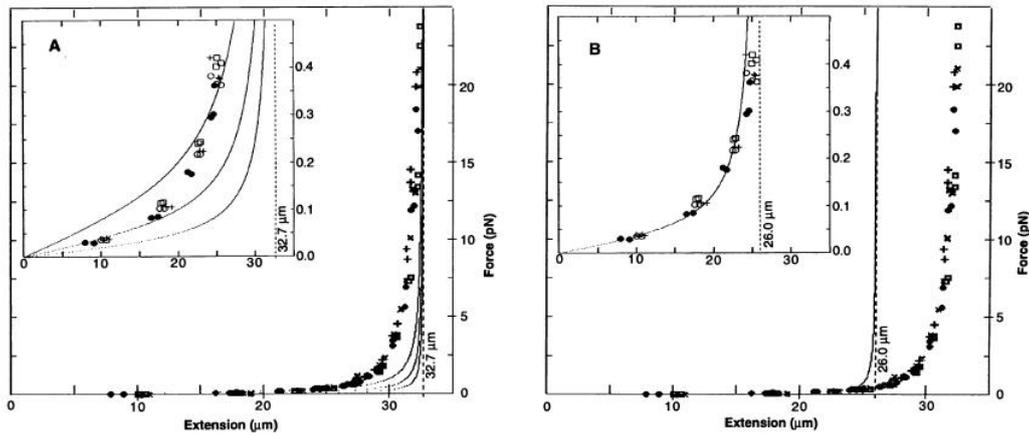
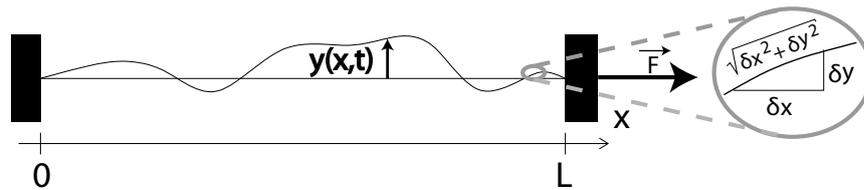


FIGURE 3.4 – à une concentration de sodium  $[\text{Na}^+] = 10 \text{ mM}$ , les symboles sur les deux figures représentent l'extension  $\zeta$  en  $\mu\text{m}$  en fonction de la force  $F$  en pN. Dans la première, les courbes en traits pleins correspondent à la prédiction théorique de la question 4 pour  $L = 32.7 \mu\text{m}$  et  $b = 500 \text{ \AA}$ ,  $1000 \text{ \AA}$  et  $2000 \text{ \AA}$  de haut en bas. Dans la seconde, la courbe théorique est tracée pour  $L = 26 \mu\text{m}$  et  $b = 1400 \text{ \AA}$ . Figure extraite de [S. B. Smith, L. Finzi, and C. Bustamante, Science 255, 186 \(1992\)](#).

### 3.5 Déformations d'un objet unidimensionnel (Examen 2015)

Nous allons étudier la thermodynamique d'un objet unidimensionnel qui sera une corde vibrante dans la première partie et un polymère dans la seconde. Dans les deux cas l'objet aura une longueur  $L$  et sera soumis à une force  $F$ .

L'énergie de l'objet est caractérisée par une déformation  $y(x,t)$ . Dans les deux cas les deux extrémités **seront fixées** ce qui suggère de travailler dans l'espace de Fourier.



#### Corde vibrante

L'énergie élastique d'un segment de la corde est proportionnelle à son élongation : la contribution du segment de longueur initiale  $\delta x$  est  $\delta E_p = F \left( \sqrt{\delta x^2 + \delta y^2} - \delta x \right) \simeq \frac{F \delta x}{2} \left( \frac{\partial y}{\partial x} \right)^2$ . L'énergie cinétique du segment est  $\delta E_c = \frac{\mu \delta x}{2} \left( \frac{\partial y}{\partial t} \right)^2$  où  $\mu$  est la masse linéique. On suppose la corde en contact avec un thermostat à la température  $T$ .

La corde étant fixée à ses extrémités on décompose le déplacement en série de Fourier :

$$y(x,t) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sum_{m=1}^{\infty} y_m(t) \sin \frac{m\pi x}{L}$$

1. Montrer que l'on peut écrire l'énergie en fonction des modes :

$$E[y_m(t), p_m(t)] = \sum_{m=1}^{\infty} \left( \frac{p_m(t)^2}{2\mu} + \frac{1}{2} \mu \omega_m^2 y_m(t)^2 \right)$$

avec  $\omega_m = m \frac{\pi c}{L}$  où  $m \in \mathbb{N}^*$  et  $c = \sqrt{F/\mu}$ .

$p_m(t)$  est le moment conjugué de  $y_m(t)$  (l'impulsion) que l'on exprimera en fonction de  $y_m(t)$ .

$p_m(t)$  et  $y_m(t)$  forment un ensemble de variables canoniques.

2. Quelle est la dimension de  $c$  ?  
 3. Quel système physique simple possède une énergie analogue à celle de chaque mode ?

On traite les vibrations de cette corde quantiquement pour commencer. L'énergie des modes propres de vibrations peut alors se mettre sous la forme :

$$\varepsilon_m = \hbar \omega_m (n + 1/2) \quad \text{où} \quad n \in \mathbb{N} \quad (3.7)$$

4. Calculer la fonction de partition canonique  $z_m$  associée au mode  $m$ .  
 5. Déduire l'énergie moyenne  $\langle \varepsilon_m \rangle$  du mode de pulsation  $m$ .  
 6. Caractériser les comportements à hautes et basses température de  $\langle \varepsilon_m \rangle$ .  
 7. Quelle est la densité de modes  $\rho(\omega)$  telle que  $\rho(\omega)d\omega$  est le nombre de modes à  $d\omega$  près si on se place dans l'approximation continue ? Pouvez vous justifier cette approximation ? On se placera dans le cas d'un lacet de chaussure de 1m et auquel est attaché un poids de 1kg. On fera particulièrement attention à la convention prise pour les conditions aux limites dans ce qui précède.  
 8. Exprimer la contribution à l'énergie moyenne de la corde dûe aux fluctuations thermiques  $E(T) - E(0)$ .  
 9. En déduire la capacité thermique de la corde  $C_L$ .

On se place à haute température et on utilise alors l'approximation de la **physique classique**.

10. Énoncer et démontrer le théorème d'équipartition.  
 11. En déduire  $\langle y_m(t)^2 \rangle$  en fonction de  $k_B$ ,  $\mu$ ,  $T$  et  $\omega_m$ .  
 Un microétat correspond à la donnée des  $y_m(t)$  et  $p_m(t)$ .  
 12. Quelle est la probabilité d'occupation d'un microétat caractérisé par  $y_m, p_m, y_{m'}, p_{m'}$  ?  
 13. Justifier que la moyenne du produit de deux coordonnées normales est  $\langle y_m(t)y_{m'}(t) \rangle = \delta_{mm'} \langle y_m^2(t) \rangle$ .  
 14. Montrer l'amplitude moyenne de la fluctuation de position d'un point de la corde est donnée par :

$$\langle y(x)^2 \rangle = \frac{k_B T}{F} x \left( 1 - \frac{x}{L} \right)$$

15. On considère le lacet de chaussure de longueur  $L = 1\text{m}$  tendu par une masse de  $1\text{kg}$ . Calculer le déplacement typique causé par les fluctuations thermiques au milieu de la corde ( $x = L/2$ ) à température ambiante. Commentaire ?  
 16. Même question si on considère une molécule d'ADN de taille  $10\mu\text{m}$  tirée par une force de  $10\text{pN}$ . Quelle conséquence cela peut il avoir pour repérer une protéine fixée sur l'ADN en un point (qui serait visible par fluorescence par exemple) ?

### Polymère

On considère dans cette partie qu'un polymère est étiré par une force  $\vec{F}$  dirigée dans la direction  $\vec{z}$ . Nous allons nous servir d'une approche similaire à celle de la question précédente pour trouver une relation entre la force de traction sur le polymère et son extension dans le cas où le polymère est décrit par le modèle du ver. Dans ce modèle le polymère est décrit par une courbe continue. On paramétrise la courbe par l'abscisse

curviligne  $s$ . Un point du polymère est repéré par  $\vec{r}(s)$ . L'extension bout à bout du polymère est  $\vec{l} = \vec{r}(L) - \vec{r}(0)$ . Le vecteur tangent à la courbe est  $\vec{t}(s) = \frac{d\vec{r}(s)}{ds}$ . Ce modèle prend en compte l'énergie de courbure du polymère. Celle-ci s'écrit :

$$E_b = \frac{k_B T \xi}{2} \int_0^L \left( \frac{\partial \vec{r}(s)}{\partial s} \right)^2 ds$$

L'autre contribution à l'énergie totale est l'énergie associée au travail de la force :

$$E_F = -\vec{F} \cdot \vec{l}$$

La résolution de ce problème nécessite des techniques que vous verrez en M1 si vous suivez l'option de théorie statistique des champs. En particulier la fonction de partition est impossible à calculer pour vous pour le moment (il y a juste une question pour la commenter). Cependant on peut résoudre, sans calculer cette dernière, le cas particulier où l'on tire très fort sur le polymère et qu'il est voisin de son extension maximale  $|\vec{l}| \simeq L$

1. Justifier rapidement l'expression des deux termes associés à l'énergie.
2. On veut dans cette question donner un sens physique à  $\xi$ . On ne se préoccupera pas des facteurs numériques. Relier  $\left( \frac{\partial \vec{r}(s)}{\partial s} \right)^2$  à la courbure dans le cas d'une déformation plane par exemple. Sans force de traction : quelle est l'énergie nécessaire pour courber le polymère selon un cercle ? En déduire le sens physique de  $\xi$ .
3. L'énergie cinétique n'est pas prise en compte dans cette expression. Cela vous semble-t-il raisonnable ?
4. **Question qualitative, non nécessaire pour la suite** : Écrire la fonction de partition du problème en décrivant physiquement en une phrase ou deux le sens de la sommation qui apparaît (qui pose un problème mathématique qui sera vu l'an prochain). Plutôt que l'écriture mathématique vous insisterez sur le sens physique de cette relation en décrivant comment, si vous le pouviez vous calculeriez, cette fonction de partition.

Nous allons donc essayer de résoudre la question que nous nous posons sans calculer cette fonction de partition ce qui est possible dans la limite des grandes forces.

5. Justifier que le vecteur tangent, dans le cas des hautes forces, se mette sous la forme :  $\vec{t} \simeq (t_x, t_y, 1 - \frac{1}{2}(t_x^2 + t_y^2))$
6. Que vaut l'extension moyenne dans la direction de la force en fonction de  $\langle t_x^2 + t_y^2 \rangle$  dans cette approximation ?
7. Écrire l'énergie totale du système à l'ordre  $t_x^2$  et  $t_y^2$  inclus.

On introduit maintenant les composantes de Fourier :

$$\vec{r}_\alpha(s) = \sum_{n=-\infty}^{n=\infty} e^{ik_n s} \vec{r}_\alpha(k_n)$$

avec  $\alpha = x$  ou  $y$  et  $k_n = \frac{2\pi n}{L}$ ,  $n \in \mathbb{Z}$ . On reprend donc des conditions aux limites **périodiques**.

8. Écrire l'énergie totale en fonction des modes.
9. On se place dans le cadre de la physique classique. Donner l'amplitude de chaque mode en utilisant le théorème d'équipartition.
10. Dans ces conditions que devient l'énergie totale ? Comment la physique permet de résoudre le problème mathématique qui apparaît ? Pourquoi n'a-t-on pas rencontré ce problème dans la partie sur la corde vibrante ?
11. En passant à la limite continue :  $\sum_k = \frac{L}{2\pi} \int dk$  en déduire l'extension moyenne du polymère dans ce régime s'écrit :

$$\frac{\langle z \rangle}{L} = 1 - \sqrt{\frac{k_B T}{4F \xi}}$$

12. Dans le cadre du modèle de la chaîne librement jointe avec  $N$  maillons de taille  $\xi$  que nous avons vu en cours la loi d'extension est donnée par  $l = N\xi \left( \frac{1}{\tanh\left(\frac{F\xi}{k_B T}\right)} - \frac{1}{\frac{F\xi}{k_B T}} \right)$ . Rappelez les éléments essentiels, que vous donneriez à un étudiant qui connaît la physique statistique mais qui n'a pas fait ce calcul, qui nous ont permis de trouver cette relation force extension du polymère dans ce modèle. Comment, à haute force, l'extension dépend-elle de la force ?
13. Proposez un protocole expérimental pour comparer les deux modèles.

### 3.6 Système à trois niveaux [T]

Dans un système à trois niveaux, le fondamental (d'énergie  $\varepsilon_0 = 0$ ) n'est pas dégénéré, le premier état excité (d'énergie  $\varepsilon_1 = \varepsilon$ ) est dégénéré deux fois, et le second (d'énergie  $\varepsilon_2 = 2\varepsilon$ ) quatre fois.

1. Donner les expressions des probabilités  $P_0$ ,  $P_1$  et  $P_2$  d'être dans chaque état.
2. Calculer ces probabilités dans les limites  $T \rightarrow 0$  et  $T \rightarrow \infty$ .
3. Ordonner  $P_0$ ,  $P_1$  et  $P_2$  en fonction de la température  $T$ ; définir une température d'inversion  $T_i$ .

### 3.7 Gaz parfait de molécules diatomiques classiques [T]

On considère un gaz parfait de  $N$  particules classiques diatomiques de masse  $m$  enfermées dans un volume  $V$ . On modélise chaque molécule comme une petite haltère (une tige sans masse avec aux deux bouts les deux atomes) de longueur  $\ell$ . On repère la direction de chaque tige par rapport à la verticale par les coordonnées angulaires  $(\theta, \phi)$ . Le hamiltonien d'une de ces molécules se met sous la forme

$$H(\mathbf{r}, \theta, \phi; \mathbf{p}, p_\theta, p_\phi) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \frac{p_\theta^2}{2I} + \frac{p_\phi^2}{2I \sin^2 \theta} \quad (3.8)$$

où  $\mathbf{p} = (p_x, p_y, p_z) = (m\dot{x}, m\dot{y}, m\dot{z})$  est la quantité de mouvement du centre de masse de la molécule. Les grandeurs  $p_\theta = I\dot{\theta}$  et  $p_\phi = I \sin^2 \theta \dot{\phi}$  sont les impulsions généralisées associées à  $\theta$  et  $\phi$ . On notera  $\beta = \frac{1}{k_B T}$  et  $n = \frac{N}{V}$  la densité volumique de particules.

1. Donner des exemples de gaz diatomiques homonucléaires. Donner les unités et l'ordre de grandeur de  $I$ .
2. Quel est le sens physique des deux termes en  $p_\theta$  et  $p_\phi$  rajoutés au hamiltonien de la molécule ? Comment a-t-on trouvé leurs expressions ?
3. Montrer que

$$\int e^{-\frac{\beta}{2I}(p_\theta^2 + p_\phi^2 / \sin^2 \theta)} dp_\theta dp_\phi = \frac{2\pi I}{\beta} \times \sin \theta. \quad (3.9)$$

Que représente la quantité  $\frac{1}{4\pi} \sin \theta d\theta d\phi$  pour une molécule donnée ?

4. Donner le hamiltonien total  $H(\{x_j, y_j, z_j, p_{jx}, p_{jy}, p_{jz}, \theta_j, \phi_j, p_{j\theta}, p_{j\phi}\}_j)$  du gaz.
5. Dans le cas d'un système en contact avec un réservoir d'énergie de température  $T$ , montrer que la fonction de partition canonique du gaz s'écrit

$$Z(V, T, N) = \frac{1}{N!} \left( \frac{V}{\lambda_t^3} \frac{\ell^2}{\lambda_r^2} \right)^N \quad (3.10)$$

avec  $\lambda_t = \sqrt{\frac{\beta \hbar^2}{2\pi m}}$  et  $\lambda_r = \sqrt{\frac{\beta \hbar^2 \ell^2}{8\pi^2 I}}$ . Quelles sont les dimensions de  $\lambda_t$  et  $\lambda_r$  ? Pouvez-vous leur donner un sens physique ?

6. Déterminer l'énergie libre  $F(V, T, N)$  puis montrer que l'entropie s'écrit

$$S(V, T, N) = N k_B \left( \frac{7}{2} - \ln \left( n \lambda_t^3 \frac{\lambda_r^2}{\ell^2} \right) \right) \quad (3.11)$$

7. Montrer que la pression a pour expression  $P = c nk_B T$ , où la constante numérique  $c$  est à déterminer.
8. Montrer que l'énergie interne du gaz a pour expression  $U(V, T, N) = \frac{5}{2} N k_B T$ . Quel argument permettrait de prévoir cette expression ? Déterminer le rapport  $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$

### 3.8 Un modèle simple pour la fusion d'un solide

1. On considère un cristal de volume  $V$  composé de  $N = \mathcal{N}_A$  molécules de masse  $m$ . Dans l'état solide, chaque molécule du cristal est fixée à un nœud du réseau et vibre autour de cette position d'équilibre. On peut considérer en première approximation qu'elle oscille plus ou moins librement dans un volume qui n'excède pas  $\frac{V}{N}$ . Calculer la fonction de partition canonique et l'entropie  $S$  de ce solide en considérant chaque molécule comme un point matériel de masse  $m$  libre d'évoluer, sans interaction avec ses voisines, dans un volume  $\frac{V}{N}$ .
2. Calculer la fonction de partition canonique et l'entropie du liquide en considérant que ces mêmes molécules ont maintenant accès au volume total  $V$ .
3. Calculer la variation d'entropie à la fusion et comparer aux résultats expérimentaux.

Structure	Corps	$T_{\text{fus}}$ (K)	$\Delta S_{\text{fus}}$ (cal/K)
cc	Na	370.7	1.66
	K	336.1	1.62
	Rb	312	1.675
cfc	Cu	1356	2.00
	Ag	1235	2.18
hexagonal	Zn	692.5	2.61
	Cd	594.0	2.54
	Hg	234.1	2.40
	Al	931.5	2.69
	Ti	563	2.61
cfc	Ne	24.5	3.29
	A	83.8	3.22
	Kr	116	3.38
divers	H <sub>2</sub>	13.95	2.02
	D <sub>2</sub>	186.5	2.52
	H <sub>2</sub> O	273.16	5.28
	D <sub>2</sub> O	276.92	

### 3.9 Séparation isotopique par ultracentrifugation

Un cylindre de révolution de rayon  $R$  et de hauteur  $H$  contient  $N$  molécules de masse  $m$  d'un gaz parfait à la température  $T$ . On fait tourner ce cylindre autour de son axe à la vitesse angulaire constante  $\omega$ . En régime permanent, et du fait des chocs moléculaires, on admettra qu'une molécule située à une distance  $r$  de l'axe de rotation possède une accélération normale égale à  $r\omega^2$ .

1. Donner l'expression de la force centrifuge à laquelle est soumise une molécule située à la distance  $r$  de l'axe de rotation. Donner l'expression de l'énergie totale (cinétique et potentielle) d'une telle molécule en supposant que cette énergie potentielle est nulle sur l'axe de rotation.
2. Calculer la fonction de partition  $Z$  d'une molécule de gaz. Calculer l'énergie interne et donner sa valeur pour  $\omega \rightarrow 0$ .
3. Calculer la capacité thermique molaire à volume constant. Donner sa valeur pour  $\omega \rightarrow 0$ .
4. Calculer le rapport des pressions dans le gaz aux distances 0 et  $r$ ,  $\frac{P(r)}{P(0)}$ .

- Calculer  $\frac{P(r)}{P(0)}$  pour un cylindre de rayon  $R = 10$  cm tournant à 6000 tours/min, et rempli d'azote gazeux (masse molaire  $M = 28$  g/mol) à la température 300 K. L'effet est-il appréciable ? à quelle température peut-on atteindre un rapport de pression égal à 2 ?
- On utilise cette méthode pour séparer les deux isotopes  $^{235}\text{U}$  et  $^{238}\text{U}$  de l'uranium. Calculer le rapport

$$\frac{n_1(r)}{n_1(0)} / \frac{n_2(r)}{n_2(0)} \quad (3.12)$$

pour un cylindre de 20 cm de rayon tournant à 10 000 tours/min. On fera le calcul à  $T = 300$  K.

### 3.10 Gaz parfait ultra-relativiste

Il peut arriver que l'on soit amené à considérer des gaz dans des conditions si extrêmes qu'il faille utiliser pour les décrire la mécanique relativiste. Dans cet exercice il nous suffira de savoir qu'une particule de masse  $m$  et d'impulsion  $\mathbf{p}$  a pour énergie totale  $\sqrt{m^2c^4 + \mathbf{p}^2c^2}$ . On se place dans le cadre de l'ensemble canonique où les  $N$  particules sont en contact avec un thermostat à la température  $T$  ( $\beta = \frac{1}{k_B T}$ ) dans un volume  $V$ .

- Exprimer le hamiltonien total des  $N$  particules en fonction de leurs positions  $\mathbf{r}_i$  et impulsions  $\mathbf{p}_i$ ,  $i = 1, \dots, N$ .
- Vérifier que ce hamiltonien, dans la limite des faibles impulsions, redonne celui d'un gaz parfait non relativiste (à une constante près).
- Donner des exemples de systèmes où il est important de prendre en compte les phénomènes relativistes.
- Pour simplifier, on va se placer dans la limite ultra-relativiste où  $\|\mathbf{p}\| \gg mc$ . Donner l'expression du hamiltonien dans cette limite. Connaissez-vous des particules pour lesquelles la condition  $\|\mathbf{p}\| \gg mc$  est toujours remplie ?
- Montrer que la fonction de partition canonique a pour expression

$$Z(V, T, N) = \frac{V^N \ell^{-3N}}{N!} \quad \text{avec} \quad \ell = \frac{\beta ch}{(8\pi)^{1/3}} \quad (3.13)$$

- En déduire l'énergie libre du problème.
- Déterminer l'énergie interne  $U$  (en fonction de  $N$  et de  $k_B T$ ) et l'équation d'état (la pression en fonction de la densité et de la température inverse  $\beta$ ).
- Exprimer l'énergie interne  $U$  en fonction de  $P$  et de  $V$ . Comparer à ce que l'on aurait obtenu pour un gaz parfait non relativiste usuel.

### 3.11 Gaz parfait et paroi répulsive

Un gaz parfait de  $N$  particules ponctuelles de masse  $m$  est en contact avec un thermostat à la température  $T$  (on posera  $\beta = \frac{1}{k_B T}$ ). Le gaz est confiné dans un récipient cubique de côtés  $L \times L \times L$  (de volume  $V = L^3$ , décrite par les coordonnées  $|x|, |y|, |z| \leq L$ ) mais dont la paroi en  $x = 0$  est traitée : il existe une interaction répulsive entre cette paroi et les particules du gaz. On appellera  $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$  et  $\mathbf{p}_i$  la position et l'impulsion de la  $i$ -ème particule.

- L'énergie potentielle d'une particule localisée au point  $\mathbf{r} = (x, y, z)$  de la paroi s'écrit, avec  $k$  une constante positive,  
A :  $E_P(\mathbf{r}) = -kx$  ; B :  $E_P(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}kx^2$  ; C :  $E_P(\mathbf{r}) = -k/x$ .
- Écrire le hamiltonien  $\mathcal{H}$  du gaz en fonction des impulsions  $\mathbf{p}_i$ , de  $k$  et des abscisses  $x_i$  des particules.

3. Montrer que la fonction de partition canonique  $Z$  s'écrit

$$Z = \frac{(V\lambda^{-3})^N}{N!} \left( \frac{e^{\beta\varepsilon} - 1}{\beta\varepsilon} \right)^N$$

où  $\lambda = \sqrt{\frac{\beta h^2}{2\pi m}}$  et  $\varepsilon = kL$ .

4. Quel est le sens physique de  $\lambda$  ?

5. Quel est le sens physique de  $\varepsilon$  et à quoi correspond la limite  $\beta\varepsilon \ll 1$  ?

7.a. Calculer la différence d'énergie interne avec le gaz parfait sans paroi  $U - U_{\text{gp}}$  ainsi que la différence d'énergie libre  $F - F_{\text{gp}}$ .

7.b. En déduire l'entropie  $S$ . Déterminer  $S - S_{\text{gp}}$ , où  $S_{\text{gp}}$  est l'entropie d'un gaz parfait de  $N$  particules à la température  $T$  dans un volume  $V$ . Faire un développement limité pour  $\beta\varepsilon \ll 1$  et interpréter le signe de  $S - S_{\text{gp}}$  au voisinage de 0.

8. La probabilité  $p(x)dx$  de trouver une particule quelconque à une distance entre  $x$  et  $x + dx$  de la paroi est donnée par

$$p(x)dx = Ce^{\beta\varepsilon x/L} dx$$

Que vaut la constante  $C$  ?

9. Justifier la formule précédente pour  $p(x)$ .

10. La pression  $P(x)$  à une distance  $x$  de la paroi sera

A : plus grande que pour un gaz parfait de même température et pression ; B : plus petite ; C : inchangée. Indiquer la réponse qui vous semble correcte.

11. Quelle est la densité volumique de particules  $n(x)$  à une distance  $x$  de la paroi répulsive ?

12. En déduire la pression  $P(x)$ . Commenter.

13. Le potentiel répulsif vous semble-t-il réaliste ? Proposer une énergie potentielle  $E_p(x)$  qui vous paraisse mieux adaptée aux situations réelles.

### 3.12 Développements de haute et basse températures [D]

On considère une modèle d'Ising en  $d = 1$  ou  $d = 2$ , avec conditions aux limites périodiques, dont le hamiltonien est donné par

$$\mathcal{H}[\sigma] = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j \quad (3.14)$$

On posera  $K = \beta J$ . L'objectif de cet exercice est de déterminer l'énergie libre dans la limite des hautes ou des basses températures.

1. Montrer que  $Z = (\cosh K)^{dN} Q(\tanh K)$ , où

$$Q(x) = \sum_{\sigma} \prod_{\langle i,j \rangle} (1 + x\sigma_i \sigma_j) \quad (3.15)$$

2. *Cas unidimensionnel.* – La fonction  $Q$  est un polynôme en  $\tanh K$ . On représente, avant sommation sur les configurations  $\sum_{\sigma}$ , chaque terme du développement en puissances de  $\tanh K$  par un graphe où chaque facteur  $\sigma_i \sigma_j$  correspond à un lien  $i, j$  coloré.
- Quels sont les graphes qui donneront des contributions non nulles après sommation sur toutes les configurations de spins ?
  - Calculer  $Z$ .
  - Calculer  $g(r) = \langle \sigma_i \sigma_{i+r} \rangle$  par la même méthode.
3. *Cas bidimensionnel.* – On procède de la même façon en dimension 2.
- Calculer  $Q$  à l'ordre  $(\tanh K)^8$ . Quels sont les graphes qui contribuent ?
  - En déduire l'énergie libre  $F$  au même ordre. Est-elle extensive ?
  - Quel est l'état fondamental, quelle est son énergie  $E_0$ , et quelle est sa dégénérescence  $g_0$  ?
  - Quel est le premier état excité ? Trouver sa dégénérescence  $g_1$  et  $\varepsilon_1 = E_1 - E_0$ . Procéder de même avec les deuxième et troisièmes états excités.
  - Montrer que  $Z = 2e^{-\beta E_0} Q(e^{-2K})$ , où  $Q$  est le polynôme déjà rencontré. En déduire la température critique de la transition paramagnétique-ferromagnétique.

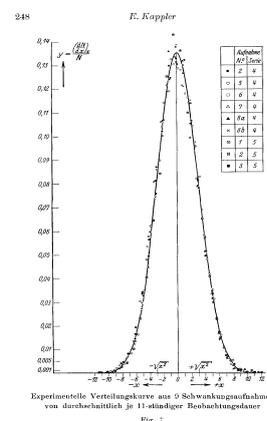
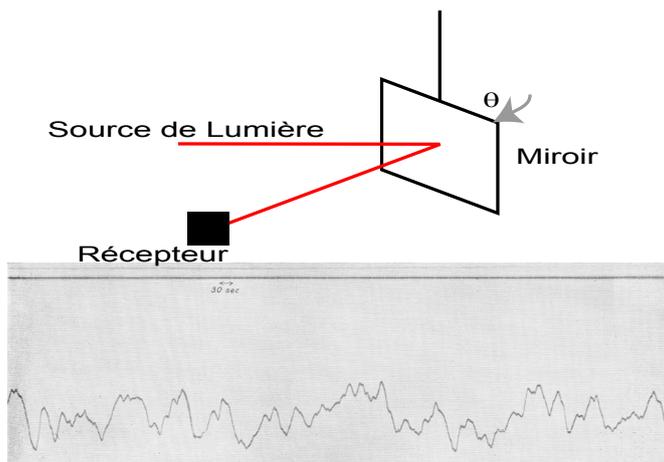
### 3.13 Mesure de la constante de Boltzmann (Examen 2016)

#### Méthode de Kappler

En 1931 dans un article, que vous trouverez en ligne sur le site web du cours, publié dans *Annalen der Physik* intitulé « Versuche zur Messung der Avogadro-Loschmidtschen Zahl aus der Brownschen Bewegung einer Drehwaage » Eugen Kappler a mesuré le mouvement Brownien d'un miroir suspendu à un fil de torsion. La position du miroir est repérée grâce à la réflexion d'un faisceau lumineux sur le miroir.

On notera  $J$  le moment d'inertie du mobile,  $C$  la constante élastique de torsion du fil,  $\theta$  l'angle permettant de mesurer la position du miroir et  $p_\theta$  l'impulsion associée. Le Hamiltonien s'écrit alors :

$$H = \frac{1}{2} C \theta^2 + \frac{p_\theta^2}{2J}$$



- Proposer une méthode mécanique pour mesurer  $J$  ou  $C$  où le rapport des deux grandeurs. On pourra s'aider éventuellement de masses additionnelles dont le moment d'inertie est connu.
- Écrire la fonction de partition classique du système. Exprimez la en fonction d'une température typique du système.

3. Vous semble-t-il raisonnable de ne pas utiliser pour ce système la mécanique quantique ? On pourra utiliser les données de l'énoncé (voir après la question 6) pour justifier sa réponse.
4. Calculer la moyenne et la variance de l'angle  $\theta$ .
5. Kappler a enregistré les fluctuations de position angulaire du miroir. Proposer un protocole pour cela. Comment faire les réglages, quel détecteur utiliser, calibration des mouvements, de la constante de torsion ? Un enregistrement des fluctuations est présenté sur la figure ci-dessus. Comment Kappler en a-t-il déduit l'histogramme présenté sur la même figure ?
6. Les mesures ont été faites à différentes températures et sous différentes pressions. On fera une application numérique pour trouver la valeur de  $k_B$ .

On trouve dans les tableaux 3 et 4 de l'article de Kappler les données suivantes : pression = pression atmosphérique,  $T = 285.9\text{K}$ ,  $\langle \theta^2 \rangle = 4.183 \times 10^{-6}$ ,  $C = 9.443 \times 10^{-9}\text{g.cm}^2.\text{s}^{-2}$ ,  $J = 4.552 \times 10^{-4}\text{g.cm}^2$ .

7. L'éclairage sur le miroir peut il avoir une influence sur les fluctuations ? Que peut on attendre du rôle de la pression ?
8. Le titre de l'article fait donc allusion au mouvement Brownien du miroir. Pouvez vous établir le parallèle avec le mouvement Brownien d'une particule dans une solution ? Établir l'équation de Langevin associée. Pour cela vous introduirez les éléments dont vous aurez besoin.
9. La valeur actuelle de  $k_B$  est obtenue par l'étude de la résonance acoustique dans une cavité sphérique (voir Moldover et al., Physical Review Letters, 60,4,p249). De la fréquence de résonance on tire la célérité du son dans l'argon, qui est le gaz utilisé et on obtient alors la valeur de la constante des gaz parfaits  $R = 8.314471 \pm 0.000014\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$  laquelle divisée par le nombre d'Avogadro permet de mesurer  $k_B = (1.3806513 \pm 0.0000025) \times 10^{-23}\text{J/K}$ . Quelle était l'erreur relative de Kappler ?

### Méthode optique

En 2007, un groupe de Villetaneuse du Laboratoire des Lasers (Direct Determination of the Boltzmann Constant by an Optical Method, C. Daussy, M. Guinet, A. Amy-Klein, K. Djerroud, Y. Hermier, S. Briaudeau, Ch. J. Bordé, and C. Chardonnet, Physical Review Letters, 98,250801) a proposé une méthode de mesure de  $k_B$  par une méthode purement optique. Le but est de mesurer  $k_B$  par l'intermédiaire d'une mesure de fréquence dont la précision espérée peut permettre d'améliorer les mesures actuelles.

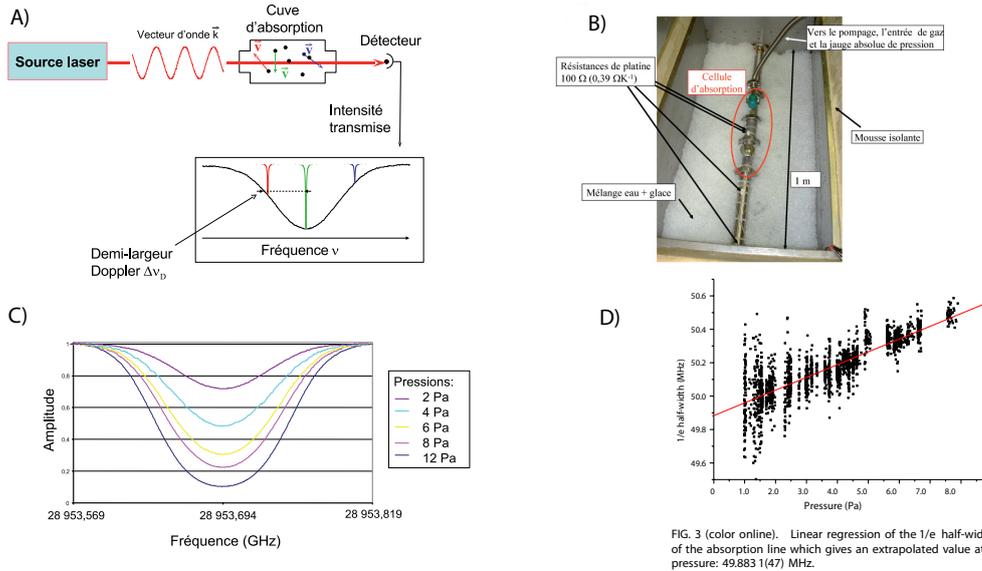
*Ceci est dans le même ordre d'idée que la disparition du mètre comme unité fondamentale puisqu'il peut être défini à partir de la mesure de la distance parcourue par la lumière (qui ne se mesure plus car c'est une constante qui vaut 299 792 458 m/s) dans le vide durant 1/299 792 458 ème de seconde ! Pour les non parisiens nous vous signalons que vous pouvez trouver un « mètre » sur un bâtiment en face de l'entrée principale du Sénat au jardin du Luxembourg au 36 rue de Vaugirard. Il servait à donner aux parisiens cette longueur de référence.*

Voici le résumé de l'article que vous trouverez en ligne : *We have recorded the Doppler profile of a well-isolated rovibrational line in the  $\nu_2$  band of  $^{14}\text{NH}_3$ . Ammonia gas was placed in an absorption cell thermalized by a water-ice bath. By extrapolating to zero pressure, we have deduced the Doppler width which gives a first measurement of the Boltzmann constant  $k_B$  by laser spectroscopy. A relative uncertainty of  $2 \times 10^{-4}$  has been obtained. The present determination should be significantly improved in the near future and contribute to a new definition of the kelvin.*

La raie considérée pour la transition est à 28 953 GHz. La masse molaire de l'ammoniac est de 17.0305 g.mol<sup>-1</sup>. On suppose que l'ammoniac n'absorbe que quand il est soumis à un rayonnement à cette longueur d'onde dans son référentiel. Mais du fait de l'effet Doppler lorsque la molécule se déplace avec la vitesse  $v_x \ll c$  dans la direction du faisceau laser il perçoit une fréquence

$$\nu = \nu_{laser} \left( 1 - \frac{v_x}{c} \right)$$

où  $c$  est la célérité de la lumière.



1. Pourquoi l'ammoniac est-il dans un tuyau baignant dans de la glace fondue? A quoi peuvent servir les résistances de platine indiquées sur la figure?
2. Le gaz n'est PAS supposé parfait. Montrer que la distribution de la composante  $v_x$  de la vitesse vaut :

$$p(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} e^{-\beta \frac{mv_x^2}{2}}$$

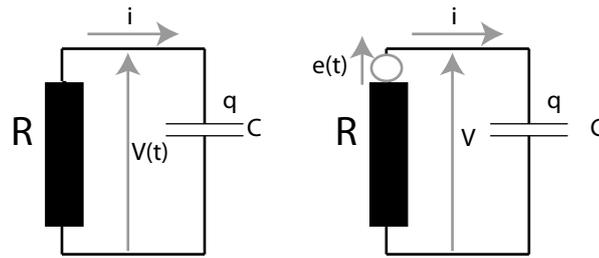
3. En déduire la distribution  $P(v)$  de la fréquence perçue dans le référentiel des molécules. Quelle est la largeur  $\Delta v_D$  de cette distribution? Donner son sens physique. Interpréter les courbes d'absorption de la figure C).

La largeur de l'absorption permet donc de déterminer  $k_B$ . Il est donc essentiel de bien prendre en compte toutes les causes d'élargissement de celle-ci. Dans un article de vulgarisation qui a suivi l'article précédent les auteurs ont écrit : « dans nos conditions expérimentales, les effets Doppler et collisionnel suffisent à rendre compte de la largeur de raie à un niveau bien meilleur que 1 ppm ».

L'élargissement spectral collisionnel est donc, comme son nom l'indique, dû aux collisions qui modifient l'émission/absorption des molécules. Il produit alors un profil Lorentzien de largeur  $\Gamma = \frac{1}{\tau}$  ou  $\tau$  est le temps moyen entre deux collisions de la molécule. On note  $n$  la densité volumique de molécules et  $\bar{v}$  la vitesse quadratique moyenne des molécules. On suppose que les molécules sont des sphères de rayon  $r$ .

4. Montrer que le temps entre deux collisions s'exprime  $\tau = \frac{1}{4n\bar{v}\pi r^2}$ . En déduire la dépendance de la largeur spectrale collisionnelle en fonction de la pression  $P$  et la température.
5. Le profil global est donc la convolution entre le profil gaussien avec Doppler et un profil Lorentzien. Le profil se calcule numériquement de manière générale. Mais à faible pression l'effet collisionnel est une perturbation et la largeur globale qui en résulte est égale à la largeur Doppler plus un terme proportionnel à la pression  $\Delta v = \Delta v_D + a\Gamma$ . En déduire la valeur de  $k_B$  de la courbe D) de la figure.

### Une inversion du problème : mesure de température



Dans certains domaines de la matière condensée à basse température, la question de la mesure de température se pose. Pour cela les chercheurs utilisent de simples résistances. Du fait des fluctuations du gaz d'électrons dans la résistance il apparaît aux bornes de celle-ci des fluctuations de tension. On imagine un circuit très simple où une résistance  $R$  est connectée à une capacité  $C$ . On oriente le circuit pour le courant  $i$ . On note  $q$  la charge d'une borne de la capacité et  $V$  la tension à ses bornes. Les fluctuations donnent donc un bruit  $V(t)$  qui force la charge  $q$  à ne pas rester nulle. Le système se comporte comme une résistance classique, sans bruit, à laquelle on rajoute en série, par exemple, un générateur de tension aléatoire  $e(t)$ .

1. Quelle est la valeur moyenne de  $e(t)$  :  $\langle e(t) \rangle$ .
2. Établir l'équation vérifiée par  $q(t)$ .
3. Faire une analogie avec le cas d'une particule Brownienne dans le modèle de la force aléatoire de Langevin.
 

Tout comme dans le cas d'une particule Brownienne on suppose qu'il n'y a pas de corrélation temporelle du bruit  $\langle e(t)e(t') \rangle = A\delta(t-t')$  où  $A$  est une constante. On rappelle que dans le cas à 1 dimension la même relation pour une particule Brownienne pour la force de Langevin donnait  $\langle F_L(t)F_L(t') \rangle = 2k_B T \alpha \delta(t-t')$  où  $\alpha$  est le coefficient de friction visqueuse sur la particule.
4. Pour trouver cette relation nous avons utilisé le fait que  $\langle \frac{1}{2}mv_x^2 \rangle = \frac{1}{2}k_B T$  où  $v_x$  est une composante de la vitesse d'une particule. Quelle relation du même type peut on utiliser ici ?
5. Par analogie donner la valeur de  $A$  en fonction des paramètres du problème.
6. En déduire une méthode de mesure de la température à l'aide d'une telle résistance. En quoi est-il nécessaire de connaître  $k_B$  pour cette mesure ? On donnera un protocole aussi détaillé que possible. On prêtera une attention particulière au fait que le bruit est un « bruit blanc ». Est-ce le même principe que pour une mesure par une thermistance ? Faire une application numérique pour une résistance de  $100\text{k}\Omega$  à  $3\text{K}$  et à l'ambiante pour une bande passante de  $10\text{kHz}$ .

### 3.14 Excitons (Examen 2016)

Une illumination laser d'un semi-conducteur peut générer des électrons (charge  $-e$  et masse effective  $m_e$ ) et des trous (charge  $+e$  et masse effective  $m_h$ ). Ces charges qui sont créés simultanément peuvent alors s'apparier en ce qui s'appelle des excitons ou rester sous forme de plasma. Cet exercice porte sur un modèle de ce phénomène.

1. Calculer l'énergie libre d'un gaz à la température  $T$  composé de  $N_e$  électrons et  $N_h$  trous sans interaction.
2. L'appariement en exciton d'une paire électron/trou abaisse l'énergie de la paire d'une valeur  $\varepsilon$ . Calculer l'énergie libre d'un gaz de  $N_p$  excitons considérés comme de particules classiques de masse  $m_e + m_h$ .
3. Calculer les potentiels chimiques des trois espèces. En déduire la condition d'équilibre.
4. Déterminer à haute température la densité  $n_p$  d'excitons en fonction de la somme de celles des trous  $n_h$  et électrons  $n_e$ .

### 3.15 Traction sur une molécule d'ARN (Examen 2017)

Cet exercice porte sur l'article : Reversible Unfolding of Single RNA Molecules by Mechanical Force de Jan Liphardt, Bibiana Onoa, Steven B. Smith, Ignacio Tinoco Jr., Carlos Bustamante, SCIENCE VOL 292 27 p.733.

En 2001 le groupe de C. Bustamante a pour la première fois tiré sur une molécule d'ARN. Pour cela le groupe a fixé une molécule d'ARN de séquence déterminée entre deux brins d'ADN eux mêmes fixés sur deux billes piégées dans des pinces optiques, voir figure 3.5. Dans cette partie on néglige tout effet quantique et on suppose la température constante égale à  $T$ .

**Pinces optiques** On considère un laser focalisé dans un échantillon aqueux pour former une pince optique agissant sur une bille de  $1 \mu\text{m}$  de diamètre. Cette pince peut être caractérisée par un puits de potentiel  $V$ . On suppose que  $V$  est de la forme

$$V(x) = -V_p e^{-\frac{\delta x^2}{2a^2}} \quad (3.16)$$

où  $\delta x = x - x_0$  est l'écart de la position du centre de la bille  $x$  par rapport à la position du centre du puits  $x_0$ , et  $a = 500 \text{ nm}$  la demi largeur du puits. Pour calibrer le système, on mesure les fluctuations quadratiques moyennes de la bille au repos et on observe  $\langle \delta x^2 \rangle = 125 \text{ nm}^2$  pour une puissance du laser  $P = 10 \text{ mW}$ .

1. Quelle est l'origine des fluctuations de la billes dans le puits de potentiel résultant de la focalisation du faisceau laser ?
2. Déterminer la valeur de la raideur  $k$  des pinces optiques, i.e. la constante de raideur du ressort auquel on peut assimiler l'effet du potentiel au voisinage de piégeage .

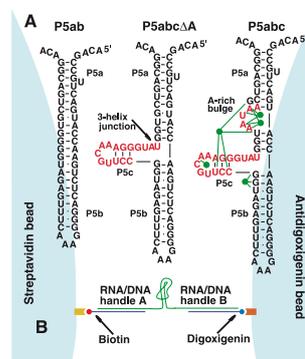


Fig. 1. (A) Sequence and secondary structure of the P5ab, P5abΔA, and P5abc RNAs. The five green dots represent magnesium ions that form bonds (green lines) with groups in the P5c helix and the A-rich bulge  $\beta$ . (B) RNA molecules were attached between two  $2\mu\text{m}$  beads with  $\sim 500$ -base pair RNA:DNA hybrid handles.

FIGURE 3.5 – Schéma de l'expérience : des molécules d'ARN utilisées pour l'expérience et schéma du dispositif : 3 molécules d'ARN avec des inserts ayant des structures secondaires et tertiaires différentes. Ces molécules sont hybridées à des molécules « poignée » d'ADN simple brin (500 paires de bases), elles-mêmes fixées à des billes.

La figure 3.6 représente les courbes force-extension obtenues pour une molécule sans insert d'ARN (en rouge !) et une molécule avec insert d'ARN de type P5ab en présence de magnésium. On observe donc des sauts discontinus qui montrent que l'ARN ne se trouve que sous deux états : replié avec les liaisons hydrogènes établies ou déplié avec les liaisons hydrogènes entre les bases rompues.

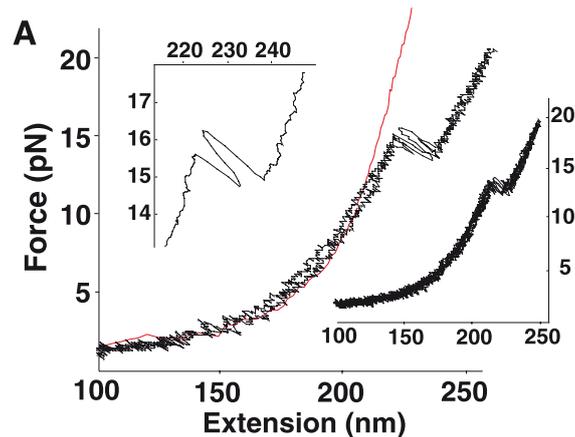


FIGURE 3.6 – Courbe d'extension obtenue en tirant sur un des ARN de la figure 1 P5ab.

**Mesure d'ensemble** Une première mesure consiste à effectuer la transition plié  $\rightarrow$  déplié plusieurs fois. La variation de la force pour laquelle la transition plié  $\rightarrow$  déplié s'effectue reflète la nature stochastique de ce processus facilité par l'agitation thermique.

Ces mesures permettent de tracer la fraction de molécules dépliées en fonction de la force (voir figure 3.7). En utilisant la figure 3.6 déterminer la variation de longueur typique de la transition  $\Delta x(F_{1/2})$ .  $F_{1/2}$  est la force ou en moyenne la moitié des molécules sont dépliées.

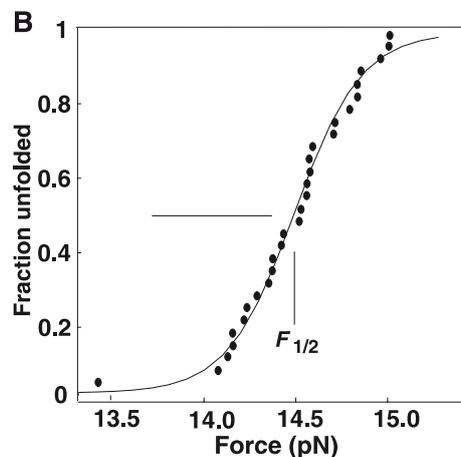


FIGURE 3.7 – Proportion de molécules dépliées en fonction de la force.

1. Quelle fonction décrit la courbe de la figure 3.7 qui permet d'ajuster les points expérimentaux ?
2. En déduire la variation d'énergie libre de la transition observée  $\Delta G_T$ .

**Mesure temporelle** On modifie le dispositif de pinces optiques pour pouvoir travailler à force constante. La figure 3.8 montre des enregistrements temporels de l'extension du système obtenus à différentes forces en présence de magnésium.

1. Quel est l'ensemble à considérer et comment s'écrit la fonction de partition dans cette configuration expérimentale ?

2. Proposer un schéma du profil énergétique pour cette transition. Quel est l'effet de la force sur un tel profil ?
3. Proposer une méthode de mesure de  $\Delta G_t$  à partir de ces courbes.
4. Quel est l'intérêt de cette méthode par rapport à la précédente ?
5. La figure 3.9 représente la valeur de la constante d'équilibre (rapport deux concentrations états dépliés sur états repliés) en fonction de la force. Comment cette courbe s'obtient-elle à partir des données de la figure 3.8 ?
6. Comment estimer la durée du vie des états repliés et dépliés à partir de la figure 3.8 ?
7. Les données précédentes permettent de mettre en évidence un état de transition distant de  $\delta x_{uf} = 11.5nm$  de l'état déplié et  $\delta x_{fu} = 11.9nm$  de l'état plié. Comment obtenir ces données à partir des données expérimentales précédentes ?
8. En absence de magnésium ces distances restent similaires mais la force nécessaire au dépliement passe de 14,5 à 13,3pN. Quel est donc l'effet du magnésium sur la réaction ?

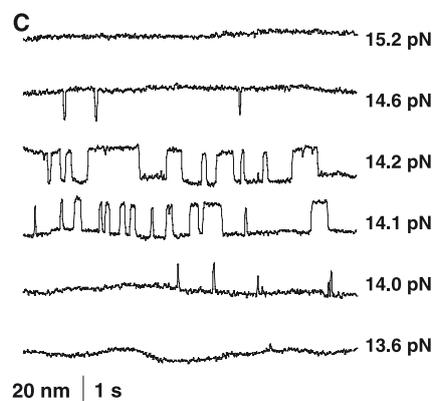


FIGURE 3.8 – Traces temporelles de l'extension en fonction du temps à différentes forces

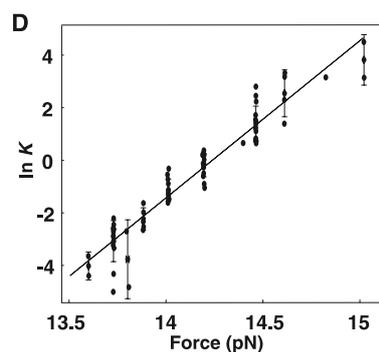


FIGURE 3.9 – Constante d'équilibre en fonction de la force

**Effet du taux de charge** En tirant sur l'ARN *P5abcΔA* on obtient le même comportement général avec les mêmes états de transitions mais suivant le taux de charge, i.e. la variation de la vitesse avec le temps, il apparaît maintenant une hystérésis (cf figure 3.10). Quelle peut-être l'origine de ce phénomène ?

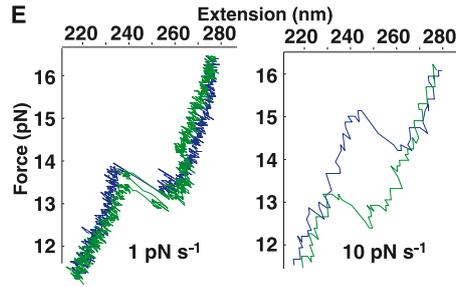


FIGURE 3.10 – Courbes d'extension obtenues à différents taux de charge.

### 3.16 Energie d'une interface (Test novembre 2018)

On considère un liquide dans un récipient. L'ensemble est à la température  $T$ . On veut déterminer l'amplitude des fluctuations thermique de cette dernière. On va traiter pour plus de simplicité mathématique le problème de l'interface à une dimension. L'interface est alors décrite par une courbe ou la hauteur de l'interface  $y$  dépend de la position suivant l'axe  $x$ . La courbe  $y(x)$  est donc l'équation de l'interface. On supposera que la surface du récipient est préparée de telle manière que la position du liquide sur les parois ne bouge pas et reste en 0. La largeur du récipient sera notée  $L$ . On a donc  $y(0) = y(L) = 0$ . On note  $\mathcal{L}$  la longueur de l'interface avec bien sur  $\mathcal{L} = L$  si  $\forall x, y(x) = 0$ . L'excès d'énergie interfaciale est donnée par

$$E = \gamma(\mathcal{L} - L)$$

où  $\gamma$  est la tension de surface.

#### Energie interfaciale

1. Montrer que  $\mathcal{L} = \int_0^L \sqrt{1 + \left(\frac{dy}{dx}\right)^2} dx$

Compte tenu des conditions aux limites aux bords on décompose  $y$  en série de Fourier :  $y(x) = \sum_1^N A_n \sin\left(\frac{\pi n x}{L}\right)$ .

On se limite dans la suite au cas où  $\left(\frac{dy}{dx}\right)^2 \ll 1$ .

2. Comment s'écrit l'énergie en fonction de l'amplitude des modes de Fourier, les  $A_n$  ?
3. Quelle est la probabilité  $P(A_n)$  d'observer l'amplitude  $A_n$  pour le mode  $n$  ? La probabilité d'avoir  $A_n$  et  $A_m$  pour les modes  $n$  et  $m$  ? En déduire  $\langle A_n \rangle$  et  $\langle A_n A_m \rangle$ .

On note  $\Delta y = y(x) - y(x')$  la différence de hauteur d'interface entre 2 points distants en  $x$  et  $x'$ .

4. Calculer  $\langle y(x)y(x') \rangle$  avec  $x' \geq x$ .
5. En déduire  $\langle (\Delta y)^2 \rangle$ .

On donne :

$$\sum_1^{\infty} \frac{1}{n^2} \cos(nx) = \frac{\pi^2}{6} - \frac{\pi|x|}{2} + \frac{x^2}{4}$$

pour  $0 \leq x \leq 2\pi$ .

**Un modèle discret pour la tension de surface** On considère que les molécules des 2 phases sont positionnées sur des sommets d'un maillage carré de taille  $N \times N$  (avec  $N \gg 1$ ), d'arête unité. D'un côté de l'interface les molécules sont modélisées par des spins  $S$  de module donné pointant dans une direction et de

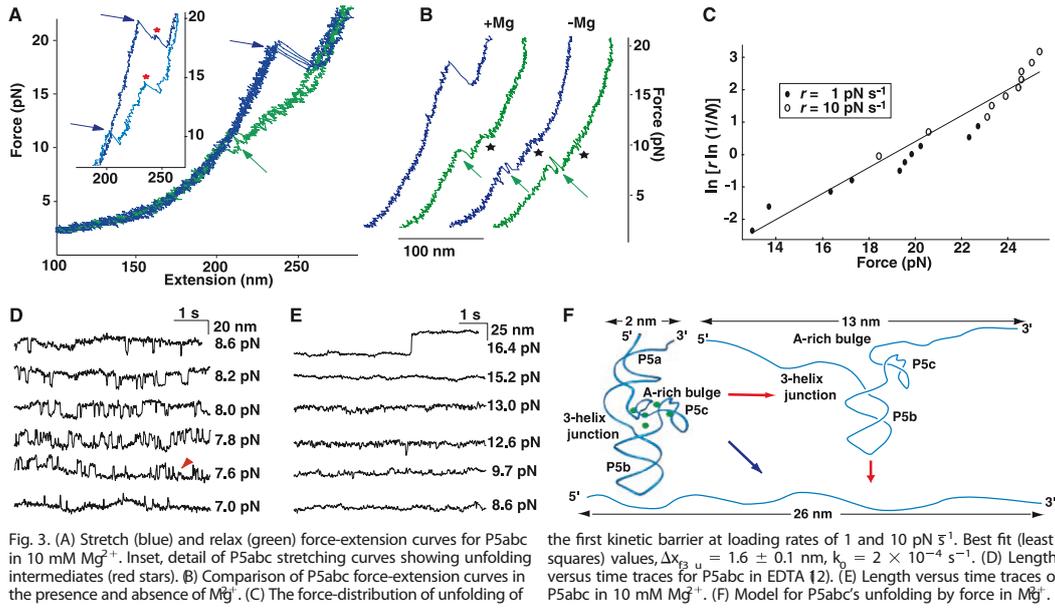


FIGURE 3.11 – Résultats sur la séquence P5abc.

l'autre comme des spins pointant dans la direction opposée (on a donc un analogue de spins 1/2). L'énergie d'interaction des spins, dipôles magnétiques, conduit à écrire l'énergie comme :

$$E = -J \sum_{(i,j)} S_i S_j$$

. Dans cette écriture  $\sum_{(i,j)}$  indique une somme sur les plus proches voisins et  $S_m = \pm 1$ .

L'interface est décrite avec des variables  $y_p$  qui sont les hauteurs des marches de l'interface au point d'abscisse  $x_p$ .

6. Montrer que l'énergie due à l'interface est donnée par

$$E = 2JN + 2J \sum_1^N |y_p|$$

7. Par rapport à la partie précédente que représente  $\sum_1^N (1 + |y_p|)$  ?

8. On suppose qu'une extrémité de l'interface est fixée, et les  $y_p$  sont des entiers qui sont des variables aléatoires variant entre  $-\infty$  et  $+\infty$ . Factoriser la fonction de partition. On fera apparaître  $\zeta = e^{-2\beta J} \coth(\beta J)$ .

9. En déduire l'énergie de l'interface par unité de longueur ainsi que l'énergie libre associée. Examiner les deux cas limites  $\beta J \ll 1$  et  $\beta J \gg 1$ . Commentez.

10. Quelle est la probabilité pour que  $|y_p|$  soit égal à  $m$  ( $m \in \mathbb{N}$ ) ? En déduire  $\langle |y_p| \rangle$  et  $\langle y_p^2 \rangle$ . Vérifiez que l'on peut exprimer l'énergie par unité de longueur comme :

$$2J(1 + |y_p|)$$

et que

$$\langle y_p^2 \rangle = \frac{c}{\sinh^2 \beta J}$$

où l'on donnera l'expression de  $c$ .

# Chapitre 4

## Ensemble grand-canonique

### 4.1 Adsorption d'un gaz à la surface d'un solide [N]

Un récipient de volume  $V$  contient un gaz parfait de molécules monoatomiques. Ce gaz est en contact avec un solide dont la surface peut piéger des atomes du gaz. On suppose que cette surface se comporte comme un ensemble de pièges ou de sites d'adsorption. Chaque site peut absorber un seul atome, dans un état (unique) d'énergie  $-\varepsilon_0$ . L'ensemble est en équilibre à la température  $T$  et on peut considérer que l'ensemble des atomes adsorbés (phase adsorbée) constitue un système dont le nombre de particules n'est pas fixé, mais dont le potentiel chimique  $\mu$  et la température  $T$  sont fixés par le gaz dans lequel est plongé le système. Le solide présente  $A$  sites d'adsorption possibles.

1. Calculer la fonction de partition canonique  $Z(A, T, N)$  d'un ensemble de  $N$  atomes adsorbés. Bien entendu, on suppose que  $A > N$ .
2. En déduire la fonction de partition grand-canonique  $\Xi(A, T, \mu)$  de la phase adsorbée.
3. Calculer le nombre moyen d'atomes adsorbés  $\bar{N}_{\text{ads}}$  en fonction de  $\varepsilon_0$ ,  $\mu$ ,  $A$  et  $T$ . En déduire la probabilité d'occupation d'un site, notée  $\theta = \frac{\bar{N}_{\text{ads}}}{A}$ .
4. Le potentiel chimique  $\mu$  est fixé par le gaz parfait. En déduire une expression pour le nombre moyen d'atomes adsorbés  $\bar{N}_{\text{ads}}$  en fonction de la pression du gaz  $P$ , du nombre de sites  $A$  et de la température  $T$  (on négligera le nombre d'atomes adsorbés devant le nombre d'atomes du gaz). On posera

$$P_0(T) = k_B T \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\beta \varepsilon_0} \quad (4.1)$$

On exprimera  $\theta$  en fonction de  $P$  et de  $P_0(T)$ .

5. Tracer les *isothermes de Langmuir*, c'est-à-dire les courbes  $P \mapsto \theta(P)$ .
6. Citer des situations dans lesquelles un gaz est effectivement adsorbés sur une surface et donner l'ordre de grandeur typique de  $\varepsilon_0$ . Voyez-vous les inconvénients de la description simplifiée présentée dans cet exercice ?

### 4.2 Équilibre chimique [T]

On s'intéresse à l'équilibre de la réaction chimique



où l'on note  $m_A$ ,  $m_B$  et  $m_M = m_A + 2m_B$  les masses des trois éléments. On note  $\bar{N}_A$  et  $\bar{N}_B$  les nombres totaux d'éléments  $A$  et  $B$ ,  $N_A$  et  $N_B$  les nombres de molécules  $A$  et  $B$ ,  $N_M$  le nombre de molécules  $M$ . Les espèces  $A$ ,  $B$  et  $M$  sont trois gaz enfermés dans une enceinte de volume  $V$ . Les énergies au repos de  $A$ ,  $B$  et  $M$  sont  $\varepsilon_A$ ,  $\varepsilon_B$  et  $\varepsilon_M$ .

1. Exprimer la conservation des éléments  $A$  et  $B$ .
2. On suppose  $N_A$ ,  $N_B$  et  $N_M$  fixés. Déterminer la fonction de partition du système. Montrer qu'elle s'écrit comme le produit de trois fonctions de partition élémentaires. Calculer  $F$ .
3. On ne suppose plus  $N_A$ ,  $N_B$  ni  $N_M$  fixés par la suite. Donner la probabilité  $p(N_A)$  d'avoir  $N_A$  molécules  $A$ .
4. Montrer que la maximisation de  $p(N_A)$  conduit à la relation  $\mu_A + 2\mu_B = \mu_M$ .
5. Exprimer  $\mu_A$ ,  $\mu_B$  et  $\mu_M$  pour montrer la loi d'action de masse,

$$\frac{n_A n_B^2}{n_M} = \frac{r^3}{(1+2r)^{3/2}} \lambda_A^{-6} e^{\beta \Delta \varepsilon} \quad (4.3)$$

avec  $r = m_B/m_A$ ,  $\lambda_A$  la longueur d'onde thermique de De Broglie associée à l'espèce  $A$ , et  $\Delta \varepsilon = \varepsilon_M - \varepsilon_A - 2\varepsilon_B$ .

### 4.3 Fluctuations

Montrer que dans l'ensemble grand-canonique, pour un système classique de particules en interaction, les fluctuations relatives du nombre de particules s'expriment comme

$$\frac{\Delta N}{\langle N \rangle} = \sqrt{\frac{nk_B T \chi_T}{\langle N \rangle}} \quad (4.4)$$

On a noté par  $\chi_T$  la compressibilité isotherme. Cette formule permet en général de justifier l'équivalence entre les approches canonique et grand-canonique. Il existe une situation physique dans laquelle on ne peut conclure dans ce sens ; laquelle ?

# Chapitre 5

## Solides

### 5.1 Capacité thermique du nitrure de bore (Test 2010) [N]

Le nitrure de bore (BN) est un solide cristallin dont l'organisation spatiale s'apparente à celle du carbone. Comme ce dernier, il existe sous plusieurs formes polymorphiques, dont l'une est analogue au diamant et l'autre au graphite. La forme *diamant* est l'un des matériaux les plus durs connus et la forme *graphite* est utilisée comme lubrifiant. Ces deux polymorphes possèdent des propriétés d'absorption radar. Des nanotubes de BN ont été récemment réalisés, qui semblent prometteurs pour leurs propriétés optiques. La température de fusion du BN est entre 2 900 et 3 100 K et sa masse volumique est  $3,49 \text{ g/cm}^3$ . On rappelle enfin qu'une calorie égale 4,18 Joules et que la constante des gaz parfaits vaut  $R = \mathcal{N}_A k_B = 8,314 \text{ USI}$ .

L'objectif de cet exercice est d'explorer l'une des propriétés thermiques de l'une des deux formes du BN, à savoir sa capacité thermique. Les courbes expérimentales sont tirées de la référence suivante : [A.S. Dworkin et al., J. Chem. Phys. 22, 837 \(1954\)](#).

1. La courbe expérimentale de la figure 5.1(a) présente la capacité thermique du BN en fonction de la température. Tracer qualitativement l'extrapolation de cette courbe dans un régime de température plus élevé, tout en restant en deçà du point de fusion. Préciser les échelles des axes de coordonnées.
2. On modélise le cristal par une assemblée de  $N$  oscillateurs classiques indépendants de masse  $m$  et de pulsation propre  $\omega_0$ . On appelle  $\mathbf{r}_i$  les positions des  $N$  atomes (mesurées par rapport à leur position d'équilibre dans le cristal) et  $\mathbf{p}_i$  les impulsions associées. Écrire le hamiltonien  $H$  de l'ensemble des  $N$  atomes en fonction des  $\mathbf{r}_i$ ,  $\mathbf{p}_i$ , de  $m$  et de  $\omega_0$ .
3. Écrire la fonction de partition canonique  $Z$  du système lorsque celui-ci est en contact avec un thermostat lui imposant une température  $T$  (on posera  $\beta = (k_B T)^{-1}$ ). On exprimera  $Z$  en fonction des deux quantités suivantes  $\lambda = \sqrt{\frac{\beta \hbar^2}{2\pi m}}$  et  $\ell = \sqrt{\frac{2\pi}{\beta m \omega_0^2}}$ . Retrouver par le calcul la capacité thermique  $C_v$  en fonction de  $N$  et de  $k_B$ .
4. Quel est le sens physique de  $\lambda$  ? Et celui de  $\ell$  ? Estimer l'ordre de grandeur de  $\hbar \omega_0$  sur la courbe de la figure 5.1(a), et justifier, en donnant l'ordre de grandeur de  $\frac{\lambda}{\ell}$ , que la description classique proposée en 2 doit être abandonnée au profit d'une description quantique lorsqu'on se restreint au domaine de température proposé dans la figure 5.1(a).
5. Dans l'approximation de Debye, on remplace la fréquence unique  $\omega_0$  par un continuum de pulsations  $\omega_{\mathbf{k}}$  indicées par le vecteur d'onde  $\mathbf{k}$  et de relation de dispersion  $\omega_{\mathbf{k}} \approx c ||\mathbf{k}||$ . On impose de surcroît une coupure supérieure  $\omega_0$ . Ces modes propres représentent la propagation dans le cristal d'ondes planes de vibration suivant la direction  $\mathbf{k}$ . En tenant compte des trois directions de polarisation possibles et en appliquant des conditions aux limites périodiques, exprimer le nombre de modes  $g(\omega)d\omega$  ayant une pulsation entre  $\omega$  et  $\omega + d\omega$  en fonction de  $V$  (volume du système), de  $c$  et de  $\omega$ .

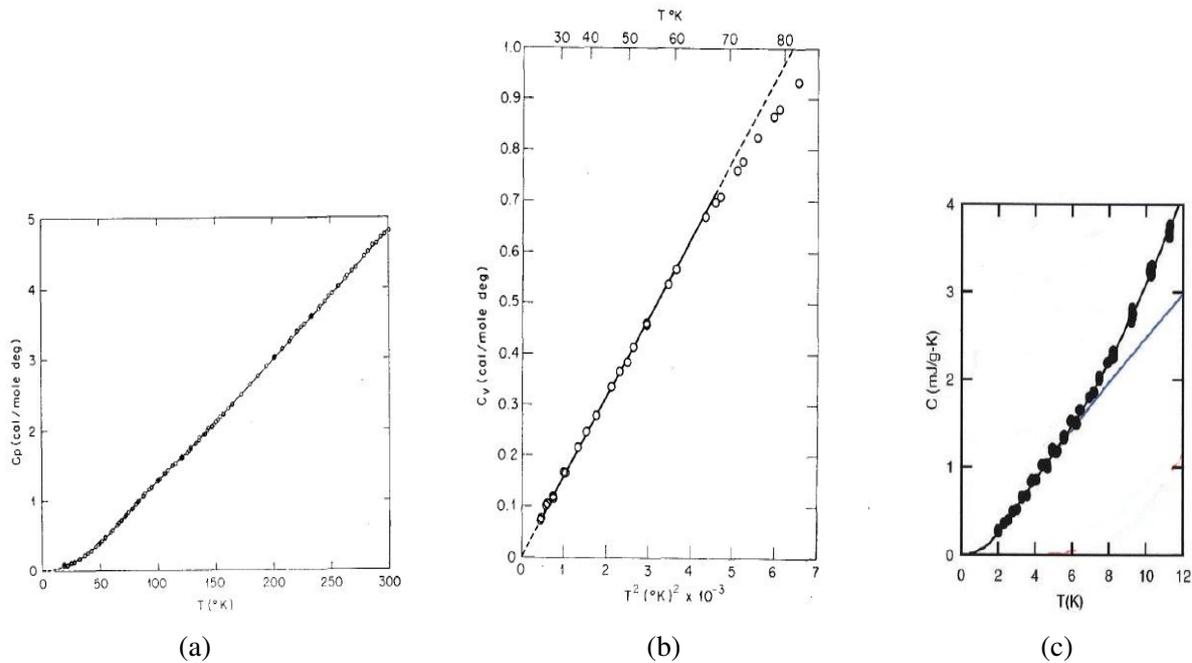


FIGURE 5.1 – (a) Capacité thermique à pression constante (en  $\text{calK}^{-1} \text{mol}^{-1}$ ) en fonction de la température (en K). (b) Capacité thermique à volume constant en ( $\text{calK}^{-1} \text{mol}^{-1}$ ), en fonction du carré de la température, exprimée en  $10^{-3} \text{K}^2$ . (c) Capacité thermique (en  $\text{mJg}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) en fonction de la température (en K).

6. Dans cette question intermédiaire, on considère un seul oscillateur harmonique quantique de pulsation propre  $\Omega$ . On rappelle que ses niveaux d'énergie sont les  $\hbar\Omega(n + 1/2)$ , et qu'ils sont indexés par un entier  $n \in \mathbb{N}$ , que l'on appellera « nombre d'occupation ». Exprimer la fonction de partition canonique  $\zeta$  de cet oscillateur en fonction de  $\beta$ ,  $\hbar$  et  $\Omega$ . Exprimer le nombre d'occupation moyen  $\langle n \rangle(\Omega)$  en fonction de  $\beta$ ,  $\hbar$  et  $\Omega$ .
7. En utilisant la question intermédiaire 6, écrire la contribution à l'énergie interne d'un mode de pulsation  $\omega$  en fonction de  $\langle n \rangle(\omega)$ . En déduire l'énergie interne totale sous la forme d'une intégrale sur  $\omega$  faisant intervenir la fonction  $g(\omega)$  (que l'on n'explicitera pas).
8. Montrer que l'énergie interne par particule, dans le régime de température  $\beta\hbar\omega_0 \gg 1$ , se comporte comme  $U/N = C_1 + C_2T^4$ , où  $C_1$  et  $C_2$  sont des constantes que l'on ne cherchera pas à calculer. En déduire le comportement de  $C_v/N$  en fonction de  $T$  dans ce régime de température.
9. Dans le régime de basse température, l'expérience donne les résultats de la figure 5.1(b). Quelle devrait être la dépendance de  $g(\omega)$  en  $\omega$  qui rendrait le calcul de l'intégrale du 7, extrapolé à basse température, compatible avec la courbe expérimentale ?
10. Les deux formes du BN sont soit la forme diamant, soit la forme graphite, dans laquelle le cristal apparaît comme un empilement de feuillets cristallins bidimensionnels. Justifier que l'expérience concerne cette deuxième forme.
11. En réalité, les différents feuillets sont couplés entre eux. Appelons  $\omega_2$  la fréquence qui caractérise ce couplage et  $\omega_1$  celle des modes de vibrations à l'intérieur d'un même feuillet, que peut-on dire alors du rapport  $\omega_1/\omega_2$  ?
12. Cette dernière question porte sur un tout autre système que celui considéré précédemment. La figure 5.1(c) représente la capacité thermique d'une forme structurale un peu exotique du graphène (le graphène est lui-même un cristal bidimensionnel de carbone composant les feuillets du graphite). Selon vous, quelle est cette structure ?

## 5.2 Phonons et capacité thermique des solides [T]

1. *Modèle d'Einstein.* – On assimile un cristal tridimensionnel à un ensemble de  $3N$  oscillateurs harmoniques de masse  $m$  repérés par leur déviation  $\mathbf{r}_i$  par rapport à leur position d'équilibre, et soumis à une force  $-\kappa\mathbf{r}_i$ . On supposera dans un premier temps ces oscillateurs indépendants.
  - (a) Déterminer la fonction de partition canonique en fonction de  $\omega = \sqrt{\kappa/m}$ . On pourra poser  $\beta_E^{-1} = \hbar\omega$ , ce qui définit la température d'Einstein  $T_E$ .
  - (b) Déterminer l'énergie libre  $F$ , l'énergie interne  $U$  et l'entropie  $S$ .
  - (c) Quel est le comportement de  $U$  lorsque  $T \ll T_E$ , et lorsque  $T \gg T_E$  ?
  - (d) En déduire la capacité thermique, et préciser son comportement pour  $T \ll T_E$  et  $T \gg T_E$ .
2. *Modèle de Debye.* – On abandonne à présent l'hypothèse d'oscillateurs indépendants et l'on va supposer qu'il existe une relation de dispersion de la forme  $\omega = c|\mathbf{k}|$  associée à chaque mode  $\mathbf{k}$ , dans la limite du continu.
  - (a) Selon vous, quel est le domaine de validité de cette relation de dispersion ? Justifier. Critiquer.
  - (b) On introduit  $\omega_D$ , une fréquence de coupure en deçà de laquelle la relation de dispersion précédente est valable. Quel est le sens physique de  $\omega_D$  ? Justifier son existence (on pourra considérer des oscillateurs harmoniques couplés).
  - (c) Quel est le nombre de modes  $g(\omega)d\omega$  entre  $\omega$  et  $\omega + d\omega$  ? Tracer  $\omega \mapsto g(\omega)$ . Tracer par dessus une courbe de  $g(\omega)$  qui serait plus réaliste.
  - (d) En déduire que  $\omega_D = ck_D$ , où l'on exprimera  $k_D$  en fonction de la densité volumique d'atomes, notée  $m$ . Donner le sens physique de  $\lambda_D = 2\pi/k_D$ .
  - (e) Déterminer l'énergie interne  $U$ . On l'exprimera à l'aide de la fonction de Debye  $\mathcal{D}(x) = \int_0^x dy \frac{y^3}{e^y - 1}$  et de  $T_D = \hbar\omega_D/k_B$ .
  - (f) Quel est le comportement de  $U$  lorsque  $T \ll T_D$  ? En déduire celui de  $C_v$  dans ce même régime.
  - (g) Supposons qu'à basse température, tous les modes jusqu'à un certain  $k_T$  soient excités, et que ceux entre  $k_T$  et  $k_D$  ne le soient pas du tout. Estimer  $k_T/k_D$  en fonction de  $T/T_D$ . En déduire une explication qualitative du comportement trouvé à la question précédente.
  - (h) Vérifier que pour  $T \gg T_D$  on retrouve la loi de Dulong et Petit.
  - (i) Comment la constante  $c$  dépend-elle de la compressibilité du matériau ? Ordonner  $T_D$  par ordre croissant pour les matériaux suivants : diamant, plomb, sodium, cuivre.
3. On considère le hamiltonien  $\mathcal{H} = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \frac{\kappa}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)^2$ .
  - (a) Écrire les équations du mouvement pour l'atome  $j$ . Soit  $a$  le pas du réseau et soit  $\mathbf{m}_i a$  la position d'équilibre de l'atome  $i$  ( $\mathbf{m}_i$  est un triplet d'entiers). Montrer que les équations du mouvement admettent des solutions de la forme  $\mathbf{r}_j(t) = \mathbf{A}_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{m}_j a - i\omega t}$ . Quelle est la relation de dispersion ?
  - (b) Déterminer  $g(\omega)$ , et trouver son comportement à basse fréquence. Pouvez-vous identifier une température de Debye  $T_D$  ?
4. *Contribution électronique.* – Dans un solide, sous certaines conditions (à température suffisamment basse), les électrons constituent un *liquide de Fermi*, assimilable à une assemblée d'électrons libres affectés d'une masse effective  $m^*$  différente de leur masse réelle, incorporant l'effet des interactions.
  - (a) Rappeler l'expression de la densité d'énergie  $g(\epsilon)$ .
  - (b) Donner les expressions de l'énergie de Fermi  $\epsilon_F$ , de  $k_F$  et de  $T_F$ .
  - (c) Donner l'énergie interne en fonction de la température, et préciser son comportement dans les deux cas limites  $T \gg T_F$  et  $T \ll T_F$ .
  - (d) En déduire la capacité thermique dans la limite des basses températures. Quelle est sa dépendance en  $T$  ?
  - (e) En deçà de quelle température  $T_\times$  peut-on en effet observer, par la mesure de la capacité thermique d'un solide, ce comportement en fonction de la température ?

### 5.3 Phonons en une dimension

On considère une chaîne de  $N$  oscillateurs harmoniques couplés entre eux, dont le hamiltonien est donné par

$$\hat{H} = \sum_i \frac{\hat{p}_i^2}{2m} + \frac{\kappa}{2} \sum_i (\hat{q}_{i+1} - \hat{q}_i)^2 \quad (5.1)$$

où l'on supposera des conditions aux limites périodiques. On appellera  $a$  la distance entre particules au repos, et  $L = Na$  désignera la longueur totale. On posera enfin  $\Omega^2 = \kappa/m$ .

1. Montrer qu'en introduisant les transformées de Fourier spatiales, le hamiltonien décrit une assemblée d'oscillateurs harmoniques indépendents de pulsations  $\omega_k$  que l'on précisera en fonction du mode de Fourier  $k$ . Tracer  $k \mapsto \omega_k$ .
2. Quelle est la densité d'états ?
3. Déterminer la fonction de partition canonique de ces oscillateurs, leur énergie libre, et leur énergie interne.
4. Déterminer leur capacité thermique. Quel est son comportement à basse température ?

### 5.4 Capacité thermique nucléaire d'un métal (Test 2009)

Un métal est formé de  $N$  sites discernables, sur lesquels sont situés des atomes ayant des noyaux de spin

1. Chacun des spins peut se trouver dans l'un quelconque des trois états quantiques  $m = -1$ ,  $m = 0$  ou  $m = 1$ . Chaque noyau possède la même énergie  $\varepsilon = a$  ( $a > 0$ ) dans l'état  $m = 1$  et dans l'état  $m = -1$ , et possède l'énergie  $\varepsilon = 0$  dans l'état  $m = 0$ .

1. Le solide étant en contact avec un thermostat à la température  $T$ , calculer la fonction de partition  $z$  et l'énergie moyenne  $\langle \varepsilon \rangle$  d'un noyau en fonction de la température.
2. En déduire la fonction de partition  $Z$ , l'énergie moyenne  $\langle E \rangle$ , la capacité thermique  $C = d\langle E \rangle/dT$  et l'entropie  $S$  des  $N$  noyaux du solide en fonction de la température (les noyaux sont supposés indépendants).
3. Préciser les comportements asymptotiques de l'énergie moyenne  $\langle E \rangle$  et de la capacité thermique nucléaire  $C$  pour  $T \rightarrow 0$  et pour  $T \rightarrow +\infty$ . Tracer l'allure des courbes  $\langle E \rangle(T)$  et  $C(T)$ .
4. Le solide étant maintenant isolé, l'énergie totale des  $N$  noyaux est constante et telle que  $E = na$ , où  $n$  est un entier qui représente le nombre total de noyaux dans l'état  $m = 1$  ou dans l'état  $m = -1$  ( $0 \leq n \leq N$ ). Calculer en fonction de  $n$  le nombre total d'états accessibles du système, l'entropie microcanonique  $S^*$  et la température microcanonique  $T^*$ . On supposera  $N \gg 1$  mais  $n/N$  fini.
5. Vérifier que, si l'on remplace  $E$  par  $\langle E \rangle$ , c'est-à-dire  $n$  par  $\langle n \rangle = \langle E \rangle/a$ , où  $\langle E \rangle$  est l'énergie moyenne du système à la température  $T$  calculée dans la question 2, on obtient les égalités :

$$T^*(\langle n \rangle) = T \quad \text{et} \quad S^*(\langle n \rangle) = S \quad (5.2)$$

où  $S$  est l'entropie du système à la température  $T$  calculée dans la question 2. Commenter ce résultat.

6. Dans quelle limite les deux relations (5.2) établies en 5 sont-elles valables ? Estimer (sans calcul) l'ordre de l'erreur commise en fonction de  $N$  lorsqu'on écrit (5.2).
7. On peut mesurer la capacité thermique des noyaux de gallium. Dans une gamme de températures allant de 3 à 20 mK, on obtient expérimentalement la loi suivante :  $C_{\text{exp}}(T) = 4,3 \times 10^{-7} T^{-2} + 5,96 \times 10^{-4} T$  où  $C_{\text{exp}}(T)$  est exprimée en J/(K.mol) et  $T$  en kelvins. Interpréter le comportement de  $C_{\text{exp}}(T)$ .
8. Estimer la valeur de  $a/k_B$  en kelvins et de  $a$  en eV.

# Chapitre 6

## Théorie des liquides

### 6.1 Formule du viriel [N]

On considère  $N$  particules ponctuelles de masse  $m$  de positions  $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$  dont le potentiel d'interaction de paire entre  $i$  et  $j$  quelconques est noté  $V(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$ . L'ensemble est contenu dans un volume  $V$ , ce qui fixe la densité à  $n = N/V$ . On désignera la moyenne temporelle de  $A$  par  $\bar{A}$ .

1. Soit  $\mathcal{X} = \sum_i \mathbf{F}_i \cdot \mathbf{r}_i$ , où  $\mathbf{F}_i$  est la force totale subie par la particule  $i$ . Si  $E_c = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}$  désigne l'énergie cinétique instantanée, montrer que  $2\bar{E}_c = -\bar{\mathcal{X}}$ . Pour ce faire, il est pratique d'introduire le viriel  $\mathcal{V} = \sum_i \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{r}_i$  et d'en considérer la dérivée temporelle.
2. Montrer que la contribution totale à  $\bar{\mathcal{X}}$  des forces de pressions (exercées par les parois du récipient sur les particules) est  $-3PV$ , où  $P$  est la pression du gaz.
3. En déduire que la pression  $P$  peut s'écrire sous la forme  $P = P_{gp} + \delta P$  avec

$$\beta \delta P = -\frac{\beta n^2}{6} \int d^3r r V'(r) g(r) \quad (6.1)$$

Discuter alors le signe de  $\delta P$ . La fonction  $g(r)$  qui apparaît est la fonction de corrélation de paire. Elle est définie par

$$g(\mathbf{x}) = \frac{V}{N^2} \sum_{i \neq j} \langle \delta^{(3)}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j - \mathbf{x}) \rangle \quad (6.2)$$

4. Que devient cette formule du viriel dans le cas particulier de sphères dures en interaction ?

### 6.2 Approximation de Kirkwood dans un fluide classique (Examen 2011) [N]

L'objectif de ce problème est d'étudier un schéma d'approximation pour la fonction de corrélation de paire d'un fluide classique de particules en interaction. Le potentiel d'interaction entre deux particules  $i$  et  $j$  localisées en  $\mathbf{r}_i$  et  $\mathbf{r}_j$  sera noté  $U(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$ , que l'on écrira plus simplement  $U(r_{ij})$ , avec  $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ . On appellera  $\sigma$  la portée du potentiel d'interaction  $U$ . La masse des particules est  $m$  et le système est en contact avec un thermostat à la température  $T$  ( $\beta = \frac{1}{k_B T}$ ), dans un volume  $V$ . On raisonnera à nombre de particules  $N$  constant et on posera  $n = N/V$  la densité moyenne. On se place à la limite thermodynamique si bien que l'on invoquera  $N \gg 1$  (à densité  $n$  fixée) chaque fois qu'on l'estimera nécessaire.

On définit pour  $\ell = 1, \dots, N$  la fonction  $\rho^{(\ell)}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_\ell)$  par

$$\rho^{(\ell)}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_\ell) = \sum_{i_1 \neq \dots \neq i_\ell} \langle \delta^{(3)}(\mathbf{x}_1 - \mathbf{r}_{i_1}) \dots \delta^{(3)}(\mathbf{x}_\ell - \mathbf{r}_{i_\ell}) \rangle \quad (6.3)$$

où les crochets  $\langle \dots \rangle$  désignent une moyenne canonique.

1. Exprimer l'énergie potentielle  $E_P(\{\mathbf{r}_i\})$  en fonction des positions des particules et du potentiel d'interaction  $U$ .
2. Exprimer l'énergie cinétique  $E_c$  en fonction des impulsions  $\mathbf{p}_i$  des particules et de leur masse.
3. Montrer que la fonction de partition canonique  $Z(V, T, N)$  s'écrit sous la forme

$$Z = \frac{\lambda^{-3N}}{N!} Q, \quad Q = \int d^3 r_1 \dots d^3 r_N e^{-\beta E_P(\{\mathbf{r}_i\})} \quad (6.4)$$

où l'on précisera l'expression de  $\lambda$  et son sens physique.

4. À quelle condition sur  $\lambda$  et sur la densité moyenne  $n$  peut-on se contenter de recourir à la mécanique classique (non quantique) ?
5. On appelle  $n(\mathbf{x}) = \sum_{j=1}^N \delta^{(3)}(\mathbf{x} - \mathbf{r}_j)$  l'observable densité locale. Donner la valeur de  $\rho^{(1)}(\mathbf{x}) \equiv \langle n(\mathbf{x}) \rangle$ .
6. On s'intéresse à présent à la fonction  $\rho^{(2)}(\mathbf{x}, \mathbf{y})$  définie par

$$\rho^{(2)}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \equiv \sum_{i \neq j} \langle \delta^{(3)}(\mathbf{x} - \mathbf{r}_i) \delta^{(3)}(\mathbf{y} - \mathbf{r}_j) \rangle \quad (6.5)$$

Montrer que  $\rho^{(2)}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \langle n(\mathbf{x})n(\mathbf{y}) \rangle - \delta^{(3)}(\mathbf{x} - \mathbf{y})n$ . Quel est le sens physique de  $\rho^{(2)}$  ? Préciser la valeur de  $\rho^{(2)}(\mathbf{x}, \mathbf{y})$  lorsque  $\mathbf{x}$  et  $\mathbf{y}$  sont deux points très éloignés l'un de l'autre.

7. Montrer que

$$\rho^{(2)}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = N(N-1) \frac{1}{Q} \int d^3 r_3 \dots d^3 r_N e^{-\beta E_P(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N)} \quad (6.6)$$

8. En déduire que si l'on introduit la fonction  $\rho^{(3)}$  on peut écrire l'équation suivante, dite de Born-Green,

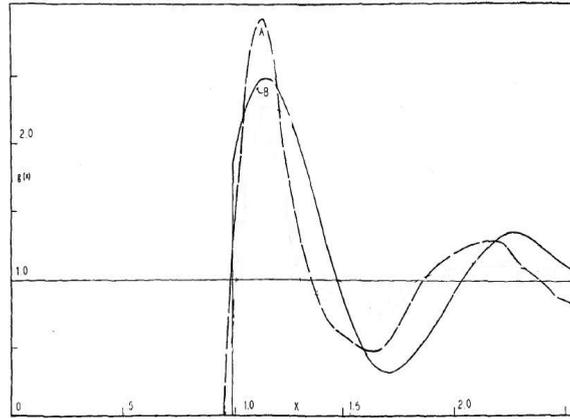
$$\nabla_{\mathbf{x}} \rho^{(2)}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = -\beta \nabla_{\mathbf{x}} U(\mathbf{x} - \mathbf{y}) \rho^{(2)}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) - \beta \int d^3 z \nabla_{\mathbf{x}} U(\mathbf{x} - \mathbf{z}) \rho^{(3)}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}) \quad (6.7)$$

9. Résoudre cette équation en oubliant le terme en  $\rho^{(3)}$  dans le membre de droite. Donner une situation physique où cette approximation est légitime pour un fluide de particules en interaction.
10. Montrer que  $\rho^{(3)}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}) = N(N-1)(N-2) \langle \delta^{(3)}(\mathbf{x} - \mathbf{r}_1) \delta^{(3)}(\mathbf{y} - \mathbf{r}_2) \delta^{(3)}(\mathbf{z} - \mathbf{r}_3) \rangle$ . En déduire que si  $\mathbf{z}$  est un point très éloigné de  $\mathbf{x}$  et de  $\mathbf{y}$ ,  $\rho^{(3)}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$  est proportionnelle à  $\rho^{(2)}(\mathbf{x}, \mathbf{y})$  avec un coefficient que l'on précisera.
11. Pour obtenir la fonction  $\rho^{(2)}$  en utilisant **8**, il faudrait connaître  $\rho^{(3)}$ , ce qui n'est pas le cas. Kirkwood a proposé, dans les années quarante, que l'on postule une forme particulière de  $\rho^{(3)}$ , notée  $\rho_K^{(3)}$  :

$$\rho_K^{(3)}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}) = n^{-3} \rho^{(2)}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \rho^{(2)}(\mathbf{y}, \mathbf{z}) \rho^{(2)}(\mathbf{z}, \mathbf{x}) \quad (6.8)$$

Cette forme est-elle compatible avec le résultat de la question **10** ?

12. Calculer  $\int d^3 x d^3 y d^3 z \rho^{(3)}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$ . Pour  $N$  fini, obtient-on le même résultat en remplaçant  $\rho^{(3)}$  par  $\rho_K^{(3)}$  ?
13. L'intérêt de l'approximation de Kirkwood est de convertir l'équation de la question **8** en une équation sur  $\rho^{(2)}$  seulement, que l'on peut résoudre numériquement (comme réalisé par [J.G. Kirkwood et al., J. Chem. Phys. 10, 394 \(1942\)](#)). La figure [6.1](#) présente, en fonction de  $x = r/\sigma$ , la fonction sans dimension  $g(x) = \rho^{(2)}(\mathbf{r})/n^2$ , pour de l'argon à 90 K. Selon vous, et en justifiant qualitativement votre réponse, quelle est la courbe expérimentale et quelle est la courbe théorique obtenue en résolvant l'équation de Kirkwood ?
14. Kirkwood a choisi pour décrire l'argon un potentiel  $U(\mathbf{r})$  infiniment répulsif lorsque les particules s'approchent en-deçà d'une certaine distance  $\sigma = 3,35 \text{ \AA}$ , et nul sinon. Commentez ce choix.

FIGURE 6.1 – Fonction de corrélation  $g(x)$  en fonction de la distance adimensionnée

### 6.3 Structure d'une solution de colloïdes (Examen 2012) [N]

On modélise un fluide réel dans une volume  $V$  par une assemblée de particules identiques et indiscernables de masse  $m$ , de positions  $\mathbf{r}_i$ , d'impulsions  $\mathbf{p}_i$  ( $i = 1, \dots, N$ ). Deux particules de positions  $\mathbf{r}_i$  et  $\mathbf{r}_j$  ont une énergie potentielle d'interaction  $U(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$ . On notera  $n$  la densité moyenne de particules dans le système et on posera  $\beta = \frac{1}{k_B T}$  la température inverse imposée par le thermostat en contact avec le système. L'objectif est d'étudier les fluctuations de densité dans le fluide, et comparer une formule approchée pour le facteur de structure à des résultats expérimentaux obtenus sur un système colloïdal. On se place à la limite thermodynamique si bien que l'on invoquera  $N \gg 1$  (à densité  $n$  fixée) chaque fois qu'on l'estimera nécessaire.

On introduira les fonctions

$$\rho^{(\ell)}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_\ell) = \sum_{i_1 \neq \dots \neq i_\ell} \langle \delta^{(3)}(\mathbf{x}_1 - \mathbf{r}_{i_1}) \dots \delta^{(3)}(\mathbf{x}_\ell - \mathbf{r}_{i_\ell}) \rangle \quad (6.9)$$

ainsi que  $g(\mathbf{r}) = n^{-2} \rho^{(2)}(\mathbf{x}, \mathbf{x} + \mathbf{r})$ .

1. Exprimer l'énergie potentielle  $E_P(\{\mathbf{r}_i\})$  en fonction des positions des particules et du potentiel d'interaction  $U$ .
2. Exprimer l'énergie cinétique  $E_C$  en fonction des impulsions  $\mathbf{p}_i$  des particules et de leur masse.
3. Montrer que la fonction de partition canonique  $Z(V, T, N)$  s'écrit sous la forme

$$Z = A(\lambda, N) Q_N, \quad Q_N = \int d^3 r_1 \dots d^3 r_N e^{-\beta E_P(\{\mathbf{r}_i\})} \quad (6.10)$$

où  $\lambda = \sqrt{\frac{\beta \hbar^2}{2\pi m}}$ . On précisera l'expression du préfacteur  $A(\lambda, N)$  en fonction de  $\lambda$  et de  $N$ , et l'on donnera le sens physique de  $\lambda$ .

4. À quelle condition sur  $\lambda$  et sur la densité moyenne  $n$  peut-on se contenter d'une description classique (non quantique) ?
5. Rappeler le sens physique de  $\frac{1}{V} g(\mathbf{r}) d^3 r$ . Donner l'expression de  $g_{gp}(\mathbf{r})$  pour un gaz parfait.
6. La figure 6.2 présente la fonction  $g(\mathbf{r})$  d'une espèce colloïdale particulière. Il s'agit de particules sphériques de PolyMéthylMéthAcrylate (PMMA, ou latex, de masse  $m = 8 \cdot 10^{-15}$  g) en solution dans du benzène. Extraire de la courbe une estimation du diamètre typique  $\sigma$  d'une particule. Quel est l'intérêt d'utiliser le benzène comme solvant, plutôt que de l'eau ?

En pratique, pour obtenir la figure 6.2, on mesure le facteur de structure  $S(\mathbf{q})$  (qui est pour sa part présenté à la figure 6.3) puis on en déduit la fonction  $g$  à partir de la relation  $S(\mathbf{q}) = 1 + n \int d^3 r e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} (g(\mathbf{r}) - 1)$ . Quelle est la difficulté qui pourrait expliquer le manque de données pour les faibles valeurs de  $r$  ?

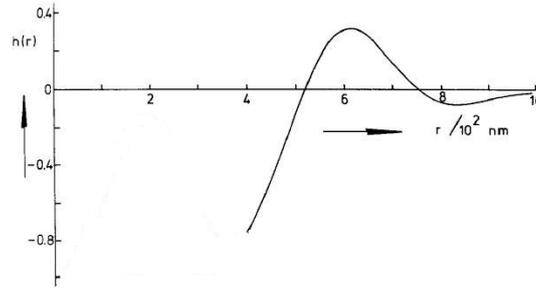


FIGURE 6.2 – La fonction  $h(r) = g(r) - 1$  est tracée en fonction de  $r$  pour une concentration de PMMA de  $5,39 \cdot 10^{-2} \text{ g/cm}^3$  à 280 K. Cette figure, comme les suivantes, provient de [E. A. Nieuwenhuis and A. Vrij, J. Colloids Int. Sci. 72, 321 \(1979\)](#).

7. Le facteur de structure  $S(\mathbf{q})$  est obtenu à partir d'une expérience de diffusion, certes, mais de diffusion de quoi au juste ?
8. Estimer la densité volumique de particules  $n$  et déterminer l'ordre de grandeur de  $n\sigma^3$ . Peut-on parler de système dilué ?
9. On va désormais chercher à rendre compte des résultats expérimentaux au moyen d'une méthode d'approximation permettant d'obtenir la fonction  $g(\mathbf{r})$  correspondante. Montrer la relation exacte suivante (dite équation de Born-Green) reliant les fonctions  $\rho^{(2)}$  et  $\rho^{(3)}$  :

$$\nabla_{\mathbf{x}}\rho^{(2)}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = -\beta\nabla_{\mathbf{x}}U(\mathbf{x} - \mathbf{y})\rho^{(2)}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) - \beta \int d^3z \nabla_{\mathbf{x}}U(\mathbf{x} - \mathbf{z})\rho^{(3)}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}) \quad (6.11)$$

10. Expliquer pourquoi, pour de faibles densités, on peut négliger le terme en  $\rho^{(3)}$  devant le terme en  $\rho^{(2)}$ . Résoudre l'équation de Born-Green dans cette limite.
11. Afin d'extraire des données expérimentales les échelles de longueur et d'énergie caractéristiques des interactions entre particules de PMMA, on propose de modéliser le potentiel d'interaction  $U(\mathbf{r})$  par

$$U(\mathbf{r}) = \begin{cases} +\infty & \text{si } r < \sigma \\ -\varepsilon & \text{si } \sigma < r < \alpha\sigma \\ 0 & \text{si } r > \alpha\sigma \end{cases} \quad (6.12)$$

qui représente des sphères dures dans un puits carré de profondeur  $-\varepsilon$  et de largeur  $(\alpha - 1)\sigma$  ( $\alpha > 1$ ). Tracer la fonction  $r \mapsto g(\mathbf{r})$  correspondant à ce potentiel dans le cadre de l'approximation suggérée en 10.

12. En restant dans le cadre de l'approximation précédente, déterminer la transformée de Fourier de  $g(\mathbf{r}) - 1$  en fonction de  $\mathbf{q}$ . En déduire le facteur de structure  $S(\mathbf{q})$ . Quelle est sa pseudo-période spatiale ?
13. Donner en particulier la valeur de  $S(\mathbf{q} = \mathbf{0})$ .
14. Pour estimer un ordre de grandeur de la profondeur  $\varepsilon$  du puits, on prendra une valeur raisonnable de  $\alpha$  et on extraira  $\varepsilon$  de la figure 6.3 (à gauche) donnant le facteur de structure. On donnera  $\varepsilon/k_B$  en kelvins.
15. Il est instructif de tracer la fonction de  $-k_B T \ln g(\mathbf{r})$  en fonction de  $r$ , ce qui est présenté sur la figure 6.3 (droite). Quel est le sens physique de  $-k_B T \ln g(\mathbf{r})$  ? Qu'apprend-on de l'approximation proposée dans cet examen ?

## 6.4 Le PNiPAM est-il décrit par des sphères dures ? (Examen 2013)

On s'intéresse à une solution concentrée de poly(N-isopropylacryamide), ou PNiPAM, en suspension dans du diméthylformamide (un solvant courant). Chaque molécule de PNiPAM est assimilée à un colloïde (on parle

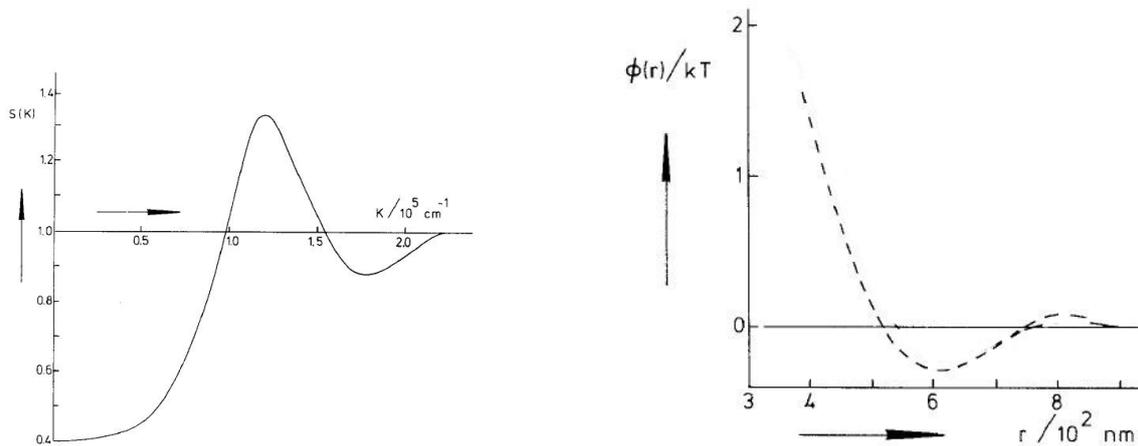


FIGURE 6.3 – À gauche : tracé du facteur de structure  $S(\mathbf{k})$  en fonction de  $k10^{-5}$  (en  $\text{cm}^{-1}$ ) pour une concentration de PMMA de  $5,39 \cdot 10^{-2} \text{ g/cm}^3$  à 280 K. À droite : tracé de  $-\ln g(\mathbf{r})$  en fonction de  $r10^{-2}$  (en nm) dans les mêmes conditions.

aussi parfois de microgel) de forme sphérique et de taille caractéristique  $\sigma$ . Se pose la question des interactions entre particules de PNIPAM : s'agit-il de sphères molles susceptibles de s'interpénétrer, ou bien de sphères dures à l'instar d'autres colloïdes usuels ? Le but de ce problème est d'analyser les données expérimentales permettant de répondre à cette question. Dans toute la suite, on modélisera les molécules de PNIPAM par des particules de masse  $m$  interagissant deux à deux au moyen d'un potentiel d'interaction  $V(r)$  entre deux particules dont les centres sont distants de  $r$ . La portée caractéristique de  $V(r)$  est l'échelle  $\sigma$ , qui est de l'ordre du dixième de micron. La solution agit comme un thermostat imposant une température  $T \simeq 300 \text{ K}$  ( $\beta = (k_B T)^{-1}$ ). On définit par  $\rho^{(\ell)}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_\ell) = \langle N(N-1) \dots (N-\ell+1) \delta^{(3)}(\mathbf{x}_1 - \mathbf{r}_1) \dots \delta^{(3)}(\mathbf{x}_\ell - \mathbf{r}_\ell) \rangle$ , où les  $\mathbf{r}_j$  désignent les positions des  $N$  colloïdes.

1. Rappeler l'expression du hamiltonien  $\mathcal{H}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i\})$  d'une assemblée de  $N$  colloïdes (on précisera l'expression de l'énergie potentielle  $E_P$  en termes du potentiel  $V$  et des positions  $\{\mathbf{r}_j\}$ ).
2. Soit  $Z$  la fonction de partition canonique du système. Montrer que  $Z$  s'écrit sous la forme  $Z = A(\lambda, N)Q$ , avec  $Q = \int d^3r_1 \dots d^3r_N e^{-\beta E_P(\{\mathbf{r}_j\})}$ . On donnera l'expression du coefficient  $A$  en fonction de  $N$  et de la grandeur  $\lambda = \sqrt{\frac{\beta \hbar^2}{2\pi m}}$  dont on rappellera le sens physique. Une description classique (non quantique), est-elle pertinente ?
3. Dans les conditions expérimentales, les densités sont de l'ordre de  $10^{20}$  particules par  $\text{m}^3$ . Peut-on parler de limite diluée ?
4. On définit  $g(\mathbf{r}) \frac{d^3r}{V}$  comme étant la probabilité de trouver une particule entre  $\mathbf{r}$  et  $\mathbf{r} + d\mathbf{r}$  sachant qu'il en existe une à l'origine (ce facteur  $\frac{1}{V}$  fait bien sûr intervenir le volume et non le potentiel). Tracer qualitativement l'allure de  $g(\mathbf{r})$  (en fonction de  $r = \|\mathbf{r}\|$ ) attendue pour le système décrit dans l'introduction. Représenter sur le même dessin le  $g(\mathbf{r})$  correspondant à un gaz parfait.
5. On peut accéder à  $g(\mathbf{r})$  expérimentalement en mesurant le facteur de structure  $S(\mathbf{q})$  dans une expérience de diffusion, avec  $S(\mathbf{q}) = 1 + n \int d^3r e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} (g(\mathbf{r}) - 1)$ . Que représente  $\mathbf{q}$  physiquement ? Quelle gamme de valeurs de  $q$  va-t-on utiliser ?
6. Soit  $w(\mathbf{r}) = -k_B T \ln g(\mathbf{r})$ . Quel est le sens physique de cette quantité ?
7. Relier  $g(\mathbf{r})$  à la fonction  $\rho^{(2)}(\mathbf{0}, \mathbf{r})$ .
8. Montrer que  $\nabla_{\mathbf{r}} g + \beta \nabla V g = -\beta n^{-2} \int d^3r' \nabla V(\mathbf{r}') \rho^{(3)}(\mathbf{0}, \mathbf{r}', \mathbf{r} - \mathbf{r}')$ . Pourquoi peut-on négliger le terme du membre de droite dans la limite des basses densités ? Tracer le  $g(\mathbf{r})$  dans cette limite pour un potentiel de type sphères dures de rayon  $\sigma$ .

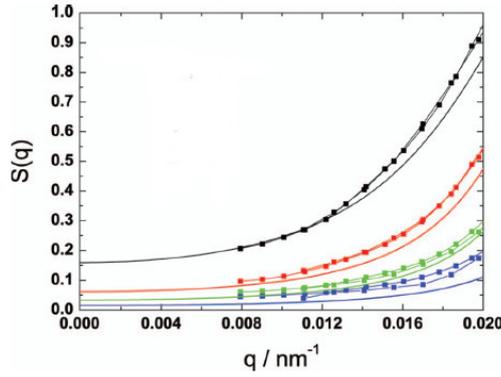


FIGURE 6.4 – Données expérimentales présentant  $S(q)$  en fonction de  $q$  à quatre densités différentes, à température ambiante. Figure extraite de T. Eckert and W. Richtering, *J. Chem. Phys.* **129**, 124902 (2008), *Thermodynamic and hydrodynamic interaction in concentrated microgel suspensions: Hard or soft sphere behavior?*.

9. Indépendamment du potentiel, à quels comportements s'attend-on pour  $g(\mathbf{r})$  dans les limites  $r \gg \sigma$  et  $r \ll \sigma$  ?

L'approximation de Percus-Yevick, dont on ne précisera pas les modalités, aboutit à une équation sur  $g(\mathbf{r})$  permettant de capturer des effets de haute densité. Cette équation s'écrit

$$g(\mathbf{r}) = e^{-\beta V(\mathbf{r})} + ne^{-\beta V(\mathbf{r})} \int d^3 r' (1 - e^{\beta V(\mathbf{r}')}) g(\mathbf{r}') (g(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - 1) \quad (6.13)$$

10. Montrer qu'à haute température, la transformée de Fourier  $w(\mathbf{q})$  de  $w(\mathbf{r})$  s'écrit

$$w(\mathbf{q}) \simeq \frac{V(\mathbf{q})}{1 + \beta n V(\mathbf{q})} \simeq V(\mathbf{q}) (1 - \beta n V(\mathbf{q})) \quad (6.14)$$

et en déduire une approximation, à haute température, du facteur de structure  $S(\mathbf{q})$  en fonction de  $V(\mathbf{q})$ .

11. Une mesure du facteur de structure à différentes densités est présentée à la figure 6.4. Préciser, en justifiant brièvement, quelles sont les courbes résultant d'une mesure à haute densité, et celles résultant d'une mesure à basse densité.
12. Quand on trace le facteur de structure à différentes densités, comme à la figure 6.5, on remarque que  $S$  est maximal pour une certaine valeur  $q_{\max}$ . Quelle valeur (approchée) attend-on pour  $q_{\max}$  en fonction de  $\sigma$ , la portée du potentiel ?
13. La valeur de  $q_{\max}$  dépend a priori de la température, de la densité et de  $\sigma$ . La théorie prédit la courbe de la figure 6.6 donnant  $q_{\max} \sigma$  en fonction de la densité adimensionnée par  $\frac{1}{6} \pi \sigma^3 n$ . La transformée de Fourier du potentiel des sphères dures n'est pas définie, mais celle de  $-\beta V(\mathbf{r}) \simeq e^{-\beta V} - 1$  l'est (c'est un artifice mathématique). En déduire, en utilisant la forme approchée de  $S(\mathbf{q})$  trouvée en 10, une expression pour  $q_{\max}$ . Quel est le problème de ce développement de haute température ? Interpréter. Localiser le point de basse densité sur la figure 6.6.

## 6.5 Développement du viriel [T]

On s'intéresse à un système de  $N$  particules classiques de masse  $m$  enfermées dans un volume  $V$ , l'ensemble étant en contact avec un thermostat à la température  $T$  ( $\beta \equiv (k_B T)^{-1}$ ). On dénotera par  $n \equiv N/V$  la densité volumique de particules ( $v \equiv n^{-1}$ ) et par  $\lambda$  la longueur d'onde thermique de De Broglie. On introduira également  $d$ , la distance moyenne entre particules, et  $\sigma$ , la portée de l'interaction entre particules.

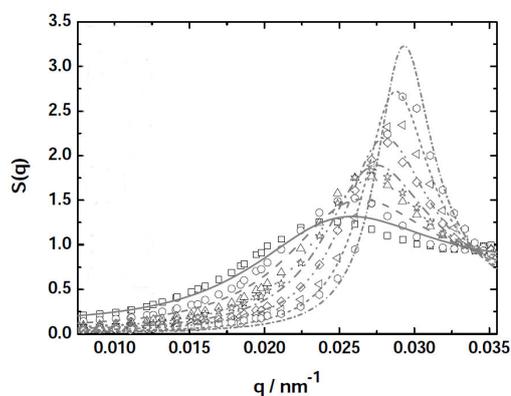


FIGURE 6.5 – Comparaison des données expérimentales présentant  $S(q)$  en fonction de  $q$  à sept densités différentes, à température ambiante, avec la prédiction issue de l'équation de Percus-Yevick dans laquelle on a supposé que le potentiel était celui de sphères dures.

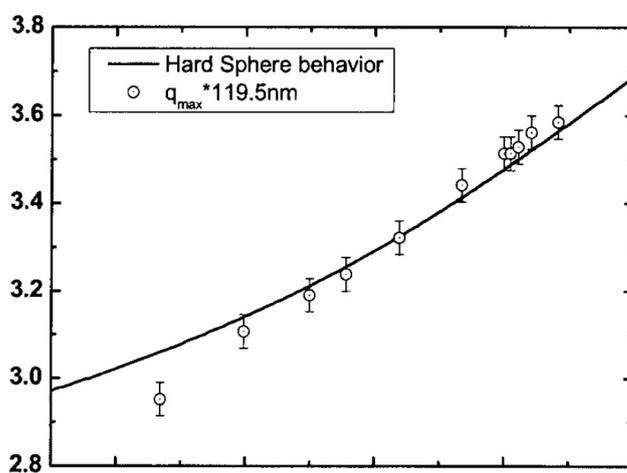


FIGURE 6.6 – Comparaison des données expérimentales présentant  $q_{\max} \sigma$  en fonction de la fraction volumique de colloïde, à différentes densités, et à température ambiante, avec la prédiction issue de l'équation de Percus-Yevick dans laquelle on a supposé que le potentiel était celui de sphères dures.

L'énergie potentielle d'interaction de deux particules séparées de  $\mathbf{r}$  est notée  $V(\mathbf{r})$ . Pour fixer les idées, on aura recours à l'une des trois formes suivantes, censées décrire avec fidélité les interactions dans les fluides réels :

$$V_1(\mathbf{r}) = \begin{cases} +\infty & \text{si } r < \sigma \\ 0 & \text{si } r \geq \sigma \end{cases} \quad V_2(\mathbf{r}) = \begin{cases} +\infty & \text{si } r < \sigma \\ -\varepsilon & \text{si } \alpha\sigma \geq r \geq \sigma \\ 0 & \text{si } r \geq \alpha\sigma \end{cases} \quad V_3(\mathbf{r}) = 4\varepsilon \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] \quad (6.15)$$

Le paramètre  $\alpha$  qui donne la largeur du puits du potentiel (2) est  $\alpha > 1$ . L'échelle d'énergie  $\varepsilon > 0$  donne la profondeur du puits pour (2) et (3). La paramètre  $\sigma$  décrit le rayon de répulsion à courte distance. Le potentiel (1) décrit d'ailleurs un ensemble de sphères dures impénétrables de diamètre  $\sigma$ . Le potentiel (3) est appelé potentiel de Lennard-Jones.

### Équation d'état et développement du viriel

L'objectif de cette partie est d'obtenir l'équation d'état sous la forme d'un développement en puissances de la densité :

$$\beta P = B_1 n + B_2 n^2 + B_3 n^3 + \dots \quad (6.16)$$

où les  $B_n$  sont des fonctions de la température seulement. Dans cette partie, on se placera dans l'ensemble grand-canonique, où c'est le potentiel chimique  $\mu$  (et non le nombre de particules) qui est fixé; la notation  $n$  désigne ici le rapport  $\langle N \rangle / V$ . On posera  $\zeta \equiv \lambda^{-3} e^{\beta\mu}$ . Cette grandeur a les dimensions d'une densité volumique.

1. Citer des exemples concrets de fluides correspondant aux potentiels (1) et (3). Quels sont les ordres de grandeurs typiques de  $\sigma$  et de  $\varepsilon$  ?
2. Montrer qu'à partir d'un développement de la grande fonction de partition à l'ordre  $\zeta^P$  on peut avoir accès à  $P$  et à  $n$  à l'ordre  $\zeta^P$ .
3. Établir que  $B_1 = 1$  et que  $B_2 = -\frac{1}{2} \int d^3r f(\mathbf{r})$ , avec  $f(\mathbf{r}) \equiv e^{-\beta V(\mathbf{r})} - 1$  (fonction de Mayer). Calculer explicitement  $B_2$  pour les potentiels (1) et (2). Tracer  $T \mapsto B_2(T)$  dans ce dernier cas. Quel est le petit paramètre adimensionné du développement du viriel ?
4. Si l'on procède à une détente isenthalpique du gaz, celui-ci va-t-il se refroidir ou se réchauffer. Connaissez-vous une application ?
5. Dans l'étude des fluides réels, on prend souvent comme point de départ l'équation d'état phénoménologique de Van der Waals,

$$\beta P = \frac{n}{1 - nb} - \beta a n^2 \quad (6.17)$$

Donner le sens physique de  $a$  et  $b$ . Montrer que cette forme est compatible avec le développement du viriel, à condition d'identifier  $a$  et  $b$  avec les grandeurs caractéristiques du potentiel. Procéder à cette identification explicitement dans le cas du potentiel (2).

### Fonction de corrélation de paire

On introduit l'observable densité locale  $n(\mathbf{x}) \equiv \sum_{i=1}^N \delta^{(3)}(\mathbf{x} - \mathbf{r}_i)$ . On définit la fonction de corrélation de paire définie par

$$g^{(2)}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \frac{1}{n^2} \langle n(\mathbf{x}) n(\mathbf{y}) \rangle \quad (6.18)$$

6. À quelle condition pourra-t-on écrire que  $g^{(2)}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \stackrel{?}{=} g(|\mathbf{x} - \mathbf{y}|)$  ?
7. Calculer  $\int d^3r g(\mathbf{r})$ . Que représente  $4\pi r^2 g(r) dr$  ?
8. Montrer que

$$\beta P = n - \frac{\beta n^2}{6} \int d^3r r \frac{dV}{dr} g(r) \quad (6.19)$$

Interpréter le signe de la correction à l'équation d'état des gaz parfaits.

9. Tracer  $r \mapsto g(r)$  pour un gaz parfait, puis pour un gaz tel que l'argon (pour l'argon, on effectuera le tracé pour deux températures distinctes).
10. Montrer que, dans les mêmes conditions qu'au 1.3, on peut développer  $g$  sous la forme

$$g(\mathbf{r}) = e^{-\beta V(\mathbf{r})} (1 + n g_1(\mathbf{r}) + n^2 g_2(\mathbf{r}) + \dots) \quad (6.20)$$

Montrer que  $g_1(\mathbf{r}) = \int d^3 r' f(\mathbf{r}') f(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ . Calculer  $g_1$  explicitement dans le cas (1), et tracer  $g$  à l'ordre  $n^1$  dans ce cas.

11. On pose  $G(\mathbf{r}) \equiv g(\mathbf{r}) - 1$ . Tracer qualitativement  $q \mapsto S(\mathbf{q}) \equiv n \int d^3 r e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} G(\mathbf{r})$ .

## 6.6 Une fonctionnelle de la densité [D]

On considère un fluide classique de particules de masse  $m$  en contact avec un thermostat à la température  $T$ . À chaque configurations des positions des particules on associe un champ de densité  $n(\mathbf{x})$  au sein du fluide. On appelle  $n_0$  la densité volumique moyenne et  $V(\mathbf{r})$  le potentiel d'interaction entre deux particules distantes de  $\mathbf{r}$ . Par convention, on supposera que  $V(\mathbf{0}) = 0$ .

1. On définit  $\lambda = \sqrt{\frac{\beta \hbar^2}{2\pi m}}$  et  $d = n_0^{-1/3}$ . Quels sont les sens physiques de  $\lambda$  et  $d$  ?
2. Exprimer l'énergie  $\mathcal{H}[n]$  d'une configuration  $n(\mathbf{x})$  comme une fonctionnelle de ce champ faisant aussi intervenir le potentiel d'interaction.
3. On se demande combien de configurations microscopiques  $\Omega[n]$  (en terme des positions des particules) correspondent à une réalisation du champ  $n(\mathbf{x})$  donnée. On appelle  $S = k_B \ln \Omega$ . Une proposition qui apparaît dans la littérature scientifique est la suivante :

$$S[n] = -k_B \int d^d x n(\mathbf{x}) \left[ \ln \frac{n(\mathbf{x})}{n_0} + 1 \right] \quad (6.21)$$

Selon vous, sur quelle approximation repose une telle écriture ?

4. Soit la fonctionnelle  $J[n] = \mathcal{H}[n] - TS[n] - \mu \int d^d x n(\mathbf{x})$  où  $\mu$  est une constante. On ajuste  $\mu$  de telle sorte que  $\frac{\delta J}{\delta n} = 0$  lorsque  $n = n_0$ . Quel est le sens physique de  $\mu$  et de  $J[n]$ . Développer  $J[n_0 + \delta n]$  à l'ordre 2 en la fonction  $\delta n$ . Quel est le sens physique de  $\left. \frac{\delta^2 J}{\delta n(\mathbf{x}) \delta n(\mathbf{y})} \right|_{n=n_0}$  ?
5. On se place dans un volume fini cubique  $L \times L \times L$  avec des conditions aux limites périodiques. Pour toute fonction  $f(\mathbf{x})$  on introduit  $\tilde{f}(\mathbf{k}) \equiv \frac{1}{L^{3/2}} \int d^d x f(\mathbf{x}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}$  la transformée de Fourier de  $f$ . Cette transformée de Fourier s'inverse selon  $f(\mathbf{x}) = \frac{1}{L^{3/2}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \tilde{f}(\mathbf{k})$  (où l'on précisera les valeurs de  $\mathbf{k}$  acceptables). Montrer qu'à l'ordre deux en les  $\delta n$  on peut écrire

$$J[n_0 + \delta n] - J[n_0] = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \left[ \tilde{V}(\mathbf{k}) + \frac{1}{\beta n_0} \right] |\delta \tilde{n}(\mathbf{k})|^2 \quad (6.22)$$

6. Dans ce genre d'approche comment s'exprimerait le facteur de structure  $S(\mathbf{k})$  en fonction de  $\tilde{V}(\mathbf{k})$ ,  $\beta$  et  $n_0$  ? En déduire la compressibilité. Quel est le domaine de validité de ces expressions ?

## 6.7 Une classe particulière de diagrammes de Mayer [D]

On modélise un fluide réel dans un volume  $V$  par une assemblée de particules identiques et indiscernables de masse  $m$ , de positions  $\mathbf{r}_i$ , d'impulsions  $\mathbf{p}_i$  ( $i = 1, \dots, N$ ). Deux particules de positions  $\mathbf{r}_i$  et  $\mathbf{r}_j$  ont une énergie potentielle d'interaction  $U(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$ . On notera  $n$  la densité moyenne de particules dans le système et on posera  $\beta = \frac{1}{k_B T}$  la température inverse imposée par le thermostat en contact avec le système. L'objectif est d'étudier les fluctuations de densité dans le fluide. On se place à la limite thermodynamique si bien que l'on invoquera

$N \gg 1$  (à densité  $n$  fixée) chaque fois qu'on l'estimera nécessaire.

On introduira les fonctions suivantes

$$\rho^{(\ell)}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_\ell) = \sum_{i_1 \neq \dots \neq i_\ell} \langle \delta^{(3)}(\mathbf{x}_1 - \mathbf{r}_{i_1}) \dots \delta^{(3)}(\mathbf{x}_\ell - \mathbf{r}_{i_\ell}) \rangle \quad (6.23)$$

ainsi que  $g(\mathbf{x} - \mathbf{y}) = n^{-2} \rho^{(2)}(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ .

1. Exprimer l'énergie potentielle  $E_P(\{\mathbf{r}_i\})$  en fonction des positions des particules et du potentiel d'interaction  $U$ .
2. Exprimer l'énergie cinétique  $E_c$  en fonction des impulsions  $\mathbf{p}_i$  des particules et de leur masse.
3. Montrer que la fonction de partition canonique  $Z(V, T, N)$  s'écrit sous la forme

$$Z = A(\lambda, N) Q_N, \quad Q_N = \int d^3 r_1 \dots d^3 r_N e^{-\beta E_P(\{\mathbf{r}_i\})} \quad (6.24)$$

où  $\lambda = \sqrt{\frac{\beta \hbar^2}{2\pi m}}$ . On précisera l'expression du préfacteur  $A(\lambda, N)$  en fonction de  $\lambda$  et de  $N$ , et l'on donnera le sens physique de  $\lambda$ .

4. À quelle condition sur  $\lambda$  et sur la densité moyenne  $n$  peut-on se contenter de recourir à la mécanique classique (non quantique)?
5. Rappeler le sens physique de  $g(\mathbf{r})d^3 r$ . Donner l'expression de  $g(\mathbf{r})$  pour un gaz parfait.
6. On introduit la fonction de Mayer  $f_{ij} = f(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) = e^{-\beta U(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} - 1$ . Montrer que

$$Q_N = \int d^3 r_1 \dots d^3 r_N \prod_{i < j} (1 + f_{ij}) \quad (6.25)$$

7. Une façon de représenter ce produit de  $\frac{N(N-1)}{2}$  termes est de le développer en une somme de  $2^{\frac{N(N-1)}{2}}$  termes distincts. Chaque terme est alors représenté par un diagramme comportant  $N$  points, et chaque facteur  $f_{ij}$  est figuré par un lien entre les points  $i$  et  $j$ . Tracer les diagrammes correspondant aux contributions  $c_1, c_2, c_3$  et  $c_4$  définies par

$$c_1 = \int d^3 r_1 \dots d^3 r_N \quad (6.26)$$

$$c_2 = \int d^3 r_1 \dots d^3 r_N f_{12} \quad (6.27)$$

$$c_3 = \int d^3 r_1 \dots d^3 r_N f_{12} f_{23} f_{31} \quad (6.28)$$

$$c_4 = \int d^3 r_1 \dots d^3 r_N f_{12} f_{23} f_{34} f_{41} \quad (6.29)$$

Pour les besoins du dessin, on prendra  $N = 6$ .

8. Les diagrammes correspondants à  $c_3$  (resp. à  $c_4$ ) sont représentés par des amas à 3 (resp. 4) particules. Dessiner d'autres diagrammes que ceux en anneaux impliquant 3 (resp. 4) particules connectées entre elles.
9. Dans toute la suite, et pour le moment sans justification physique, on ne gardera, lorsque les diagrammes impliquent plus de trois particules connectées entre elles, que ceux qui prennent la forme d'anneaux. Dessiner un anneau à 8 particules et écrire l'intégrale spatiale  $c_8$  correspondante.
10. On peut alors récrire  $Q_N$  sous la forme

$$Q_N = \omega_1 c_1 + \omega_2 c_2 + \omega_3 c_3 + \omega_4 c_4 + \dots \quad (6.30)$$

où les nombres  $\omega_\ell$  représentent la dégénérescence de chaque contribution équivalente à  $c_\ell$ . Expliquer brièvement pourquoi

$$\omega_1 = 1, \quad \omega_2 = \frac{N(N-1)}{2}, \quad \omega_3 = \binom{N}{3} \frac{2!}{2}, \quad \omega_4 = \binom{N}{4} \frac{3!}{2} \quad (6.31)$$

Proposer une forme générique pour  $\omega_\ell$  en fonction de  $\ell$  et  $N$  et montrer qu'à la limite thermodynamique  $\omega_\ell \simeq \frac{V^N}{2^\ell} n^\ell$ .

11. Soit  $\tilde{f}(\mathbf{q}) = \int d^3x e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}} f(\mathbf{x})$  la transformée de Fourier de  $f(\mathbf{x})$ . On rappelle la propriété de la transformée de Fourier d'une convolution :

$$\int d^3x_1 \dots d^3x_\ell f_{12} \dots f_{\ell-1,\ell} f_{\ell,1} = V \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} \tilde{f}^\ell(\mathbf{q}) \quad (6.32)$$

En déduire que l'énergie libre  $F$  s'écrit sous la forme

$$\frac{\beta F}{N} = \ln n \lambda^3 - 1 - \frac{n}{2} \tilde{f}(0) + \frac{1}{2n} \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} \left[ \ln(1 - n\tilde{f}) + n\tilde{f} + \frac{n^2}{2} \tilde{f}^2 \right] \quad (6.33)$$

Simplifier cette expression dans la limite diluée, d'une part, et dans la limite de haute température, d'autre part. En déduire, dans ce dernier cas, une expression approchée du facteur de structure  $S(\mathbf{q})$ .

## 6.8 Mouillage (Examen 2014)

On considère le mouillage d'une surface solide ( $N_S$  particules) par un fluide simple ( $N$  particules de masse  $m$  dans un volume  $V$ ). Le système total comporte un grand nombre  $N_S + N$  particules et il est contact avec un thermostat à la température  $T$  ( $\beta = (k_B T)^{-1}$ ). Le solide est supposé complètement rigide, au sens où les positions  $\mathbf{R}_i$  des atomes qui le composent sont considérées comme gelées. On appelle  $A$  l'aire de l'interface séparant les deux phases. La direction transverse à l'interface est notée  $z$  ( $z > 0$  dans le fluide,  $z < 0$  dans le solide), et le plan de l'interface est repéré par  $0 \leq x, y \leq L$ . On appelle  $V_{SS}(r)$ ,  $V_{SF}(r)$  et  $V_{FF}(r)$  le potentiel d'interaction entre deux atomes du solide, entre un atome du solide et un du liquide, et entre deux atomes du fluide, respectivement. Enfin, on notera  $\mathbf{r}_i$ ,  $\mathbf{p}_i$ ,  $i = 1, \dots, N$ , les coordonnées des particules du fluide. Dans l'approximation proposée, les coordonnées  $\mathbf{R}_i$ ,  $i = 1, \dots, N_S$  des particules du solide sont considérées comme fixes (ce ne sont pas des variables de l'espace des phases, mais des données du problème). On définit les fonctions  $\rho^{(\ell)}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_\ell) = N(N-1) \dots (N-\ell+1) \langle \delta^{(3)}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{x}_1) \dots \delta^{(3)}(\mathbf{x}_\ell - \mathbf{r}_\ell) \rangle$ , pour  $\ell \geq 1$ . La densité moyenne du fluide loin de l'interface est notée  $n$ .

1. Écrire le hamiltonien total  $\mathcal{H}$  des particules du fluide et du solide en fonction des coordonnées. On explicitera l'expression de l'énergie potentielle  $E_P$  en termes des différents potentiels d'interaction et des coordonnées  $\mathbf{r}_i$ ,  $\mathbf{R}_j$ .
2. Montrer que hormis les interactions des particules de fluide entre elles, chaque particule de position  $\mathbf{r}_i$  ressent un potentiel extérieur  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i)$  créé par le solide. Exprimer  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  en fonction de  $V_{SF}$  et des  $\mathbf{R}_j$ . Récrire l'énergie potentielle d'interaction  $U(\{\mathbf{r}_i\}_{i=1,\dots,N})$  des particules du fluides à l'aide de  $V_{FF}$  et de  $V_{\text{ext}}$ .
3. Écrire la fonction de partition canonique  $Z(\beta, N_S, N)$  totale du fluide comme une intégrale sur l'espace des phases du fluide. Montrer que  $Z$  se factorise en

$$Z = \lambda^{-3N} \times Z_S \times Q, \quad \lambda = \sqrt{\frac{\beta h^2}{2\pi m}}, \quad Z_S = e^{-\beta \sum_{i<j} V_{SS}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} \quad (6.34)$$

où l'on écrira l'expression de  $Q$  sous la forme d'une intégrale sur les  $N$  coordonnées spatiales des particules du fluide faisant intervenir  $U(\{\mathbf{r}_i\})$ .

4. La fonction de partition  $Z$  dépend de l'aire de contact  $A$  (ainsi que  $Z_S$  et  $Q$  séparément d'ailleurs). On définit  $\gamma_{SF} = -k_B T \frac{\partial \ln Z}{\partial A}$  où l'on dérive à volume fixé. Après avoir rappelé le sens physique de  $\ln Z$ , expliciter celui de  $\gamma_{SF}$ . Savez-vous comment s'appelle ce coefficient ?

On souhaite déterminer la quantité  $\gamma_{SF}$  en la reliant aux propriétés microscopiques du fluide et du solide.

On posera  $\gamma_{SS} = -k_B T \frac{\partial \ln Z_S}{\partial A}$  et  $\gamma = -k_B T \frac{\partial \ln Q}{\partial A}$ .

5. On va se concentrer sur l'évaluation de  $\gamma$ . Pour ce faire, pour  $i = 1, \dots, N$ , on introduit  $\tilde{\mathbf{r}}_i = (\tilde{x}_i, \tilde{y}_i, \tilde{z}_i)$  telle que  $\mathbf{r}_i = (A^{1/2} \tilde{x}_i, A^{1/2} \tilde{y}_i, \frac{V}{A} \tilde{z}_i)$ . Récrire  $Q$  sous la forme d'une intégrale sur les  $\tilde{\mathbf{r}}_i$ . Préciser les bornes d'intégration.

6. Pour  $\mathbf{r}$  et  $\tilde{\mathbf{r}}$  reliés comme en 5, calculer les quantités  $\mathbf{r}^* = A \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial A}$  et  $A \frac{\partial \|\mathbf{r}\|}{\partial A}$  en fonction des coordonnées de  $\mathbf{r} = (x, y, z)$  et de  $r = \|\mathbf{r}\|$ , à variables tildées fixées et à volume  $V$  fixé.
7. Montrer que  $\gamma$  se décompose en  $\gamma_1 + \gamma_2$  avec

$$\gamma_1 = \frac{1}{A} \int d^3 r \rho^{(1)}(\mathbf{r}) \mathbf{r}^* \cdot \nabla_{\mathbf{r}} V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \quad (6.35)$$

et

$$\gamma_2 = \frac{1}{2A} \int d^3 r d^3 r' \rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') V'_{FF}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \frac{(x-x')^2 + (y-y')^2 - 2(z-z')^2}{2\|\mathbf{r} - \mathbf{r}'\|} \quad (6.36)$$

On s'efforcera de rendre le lien entre l'interlude mathématique du 6 et le calcul du 7 limpide.

8. On ne connaît ni la fonction  $\rho^{(1)}$  ni la fonction  $\rho^{(2)}$ . À partir de la définition de  $\rho^{(1)}$ , montrer que  $\rho^{(1)}$  et  $\rho^{(2)}$  sont reliées par :

$$\nabla_{\mathbf{r}} \rho^{(1)}(\mathbf{r}) = -\beta \nabla_{\mathbf{r}} V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \rho^{(1)}(\mathbf{r}) - \beta \int d^3 r' \nabla_{\mathbf{r}} V_{FF}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (6.37)$$

9. À quelle(s) condition(s) peut-on estimer que  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r} = (x, y, z))$  et  $\rho^{(1)}(\mathbf{r})$  ne dépendent ni de  $x$  ni de  $y$ ? Dans la suite, on prendra  $V_{\text{ext}}(z) = 0$  pour  $z > \sigma$  et  $+\infty$  pour  $0 < z < \sigma$ . Que représente  $\sigma$ , quel pourrait-être son ordre de grandeur pour un fluide simple?
10. Soit  $\mathbf{r} = (x, y, z)$  et  $\mathbf{r}' = (x', y', z')$  deux points du fluide, et soit  $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{\rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{\rho^{(1)}(z)\rho^{(1)}(z')}$ . Donner le comportement de  $g$  lorsque les positions  $\mathbf{r}$  et  $\mathbf{r}'$  sont éloignées l'une de l'autre, mais à des distances  $z$  et  $z'$  finies de l'interface.
11. Dans la suite, ni  $\rho^{(1)}$  ni  $\rho^{(2)}$  n'étant connues, on va procéder à des approximations pour les déterminer. Si le fluide était un gaz très peu dense, donner  $\rho^{(1)}(z)$  en fonction de  $n$ ,  $\beta$  et  $V_{\text{ext}}(z)$ . On adoptera cette expression par la suite.
12. On va supposer que la fonction  $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  est identique à son expression au cœur de la phase fluide. Justifier que pour un fluide dilué  $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \simeq e^{-\beta V_{FF}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')}$ .
13. Exprimer  $\gamma_1$  en fonction de  $k_B T$ ,  $n$  et  $\sigma$ . En donner l'ordre de grandeur à température ambiante pour une interface solide-liquide en  $\text{J}/\text{m}^2$ .
14. Si l'on prend  $V_{FF}(\mathbf{r}) = +\infty$  pour  $\|\mathbf{r}\| < \sigma$  et nul sinon, on pourrait évaluer l'expression de  $\gamma_2$  en fonction de  $k_B T$ ,  $n$  et  $\sigma$ . Sans faire le calcul explicitement, donner, à une constante numérique sans dimension près, l'expression de  $\gamma_2$  en fonction de  $k_B T$ ,  $n$  et  $\sigma$ . Estimer, en extrapolant sans crainte ces formules à un fluide dense, l'importance relative de  $\gamma_1$  et de  $\gamma_2$ .
15. Les données expérimentales pour  $\gamma$  associé à une interface de polydiméthylsiloxane (le PDMS, un solide) avec une solution de surfactant non ionique (du heptaéthylène-glycol-mono-n-dodécyl-éther, de formule chimique  $\text{H}(\text{CH}_2)_{12}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_7\text{OH}$ ) sont présentées à la figure 6.7 en fonction de la concentration de surfactant. L'ordre de grandeur de  $\gamma$  est-il compatible avec votre calcul du 13? Comment interpréteriez-vous la dépendance en la concentration en termes de  $V_{SF}$  et de  $V_{FF}$ ?
16. À la figure 6.8, pour une interface solide-liquide d'hélium 4, on observe un saut de la  $\gamma$ . Selon vous, à quoi peut-on l'attribuer?

## 6.9 Diagrammes de Mayer et développement du viriel [T]

On s'intéresse à un système de  $N$  particules de masse  $m$ , enfermées dans une volume  $V$ . L'énergie d'interaction entre deux particules  $i$  et  $j$  localisées en  $\mathbf{r}_i$  et  $\mathbf{r}_j$  est  $V(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$ .

1. La fonction de partition canonique se met sous la forme  $Z(N, V, T) = \frac{\lambda^{-3N}}{N!} Q(N, V, T)$  où  $\lambda$  est le longueur d'onde thermique de De Broglie. Donner l'intégrale de configuration  $Q$ .

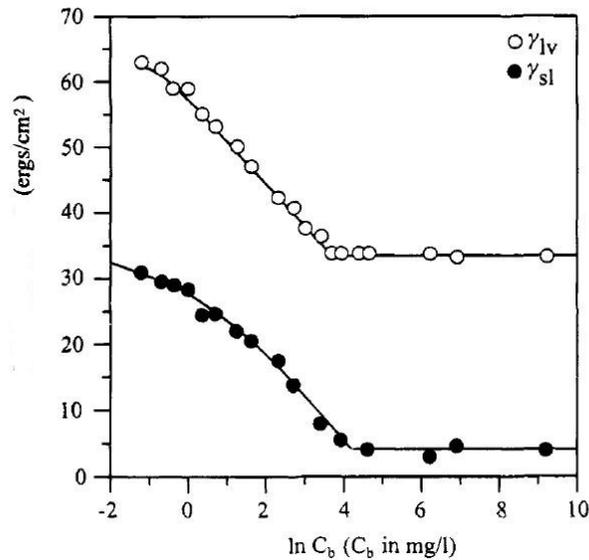


FIGURE 6.7 – Points expérimentaux (en noir) donnant  $\gamma$  pour une interface liquide/solide (surfactant/PDMS) en fonction de la concentration de surfactant à température ambiante (1 erg=10<sup>-7</sup> J). Figure extraite de [H. Haidara, M. K. Chaudhury, and M. J. Owen, J. Phys. Chem. 99, 8681 \(1995\), A Direct Method of Studying Adsorption of a Surfactant at Solid-Liquid.](#)

- On introduit la fonction de Mayer  $f_{ij} = f(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) = \exp(-\beta V(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)) - 1$ . Montrer que l'intégrale de configuration  $Q$  peut s'écrire

$$Q(N, V, T) = \int_{V^N} d^3 r_1 \cdots d^3 r_N \prod_{i < j} (1 + f_{ij}) \quad (6.38)$$

- On passe à l'ensemble grand canonique (le potentiel chimique  $\mu$  est imposé par un réservoir de particules). Montrer que la fonction de partition se met dans la forme suivante,

$$\Xi(\mu, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N \frac{1}{N!} Q(N, V, T) \quad (6.39)$$

où l'on précisera l'expression de  $z$  en fonction de  $\mu$ ,  $\beta$  et  $\lambda$ .

- Donner explicitement les quatre types d'intégrales qu'on obtient dans  $Q(3, V, T)$ , et donner leurs représentations par des diagrammes : 1,  $f_{12}$ ,  $f_{12}f_{23}$ ,  $f_{12}f_{23}f_{13}$ .
- La valeur d'un diagramme de Mayer est une intégrale. Pour calculer la valeur d'un diagramme avec  $z$ -cercles et  $f$ -liens, on met pour chaque cercle, une intégration  $\int d^3 r_i z$ ; pour chaque lien une facteur  $f_{ij}$ ; et finalement une facteur combinatoire de symétrie  $S/m!$ , où  $m$  est le nombre de cercles, et  $S$  la multiplicité du diagramme lorsqu'on considère les particules discernables. Calculer pour des sphères dures de diamètre  $\sigma$  la valeur des diagrammes à une particule; à deux particules  $f_{12}$ ; à trois particules  $f_{12}f_{23}$ . Montrer que le diagramme à 3 particules  $f_{12}f_{23}f_{13}$  vaut  $-5Vc^2z^3$ , où  $c = \pi\sigma^2/6$ .
- Monter que la fonction de partition grand canonique est maintenant

$$\Xi(\mu, V, T) = 1 + \sum \{ \text{tous les diagrammes avec } z\text{-cercles et } f\text{-liens} \} \quad (6.40)$$

- Avec un peu de théorie des graphes, on peut montrer (cela n'est pas à prouver)

$$\Xi(\mu, V, T) = \exp \sum \{ \text{tous les diagrammes connectés} \} \quad (6.41)$$

Utiliser ce résultat pour écrire le grand potentiel  $\Omega$  à l'aide de diagrammes. Obtenir une expression pour la pression  $\beta P$  et la densité  $\langle \rho \rangle = \langle N \rangle / V$ ; montrer que les premiers termes du développement viriel sont, pour les sphères dures,

$$\beta P = \langle \rho \rangle + 4c \langle \rho \rangle^2 + 10c^2 \langle \rho \rangle^3 + \cdots \quad (6.42)$$

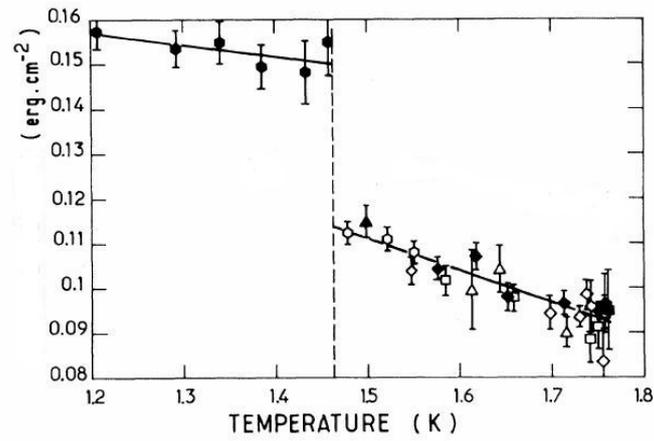


FIGURE 6.8 – Données expérimentales présentant la dépendance en température de  $\gamma$  pour une interface hélium 4 liquide-hélium 4 solide en  $\text{erg}/\text{cm}^2$  ( $1 \text{ erg} = 10^{-7} \text{ J}$ ). Figure extraite de [F. Gallet, P. E. Wolf, and S. Balibar, Phys. Rev. Lett. 52, 2253 \(1984\)](#).

*Formules utiles* :  $-\beta\Omega = \ln \Xi$  ;  $\beta\langle N \rangle = -\partial\Omega(\mu, V, T)/\partial\mu$  ;  $\Omega = -PV$ .

# Chapitre 7

## Statistiques quantiques pour des particules identiques

### 7.1 Corrections quantiques au gaz parfait [N]

On s'intéresse à présent à la description d'un gaz de particules indiscernables. Le système est alors décrit à partir du hamiltonien à un corps  $h$  dont les états propres s'écrivent  $|k\rangle$ . Un état microscopique du système est alors donné par les nombres  $n_k$  d'occupation des états individuels  $|k\rangle$ .

On rappelle la fonction de partition grand-canonique pour un système de bosons ou de fermions indépendants

$$\ln Z_G = -\tau \sum_k \ln \left( 1 - \tau e^{\beta(\mu - \varepsilon_k)} \right) \quad (7.1)$$

avec  $\tau = +1$  pour des bosons et  $\tau = -1$  pour des fermions. On se propose d'utiliser ce résultat pour déterminer l'équation d'état d'un gaz parfait quantique placé dans une boîte cubique de volume  $V = L^3$ . On notera  $s$  le spin des particules.

1. Déterminer la densité d'états à trois dimensions.
2. On considère un gaz quantique dans une situation où le nombre moyen de particules sur un niveau quantique quelconque est petit devant 1. Comment se traduit cette hypothèse sur la fugacité :  $f = e^{\beta\mu}$  ?
3. Montrer qu'au deuxième ordre en  $f$  :

$$\ln Z_G = (2s + 1) \frac{V}{\lambda_T^3} \left( f + \frac{\tau}{4\sqrt{2}} f^2 \right) \quad (7.2)$$

4. Écrire la pression  $p$  et le nombre moyen  $N$  de particules comme un développement en puissances de la fugacité, puis, en éliminant  $f$ , écrire l'équation d'état du gaz parfait. Interpréter.

### 7.2 Développement de Wigner-Kirkwood [D]

On considère, dans un volume  $V$ , une particule de masse  $m$  et de position  $\mathbf{r}$  dans un potentiel extérieur  $U$  en contact avec un thermostat à la température inverse  $\beta$ , de hamiltonien  $\hat{H} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + U(\hat{\mathbf{r}})$ . On envisage un développement de la fonction de partition  $Z = \text{Tre}^{-\beta\hat{H}}$  en puissances de  $\hbar$ , paramètre supposé infinitésimalement petit et on cherche à déterminer le premier terme correctif à la fonction de partition classique  $Z_0$ .

1. Rappeler l'expression de  $Z_0$  comme intégrale sur les coordonnées de l'espace des phases.
2. On rappelle que  $\langle \mathbf{p} | \mathbf{r} \rangle = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}$ . Montrer que la fonction de partition s'écrit sous la forme

$$Z = \frac{1}{V} \int d^3r d^3p e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} e^{-\beta \hat{H}} e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} \quad (7.3)$$

3. Soit  $I(\beta) = e^{-\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}e^{-\beta\hat{H}}e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}$ . Montrer que  $\frac{\partial I}{\partial\beta} = -e^{-\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}\hat{H}\left[e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}I\right]$ .

4. On note  $E(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + U(\mathbf{r})$ . Montrer que

$$\frac{\partial I}{\partial\beta} = -EI + \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{2i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} I + \nabla_{\mathbf{r}}^2 I \right) \quad (7.4)$$

5. Que vaut  $I(\beta = 0)$ ? Il est pratique d'introduire  $\chi = I(\beta)/I(0)$ . Transcrire l'équation de la question 4 pour  $\chi(\beta)$ . Justifier que  $\chi(\beta) = 1$  lorsque  $\hbar = 0$ .

6. On a donc l'idée de développer  $\chi(\beta)$  selon les puissances de  $\hbar$ , sous la forme

$$\chi(\beta) = 1 + \hbar\chi_1(\beta) + \hbar^2\chi_2(\beta) + \dots \quad (7.5)$$

Montrer alors que

$$\begin{aligned} \frac{\partial\chi_1}{\partial\beta} &= -i\beta\frac{\mathbf{p}}{m}\cdot\nabla_{\mathbf{r}}U \\ 2m\frac{\partial\chi_2}{\partial\beta} &= -2i\beta\mathbf{p}\cdot\nabla_{\mathbf{r}}U\chi_1 + 2i\mathbf{p}\cdot\nabla_{\mathbf{r}}\chi_1 - \beta\nabla_{\mathbf{r}}^2U + \beta^2(\nabla_{\mathbf{r}}U)^2 \end{aligned} \quad (7.6)$$

7. En déduire les expressions de  $\chi_1(\beta)$  et de  $\chi_2(\beta)$ .

8. Montrer en particulier que tout se passe comme si, à l'ordre 2 en  $\hbar$ , on pouvait adopter une description classique à condition de remplacer  $U$  par un potentiel effectif  $U_{\text{eff}}$  donné par

$$U_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r}) - \frac{\hbar^2}{6m} \left[ \frac{\beta^2}{4} (\nabla_{\mathbf{r}}U)^2 - \frac{\beta}{2} \nabla_{\mathbf{r}}^2U \right] \quad (7.7)$$

9. La raideur effective d'un oscillateur harmonique est-elle augmentée ou diminuée par les effets quantiques? On s'efforcera d'apporter une réponse intuitive avant de procéder au calcul.

10. Dans une situation générique, on a affaire à un ensemble de  $N$  particules identiques en interaction (des bosons ou des fermions). En retraçant le raisonnement rapidement, signaler les modifications à apporter pour tenir compte de l'indiscernabilité des particules et du postulat de symétrisation. Quelle serait la première correction quantique au coefficient  $B_2$  du développement du viriel pour les gaz dilués quantiques? Estimer grossièrement l'importance d'une telle correction à température ambiante pour de l'hélium (on pourra consulter [F. Mohling, Phys. Fluids 6, 1097 \(1963\)](#), *Quantum Corrections to the Second Virial Coefficient for Helium at High Temperatures*, pour une analyse expérimentale quantitative des corrections quantiques.

# Chapitre 8

## Fermions

### 8.1 Magnétisme dans les métaux [N]

1. Montrer que pour un gaz classique (sans spin), il n'y a pas de propriété magnétique possible (théorème de Bohr-van Leeuwen).
2. Considérons à présent un gaz quantique de fermions. Soit  $\rho(\varepsilon)$  la densité d'état en absence de champ magnétique. On suppose qu'en présence d'un champ magnétique, les électrons ont une énergie différente selon leur état de spin  $\varepsilon = \pm\mu_B B$  : soient  $\rho_\uparrow$  et  $\rho_\downarrow$  les densités d'états des électrons de spin  $+1/2$  et  $-1/2$ . Dans quelle mesure pouvons-nous considérer que :

$$\rho_\uparrow(\varepsilon) = \frac{1}{2}\rho(\varepsilon - \mu_B B) \quad \rho_\downarrow(\varepsilon) = \frac{1}{2}\rho(\varepsilon + \mu_B B) \quad (8.1)$$

Exprimer alors les nombres d'électrons dans chaque état  $N_\uparrow$  et  $N_\downarrow$  en fonction de la densité d'état, de  $\mu_B$  et de  $B$  à potentiel chimique fixé.

3. Que deviennent ces expressions à température  $T \ll T_F$  ? Développer ensuite en  $\mu_B$  sachant que, pour  $B = 1T$ , on a  $\mu_B B \simeq 10^{-4} \text{ eV}$ .
4. Sachant que l'aimantation volumique est donnée par  $M = -\mu_B(N_\uparrow - N_\downarrow)/V$ , donner son expression au premier ordre en  $B$ .
5. Que vaut  $\rho(\mu)$  pour un gaz d'électrons libres indépendants ? Montrer alors que la susceptibilité magnétique correspondante est donnée par

$$\chi_{\text{Pauli}} = \left. \frac{\partial M}{\partial B} \right|_{B=0} = \frac{3}{2} \frac{n\mu_0\mu_B^2}{kT_F} \quad (8.2)$$

où  $n$  désigne la densité d'électrons.

Élément	$\chi_{\text{Pauli}}/(4\pi\epsilon_0 c^2)$ calc.	$\chi_{\text{Pauli}}/(4\pi\epsilon_0 c^2)$ exp.
Li	$0,8 \times 10^{-6}$	$2,0 \times 10^{-6}$
Na	$0,7 \times 10^{-6}$	$1,1 \times 10^{-6}$
K	$0,5 \times 10^{-6}$	$0,8 \times 10^{-6}$

### 8.2 Gaz de fermions sans interaction dans un piège harmonique (Examen 2011) [N]

Les procédés qui permettent de piéger des bosons dans des pièges optiques s'appliquent également aux fermions. Le principe d'exclusion de Pauli interdit tout mécanisme de type condensation de Bose-Einstein pour un gaz de fermions. Cependant, en plaçant des fermions dans un piège optique, l'effet des interactions entre ceux-ci peut-être favorisé au point que –si elles sont attractives– le système décide de former des paires de fermions de spins opposés qui se comporteront comme des bosons, et qui pourront alors subir un phénomène de

condensation. L'objectif de ce problème se limite à explorer les propriétés d'un gaz de fermions sans interaction plongés dans un potentiel extérieur harmonique de la forme  $U(\mathbf{r}) = \frac{m\omega^2}{2}(x^2 + y^2 + \lambda^2 z^2)$ , où  $m$  désigne la masse des fermions, et les pulsations  $\omega$  et  $\lambda\omega$  sont caractéristiques du piégeage. Enfin, on suppose que l'on a polarisé la population de fermions dans un état de spin donné; on n'inclura donc pas les effets de la dégénérescence de spin.

1. Donner l'expression du hamiltonien  $H(\mathbf{r}, \mathbf{p})$  d'une seule particule dans le piège en fonction de son impulsion et des coordonnées  $(x, y, z)$  de sa position  $\mathbf{r}$ . On rappelle que les valeurs propres de l'équivalent quantique d'un tel hamiltonien sont les  $\varepsilon_{n_x, n_y, n_z} = \hbar\omega(n_x + n_y + \lambda n_z)$ , où les  $n_x$ ,  $n_y$  et  $n_z$  sont des entiers.
2. Dans les expériences réalisées avec les pièges atomiques, la condition  $\hbar\omega \ll k_B T$  est toujours vérifiée. Il est donc pertinent de décrire le spectre par un continuum d'énergies. Montrer que la densité d'états  $\rho(\varepsilon)$  s'écrit  $\rho(\varepsilon) = C\varepsilon^2$ , où l'on exprimera  $C$  en fonction de  $\lambda$ ,  $\omega$  et  $\hbar$ .
3. Exprimer le nombre moyen de fermions que l'on peut trouver dans l'état individuel indexé par  $n_x$ ,  $n_y$  et  $n_z$  en fonction de  $\beta$ ,  $\varepsilon_{n_x, n_y, n_z}$  et du potentiel chimique  $\mu$ . On notera  $f_{\varepsilon_{n_x, n_y, n_z}}$  ce nombre moyen.
4. Écrire la relation entre le nombre total de particule  $N$  et le potentiel chimique  $\mu(N, T)$  sous la forme d'une intégrale sur les énergies faisant intervenir  $\rho(\varepsilon)$  et  $f_\varepsilon$ .
5. Exprimer le niveau de Fermi  $\varepsilon_F$  en fonction de  $\hbar$ ,  $\omega$ ,  $\lambda$  et  $N$ .
6. Soit  $R$  la taille typique du gaz dans le piège harmonique. Montrer que  $R = (48N\lambda)^{1/6}\ell$ , avec  $\ell = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}$  (il se peut que vous trouviez un autre préfacteur numérique que  $48^{1/6}$ , ce qui serait sans importance). Quel est le sens physique de  $\ell$ ?
7. À partir de  $\varepsilon_F$ , on définit un vecteur d'onde typique  $k_F$  par la relation  $\varepsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$ . Montrer que  $k_F^{-1}$  donne la distance typique entre particules dans le piège.
8. Pour du  ${}^6\text{Li}$  polarisé en spin, avec  $\omega = 3800 \text{ s}^{-1}$ ,  $\lambda = \sqrt{8}$ ,  $N = 10^5$ , comparer  $\varepsilon_F$  à l'écart entre les niveaux de l'oscillateur. Commenter.

Dans la suite, le but est de déterminer le profil de densité dans le gaz à température nulle.

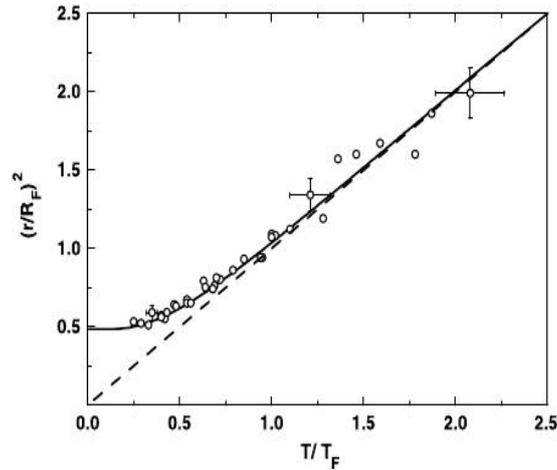
9. Dans l'approximation semi-classique (ou de Thomas-Fermi) on repère chaque état par une position  $\mathbf{r}$  et une impulsion  $\mathbf{p}$ , et les sommes sur les états sont remplacées par des intégrales sur l'espace des phases individuel. Écrire le lien entre  $N$  et  $f_{H(\mathbf{r}, \mathbf{p})}$  sous la forme d'une intégrale sur l'espace des phases.
10. Écrire la densité locale  $n(\mathbf{r})$  sous la forme d'une intégrale sur les impulsions  $\mathbf{p}$  faisant intervenir  $f_{\mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p})}$ . On pose  $\varepsilon_F(\mathbf{r}) = \varepsilon_F - U(\mathbf{r})$  et l'on définit de même qu'en 7,  $k_F(\mathbf{r})$  par  $\varepsilon_F(\mathbf{r}) = \frac{\hbar^2 k_F(\mathbf{r})^2}{2m}$ . Quel est le lien entre  $n(\mathbf{r})$  et  $k_F(\mathbf{r})$  à température nulle?
11. Soit  $\rho = \sqrt{x^2 + y^2 + \lambda^2 z^2}$ . Montrer qu'à température nulle

$$n(\mathbf{r}) = \frac{N\lambda}{R^3} \frac{8}{\pi^2} \left(1 - \frac{\rho^2}{R^2}\right)^{3/2} \quad (8.3)$$

Cette distribution spatiale est anisotrope. En sera-t-il de même pour la distribution des impulsions dans le gaz?

On veut à présent s'assurer que l'approximation semi-classique était licite.

12. On considère une région de taille linéaire  $\xi$  autour d'un point  $\mathbf{r}$  où la densité typique est donnée par  $n(\mathbf{r})$ . Estimer en fonction de  $n(\mathbf{r})$  et de  $\xi$  le nombre de particules dans la région de taille  $\xi$ . Quelle condition sur ce nombre permet l'usage de la limite semi-classique?
13. Estimer, en fonction de  $r$ ,  $\xi$ ,  $m$  et  $\omega$ , la variation d'énergie potentielle typique  $\delta U_\xi$  dans la région de taille  $\xi$ .
14. Quelle est l'énergie de Fermi locale en  $\mathbf{r}$ , notée  $\varepsilon_F(\mathbf{r})$ , en fonction de  $\hbar$ ,  $m$  et  $n(\mathbf{r})$ ?
15. Pour que la limite semi-classique soit valable, il faut que l'on puisse diviser le système en sous-régions de taille  $\xi$  moyennant une contrainte supplémentaire sur  $\xi$  par rapport à celle de la question 12. Énoncer cette deuxième contrainte reliant  $\delta U_\xi$  et  $\varepsilon_F(\mathbf{r})$ .

FIGURE 8.1 – Rayon normalisé du gaz d’atomes en fonction de  $T/T_F$ .

16. En déduire qu’il est toujours possible de choisir une telle échelle de description  $\xi$  à condition que  $n(\mathbf{r})\ell^3 \gg \frac{r}{\ell}$ . Conclure quant à la validité de l’approximation semi-classique.
17. Soit  $U(T)$  l’énergie interne du gaz à température finie. Montrer qu’à température nulle  $U(0) = \frac{3}{4}N\varepsilon_F$ . Montrer ensuite <sup>1</sup> que  $U(T) - U(0) = \frac{\pi^2}{6}\rho(\varepsilon_F)(k_B T)^2$  lorsque  $k_B T \ll \varepsilon_F$ .
18. Sur la figure 8.1, extraite de A.G. Truscott *et al.*, *Science* **291**, 2571 (2001), *Observation of Fermi Pressure in a Gas of Trapped Atoms*, expérience réalisée sur des atomes de  ${}^6\text{Li}$ , est tracée, en fonction du rapport  $k_B T/\varepsilon_F$ , le rapport  $(R(T)/R)^2$ , où  $R(T)$  est le rayon du gaz à température  $T$ . La ligne en pointillés est la courbe théorique que l’on obtiendrait pour des particules classiques (non quantiques). La ligne continue est la prédiction théorique pour un gaz de Fermi piégé sans interaction. On constate donc un excellent accord entre la théorie et l’expérience. Justifier la forme de la ligne continue à basse température et celle de la ligne en pointillés à toute température.

### 8.3 Semiconducteur [N]

On cherchera dans ce TD à déterminer les concentrations de porteurs dans la bande de conduction (électrons) et dans la bande de valence (trous ou lacunes d’électrons) d’un matériau semiconducteur ainsi que leur dépendance en fonction de la température. On suppose que le semiconducteur considéré possède une bande de valence et une bande de conduction au profil parabolique (voir figure 8.2) :

$$\varepsilon_c(k) = \varepsilon_c + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_c} \quad \text{et} \quad \varepsilon_v(k) = \varepsilon_v - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_v} \quad (8.5)$$

Dans une deuxième partie, on considérera l’effet d’un dopage de sites donneurs d’électrons sur la densité de porteurs. On pourra par exemple considérer l’exemple d’impuretés d’Arsenic dans le Germanium dont l’énergie  $\varepsilon_d$  des sites donneurs est située à  $\approx 0.0127\text{eV}$  de la bande de conduction du Germanium.

#### Semiconducteur intrinsèque

1. Donner l’ordre de grandeur des bandes interdites du Germanium ou du Silicium.

1. *Rappel sur le développement de Sommerfeld.* – Dans la limite où  $\beta\mu \gg 1$ , pour déterminer la quantité  $A(T) = \int_0^\infty d\varepsilon \frac{a(\varepsilon)}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1}$  (avec  $a(\varepsilon)$  une fonction quelconque), on peut recourir à l’approximation suivante :

$$A(T) \simeq \int_0^\mu d\varepsilon a(\varepsilon) + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 \left. \frac{da}{d\varepsilon} \right|_{\varepsilon=\mu} + \dots \quad (8.4)$$

Figure 28.12

Level density for a semiconductor containing both donor and acceptor impurities. The donor levels  $\varepsilon_d$  are generally close to the bottom of the conduction band,  $\varepsilon_c$  compared with  $E_g$ , and the acceptor levels,  $\varepsilon_a$ , are generally close to the top of the valence band,  $\varepsilon_v$ .

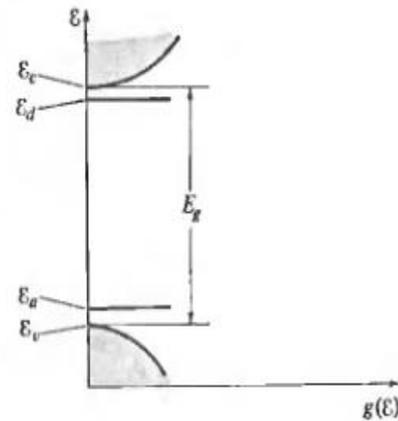


FIGURE 8.2 – Extrait de Ashcroft et Mermin.

2. Donner l'expression du nombre  $N_c$  d'électrons par unité de volume dans la bande de conduction ainsi que le nombre  $P_v$  de trous dans la bande de valence en fonction de la température et du potentiel chimique.
3. Calculer la densité d'états dans chaque bande.
4. On suppose que  $\varepsilon_c - \mu \gg k_B T$  et  $\mu - \varepsilon_v \gg k_B T$ . Calculer alors explicitement  $N_c$  et  $P_v$  (on rappelle que  $\Gamma(3/2) = \sqrt{\pi}/2$ ). On pose  $n_i^2 = N_c P_v$ . Exprimer  $n_i$ ,  $N_c$  et  $P_v$  en fonction de la température seulement.
5. En déduire la valeur du potentiel chimique  $\mu_i$  en fonction de la température. Discuter la validité des approximations faites précédemment.

### Semiconducteurs dopés

Il est difficile en pratique d'observer le régime intrinsèque de conduction des semiconducteurs car ceux-ci sont généralement dopés (volontairement ou pas) par des impuretés. On considère que le semiconducteur contient  $N_d$  impuretés donneuses par unité de volume. A température nulle, chaque site donneur d'énergie  $\varepsilon_d$  est occupé par un électron. A plus haute température, ces sites peuvent s'ioniser et ainsi fournir des porteurs additionnels dans la bande de conduction.

6. Calculer la fonction de partition grand canonique du système des électrons liés aux  $N_d$  impuretés sachant que chaque site peut contenir 0 ou 1 électron dans deux états de spin.
7. En déduire le nombre de sites  $n_d$  occupés en fonction de la température et du potentiel chimique puis relier  $N_c$ ,  $P_v$ ,  $N_d$  et  $n_d$ .
8. On suppose que la température est suffisamment élevée pour qu'un grand nombre de sites donneurs soient ionisés. Dans ce cas, on a  $\varepsilon_d - \mu \gg k_B T$ . En déduire alors l'expression de  $N_c$  et  $P_v$  en fonction de  $N_d$  et  $n_i$ . En déduire l'existence de deux régimes de dopage en fonction de la densité d'impuretés.
9. Calculer le potentiel chimique en fonction de  $N_d$ ,  $n_i$  et  $\mu_i$ . Discuter la validité des approximations précédentes.
10. Commenter les données expérimentales de la figure 8.3.

## 8.4 Physique statistique d'un noyau atomique (Examen 2013)

Le noyau d'un atome est caractérisé par le nombre de protons  $Z$  et le nombre de neutrons  $A - Z$  qu'il renferme,  $A$  étant le numéro atomique. Weizsäcker<sup>2</sup> et Bethe<sup>3</sup> ont fourni une expression de l'énergie d'un

2. C.F. von Weizsäcker, Z. Physik **96**, 431 (1935)

3. H.A. Bethe and R.F. Bacher, Rev. Mod. Phys. **8**, 82 (1936)

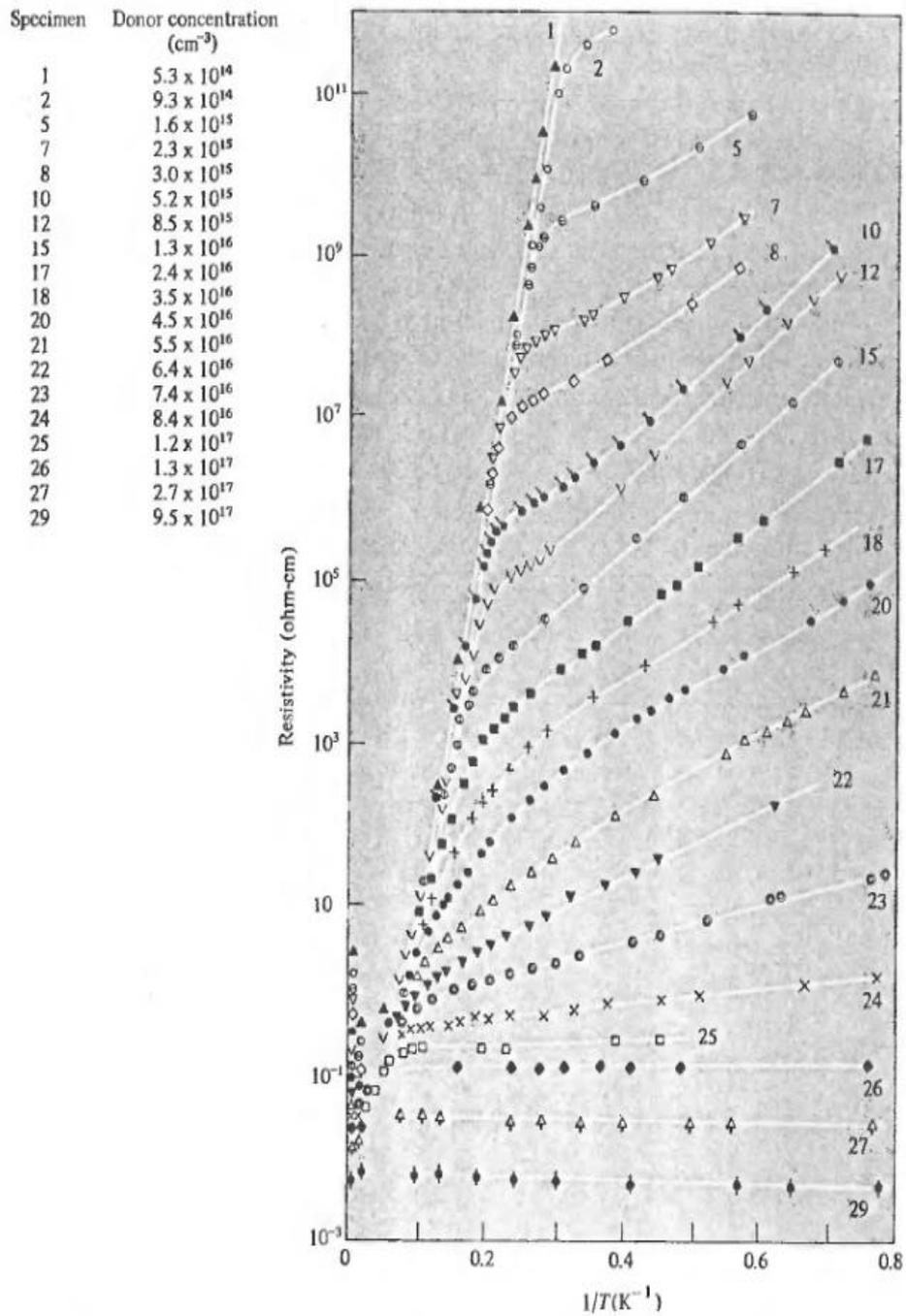


Figure 28.2

The resistivity of antimony-doped germanium as a function of  $1/T$  for several impurity concentrations. (From H. J. Fritzsche, *J. Phys. Chem. Solids* 6, 69 (1958).)

FIGURE 8.3 – Extrait de Ashcroft et Mermin.

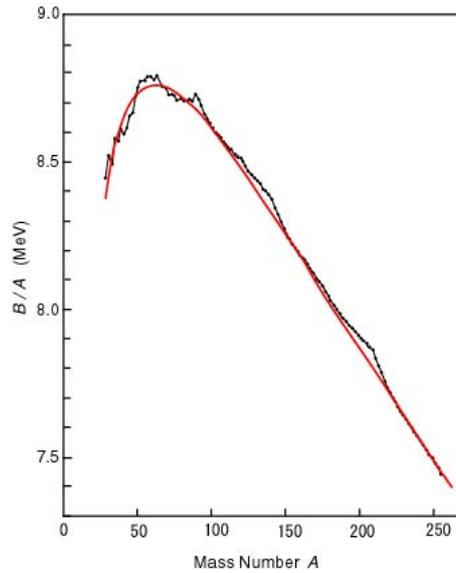


FIGURE 8.4 – La courbe lisse (en rouge) représente le tracé de  $B(A, Z)/A$  en fonction de  $A$  comme donné par la formule (8.6), tandis que la courbe bruitée représente les données expérimentales.

noyau caractérisé par des valeurs de  $Z$  et  $A$  données, sur la base d'un modèle dit de la goutte liquide, sphérique, valable pour des noyaux suffisamment gros, où l'ensemble des  $A$  nucléons est assimilé à un fluide continu. Dans ce modèle, l'expression de l'énergie de liaison du noyau  $B(A, Z)$  (l'énergie nécessaire pour dissocier le noyau) s'écrit empiriquement sous la forme

$$B(A, Z) = a_v A - a_s A^{2/3} - a_c \frac{Z^2}{A^{1/3}} - a_a \frac{(A - 2Z)^2}{A} \quad (8.6)$$

où les constantes  $a_v, a_s, a_c, a_a$  indépendantes de  $A$  et  $Z$  sont ajustées afin de reproduire les résultats expérimentaux qui sont présentés à la figure 8.4, avec les valeurs  $a_v = 15,6$  MeV,  $a_s = 17,2$  MeV,  $a_c = 0,691$  MeV,  $a_a = 23,6$  MeV. Lorsqu'on assimile le noyau à une sorte de goutte liquide contenant un fluide de nucléons, les termes en  $a_v, a_s$  et  $a_c$  s'interprètent couramment en termes d'énergie de volume, d'énergie de surface et d'énergie de Coulomb, respectivement. En revanche, le dernier terme  $E_a = -a_a \frac{(A-2Z)^2}{A}$ , appelé terme d'asymétrie, n'a pas d'interprétation simple dans ce cadre. C'est à ce terme que l'on va s'intéresser dans ce problème dans un premier temps. On donne  $\hbar c = 197$  MeV.fm.

1. Quel genre de noyau la contribution  $E_a$  favorise-t-elle? Votre conclusion est-elle qualitativement compatible avec le graphe de la figure 8.5.
2. Les nucléons, protons et neutrons, sont des fermions de spin  $1/2$  et de masse  $m = 940$  MeV/ $c^2$  identiques et on leur associe un rayon effectif estimé à  $r_0 = 1,2$  fm =  $1,2 \cdot 10^{-15}$  m. En déduire une estimation du volume  $V$  d'un atome de  $A$  nucléons en fonction de  $A$  et de  $r_0$ .
3. Déterminer, pour un fermion libre de masse  $m$  dont le hamiltonien ne comporte qu'un terme d'énergie cinétique, la densité d'états  $\rho(\varepsilon)$  en fonction du volume accessible  $V$ , de  $\hbar$ ,  $m$ ,  $\varepsilon$ . On supposera que les particules ne sont pas relativistes.
4. Définir le niveau de Fermi  $\varepsilon_F(N)$  pour un ensemble de  $N$  fermions identiques à celui du 3 dans un volume  $V$ , et déterminer  $\varepsilon_F(N)$  en fonction de  $\hbar$ ,  $m$  et  $n = \frac{N}{V}$ . Exprimer alors l'énergie cinétique  $K(N)$  de ces  $N$  fermions à température nulle à l'aide de  $N$  et de  $\varepsilon_F(N)$ .
5. En émettant l'hypothèse que les nucléons dans un noyau se comportent comme deux familles indépendantes de fermions indépendants animés par leur énergie cinétique, estimer l'énergie cinétique  $K(A, Z)$  à température nulle du noyau en fonction de  $\hbar$ ,  $m$ ,  $r_0$ ,  $A$  et  $Z$ .
6. Estimer l'ordre de grandeur en MeV de l'énergie cinétique par particule (prendre  $Z \simeq \frac{A}{2}$  pour l'ordre de grandeur). L'approximation non-relativiste était-elle justifiée?

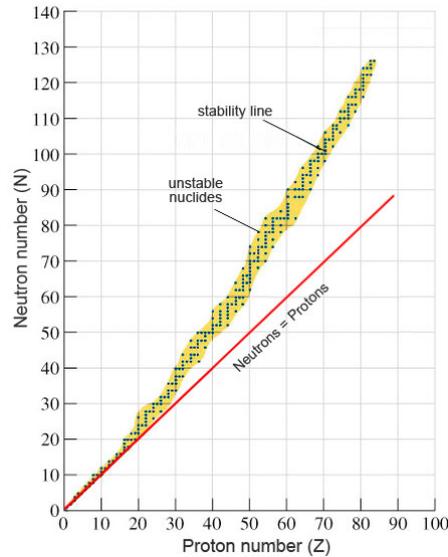


FIGURE 8.5 – Chaque point expérimental correspond à l’existence d’un noyau ayant la valeur de  $Z$  en abscisse et la valeur de  $A - Z$  en ordonnée. La droite rouge est la droite d’équation  $A - Z = Z$ .

7. Montrer que si  $Z \rightarrow \frac{A}{2}$  on a bien  $K(A, Z) = K(A, A/2) - E_a$ , où l’on exprimera  $a_a$  en fonction de  $r_0$ ,  $m$  et  $\hbar$ . Quel est l’ordre de grandeur de  $a_a$  en MeV (en cas d’échec du calcul, tenter l’analyse dimensionnelle)? Comparer à la valeur optimale de  $a_a$  obtenue à partir de la figure 8.5 et commenter. Estimer  $K(A, A/2)/A$ , comparer à  $a_v$  et interpréter la différence.
8. Dans la suite, on souhaite tenir compte de la possibilité d’observer des états excités et des interactions entre nucléons. Pourquoi? Par quel procédé varie-t-on la température dans les nucléons?
9. On imagine à présent que chacun des  $A$  nucléons ressent de la part de ses  $A - 1$  partenaires un potentiel moyen dit de Saxon-Woods  $V(r) = -\frac{V_0}{1 + e^{\frac{r-R}{0.228a}}}$ , où les paramètres  $a$ ,  $R = A^{1/3}r_0$  et  $V_0$  sont encore une fois ajustés pour reproduire au mieux les résultats expérimentaux ( $r_0$  est inchangé,  $a = 3$  fm et  $V_0 \sim 50$  MeV). La distance  $r$  désigne l’écart du nucléon au centre de la boule sphérique de rayon  $R$  que le noyau constitue. Justifier par un dessin et quelques mots que l’on peut remplacer  $V(r)$  par  $V(r) \simeq -V'_0 \left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right)$  (ne pas faire de développement limité en  $r = 0$ ). Relier qualitativement  $V'_0$  à  $V_0$ . Quelles sont alors, dans un traitement quantique, les énergies  $\varepsilon_n$  accessibles à chaque nucléon en fonction de  $\hbar$ ,  $V'_0$ ,  $R$  et  $m$ , et quelles sont leurs dégénérescences  $g_n$ ? Estimer la dépendance en  $A$  de l’écart entre les niveaux et commenter.
10. Dans quel régime peut-on considérer que les niveaux forment un continuum? Si c’est le cas, quel est le nombre moyen de nucléons dont l’énergie est comprise entre  $\varepsilon$  et  $\varepsilon + d\varepsilon$  à la température  $T$ ? On se placera dans l’ensemble grand-canonique avec un potentiel chimique  $\mu$ . Par quelle relation peut-on obtenir  $\mu$  en fonction de  $A$ ?
11. Pour des températures basses, l’énergie du fondamental sera corrigée par une fonction dépendant de la température. Donner sans calcul la forme de cette dépendance en la température, et est-elle compatible avec les résultats de la figure 8.6 donnant l’énergie en fonction de la température pour des noyaux de  $^{150}\text{Sm}$  (samarium).

## 8.5 Fermions sans interaction

On considère, dans l’ensemble grand canonique, un ensemble de fermions dont l’état  $\mathbf{k}$  a pour énergie  $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ , et dont le potentiel chimique est fixé à  $\mu$ .

1. Quelle est la probabilité  $P(\{n_{\mathbf{k}}\})$  de trouver la configuration des nombres d’occupation pour les états à une particule  $\{n_{\mathbf{k}}\}$ ?

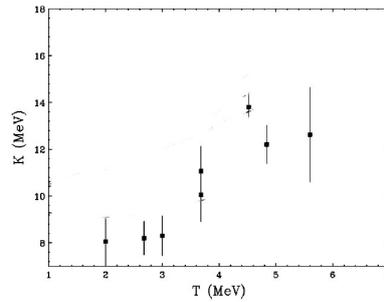


FIGURE 8.6 – Énergie en fonction de la température pour du  $^{150}\text{Sm}$ ; courbe extraite de J. N. De, S. Shlomo, and S. K. Samaddar, *Phys. Rev. C* **57**, 1398 (1998)

- On pose  $f_{\mathbf{k}} = \langle n_{\mathbf{k}} \rangle$ . Exprimer  $P(\{n_{\mathbf{k}}\})$  en fonction des  $n_{\mathbf{k}}$  et des  $f_{\mathbf{k}}$ .
- Soit une variable aléatoire pouvant prendre  $\ell$  valeurs, avec les probabilités  $p_n$  ( $n = 1, \dots, \ell$ ). Quelle est l'entropie de Shannon associée à cette distribution? Pour quelle distribution est-elle maximale? Que vaut, dans ce dernier cas, l'entropie.
- Déterminer cette entropie pour la distribution du **1** et **2**, et étudier sa limite de basse température.
- Déterminer la variance du nombre total de particules, notée  $\Delta N^2$ . Préciser sa limite de basse température.
- Estimer numériquement la compressibilité d'un gaz de Fermi à température nulle, dans les unités suivantes :  $\text{\AA}^3/\text{eV}$ .

## 8.6 Étoiles à neutrons

Le but de ce problème est d'étudier la stabilité des étoiles à neutrons (un état terminal possible pour une étoile ayant épuisé son carburant nucléaire). Ces objets stellaires sont référencés en tant que pulsars qui émettent des pulses électromagnétiques très régulièrement. Une étoile à neutrons typique a une masse voisine de celle du Soleil pour un rayon de l'ordre de la dizaine de kilomètres (estimer la densité).

Dans tout ce qui suit, on négligera toute interaction autre que gravitationnelle entre les neutrons, ce qui est justifié tant que la densité de l'étoile reste faible par rapport à la densité nucléaire. On rappelle en outre que les neutrons, de masse  $mc^2 \simeq 900\text{MeV}$  et de spin  $s = 1/2$ , sont des fermions.

- Étude qualitative du gaz de neutrons** On considère dans ce paragraphe une étoile de rayon  $R = 10\text{km}$ , de masse  $M = 1M_{\odot} = 2 \times 10^{30}\text{kg}$  et de température  $T = 10^8\text{K}$ .
  - Rappeler l'expression de l'énergie de Fermi  $E_F(N, V)$  du gaz de neutrons libres.
  - Montrer que l'on peut considérer les neutrons de l'étoile comme un gaz de fermions à  $T = 0$ .
  - Montrer qu'une description non relativiste de ce gaz est suffisante.
- Rappels sur le gaz de Fermi à  $T = 0$ .**– On ne prend pas en compte les interactions dans cette partie et on considère les neutrons libres. Rappeler les expressions, à  $T = 0$ , du potentiel chimique  $\mu(n)$  où  $n = N/V$  est la densité de neutrons; de l'énergie  $U(N, T_F)$ ; de la pression  $P(n)$ .
- Équilibre de l'étoile à neutrons dans une théorie de champ moyen.**– Dans un premier temps, on considère que l'étoile présente un profil de densité constante à l'intérieur d'un rayon  $R$  et on déterminera la valeur la plus probable de cette variable interne par une minimisation de l'énergie  $E(R)$ .
  - Montrer que l'énergie potentielle d'une sphère de rayon  $R$  et de densité uniforme  $n$  s'écrit :

$$E_p = -\frac{3}{5} \frac{GM^2}{R} \quad (8.7)$$

- Calculer l'énergie cinétique  $E_c(R)$ .

(c) En déduire que le rayon de l'étoile vérifie :

$$R_{\text{eq}} = \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{Gm^{8/3}} \frac{1}{M^{1/3}} \quad (8.8)$$

Commenter ce résultat.

(d) En prenant  $M = M_{\odot}$  estimer numériquement  $R$ ,  $n$  et l'énergie de Fermi  $E_F$ . On rappelle que  $G = 6.67 \times 10^{-11} \text{ Nm}^2\text{kg}^{-2}$ . Passer en revue toutes les approximations et discuter leur validité.

**4. Modèle à densité variable.**— L'hypothèse la moins réaliste dans l'étude précédente est celle d'une densité uniforme. Nous allons améliorer notre modèle en considérant une étoile de densité variable, que l'on supposera néanmoins isotrope. Localement on supposera que l'on peut utiliser l'équation d'état du gaz de neutrons à  $T = 0$  déterminée dans la partie 2. On note  $\phi(r)$  le potentiel gravitationnel au point  $r$ .

(a) Écrire la condition d'équilibre hydrostatique local de l'étoile. En déduire la relation entre le potentiel gravitationnel et le potentiel chimique local :

$$\frac{d\phi}{dr} = -\frac{1}{m} \frac{d\mu}{dr} \quad (8.9)$$

(b) Montrer que l'équation vérifiée par  $\phi$  s'écrit :

$$\Delta\phi = 4\pi Gmn(r) \quad (8.10)$$

(c) En déduire que l'équilibre impose la relation suivante au potentiel chimique local :

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d\mu}{dr} \right) = -\lambda \mu^{3/2} \quad \text{avec} \quad \lambda = \frac{8\sqrt{2}}{3\pi} \frac{m^{7/2}}{\hbar^3} G \quad (8.11)$$

(d) On cherche une solution de cette équation pour laquelle  $n(r)$  s'annule en un certain  $R$ . En posant (justifier!) :

$$\mu(r) = \frac{1}{\lambda^2 R^4} f\left(\frac{r}{R}\right) \quad \text{et} \quad \xi = \frac{r}{R} \quad (8.12)$$

où  $f$  et  $\xi$  sont des variables sans dimension, montrer que l'on obtient l'équation de Lane-Emden :

$$\frac{1}{\xi^2} \frac{d}{d\xi} \left( \xi^2 \frac{df}{d\xi} \right) = -f^{3/2} \quad (8.13)$$

Discuter les conditions aux limites en  $r = 0$  pour  $f$  et  $f'$ . Cette équation différentielle n'est pas soluble analytiquement. La solution est décroissante sur  $[0, 1]$  et l'on obtient numériquement :

$\xi$	$f(\xi)$	$f'(\xi)$
0	178.2	0
1	0	-132.4

Tracer l'allure de  $n(r)$ .

(e) Exprimer la masse de l'étoile et montrer que l'on a :

$$M = -\frac{1}{Gm\lambda^2 R^3} f'(1) \quad (8.14)$$

Discuter la différence avec le résultat établi dans la partie 3.

(f) En définissant la densité moyenne par  $\bar{n} = \frac{M}{mV}$  montrer que :

$$\frac{n(0)}{\bar{n}} = -\frac{f^{3/2}(0)}{3f'(1)} \quad (8.15)$$

Commenter l'approximation de densité constante.

(g) Montrer que pour les grandes masses  $M$  une description relativiste s'impose.

## 8.7 Effet Thermoionique (Examen 2015)

Pour son explication de l'effet thermoionique Richardson a obtenu le prix Nobel 1928.

Cet effet est le suivant : si on chauffe un métal celui-ci émet des électrons. Pour cela les électrons pouvant sortir doivent avoir une énergie cinétique supérieure à un seuil correspondant à leur énergie de confinement dans le métal que l'on notera  $U$  et que l'on supposera grand par rapport au potentiel chimique des électrons. Dans le métal le gaz d'électrons sera considéré comme parfait.

1. Donner en une ou deux phrases une origine possible à l'énergie nécessaire pour extraire les électrons.
2. Évaluer la température typique pour laquelle thermoémission pour le cuivre se produirait aisément. Pour le cuivre l'énergie caractéristique est 4.7eV, la masse molaire  $M_{Cu} = 63.5\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , la masse volumique  $8.96\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ .
3. A quelle statistique obéissent les électrons du métal ?
4. Que vaut la densité d'états des électrons pour un volume  $V$  ?
5. Estimer l'énergie de Fermi,  $\mu_F$ , des électrons dans le cas du cuivre.

On décrira donc les électrons de manière semi classique : leur statistique est quantique mais leur dynamique, repérée par des vecteurs positions  $\vec{r}$  et impulsions  $\vec{p}$ , est classique.

On considère un élément du métal à la température  $T \ll T_F$  où  $T_F$  est la température de Fermi. On notera  $W = U - \mu_F$  le travail d'extraction du métal. On veut déterminer le courant d'électrons qui peuvent sortir d'un élément de surface  $dxdy$  par unité de temps du plan  $z = 0$  qui est la paroi du métal.

6. Tracer une courbe représentant le nombre moyen d'occupation d'un état dans ces conditions de températures en fonction de l'énergie. Préciser dans quelle partie de la courbe on se situe pour la thermoémission.
7. En dénombrant les électrons qui ont, au niveau de la paroi, une énergie cinétique associée à la composante suivant  $z$  de la vitesse supérieure au seuil, donner le nombre d'électrons par unité de surface et de temps qui peuvent s'extraire du métal de par leur énergie thermique en prenant en compte l'approximation suggérée dans l'énoncé ?
8. Montrer que la densité de courant suit la loi dite de Richardson/Dushman :

$$J = AT^2 e^{-\beta W}$$

9. Donnez un ordre de grandeur de la densité de courant typique en calculant la valeur de  $A$ .
10. Proposez un protocole expérimental pour vérifier cette loi. A quelle condition la physique statistique à l'équilibre est applicable ?
11. Essayez de proposer une explication au fait que ce phénomène ait eu des applications dans ce qui était les ancêtres des diodes à semiconducteur : les lampes à vide.
12. Y a t il un lien entre ce phénomène et l'effet photoélectrique ?

## 8.8 Longueur d'écran

Le but de cet exercice est d'étudier l'effet de l'écrantage d'une impureté dans un métal par les électrons de conduction. Nous nous plaçons dans l'approximation des électrons libres et indépendants. Introduisons en un point du métal, que nous choisirons pour origine, une impureté de charge  $q = Ze$ . Sans impureté, la densité d'électrons  $n_0$  est uniforme ; en présence d'impureté la densité  $n(r)$  dépend de la distance  $r$  à la charge. Nous noterons  $\phi_0(r)$  le potentiel électrostatique créé par une charge  $q = Ze$  dans le vide et  $\phi(r)$  qui règne effectivement dans le métal. Ce dernier tient alors compte du réarrangement des électrons autour de l'impureté. Nous choisirons  $\phi(\infty) = 0$ .

1. Estimer l'ordre de grandeur de la densité d'électrons dans un métal. Estimer l'ordre de grandeur de la température de Fermi. Quelle approximation peut-on alors faire à température ambiante ?
2. Pour une densité  $n(r)$  donnée, écrire une équation sur  $\phi(r)$ .
3. Pour un potentiel  $\phi(r)$  donné, que vaut  $n(r)$  en fonction du potentiel chimique  $\mu$  dans le formalisme grand-canonique. En examinant ce qui se passe très loin de l'impureté, montrer que  $\mu$  est le même qu'en absence de l'impureté (lorsque l'on travaille à  $N$  fixé).
4. Montrer que nous obtenons ainsi un système d'équations fermé qui permet de déterminer simultanément  $\phi(r)$  et  $n(r)$  en fonction de la température et des paramètres du système.
5. En procédant à l'approximation proposée en première question, montrer que, dans un certain domaine de distance à déterminer, le potentiel prend la forme d'un potentiel de Yukawa :  $\phi(r) = \frac{A}{r} e^{-r/\ell_0}$ , et déterminer les constantes  $A$  et  $\ell_0$ . Cette dernière est appelée longueur de Thomas-Fermi. L'estimer numériquement. À quoi correspond-elle ? Au vu de cette estimation, que peut-on dire de la validité du modèle ?
6. Plaçons nous maintenant dans la limite de température inverse (électrons dans la bande de conduction d'un semi-conducteur par exemple). Montrer que pour  $r$  tel que  $|e\phi(r)| \ll k_B T$ , on a encore une solution en potentiel de Yukawa mais avec une longueur caractéristique  $\ell_D$  (longueur de Debye) différente de  $\ell_0$ . Calculer la densité correspondante.

## 8.9 Cristallisation d'un plasma stellaire

La région centrale des naines blanches (étoiles denses) est essentiellement constituée, pense-t-on, de noyaux de carbone 12 et d'électrons, l'ensemble étant électriquement neutre et constituant donc un plasma. On évalue les ordres de grandeur de la température et de la masse volumique respectivement à  $T_0 = 10^8$  K et  $\rho_0 = 10^{11}$  kg/m<sup>3</sup>. On va voir que ces données sont proches de conditions où le plasma peut apparaître comme un cristal de noyaux de carbone immergé dans une mer de Fermi électronique, réalisant ainsi un système qui présente de grandes analogies avec les métaux. Le but de ce problème est d'étudier les conditions dans lesquelles il existe un tel état cristallin, et d'en établir le diagramme de phase.

On appellera  $m$  la masse d'un électron,  $M$  celle d'un atome  $C^{12}$ ,  $Ze$  la charge d'un noyau de  $C^{12}$ ,  $\rho$  la masse volumique des noyaux de carbone,  $N$  et  $N'$  les nombres de noyaux et d'électrons dans le volume de référence  $V$ .

### Aspects qualitatifs

1. Évaluer numériquement l'énergie de liaison d'un électron unique par un noyau de carbone.
2. En déduire que, dans les conditions de température de l'étoile, tous les atomes de carbone sont complètement ionisés.

### Propriétés des électrons

3. Il résulte de la question 1 que les électrons constituent un gaz de Fermi. On néglige l'interaction de ces électrons entre eux et avec les noyaux de carbone. Donner l'expression de la température de Fermi  $\theta_F$  en fonction de la densité volumique d'électrons  $N'/V$ .
4. Évaluer numériquement  $\theta_F$  dans une naine blanche.
5. En déduire que le gaz d'électrons ne joue pas d'autre rôle, à l'équilibre thermique, que d'assurer la neutralité électrique du milieu.

### Critère de Lindemann

Les résultats précédents nous permettent de décrire la matière stellaire comme un ensemble de noyaux de  $C^{12}$  immergés dans un fond continu stationnaire d'électrons qui neutralisent la charge moyenne. On dira que cette matière est cristallisée si les noyaux de carbone ont des positions d'équilibre disposées selon un réseau régulier, autour desquelles ils oscillent avec une amplitude qui croît avec la température. On prendra pour ordre de grandeur de la distance entre les sites voisins  $d = (V/N)^{1/3}$ . Lorsqu'un noyau est écarté d'un petit déplacement  $\mathbf{r}$  par rapport à sa position d'équilibre, les forces de Coulomb exercées par les voisins et le fond continu d'électrons le ramènent à cette position et l'on admettra que cette force de rappel est de la forme  $\mathbf{F} = -\alpha\mathbf{r}/d^3$ . Pour des raisons dimensionnelles,  $\alpha$  est de la forme  $\alpha = \lambda \frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0}$ , où  $\lambda$  est une constante numérique que l'on prendra égale à 1,5. Un critère empirique permet de décider si la phase cristalline est réalisée, c'est la règle de Lindemann que l'on admettra et adoptera : la fusion se produit lorsque le déplacement quadratique moyen  $\Delta = \sqrt{\langle \mathbf{r}^2 \rangle}$  dépasse une certaine fraction  $\gamma$  de la distance inter-site  $d$ . La valeur de ce rapport est ici estimée à  $\gamma = 1,3$  (ce qui est très supérieur aux valeurs que l'on trouve dans les cristaux ordinaires).

6. En considérant chaque noyau comme un oscillateur harmonique isotrope à trois dimensions, de pulsation  $\omega$  que l'on explicitera, écrire son hamiltonien  $\hat{H}$ , ses niveaux d'énergie et sa fonction de partition  $Z_1(\beta, \omega)$ .
7. Calculer  $\Delta$ .
8. Écrire l'équation de la courbe de fusion limitant, dans le plan  $(T, \rho)$ , la zone où le plasma est cristallisé. Il sera commode, pour la suite, d'écrire l'équation de cette courbe sous la forme  $f(A\rho^a T^b) = (B\rho)^c$ , où  $f$  est une fonction hyperbolique,  $a$ ,  $b$  et  $c$  des exposants rationnels, et  $A$  et  $B$  des constantes numériques.
9. Caractériser, dans le plan  $(T, \rho)$ , la région où la statistique classique s'applique. Tracer l'allure de la courbe de fusion dans ce domaine classique.
10. Indiquer, dans le plan  $(T, \rho)$ , le point qui correspond à la limite  $\beta\hbar\omega \rightarrow \infty$ . Tracer par continuité l'ensemble de la courbe de fusion en précisant la nature des phases dans les différents domaines.
11. Dans quel état se trouve la matière de l'étoile considérée ?
12. En admettant que la pression  $P$  du plasma est essentiellement celle du gaz de Fermi électronique, tracer qualitativement dans le plan  $(T, P)$  les limites de la région où le plasma est cristallisé.
13. Quelle différence marquante existe-t-il entre le diagramme de phase obtenu pour la région de cristallisation et celui des matériaux ordinaires à des pressions et températures de laboratoire ? Expliquer l'origine de cette différence.

## 8.10 Refroidissement d'un gaz de fermions par une transformation adiabatique (Examen 2019)

Une technique communément utilisée pour obtenir un gaz d'atomes à très basse température est le refroidissement par évaporation. Cette technique consiste à éliminer les particules ayant la plus grande énergie, ce qui aura pour conséquence de diminuer l'énergie totale du gaz et donc de le refroidir. Ce phénomène repose sur les collisions entre atomes pour rétablir l'équilibre thermique dans le gaz à une température inférieure.

Ce processus de refroidissement, qui fonctionne très bien pour les bosons, s'avère être inefficace pour les fermions en dessous d'une température de l'ordre de  $0.2T_F$ , où  $T_F$  est la température de Fermi du gaz, car il n'y a plus alors de collisions entre fermions.

Le but de cet exercice est d'illustrer une méthode qui permet de franchir cette limite et de refroidir un gaz de fermions dans deux états de spin  $|\uparrow\rangle$  et  $|\downarrow\rangle$  jusqu'à des températures très basses.

L'idée centrale de la méthode est de modifier le signe des interactions entre atomes (ce qui peut être effectué de manière adiabatique grâce à ce que l'on appelle une résonance de Feshbach et ne sera pas détaillé ici) pour les faire passer de répulsives à attractives.

On peut alors former des molécules  $\uparrow\downarrow$  qui peuvent être considérées comme des bosons en 'appariant' les fermions deux à deux. Ces molécules peuvent alors être refroidies efficacement afin de former un condensat de Bose-Einstein.

Il n'y a ensuite plus qu'à changer adiabatiquement (i.e. à entropie constante) le signe des interactions pour transformer le condensat de molécules en un gaz de fermions très froids.

### Préliminaires

On redémontre d'abord quelques résultats du cours nécessaires pour la suite de l'exercice. On considère un ensemble de fermions ou de bosons indépendants occupant les états individuels  $|k\rangle$  d'énergie  $\varepsilon_k$ .

- (1) En se plaçant dans l'ensemble grand-canonique de température  $T = 1/(k_B\beta)$  ( $k_B$  est la constante de Boltzmann) et de potentiel chimique  $\mu$ , retrouver l'expression du grand potentiel

$$\Omega = k_B T \cdot \tau \sum_k \ln \left( 1 - \tau e^{\beta(\mu - \varepsilon_k)} \right) \quad (8.16)$$

en précisant la valeur de  $\tau = \pm 1$  dans le cas des bosons et des fermions.

- (2) Exprimer le nombre d'occupation moyen  $n(\varepsilon_k) = n_k$  de l'état individuel  $|k\rangle$ , dans les deux cas bosonique et fermionique, en fonction de  $\beta$ ,  $\varepsilon_k$  et  $\mu$ .

### Entropie du gaz parfait de fermions

On considère un ensemble de fermions de masse  $m$  dans deux états de spin  $|\uparrow\rangle$  et  $|\downarrow\rangle$ . Les fermions sont piégés dans un potentiel harmonique isotrope à trois dimensions. On néglige ici les interactions entre atomes. On rappelle que les états propres du Hamiltonien correspondant sont indexés par les  $\{n_x, n_y, n_z\}$ , entiers positifs ou nuls. Les énergies propres correspondantes sont les

$$\varepsilon_{n_x, n_y, n_z} = \hbar\omega \left( n_x + n_y + n_z + \frac{3}{2} \right) \quad (8.17)$$

Pour décrire le gaz on utilisera l'ensemble grand-canonique de température inverse  $\beta$  et de potentiel chimique  $\mu$ .

**Dans toute la suite, et pour simplifier, on négligera le terme en  $\frac{3}{2}\hbar\omega$  et on écrira  $\varepsilon_{n_x, n_y, n_z} \simeq \hbar\omega (n_x + n_y + n_z)$**

- (1) Calculer la densité d'états dans le piège harmonique  $\rho(\varepsilon)$  et montrer qu'elle est de la forme

$$\rho(\varepsilon) = A \varepsilon^2 \quad (8.18)$$

où  $A$  est une constante que l'on exprimera en fonction de  $\omega$ .

On rappelle que si l'on désigne par  $\mathcal{N}(\varepsilon)$  l'ensemble des états d'énergie inférieure à  $\varepsilon$ , alors la densité d'état  $\rho(\varepsilon)$  vérifie  $\mathcal{N}(\varepsilon + d\varepsilon) - \mathcal{N}(\varepsilon) = \rho(\varepsilon)d\varepsilon$  i.e.  $\rho(\varepsilon) = d\mathcal{N}/d\varepsilon$ .

- (2) Montrer que dans la limite  $k_B T \gg \hbar\omega$ , on peut écrire

$$\Omega = k_B T \int_0^\infty d\varepsilon \rho(\varepsilon) \ln(1 - n(\varepsilon)) \quad (8.19)$$

où  $n(\varepsilon)$  est le nombre d'occupation moyen (fermionique) pour un état d'énergie  $\varepsilon$ , et  $\rho(\varepsilon)$  est la densité d'états calculée à la question précédente.

- (3) Intégrer  $\Omega$  par parties et effectuer un développement à basse température de  $\Omega$  jusqu'à l'ordre quatre en  $T$  inclus. On utilisera la relation :

$$\int_0^\infty \frac{g(\varepsilon)d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1} \simeq \int_0^\mu g(\varepsilon)d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} g'(\mu)(k_B T)^2 + \frac{7\pi^4}{360} g'''(\mu)(k_B T)^4 + \dots \quad (8.20)$$

où  $g$  est une fonction régulière (continue et dérivable), ici une puissance de  $\varepsilon$ .

- (4) Calculer l'entropie  $S$  du gaz en fonction de  $\mu$ ,  $A$  et  $T$ .
- (5) En calculant  $N$ , le nombre moyen de fermions, exprimer à l'ordre le plus bas (ordre zéro en  $T$ ) le potentiel chimique  $\mu$  en fonction de  $A$  et de  $N$ .
- (6) Rappeler la définition de l'énergie de Fermi  $\varepsilon_F$  et exprimer  $\varepsilon_F$  comme une intégrale de la densité d'états  $\rho(\varepsilon)$ . Calculer cette intégrale pour obtenir  $\varepsilon_F$  en fonction de  $A$  et  $N$ .
- (7) Dédire des questions précédentes que  $\mu(T) = \varepsilon_F + \mathcal{O}(T^2)$  et que

$$S = k_B N \pi^2 \left( \frac{T}{T_F} \right) + \mathcal{O}(T^3) \quad (8.21)$$

avec  $T_F = \varepsilon_F / k_B$ .

- (8) On veut à présent calculer la température que l'on peut espérer atteindre en transformant un condensat de  $N_B$  molécules bosoniques en un gaz de fermions. L'entropie d'un tel condensat s'écrit

$$S = N_B k_B \left( \frac{T}{T_c} \right)^3 \frac{2\pi^4}{45 \zeta(3)}. \quad (8.22)$$

pour  $T < T_c$ , où  $T_c$  désigne la température critique de la transition de Bose-Einstein. On transforme ce système bosonique de température  $T = 0.25 T_c$  en un gaz de fermions en modifiant les interactions à entropie constante.

Calculer la température finale du gaz de fermions en unités de  $T_F$ . On donne  $\zeta(3) \simeq 1.202$ .

# Chapitre 9

## Rayonnement

### 9.1 Bruit de Johnson-Nyquist [T]

Un câble coaxial servant usuellement à mesurer des tensions ou des courants électriques est un guide d'onde unidimensionnel assurant la propagation d'un mode de photons (TEM00).

1. Déterminer la densité spectrale de modes par unité de longueur. En déduire la densité linéique d'énergie à la température  $T$ .
2. On connecte les deux extrémités du câble à deux résistances  $R$  dont on suppose qu'elle se comportent comme de parfaits corps noirs de température  $T$  (elles absorbent parfaitement l'énergie incidente dans la ligne). En déduire la puissance par unité de fréquence  $dP/d\nu$  absorbée par la résistance connectée à l'extrémité droite de la ligne (émise par la résistance gauche).
3. Montrer que l'on obtient un résultat équivalent en considérant l'ensemble résistances plus câble à température nulle mais en ajoutant une source de tension en série de moyenne  $\langle V(t) \rangle = 0$  mais de carré  $\langle V^2(t) \rangle = \int d\nu S_V(\nu) \neq 0$ . Donner la valeur de  $S_V(\nu)$ . Ces fluctuations de la tension et du courant sont appelées bruit de Johnson-Nyquist.
4. Donner la température de transition entre les régimes de basse et haute température pour une fréquence de 1 GHz.

### 9.2 Coefficients d'Einstein [N]

On rappelle que le photon est un boson de spin 1 et de masse nulle (deux états de polarisation possible) dont le nombre n'est pas conservé. Par conséquent, le potentiel chimique d'un gaz de photons est nul.

1. Calculer la densité spectrale de modes propres par unité de volume  $\rho(\omega)$ .
2. En déduire la densité spectrale d'énergie par unité de volume  $u(\omega)$ , formule de Planck. Donner ses limites de basse et haute fréquence. Montrer que son maximum évolue linéairement en fonction de la température.
3. On considère un ensemble de  $N$  atomes à deux niveaux d'énergie  $E_1$  et  $E_2$  en équilibre à la température  $T$  avec le rayonnement thermique. En supposant que les atomes sont discernables, déterminer le rapport  $N_2/N_1$  en fonction de la température  $T$ .

L'interaction avec le rayonnement électromagnétique entraîne des transitions entre les niveaux  $E_1$  et  $E_2$ . On considère deux processus :

- l'émission spontanée entraînant des transitions  $2 \rightarrow 1$
- l'absorption qui induit des transitions  $1 \rightarrow 2$ .

4. Écrire l'évolution des populations  $dN_1/dt$  et  $dN_2/dt$  en fonction de  $N_1$ ,  $N_2$ ,  $u((E_2 - E_1)/\hbar)$  ainsi que  $A$  et  $B$  coefficients d'Einstein indépendants de la température caractérisant les poids de ces deux processus.

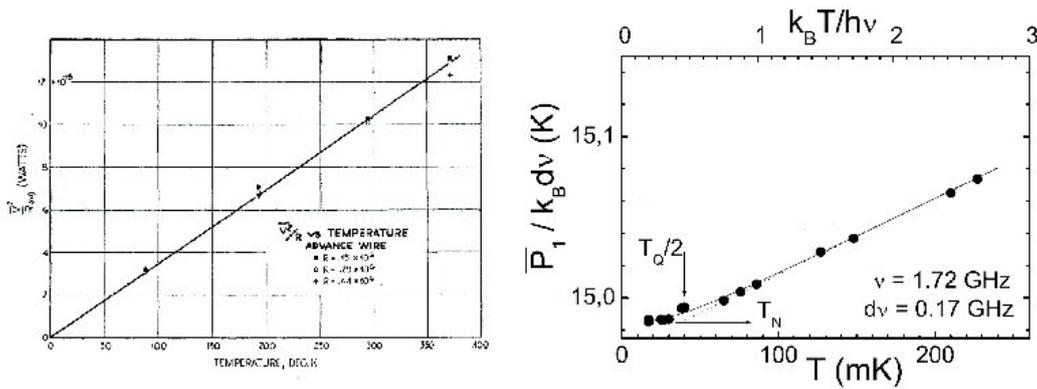


FIGURE 9.1 – à gauche, expérience historique de J.B. Johnson, *Phys. Rev.***32**, 97 (1928), à droite une expérience plus récente montrant la suppression du bruit pour  $k_B T \ll h\nu$ , J. Gabelli *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 056801 (2004).

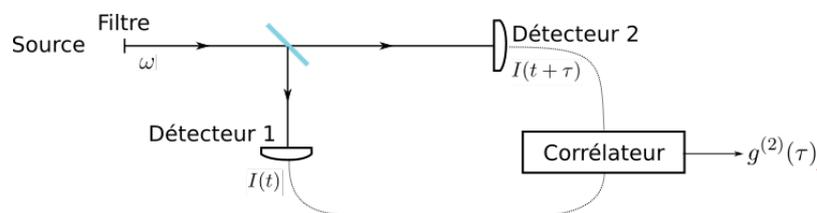


FIGURE 9.2 – Schéma de l'expérience de Hanbury Brown et Twiss

5. En déduire que l'équilibre avec le rayonnement thermique est incompatible en général avec la description canonique des populations  $N_1$  et  $N_2$ . Une solution est toutefois possible dans la limite des hautes fréquences. En déduire une relation entre  $A$  et  $B$ .
6. En suivant le raisonnement d'Einstein en 1917, montrer que cette contradiction peut être levée en introduisant un autre processus dont on donnera la forme et le nom.
7. Donner la valeur de  $N_1/N$  et  $N_2/N$  dans les limites de faible densité d'énergie et de large densité d'énergie du rayonnement électromagnétique.
8. À quelle condition peut-on avoir une amplification du rayonnement électromagnétique par l'interaction avec les atomes ?

### 9.3 Expérience de Hanbury Brown et Twiss (Examen 2017)

Dans cet exercice on s'intéresse aux propriétés de cohérence du rayonnement. La cohérence se quantifie à travers l'évaluation de corrélations entre signaux lumineux provenant de la même source. Ici, on considère l'expérience de R. Hanbury Brown et R. Q. Twiss (1956), qui à l'origine avait été implémentée pour déterminer le diamètre des étoiles à partir de la détection de signaux lumineux sur des détecteurs séparés spatialement. Le dispositif expérimental est représenté schématiquement sur la figure 9.2.

La lumière émise par la source est filtrée afin d'obtenir un rayonnement monochromatique à la fréquence  $\omega$  (on néglige la largeur spectrale du filtre). Ensuite, une lame semi-réfléchissante sépare le signal lumineux en deux parties d'égale intensité et sur chaque bras on place un détecteur qui mesure l'intensité lumineuse  $I$  au cours du temps. L'ajustement de la longueur d'un bras par rapport à l'autre permet d'établir un délai  $\tau$  entre les deux signaux détectés.

On se place dans des conditions stationnaires dans lesquelles le choix de l'origine pour la mesure du temps

( $t = 0$ ) est arbitraire. On définit la fonction de corrélation temporelle d'intensité

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2} \quad (9.1)$$

où le symbole  $\langle . \rangle$  indique des valeurs moyennes calculées à partir des propriétés statistiques de la source. La fonction  $g^{(2)}(\tau)$  est appelée aussi *cohérence du deuxième ordre* à cause de sa relation avec les champs :  $g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle E^*(t)E^*(t+\tau)E(t+\tau)E(t) \rangle}{\langle E^*(t)E(t) \rangle^2}$ , où nous avons utilisé  $I(t) = E^*(t)E(t)$ .

1. Dans le cadre d'une théorie classique du rayonnement, quelles sont les valeurs possibles de  $g^{(2)}(0)$ ? A quelle valeur de  $g^{(2)}(0)$  correspond une source qui ne présente aucune corrélation d'intensité?
2. On passe maintenant à une description quantique du rayonnement, dans laquelle l'intensité lumineuse est proportionnelle au nombre des photons  $n$  dans le mode à la fréquence  $\omega$  :  $I(t) \propto n$ . La fonction de corrélation temporelle d'intensité à temps nul s'écrit dans ce cadre :

$$g^{(2)}(0) = 1 + \frac{Var(n) - \bar{n}}{\bar{n}^2} \quad (9.2)$$

où l'on a écrit le nombre moyen de photons  $\bar{n}$  et la variance du nombre de photons  $Var(n)$ . Quelles sont les valeurs possibles de  $g^{(2)}(0)$  avec cette nouvelle expression? Discuter.

3. On considère maintenant une source à l'équilibre thermique avec un bain à la température  $T$ . A quelle statistique obéissent les photons, dont on rappelle qu'ils ont un potentiel chimique nul? Calculer le nombre moyen de photons  $\bar{n}$  dans le mode d'intérêt à la fréquence  $\omega$ , ainsi que la variance de ce nombre  $Var(n)$ .
4. Calculer  $g^{(2)}(0)$  pour cette source thermique. Donner une interprétation physique du résultat.
5. Supposons d'utiliser une source qui émet un nombre de photons bien défini dans le mode d'intérêt ( $Var(n) = 0$ ). Quel serait la valeur mesurée de  $g^{(2)}(0)$  dans ce cas? Discuter.



# Chapitre 10

## Bosons

### 10.1 Gaz de bosons en deux dimensions (Examen 2012) [N]

Il est possible de confiner un gaz d'atomes de rubidium 87 ( $^{87}\text{Rb}$ ) en deux dimensions d'espace. Ces atomes sont des bosons, et ils ont été polarisés en spin, si bien qu'on ne les trouve que dans un seul état de spin. On se propose d'examiner les propriétés de ce gaz en l'absence de piégeage harmonique, puis en présence d'un tel piégeage, et de confronter l'analyse théorique à des résultats expérimentaux récents. Nous ferons l'hypothèse que les atomes de  $^{87}\text{Rb}$  de masse  $m$  sont indépendants, donc que l'on peut négliger leurs interactions. On se placera dans le cadre d'une description grand-canonique et l'on appellera  $\mu$  le potentiel chimique imposé par le réservoir de particules et  $z = e^{\beta\mu}$  la fugacité correspondante.

1. Justifier brièvement, pour un boson confiné dans une boîte carrée de taille  $L \times L$  avec conditions aux limites périodiques, que son spectre énergétique est donné par  $\epsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}$  où l'on précisera les valeurs de  $\mathbf{k}$  autorisées.
2. Donner, sans démonstration, le nombre moyen  $f_{\mathbf{k}}$  de bosons occupant l'état  $\mathbf{k}$  en fonction des données du problème.
3. Montrer, pour un boson, que le nombre d'états  $\rho(\epsilon)d\epsilon$  dont l'énergie est comprise entre  $\epsilon$  et  $\epsilon + d\epsilon$  vérifie  $\rho(\epsilon) = \text{Cste}$ , où l'on précisera la constante en fonction de  $L$ ,  $\lambda = \sqrt{\frac{\beta\hbar^2}{2\pi m}}$  et de  $\beta$ .
4. Quel est le lien entre la densité surfacique moyenne de particules  $n$  et les  $f_{\mathbf{k}}$ ? En récrivant cette relation sous forme intégrale à l'aide de  $\rho(\epsilon)$ , montrer que  $n\lambda^2 = g_1(z) = -\ln(1-z)$ . Les fonctions  $g_\alpha$  sont définies par  $g_\alpha(z) = \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \int_0^\infty dx \frac{x^{\alpha-1}}{e^x/z - 1} = \sum_{\ell \geq 1} \frac{z^\ell}{\ell^\alpha}$ .
5. Vérifier que la formule obtenue en 4 vous redonne bien, dans la limite classique (non quantique) l'expression de la fugacité d'un gaz parfait classique (effectuer directement, par ailleurs, le calcul classique pour comparaison).
6. Conclure, d'après 4, quant à l'existence, ou l'absence, d'un phénomène de condensation de Bose-Einstein en deux dimensions.
7. On piège à présent notre assemblée d'atomes par un potentiel harmonique magnétique  $V(\mathbf{r}) = \frac{m\omega^2}{2} \mathbf{r}^2$ . Les états propres de chaque atome sont indexés par deux entiers  $i, j \geq 0$ , et leur énergie associée est  $\epsilon_{i,j} = \hbar\omega(i+j)$ . Exprimer, en fonction de  $n$ , le nombre  $g_n$  d'états accessibles à un atome occupant le niveau d'énergie  $(n+1)\hbar\omega$ .
8. Donner  $N_0$ , nombre moyen d'atomes occupant l'état fondamental, en fonction de  $z$ .
9. Donner  $N'$ , le nombre moyen d'atomes occupant les états excités sous la forme d'une somme sur les entiers  $n \geq 1$  d'une fonction de  $n$ ,  $z$  et  $\beta\hbar\omega$  que l'on précisera.
10. Dans le contexte expérimental qui nous intéresse  $T \sim 100$  nK et  $\omega \sim 2\pi \times 10$  Hz. Estimer numériquement  $\beta\hbar\omega$ .
11. À l'aide de l'approximation suggérée par le calcul de la question 10, montrer que le nombre maximal  $N'_c$  d'atomes qui occupent des états excités est donné par  $N'_c = (\beta\hbar\omega)^{-2} g_2(1)$ . Conclure quant à l'existence, ou

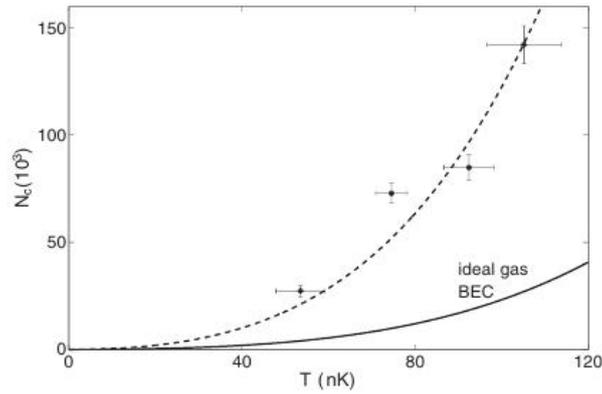


FIGURE 10.1 – Tracé du nombre  $N'_{c,\text{exp}}$  en fonction de la température. En traits plein on a représenté  $pN'_c$ , et en tirets  $5,3 \times pN'_c$ . Les points sont les résultats expérimentaux, avec leurs barres d'erreur. Figure extraite de P. Krüger, Z. Hadzibabic, and J. Dalibard, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 040402 (2007).

l'absence, d'un phénomène de condensation de Bose-Einstein en deux dimensions en présence d'un piège harmonique.

12. En réalité, on utilise des pièges anisotropes caractérisés par deux pulsations  $\omega_x$  et  $\omega_y$ . Montrer que le résultat de **11** reste vrai à condition de remplacer  $\omega$  par  $\bar{\omega}$ , dont on donnera l'expression en fonction de  $\omega_x$  et  $\omega_y$ . L'approximation mise en œuvre en **10** reste valable.
13. Les valeurs utilisées sont  $\omega_x = 2\pi \times 9,4$  Hz,  $\omega_y = 2\pi \times 125$  Hz et  $T = 80$  nK. Donner une estimation grossière de  $N'_c$ .
14. En pratique, le confinement bidimensionnel est réalisé en plongeant un gaz tridimensionnel dans un potentiel périodique supplémentaire  $V_{\text{opt}}(z) = V_0 \sin^2(\kappa z)$  créé par des pièges optiques. À quelle condition sur les paramètres  $V_0$ ,  $\kappa$ , sur  $m$ ,  $\hbar$  et sur  $k_B T$ , pourra-t-on parler de confinement quasi-bidimensionnel ? Ce confinement s'exerce bien entendu dans les plans successifs  $z = 0$ ,  $z = \pm\ell$ , etc., avec  $\kappa = \pi/\ell$  et  $\ell \simeq 3 \mu\text{m}$ .
15. Le piège magnétique possède également une composante tridimensionnelle selon l'axe  $z$ ,  $\frac{m\omega_z^2}{2} z^2$ . Cette composante est bien moins forte que le piégeage optique imposé par  $V_{\text{opt}}(z)$  ce qui va autoriser le confinement dans plusieurs plans parallèles. En pratique,  $\frac{1}{p} = \ell \sqrt{\frac{m\omega_z^2}{k_B T}} \lesssim 4$ . Que représente ce nombre  $p$  ?
16. Il est possible d'accéder, dans les expériences, à  $N'_{c,\text{exp}}$  en fonction de la température. Ce nombre doit tenir compte du fait que ce sont plusieurs systèmes quasi-bidimensionnels qui sont observés en parallèle. Énumérer quelques-uns des problèmes pouvant rendre compte de l'accord expérimental assez médiocre avec le modèle du gaz parfait de bosons harmoniquement piégé et parfaitement confiné.

## 10.2 Condensation de Bose-Einstein [T]

Deux expériences ont permis d'observer la condensation de Bose-Einstein sur des atomes froids de  $^{87}\text{Rb}$  (Juin 95) et de Na (Septembre 95), dans un régime de faible densité où les interactions entre atomes sont négligeables. Depuis, plusieurs équipes ont reproduit des expériences du même type, et étudient la physique de ce régime particulier de la matière. Pour réaliser ces expériences, on piège magnétiquement des atomes ultrafroids dans un potentiel anisotrope. Pour augmenter la densité dans l'espace des phases et atteindre le seuil de condensation, on élimine les atomes les plus chauds par troncature du potentiel piégeant, on parle alors de *refroidissement évaporatif*.

Cet exercice est consacré à l'étude d'un condensat dans un piège extérieur  $U(\mathbf{r})$ . On mettra ainsi en évidence un phénomène de condensation spatiale.

### Quelques résultats généraux à la limite semi-classique

La condensation de Bose-Einstein apparaît au-dessous d'une température critique  $T_c$ , telle que  $k_B T_c \gg \delta_\varepsilon$  où  $\delta_\varepsilon$  est l'écart entre niveaux d'énergie. Un grand nombre de niveaux sont alors peuplés et on peut donc, pour calculer la population totale des états excités, remplacer les sommes discrètes par des intégrales, avec une densité d'états  $\rho(\varepsilon)$  continue.

1. On considère un hamiltonien à une particule de la forme :

$$\mathcal{H} = \frac{\vec{p}^2}{2m} + U(\vec{r}). \quad (10.1)$$

Rappeler l'expression générale de la densité d'états sous la forme d'une intégrale sur l'espace des phases.

2. Application au cas particulier d'un potentiel harmonique (pris isotrope pour des raisons de simplicité). On choisit le potentiel piégeant  $U(r)$  tel que  $U(0) = 0$ . En calculant  $N$  à l'aide de l'expression générale de  $\rho(\varepsilon)$ , et en mettant le résultat sous la forme d'une intégrale sur l'espace, montrer que la densité de particules  $n(\vec{r})$  s'écrit :

$$n(\vec{r}) = \frac{g_{3/2}(ze^{-\beta U(r)})}{\lambda_T^3}, \quad (10.2)$$

où  $z$  est la fugacité du gaz et  $g_l$  la famille de fonctions définie par :

$$g_l(x) = \sum_{n \geq 1} \frac{x^n}{n^l}. \quad (10.3)$$

3. Montrer que cette expression est valable pour  $T > T_c$  où  $T_c$  est une température critique que l'on définira.  
4. Que se passe-t-il pour  $T < T_c$  ?

### Le potentiel harmonique isotrope à 3D

On étudie à présent en détails le cas où  $U(r) = \frac{m\omega^2 r^2}{2}$ , l'état fondamental sera pris comme zéro d'énergie.

5. Montrer que le nombre d'atomes dans les états excités s'écrit :

$$N_e = \left( \frac{kT}{\hbar\omega} \right)^3 g_3(z) \quad (10.4)$$

6. En déduire l'expression de la température critique  $T_c$  ; puis la relation reliant la population de l'état fondamental  $N_0$ ,  $N$ ,  $T$  et  $T_c$ , pour  $T \leq T_c$ . Commenter.  
7. Montrer que la fonction de partition grand-canonique se met sous la forme :

$$\ln Z_G = -\ln(1-z) + \left( \frac{kT}{\hbar\omega} \right)^3 g_4(z) \quad (10.5)$$

8. En déduire l'expression de  $U$  puis de  $C_v$  pour  $T \leq T_c$ , et  $T > T_c$ . Montrer que la capacité thermique subit une discontinuité lors de la condensation de Bose-Einstein.  
9. Comparer l'extension spatiale de la partie condensée avec celle de la partie thermique pour  $T \simeq T_c$ .

## 10.3 Le plasma de quark-gluon (Examen 2009)

### Gaz de mésons $\pi$

Le méson  $\pi$  est un boson de spin nul, qui peut exister dans trois états de charge :  $\pi^+$ ,  $\pi^0$  et  $\pi^-$ . On suppose que l'on peut prendre sa masse égale à zéro, cette approximation étant valable pour des températures suffisamment grandes. On se place donc dans le cas ultra-relativiste où la relation de dispersion est  $\varepsilon_{\mathbf{p}} = c|\mathbf{p}| = cp$ . On se propose d'étudier les propriétés d'un gaz de mésons  $\pi$  en équilibre à la température  $T$  dans une enceinte de volume  $V$ , avec un potentiel chimique nul. On pose  $\beta = \frac{1}{k_B T}$ .

1. Montrer que la densité d'états en énergie du gaz de mésons  $\pi$  est

$$\rho(\varepsilon) = \frac{3V}{2\pi^2(\hbar c)^3} \varepsilon^2 \quad (10.6)$$

2. On désigne par  $\Xi$  la grande fonction de partition du gaz considéré. Exprimer le grand potentiel  $J = -k_B T \ln \Xi$  en fonction de  $T$  et  $V$ . On remplacera la somme sur  $\mathbf{p}$  intervenant dans l'expression de  $\ln \Xi$  par une intégrale sur l'énergie selon les correspondances

$$\sum_{\mathbf{p}} \dots \longrightarrow \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3 p \dots \longrightarrow \int d\varepsilon \rho(\varepsilon) \dots \quad (10.7)$$

3. Déterminer l'énergie  $E$  du gaz considéré, ainsi que la densité d'énergie  $e(T)$ . Quelle est la relation entre  $J$  et  $E$  ?
4. Dédurre de l'expression de  $J$  celle de la pression  $P(T)$ .
5. Donner l'expression de la capacité thermique à volume constant par unité de volume. En déduire la densité d'entropie  $s(T)$ . Calculer la densité de particules  $n(T)$  et montrer que les densités  $s(T)$  et  $n(T)$  sont proportionnelles :  $s(T) = \frac{2\pi^4}{45\zeta(3)} k_B n(T)$ .
6. Calculer l'énergie moyenne par particule et montrer que pour ce gaz l'approximation classique de Maxwell-Boltzmann n'est jamais valable, quelle que soit la température.

### Gaz de fermions ultra-relativistes

Soit maintenant un gaz de fermions de spin  $\frac{1}{2}$  et de masse nulle, et de relation de dispersion  $\varepsilon_{\mathbf{p}} = cp$ . Ce gaz contient en général des particules et des antiparticules dont le nombre n'est pas fixé. Cependant, la conservation de la charge fixe la différence entre le nombre de particules  $N_+$  et le nombre d'antiparticules  $N_-$  :  $N_+ - N_- = \text{constante}$ .

1. On désigne par  $F(N_+, N_-, V, T)$  l'énergie libre totale de ce gaz. En s'appuyant sur le fait qu'à l'équilibre  $F$  doit être minimale, montrer que le potentiel chimique des particules,  $\mu_+$ , et celui des antiparticules,  $\mu_-$ , sont opposés. On posera  $\mu_+ = -\mu_- = \mu$ .
2. On désigne par  $\Xi$  la grande fonction de partition de ce gaz de fermions composé de particules et d'antiparticules. Montrer que le grand potentiel  $J = -k_B T \ln \Xi$  est donné par

$$J = -\frac{V(k_B T)^4}{3\pi^2(\hbar c)^3} \int_0^\infty dx x^3 \left[ \frac{1}{e^{x-\mu'} + 1} + \frac{1}{e^{x+\mu'} + 1} \right], \quad \mu' = \beta\mu \quad (10.8)$$

Calculer  $J$  dans le cas  $\mu = 0$  et en déduire la pression  $P(T)$ . Calculer également dans ce cas la densité d'entropie  $s(T)$  et la densité de particules  $n(T)$ .

3. Calculer  $J$  dans le cas  $T = 0$  et  $\mu \neq 0$ . En déduire dans ce cas la pression, la densité d'énergie et la densité de particules.

### Gaz de quarks et de gluons

Les mésons  $\pi$  sont formés de quarks et d'antiquarks, fermions de spin  $\frac{1}{2}$  que l'on prendra de masse nulle, et de gluons, bosons de spin 1 et de masse nulle. On considère ici que les quarks sont de deux types : « up » (u) et « down » (d), de charge  $\frac{2}{3}$  et  $\frac{1}{3}$  respectivement en unités de la charge du proton. De plus, pour chaque type de quark, il existe un nombre quantique (appelé « couleur ») qui prend trois valeurs possibles ; pour les gluons, ce nombre quantique prend huit valeurs possibles. À basse température, les quarks et les gluons n'existent pas à l'état libre, ils sont confinés dans les mésons (de façon générale, ils sont confinés dans les hadrons, particules participant aux interactions fortes). Quand on augmente la température, il se produit une transition de phase qui libère les quarks et les gluons (transition de déconfinement). On obtient alors un gaz, que l'on supposera parfait, de quarks et de gluons, appelé *plasma quark-gluon*.

1. Montrer en tenant compte des diverses dégénérescences que, pour un potentiel chimique nul des quarks, la contribution du gaz de quarks et d'antiquarks à la pression du plasma quark-gluon est

$$P_1(T) = \frac{7\pi^2}{30(\hbar c)^3} (k_B T)^4. \quad (10.9)$$

Montrer de même que la contribution des gluons est

$$P_2(T) = \frac{16\pi^2}{90(\hbar c)^3} (k_B T)^4. \quad (10.10)$$

En déduire la pression  $P_{\text{plasma}}(T)$  du plasma quark-gluon.

2. On peut montrer qu'en fait l'expression de  $P_{\text{plasma}}(T)$  doit être modifiée : on doit rajouter à l'énergie libre et donc au grand potentiel du plasma quark-gluon une contribution  $BV$  proportionnelle au volume, où  $B$  est une constante positive (« bag constant »). Quelle est la nouvelle expression de  $P_{\text{plasma}}(T)$  ?
3. En comparant l'expression de la pression du gaz de mésons  $\pi$  et celle du plasma quark-gluon, montrer que la phase stable est le gaz de mésons  $\pi$  à basse température et le plasma quark-gluon à haute température (il pourra être utile de tracer la pression en fonction de la température dans les deux cas). Quelle est la valeur  $T_c$  de la température de transition de phase en fonction de  $B$  ? Calculer numériquement  $T_c$  pour  $[B(\hbar c)^3]^{1/4} = 200$  MeV (on prendra la constante de Boltzmann égale à l'unité ; la température, qui a alors les dimensions d'une énergie, sera exprimée en MeV).
4. Montrer que la transition de déconfinement des quarks est du premier ordre (c'est-à-dire qu'elle se fait avec une discontinuité de l'entropie) et calculer la chaleur latente de transition.

*Intégrales utiles.*–

$$\int_0^\infty dx \frac{x}{e^x - 1} = \frac{\pi^2}{6}, \quad \int_0^\infty dx^2 \frac{x^2}{e^x - 1} = 2\zeta(3), \quad \int_0^\infty dx \frac{x^3}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15} \quad (10.11)$$

avec  $\zeta(3) \simeq 1,202$ .

$$\int_0^\infty dx \frac{x}{e^x + 1} = \frac{\pi^2}{12}, \quad \int_0^\infty dx^2 \frac{x^2}{e^x + 1} = \frac{3}{2}\zeta(3), \quad \int_0^\infty dx \frac{x^3}{e^x + 1} = \frac{7\pi^4}{120} \quad (10.12)$$

## 10.4 Photons dans une microcavité à colorant

On s'intéresse au rayonnement électromagnétique dans une microcavité à colorant, constituée par deux miroirs hémisphériques, ainsi que représenté sur la figure 10.2, baignant dans une solution contenant un colorant à température ambiante. Les excitations du champ sont celles d'oscillateurs harmoniques caractérisés par leurs niveaux d'énergie  $\varepsilon_{\mathbf{k}}$  et les deux directions de polarisation transverses à  $\mathbf{k}$ . Ici,  $c$  désigne la vitesse de propagation de la lumière dans le vide (le milieu est d'indice optique  $n_0$ ). Les molécules de colorant peuvent être excitées au moyen d'un laser extérieur.

*Rappel.*– On définit  $g_\alpha(X) = \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \int_0^\infty du \frac{u^{\alpha-1}}{e^u/X - 1} = \sum_{n \geq 1} \frac{X^n}{n^\alpha}$ , et  $\zeta(\alpha) = g_\alpha(1)$  ( $\zeta(2) = \frac{\pi^2}{6}$ ,  $\zeta(4) = \frac{\pi^4}{90}$ , etc.)

1. Un corps noir absorbe tous les rayonnements, indépendamment de leur incidence ou énergie et les réémet en accord avec la loi de Planck qui exprime la thermalisation du rayonnement avec un thermostat à une certaine température  $T$ .
- (a) Rappeler l'expression de la densité d'états  $g(\varepsilon)$  d'énergie  $\varepsilon$  en fonction du volume  $V$  dans lequel se développe le rayonnement, de  $\hbar$  et de  $c$ .
- (b) Montrer que l'énergie du rayonnement s'exprime comme  $U = VK_1(k_B T)^4(\hbar c)^{-3}$  et que le nombre moyen de photons est donné par  $N = VK_2(k_B T)^3(\hbar c)^{-3}$ , où l'on donnera les nombres sans dimension  $K_1$  et  $K_2$  à l'aide de  $\zeta(4)$  et de  $\zeta(3)$ .

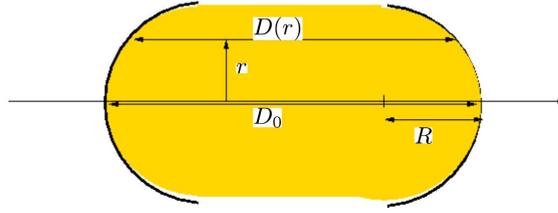


FIGURE 10.2 – Schéma de la microcavité (ce schéma n'est pas à l'échelle). Le rayon de courbure des miroirs est  $R = 1$  m et la distance entre les miroirs le long de l'axe transverse (pour  $r = 0$ ) ( $Oz$ ) est  $D_0 = 1,46 \mu\text{m}$ . La distance transverse à une distance  $r$  de l'axe est  $D(r)$ . La cavité est remplie d'une goutte de rhodamine (dissoute dans du méthanol), un colorant jaune orangé lui-même excité au moyen d'un laser vert.

- (c) Peut-on contrôler le nombre moyen de photons sans changer la température ? Qu'arrive-t-il aux photons lorsqu'on baisse la température ?
- Les molécules de colorant telles que décrites dans l'introduction peuvent se trouver dans deux états, un état excité  $\uparrow$  et un état  $\downarrow$ , différant l'un de l'autre par l'émission d'un photon  $\gamma$ , que l'on résume par l'écriture sous la forme d'une réaction chimique  $\gamma + \downarrow \leftrightarrow \uparrow$ . Quelle relation existe-t-il, à l'équilibre, entre les potentiels chimiques des photons et des molécules de solvant dans chaque état,  $\mu_\gamma$ ,  $\mu_\uparrow$  et  $\mu_\downarrow$  ? Expliquer, sans rentrer dans un quelconque détail mathématique, comment on peut imaginer contrôler le potentiel chimique des photons. Si l'on peut contrôler le potentiel chimique des photons, peut-on contrôler leur nombre moyen ? On parle alors de corps blanc, par opposition à un corps noir. Justifier d'un ou deux mots cette appellation.
  - Rappeler, pour vecteur d'onde  $\mathbf{k} = (\mathbf{k}_\perp, k_z)$ , et en fonction de la vitesse de la lumière dans le vide  $c$ , de  $\hbar$  et de  $n_0$ , l'indice optique de la solution de colorant, l'énergie  $\varepsilon_{\mathbf{k}}$  d'un photon en fonction de  $\|\mathbf{k}\| = \sqrt{k_z^2 + \mathbf{k}_\perp^2}$ . Ici  $\mathbf{k}_\perp$  désigne la composante bidimensionnelle du vecteur d'onde dans le plan perpendiculaire à l'axe ( $Oz$ ).
  - Donner  $D(r)$  en fonction de  $D_0$ ,  $R$  et  $r$ .
  - Les modes propres du champ électromagnétique font intervenir les fonctions  $\sin k_z z e^{i\mathbf{k}_\perp \cdot \mathbf{r}}$ , où  $z, \mathbf{r}$  sont les coordonnées cylindriques. Quel argument permet d'affirmer que nécessairement  $k_z = k_z(r) = \frac{q\pi}{D(r)}$ ,  $q \in \mathbb{N}^*$ . Ceci donne donc une énergie  $\varepsilon_{\mathbf{k}}$  en  $\mathbf{3}$  qui dépend de  $\mathbf{r}$ .
  - En ajustant convenablement le dispositif expérimental, la cavité peut n'être peuplée que d'un seul mode longitudinal  $k_z$  correspondant à une valeur de  $q$  donnée (dans les expériences  $q = 7$  est sélectionné). Moyennant deux approximations, on peut montrer que  $\varepsilon_{\mathbf{k}}$  se met sous la forme

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = \frac{mc^2}{n_0^2} + \frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{k}_\perp^2 + \frac{1}{2} m \Omega^2 \mathbf{r}^2 \quad (10.13)$$

Quelles sont les approximations portant sur  $\|\mathbf{k}_\perp\|$  (à comparer à un vecteur d'onde) et sur  $r$  (à comparer à une longueur) qui ont été utilisées ?

- Donner l'expression de  $m$  en fonction de  $\hbar$ ,  $k_z(0)$ ,  $n_0$  et  $c$ , celle de  $\Omega$  en fonction de  $c$ ,  $n_0$ ,  $D_0$  et  $R$ . Évaluer l'ordre de grandeur de  $m$  et comparer à ce qu'on obtiendrait pour la masse d'un atome alcalin (tel le rubidium  $^{85}_{37}\text{Rb}$ ). Les approximations réalisées en 6 sont-elles justifiées ?
- On va désormais prendre la relation de dispersion (10.13) comme point de départ (avec les notations qui y sont introduites) mais il est utile de raisonner en termes de  $u = \varepsilon_{\mathbf{k}} - mc^2/n_0^2$ . Démontrer que le nombre d'états accessibles à un photon, dont l'énergie est comprise entre  $u$  et  $u + du$  est donné par  $\rho(u)du$  avec  $\rho(u) = 2 \frac{u}{(\hbar\Omega)^2}$ .
- Le nombre moyen de photons  $N$ , à température suffisamment haute, est donné par

$$N = 2 \left( \frac{k_B T}{\hbar\Omega} \right)^2 g_2(z e^{-\beta mc^2/n_0^2}) \quad (10.14)$$

avec  $g_2(X) = \sum_{\ell \geq 1} \frac{X^\ell}{\ell^2}$ . Montrer cette relation entre  $N$  et  $z$ .

10. Quel phénomène se produit si, à température  $T$  fixée, on ajuste  $N$  à une valeur supérieure à  $N_c = \frac{\pi^2}{3} \left( \frac{k_B T}{\hbar \Omega} \right)^2$  ?
11. Si l'on réalise l'expérience à température ambiante, sachant que  $\Omega = 2\pi \cdot 4,1 \cdot 10^{10}$  Hz, que vaut  $N_c$  ?
12. L'approximation ayant conduit à  $\rho(u) = 2 \frac{u}{(\hbar \Omega)^2}$  était-elle pertinente ?
13. Les clichés de la figure 10.3 sont pris dans un plan transverse à l'axe des miroirs. Quel est celui réalisé à la puissance du laser la plus importante ? Que pouvez-vous dire, pour chacun d'eux, du nombre moyen  $N$  de photons ?
14. Sur le cliché (b) de la figure 10.3, le diamètre de la tache centrale est  $d \simeq 14 \pm 2 \mu\text{m}$ . Proposer une explication théorique donnant une valeur de  $d$  compatible avec celle qui est mesurée.

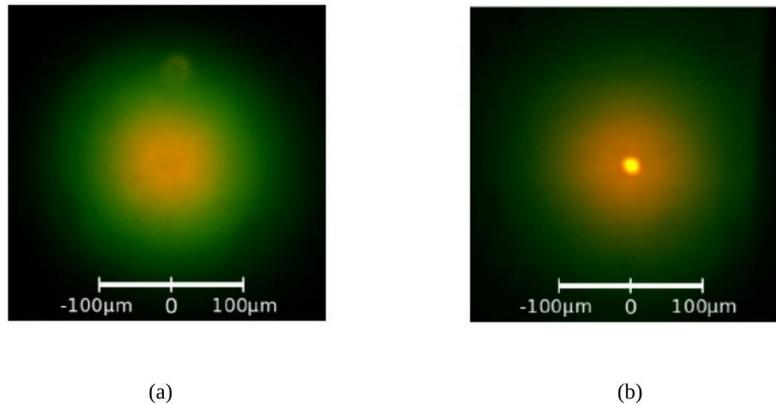


FIGURE 10.3 – Clichés du rayonnement émis le long de l'axe de la cavité réalisées à deux puissances du laser excitant les molécules de colorant ; extrait de J. Klaers, F. Vewinger, and M. Weitz, [Nature Physics 6, 512 \(2010\)](#).

## 10.5 Détente de Joule-Thomson quantique dans un gaz de Bose homogène saturé (Examen 2018)

Cet exercice porte sur l'article : « Quantum Joule-Thomson Effect in a Saturated Homogeneous Bose Gas » de Tobias F. Schmidutz, Igor Gotlibovych, Alexander L. Gaunt, Robert P. Smith, Nir Navon, and Zoran Hadzibabic, PRL 112, 040403 (2014). Voici le résumé de l'article pour vous situer le problème :

*We study the thermodynamics of Bose-Einstein condensation (CBE) in a weakly interacting quasihomogeneous atomic gas, prepared in an optical-box trap. We characterize the critical point for condensation and observe saturation of the thermal component in a partially condensed cloud, in agreement with Einstein's textbook picture of a purely statistical phase transition. Finally, we observe the quantum Joule-Thomson effect, namely isoenthalpic cooling of an (essentially) ideal gas. In our experiments this cooling occurs spontaneously, due to energy-independent collisions with the background gas in the vacuum chamber. We extract a Joule-Thomson coefficient  $\mu_{JT} > 10^9$  kbar, about 10 orders of magnitude larger than observed in classical gases.*

On rappelle que le grand potentiel est donné par :

$$J = -k_B T \int \rho(\epsilon) \ln \left( \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon - \mu)}} \right) \times d\epsilon \quad (10.15)$$

On remarquera que avec  $\mu \leq 0$  :

$$\int_0^\infty x^\alpha \times \frac{1}{e^{\beta(x-\mu)} - 1} \times dx = \frac{1}{\beta^{(\alpha+1)}} \Gamma(\alpha+1) \sum_{n=1}^\infty \frac{e^{\beta\mu n}}{n^{(\alpha+1)}}. \quad (10.16)$$

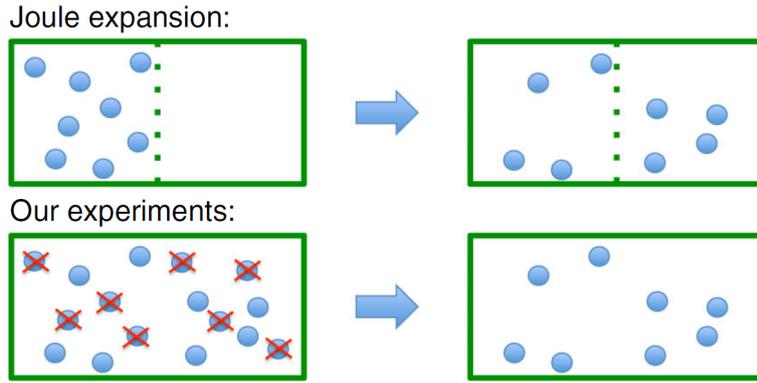
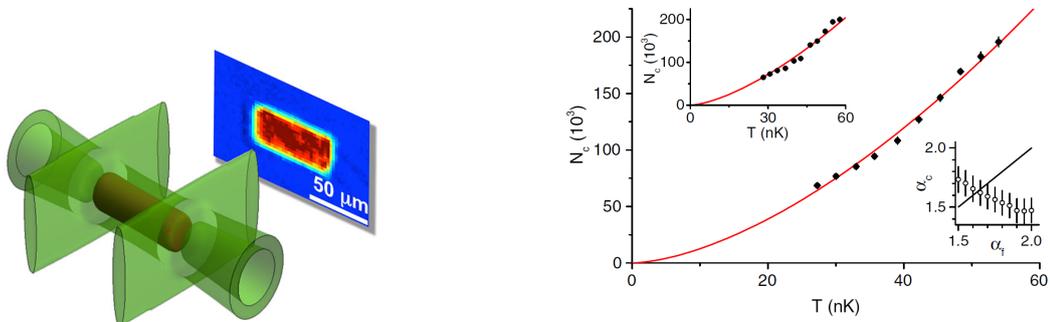


FIGURE 10.4 – Principe de la détente. En haut expérience classique de détente de Joule. En bas expérience réalisée dans l’article analysé. Des molécules, de par les chocs avec les molécules non piégées, s’échappent du système pour donner le même résultat d’une détente.



Quasihomogeneous Bose gas in an optical-box trap. We show a schematic of our cylindrically shaped trap, formed by intersecting one tubelike and two sheetlike green laser beams, and an *in situ* absorption image of the atomic cloud.

Critical point for condensation. A power-law fit,  $N_c \propto T^{\alpha_c}$ , gives  $\alpha_c \approx \alpha_f = 1.65$  (see the text). Bottom inset: Within errors,  $\alpha_c = \alpha_f$  (solid line) is satisfied for  $1.6 \lesssim \alpha_f \lesssim 1.7$ . Top inset: Comparison with theory of a perfectly homogeneous gas, with fixed  $\alpha_c = \alpha_f = 3/2$ .

FIGURE 10.5 – À gauche : Schéma de l’expérience : traditionnellement un condensat de Bose est produit dans un piège harmonique. Dans cette expérience le piège est produit en utilisant un laser définissant un cylindre fermé en ses extrémités par deux nappes lasers. À droite : Courbe donnant le nombre d’atomes pour lequel on commence à observer un CBE en fonction de la température.

On posera :

$$\zeta_R(\alpha) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^\alpha} \quad \text{avec} \quad \zeta_R\left(\frac{3}{2}\right) = 2.612, \zeta_R(2) = 1.645, \zeta_R(3) = 1.202, \zeta_R(4) = 1.082 \quad (10.17)$$

$$\Gamma(x) = \int_0^{\infty} t^{x-1} e^{-t} dt \quad \text{avec} \quad \Gamma(x+1) = x\Gamma(x), \Gamma(1) = 1, \Gamma(x)\Gamma\left(x + \frac{1}{2}\right) = 2^{1-2x} \sqrt{\pi} \Gamma(2x), \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{\sqrt{\pi}}{2}. \quad (10.18)$$

Pour les applications numériques si les données ne sont pas précisées vous prendrez des ordres de grandeurs raisonnables.

### Gaz parfait classique

On considère un gaz parfait de particules classiques de masse  $m$  à la température  $T$  dans le volume du cylindre  $V$ .

1. Estimer numériquement l'écart entre 2 niveaux d'énergie sachant que le cylindre fait  $70 \mu\text{m}$  de long et  $35 \mu\text{m}$  de diamètre pour des atomes de  $^{87}\text{Rb}$ .
2. À quelle température correspond l'écart entre deux niveaux ? Quelle conclusion en tirer ?
3. En déduire la densité d'états  $\rho(\epsilon)$  à une particule dans ce système tridimensionnel.
4. Donner la fonction de partition d'une particule et la fonction de partition totale.
5. En déduire la pression dans l'enceinte, l'énergie du gaz et son potentiel chimique. Quel est son signe ?
6. Jusqu'à quelle densité l'approximation classique est-elle valable ?
7. En déplaçant les nappes laser on peut changer le volume de gaz. Calculer la variation d'énergie lors de cette détente. Justifier. Que devient la température du gaz ? Le gaz étant parfait que devient l'enthalpie  $H = E + PV$  ?

### Gaz de bosons sans interactions dans une boîte

1. À nombre de particules  $N$  fixé, que se passe-t-il quand on baisse la température ? pour une température inférieure à  $T_B$  ? On a défini

$$T_B = \frac{2\pi\hbar^2 N^{\frac{2}{3}}}{\zeta_R(\frac{3}{2})^{\frac{2}{3}} m k_B V^{\frac{2}{3}}}.$$

2. Estimez numériquement  $T_B$ . Les approximations utilisées sont-elles justifiées ?
3. En déduire le nombre de particules  $N_0$  dans l'état fondamental en fonction de la température.
4. Commenter le graphe de droite de la figure 10.5 qui représente le nombre de particules  $N_c$  nécessaire pour observer la condensation en fonction de la température.
5. Expérimentalement ce nombre peut varier en changeant le nombre d'atomes mis dans le piège pour une température donnée, imposée elle par la séquence de refroidissement des atomes. Proposer une explication pour la très légère différence entre théorie et expérience.
6. Quelle est l'énergie du gaz ? sa pression ? En déduire l'équation d'état et la commenter.
7. Donner l'expression de l'enthalpie du gaz.
8. Pour caractériser le système expérimental, la figure 11.3 compare le nombre d'atomes  $N'$  dans tous les niveaux différents du fondamental à  $N_c$ . Interpréter la courbe liée à la boîte étudiée. Peut-on parler de saturation des niveaux excités ?

### Comparaison avec un piège harmonique

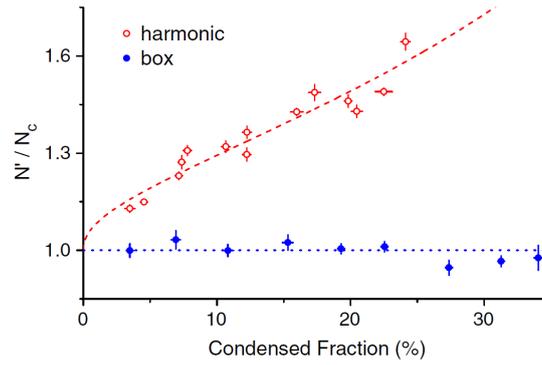
Cette figure 11.3 représente la même courbe pour un piège harmonique.

1. On rappelle les niveaux d'énergie d'un oscillateur harmonique isotrope à 3 dimensions  $E = \hbar\omega(n_x + n_y + n_z + \frac{3}{2})$  avec  $(n_x, n_y, n_z) \in \mathbb{N}^3$ . Trouver l'expression de la densité d'états dominante dans un piège harmonique isotrope de pulsation  $\omega$ .
2. Calculer la température critique de la condensation pour  $\omega = 10^3 \text{rad.s}^{-1}$  et  $N = 10^6$  atomes.
3. Dans ce cas observe-t-on une saturation des niveaux excités ? Proposer une explication possible.
4. En pratique il existe une légère correction des valeurs obtenues due au nombre fini d'atomes et à l'énergie du fondamental  $\frac{3}{2}\hbar\omega$  qui est non nulle, ce que nous avons négligé jusqu'à présent.

(a) Montrer que  $\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_N = -\left(\frac{\partial\mu}{\partial N}\right)_T \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_\mu$ .

(b) En déduire en regardant ce qui se passe juste au dessus de  $T_B$  que  $\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_N = -3\frac{k_B\zeta_R(3)}{\zeta_R(2)}$ .

(c) En conclure le décalage  $\Delta T_B$  de la température de la transition causée par l'énergie non nulle du fondamental. Évaluer  $\frac{\Delta T_B}{T_B}$  pour  $10^3$  puis  $10^6$  atomes.



Saturation of the thermal component in a partially condensed gas. In the box trap the gas follows the ideal-gas prediction  $N' = N_c$ , whereas in the harmonic trap the thermal component is strongly nonsaturated. The dashed red line shows the theoretical prediction for the harmonic trap. (For the harmonic-trap data,  $T \approx 110$  nK and  $N_c \approx 65 \times 10^3$ .)

FIGURE 10.6 – Courbe donnant le nombre d’atomes thermiques comparé au nombre d’atomes au seuil de condensation du CBE en fonction de la proportion d’atomes condensés.

### Détente isenthalpique

On reprend la boîte "parfaite". Lors de l'évolution temporelle dans le piège des atomes non piégés présents malgré le vide créé viennent chasser des atomes piégés indépendamment de leur énergie comme indiqué sur la figure 10.4. On suppose que l'équilibre peut se rétablir assez rapidement.

1. Comment évolue l'énergie moyenne par particule ? l'enthalpie ? l'enthalpie par particule  $h = H/N$  ?
2. Que se passe-t-il quand un atome d'un niveau excité est éjecté du piège ? On repensera à la saturation des états excités. En utilisant la conservation de l'énergie en déduire un sens d'évolution de la température lors de l'éjection d'un atome.
3. Par quelle loi peut-on ajuster les données de la figure 10.7 qui donne la température normalisée par la température initiale du piège en fonction du nombre d'atomes piégé normalisé par le nombre initial d'atomes ?
4. Montrer que le coefficient de Joule-Thompson  $\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h$  peut s'écrire :

$$\mu_{JT} = \frac{2\Lambda^3}{5\zeta_R(\frac{5}{2})k_B}$$

avec  $\Lambda$  la longueur d'onde de de Broglie. On pourra montrer que  $\mu_{JT} = A \left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_h$  où l'on exprimera  $A$ .

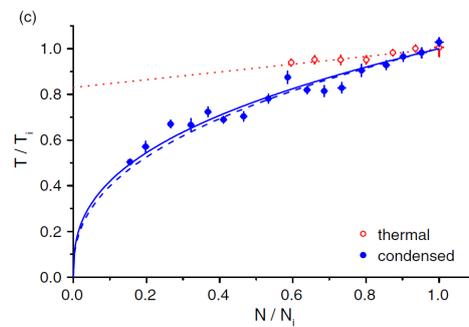


FIGURE 10.7 – Evolution of  $T$  with decaying  $N$ , with both quantities scaled to their initial values. We show data for a partially condensed gas, with  $N_i \approx 1.7N(T_i)$ , and a thermal cloud, with  $N_i \approx 0.6N(T_i)$ . Note that in both cases we measure down to approximately the same final  $N$  value,  $\approx 0.3N(T_i)$ . Measurements with a partially condensed and a thermal cloud. The solid and dashed blue lines are theoretical predictions of Eq. (2) with  $\alpha = 1.65$  and  $\alpha = \frac{3}{2}$ , respectively. The dotted red line is a numerical calculation.



# Chapitre 11

## Transitions de phases

### 11.1 Modèle d'Ising unidimensionnel par la matrice de transfert [N]

On s'intéresse au modèle d'Ising unidimensionnel avec conditions aux limites périodiques, en présence d'un champ magnétique, régi par le hamiltonien

$$H = -J \sum_{i=1}^N \sigma_i \sigma_{i+1} - H \sum_{i=1}^N \sigma_i, \quad \sigma_{N+1} \equiv \sigma_1 \quad (11.1)$$

On posera  $h \equiv H/k_B T$  et  $\beta \equiv J/k_B T$ , et les variables  $\sigma_i$  prennent les valeurs  $\pm 1$ .

1. Montrer que l'on peut écrire la fonction de partition sous la forme  $Z(\beta, h) = \text{Tr} T^N$  où  $T$  est une matrice  $2 \times 2$  que l'on choisira symétrique.
2. Déterminer le spectre  $\{\lambda_+, \lambda_-\}$  (avec  $\lambda_+ > \lambda_-$ ) de  $T$  et montrer que  $T = P.D.P^{-1}$  où

$$D = \begin{pmatrix} \lambda_+ & 0 \\ 0 & \lambda_- \end{pmatrix}, \quad P = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (11.2)$$

et  $\cot 2\theta \equiv e^{2\beta} \text{sh} h$ ,  $0 \leq \theta < \frac{\pi}{2}$ .

3. Montrer que l'on peut écrire l'aimantation locale moyenne  $m$  sous la forme

$$m = \langle \sigma_i \rangle = Z^{-1} \text{Tr}(S.T^N) \quad (11.3)$$

où  $S$  est une matrice  $2 \times 2$  que l'on précisera. Il est aussi possible de déduire  $m$  en dérivant  $Z$  par rapport à  $h$ .

4. Donner l'expression de  $m$  en fonction de  $h$  et  $\beta$ , et en déduire qu'il n'y a pas de transition ferromagnétique-paramagnétique dans ce système unidimensionnel (avec des interactions de portée finie) : le système est dans un état paramagnétique quelque soit  $T > 0$ .
5. Exprimer à l'aide des matrices  $S$  et  $T$  la corrélation  $\langle \sigma_i \sigma_{i+r} \rangle$  ( $r > 0$ ) sous la forme d'une trace. En déduire la fonction de corrélation connexe

$$g(r) \equiv \langle \sigma_i \sigma_{i+r} \rangle - \langle \sigma_i \rangle \langle \sigma_{i+r} \rangle \quad (11.4)$$

dans la limite thermodynamique en fonction de  $r$ ,  $\theta$ , et de la longueur de corrélation  $\xi$  que l'on définira et exprimera en fonction de  $\lambda_+/\lambda_-$ . La forme de  $g(r)$  est-elle en accord avec la non existence d'un état ferromagnétique ?

6. Afin d'expliquer qualitativement la non-existence de l'état ferromagnétique à 1D, comparer, dans la limite  $h \rightarrow 0^+$ , l'énergie libre partielle d'un des deux états fondamentaux avec celle associée à tous les états dans lesquels un domaine de  $d$  spins contigus sont inversés par rapport à l'état fondamental. Comment l'énergie libre partielle varie avec la taille  $d$  du domaine ? Sans faire de calculs, la dépendance sera-t-elle la même pour un réseau bidimensionnel ? Décrire qualitativement comment varie l'énergie libre quand la concentration de domaines inversés augmente, et expliquer pourquoi l'état ferromagnétique ne peut perdurer à 1D.

7. En champ nul  $H = 0$ , l'hamiltonien d'Ising possède une invariance par changement  $\sigma_i \rightarrow -\sigma_i$ . En utilisant cette invariance, montrer que l'aimantation locale moyenne  $m = \langle \sigma_i \rangle$  est nulle quelque soit la dimension du réseau. Pouvez-vous expliquer pourquoi ce raisonnement ne permet pas de déterminer la présence ou non d'une transition ferro-paramagnétique ? Montrer que la présence d'un champ faible avant de passer à la limite thermodynamique permet de lever cette indétermination.
8. On se place en champ nul. Déterminer la probabilité  $P_N(m)$  que l'aimantation locale moyenne ait la valeur  $m$  pour un système à  $N \gg 1$  sites.

## 11.2 Le modèle de Curie-Weiss

On considère un système de  $N$  spins d'Ising,  $\sigma_1, \dots, \sigma_N = \pm 1$ , interagissant selon le hamiltonien :

$$H(\sigma_1, \dots, \sigma_N) = -\frac{J}{2N} \sum_{i,j=1}^N \sigma_i \sigma_j - h \sum_{i=1}^N \sigma_i \quad (11.5)$$

Ce modèle est dit de champ moyen car chaque degré de liberté interagit avec tous les autres, il n'y a donc pas de structure géométrique sous-jacente.

1. Pourquoi a-t'on divisé la constante de couplage  $J$  par le facteur  $1/N$  ?
2. On suppose le système à l'équilibre avec un thermostat à la température  $T$ . Mettre la fonction de partition sous la forme :

$$Z = \sum_m \mathcal{N}_m^N e^{-\beta N [-\frac{1}{2}m^2 - hm]} \quad (11.6)$$

On explicitera les valeurs que prend  $m$  dans la somme ainsi que l'expression de  $\mathcal{N}_m^N$

3. On définit l'énergie libre par spin dans la limite thermodynamique selon

$$f(\beta, h) = \lim_{N \rightarrow \infty} -\frac{1}{\beta N} \ln Z \quad (11.7)$$

Montrer, en utilisant l'approximation de Stirling  $\ln(X!) \sim X \ln X$ , que l'on peut exprimer  $f(\beta, h)$  sous la forme

$$f(\beta, h) = \inf_m \hat{f}(m, \beta, h)$$

où l'on explicitera la valeur de  $\hat{f}(m, \beta, h)$ .

4. Tracer l'allure de  $\hat{f}(m, \beta, h = 0)$  en fonction de  $m$ , pour différentes températures. Quelle est la valeur de  $T_c$  où leur comportement change qualitativement ?
5. Quel est l'effet d'un champ  $h > 0$  sur ces courbes ?
6. On définit  $m_*(\beta, h)$  comme le point où le minimum est atteint dans l'équation précédente. Donner l'équation implicite vérifiée par cette quantité.
7. Tracer l'allure de  $m_*(\beta, h)$  en fonction de  $h$  pour deux températures, supérieure et inférieure à  $T_c$ .
8. On définit l'aimantation spontanée  $m_{sp}(\beta) = \lim_{h \rightarrow 0^+} m_*(\beta, h)$ . Tracer son allure en fonction de la température. Calculer l'exposant  $\beta$  qui régit le comportement de  $m_{sp}$  au voisinage de  $T_c$ , i.e. tel que  $m_{sp}(T) \propto (T_c - T)^\beta$ , où  $\propto$  désigne un équivalent à une constante multiplicative près.
9. Tracer l'allure de l'énergie moyenne par spin,  $\frac{\langle H \rangle}{N}$ , en fonction de la température, pour  $h = 0$ . En déduire le comportement de la capacité thermique,  $C(T) = \frac{d}{dT} \frac{\langle H \rangle}{N}$ . Quel exposant peut-on associer à son comportement critique ?

### 11.3 Le gaz de van der Waals et ses exposants critiques [N]

L'équation d'état de van der Waals pour un gaz de  $N$  molécules s'écrit :

$$\left(P + a \frac{N^2}{V^2}\right)(V - Nb) = Nk_B T \quad (11.8)$$

où  $a$  et  $b$  sont deux constantes positives.

1. Quelle est l'origine physique des différences entre cette équation d'état et celle des gaz parfaits ?
2. Tracer l'allure des courbes isothermes  $P(V)$  pour différentes températures. On notera  $T_c$  la température minimale pour laquelle  $P(V)$  est monotone.
3. Déterminer  $T_c$  ainsi que  $P_c$  et  $V_c$ , les coordonnées du point d'inflexion horizontal dans l'isotherme à  $T_c$ .
4. Rappeler le principe de la construction de Maxwell utilisée pour corriger le caractère non-physique des isothermes de basse température. Donner l'allure des isothermes corrigées.
5. On définit les grandeurs adimensionnées  $\hat{P} = \frac{P}{P_c}$ ,  $\hat{V} = \frac{V}{V_c}$ ,  $\hat{T} = \frac{T}{T_c}$ . Montrer que l'équation d'état s'écrit alors :

$$\left(\hat{P} + \frac{3}{\hat{V}^2}\right)(3\hat{V} - 1) = 8\hat{T} \quad (11.9)$$

On s'intéresse maintenant aux exposants critiques qui caractérisent le comportement du fluide au voisinage de  $(P_c, V_c, T_c)$ .

6. L'exposant  $\delta$  est défini par  $|P - P_c| \propto |\rho - \rho_c|^\delta$  quand  $T = T_c$ , où  $\rho$  est la masse volumique. Déterminer  $\delta$ .
7. La compressibilité isotherme est  $\chi_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} \Big|_T$ . On note  $\tilde{\chi}(T)$  sa valeur en  $V_c$  sur une isotherme à  $T > T_c$ . Calculer l'exposant  $\gamma$  défini par  $\tilde{\chi}(T) \propto (T - T_c)^{-\gamma}$ .
8. Déterminer l'exposant  $\beta$  défini, pour  $T$  légèrement inférieur à  $T_c$ , par  $\rho_l(T) - \rho_v(T) \propto (T_c - T)^\beta$ , où  $\rho_l$  et  $\rho_v$  sont les masses volumiques du liquide et de la vapeur. Pour cela on posera  $\hat{T} = 1 - \varepsilon$  et  $\hat{V} = 1 + \delta$ , et l'on développera l'équation d'état sous la forme :

$$\hat{P} = 1 - 4\varepsilon - \frac{3}{2}\delta^3 + 6\varepsilon\delta + O(\delta^4, \varepsilon\delta^2) \quad (11.10)$$

### 11.4 Longueur de corrélation et taille des domaines dans un système d'Ising 1D (Examen 2017)

Nous nous intéressons à un système de  $N$  spins  $\frac{1}{2}$  disposés le long d'une chaîne où chacun interagit avec ses deux plus proches voisins, en absence de champ extérieur. On utilisera des conditions aux limites libres. L'hamiltonien s'écrit donc :

$$\mathcal{H} = -J \sum_{i=1}^{N-1} \sigma_i \sigma_{i+1} \quad (11.11)$$

où les variables  $\sigma_i$  peuvent prendre les valeurs  $\pm 1$ .

#### Taille des domaines

On appelle *défauts* les paires de spins voisins de sens opposés, soit  $\uparrow\downarrow$  soit  $\downarrow\uparrow$ . Ce sont donc les paires de spins qui se situent à la frontière entre les domaines de spins de même orientation (voir Fig. 11.1).

1. Montrer que l'énergie d'une configuration de la chaîne ne dépend que du nombre  $q$  de défauts qu'elle contient.
2. Calculer la dégénérescence d'un niveau d'énergie. En déduire la fonction de partition canonique du système :

$$Z = 2^N \cosh^{N-1}(\beta J) \quad (11.12)$$

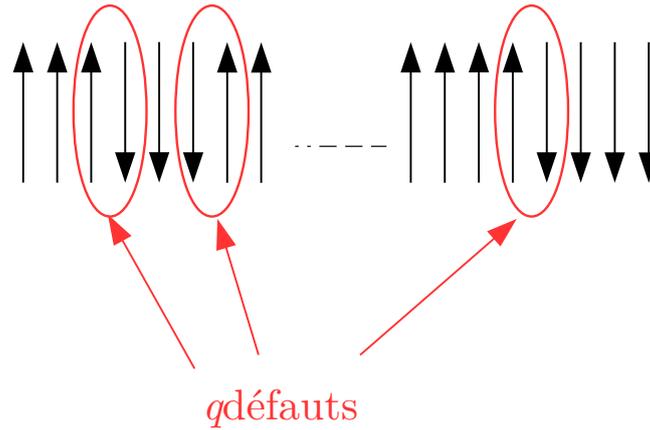


FIGURE 11.1 – Chaîne 1D de spins 1/2. Les défauts sont localisés aux interfaces entre deux domaines de spins avec des orientations opposées.

3. Calculer  $F_q$ , l'énergie libre partielle du système pour un nombre de défauts  $q$  fixé.
4. En déduire le nombre moyen de défauts  $\langle q \rangle(N, T)$  dans la limite  $N \gg q \gg 1$ . Commenter les valeurs limites  $\langle q \rangle$  à haute et basse températures.
5. Retrouver l'expression de  $\langle q \rangle$  cette fois en partant de l'expression 11.12 de  $Z$ .
6. En déduire la taille moyenne  $d$  d'un domaine de spins contigus ayant la même orientation.

### Fonction de corrélation

On cherche maintenant à calculer la fonction de corrélation  $g(r) = \langle (\sigma_i - \langle \sigma \rangle)(\sigma_{i+r} - \langle \sigma \rangle) \rangle = \langle \sigma_i \sigma_{i+r} \rangle - \langle \sigma \rangle^2$ . Pour cela, il sera utile de généraliser transitoirement l'hamiltonien (11.13) en supposant des constantes de couplage  $J_i$  entre les spins  $\sigma_i$  et  $\sigma_{i+1}$  qui sont toutes différentes.

1. Quelle est la fonction de partition  $Z(\{J_i\})$  de ce système ?
2. Calculer tout d'abord  $\langle \sigma_i \sigma_{i+1} \rangle$  en fonction de  $\beta, J_i$
3. En utilisant le fait que  $\sigma_i \sigma_{i+2} = \sigma_i \sigma_{i+1} \sigma_{i+1} \sigma_{i+2}$ , montrer que

$$\langle \sigma_i \sigma_{i+2} \rangle = \frac{1}{Z \beta^2} \frac{\partial^2 Z}{\partial J_i \partial J_{i+1}},$$

et donner son expression quand  $J_i = J \forall i$ .

4. En généralisant le raisonnement précédent, en déduire (dans la limite des interactions uniformes  $J_i = J$ ) :

$$g(r) = (\tanh \beta J)^r.$$

### Interprétation physique de la longueur de corrélation

1. Donner l'expression de la longueur de corrélation  $\xi$ , définie par  $g(r) = e^{-r/\xi}$ .
2. Montrer que lorsque  $\beta J \gg 1$ , la longueur de corrélation est strictement proportionnelle à  $d$ , la taille moyenne d'un domaine de spins de même orientation.
3. Justifier le coefficient de proportionnalité entre les deux.
4. Expliquer pourquoi la phase ferromagnétique ne peut exister à température finie pour un système 1D de spins ayant des interactions de portée finie. **Question bonus** : Expliquer pourquoi la situation est différente pour un système de dimension supérieure ou avec des interactions de portée infinie.

## 11.5 Cristaux Colloïdaux moléculaires à deux dimensions (Examen 2019)

On s'intéresse ici aux propriétés de phase de cristaux moléculaires colloïdaux à *deux dimensions*. Expérimentalement, ces cristaux bidimensionnels ont été obtenus récemment en utilisant des techniques dites de "pinces optiques" [Phys. Rev. Lett. **88**, 248302 (2002) et *ibid.* **90**, 158302 (2003)] : un réseau d'interférences est créé sur une surface et les colloïdes (particules dont la taille est de l'ordre du micron) se trouvent piégés dans les modulations de ce réseau optique (le gradient d'intensité lumineuse créant une force de rappel élastique sur chaque colloïde).

On considère ici le cas de dimères de colloïdes répartis sur les sites d'un **réseau carré**, comme indiqué sur la figure 11.2. Le pas du réseau est noté  $a$ . La distance entre les deux colloïdes constituant un dimère est fixe (et égale à  $2d$ ).

**Les centres des dimères seront supposés fixes, tandis que leur orientation dans le plan, caractérisé par l'angle  $\theta_i$  pour chaque dimère, est libre de varier entre 0 et  $2\pi$ .**

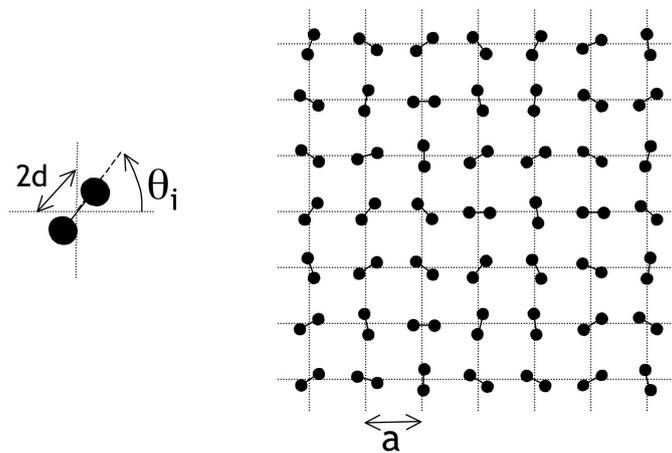


FIGURE 11.2 – Dimères colloïdaux répartis sur un réseau carré.

Les différents dimères interagissent entre eux par l'intermédiaire de la répulsion électrostatique entre les colloïdes. On suppose que chacun des colloïdes porte une charge  $Ze$  ( $e$  étant la charge élémentaire de l'électron) et on négligera leur taille.

On admettra pour la suite que l'énergie précédente peut être (légitimement) approximée par

$$\mathcal{H} = J \left\{ \sum_{\langle i,j \rangle} \cos[2\theta_i] \cos[2\theta_j] + \frac{2}{3} \sum_i (\cos[2\theta_i])^2 \right\} \quad (11.13)$$

avec le paramètre de couplage  $J$  qui est ici une fonction des paramètres d'interaction électrostatique, et peut être obtenu à partir de l'hamiltonien exact.

On s'intéresse aux propriétés d'ordre orientationnel de ce système, que l'on supposera être décrit par le hamiltonien donné en équation (11.13).

1. On se limite tout d'abord dans cette question au premier terme de l'hamiltonien précédent (voir l'équation 11.13) et on introduit la variable de spin  $\sigma_i = \cos[2\theta_i]$ .

Indiquer quelle est la différence fondamentale entre ce modèle et le modèle d'Ising. En déduire que l'on s'attend à basse température à un ordre dit 'anti-ferromagnétique' que l'on définira. Donner en particulier la configuration du système de spins  $\{\sigma_i\}$  à température nulle.

2. En déduire l'ordre orientationnel auquel on s'attend pour les dimères à basse température. Discuter qualitativement le rôle du second terme de l'hamiltonien dans l'équation (11.13).

3. On souhaite maintenant développer une approche de champ moyen du comportement de phase de ce système. L'ordre orientationnel indiqué par les questions précédentes suggère de séparer le système en deux sous-réseaux, comme indiqué sur la figure 11.3.

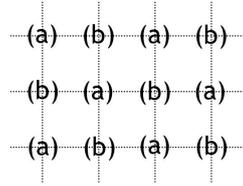


FIGURE 11.3 – Le réseau carré est divisé en deux sous-réseau, notés (a) et (b).

On introduit alors les valeurs moyennes des orientations sur chacun des sous-réseaux :  $m_a = \langle \cos 2\theta_{i \in (a)} \rangle$  et  $m_b = \langle \cos 2\theta_{i \in (b)} \rangle$ .

Montrer que l'approximation de champ moyen (corrélations négligées) conduit à l'expression approchée suivante du hamiltonien :

$$\begin{aligned} \mathcal{H} \simeq & -4J \frac{N}{2} \left[ m_a m_b + \frac{1}{6} (m_a^2 + m_b^2) \right] \\ & + 4J \left[ m_b + \frac{1}{3} m_a \right] \sum_{i \in (a)} \cos[2\theta_i] + 4J \left[ m_a + \frac{1}{3} m_b \right] \sum_{j \in (b)} \cos[2\theta_j] \end{aligned} \quad (11.14)$$

Pour aboutir à cette expression, on pourra introduire les déviations à la valeur moyenne  $\delta\sigma_i = \cos 2\theta_i - m_{(a)}$  pour  $i \in (a)$  et  $\delta\sigma_i = \cos 2\theta_i - m_{(b)}$  pour  $i \in (b)$ . L'approximation de champ moyen revient à négliger les termes quadratiques en  $\delta\sigma_i$ .

4. Définir la fonction de partition du système  $Z$  pour cet hamiltonien approché, equ. 11.14, et donner son expression en fonction de la fonction de Bessel  $I_0$ ,  $m_a$ , et  $m_b$  (on pourra utiliser avec profit le formulaire ci-dessous...)
5. Montrer que les "aimantations" moyennes  $m_a = \langle \cos 2\theta_{i \in (a)} \rangle$  et  $m_b = \langle \cos 2\theta_{i \in (b)} \rangle$  vérifient les équations auto-cohérentes suivantes :

$$\begin{aligned} m_a = \langle \cos 2\theta_i \rangle_{i \in (a)} &= -\frac{I_1}{I_0} \left[ 4\beta J \left( m_b + \frac{m_a}{3} \right) \right] \\ m_b = \langle \cos 2\theta_i \rangle_{i \in (b)} &= -\frac{I_1}{I_0} \left[ 4\beta J \left( m_a + \frac{m_b}{3} \right) \right] \end{aligned} \quad (11.15)$$

(on pourra également s'aider du formulaire)

On admettra dans ce qui suit que les solutions de ce système d'équation vérifient  $m_a = -m_b = m$ .

6. Montrez alors que le système se réduit à une équation implicite sur  $m$  que l'on écrira.
7. La fonction  $h(x) = I_1(x)/I_0(x)$  est une fonction croissante et concave pour  $x > 0$ , qui vérifie  $h(x) \sim_{x \rightarrow 0^+} \frac{x}{2}$  et  $h(x) \rightarrow_{x \rightarrow +\infty} 1$ .  
En déduire que le nombre de solutions à l'équation dépend de la valeur de la température. Calculez la température critique  $T_c$  à laquelle ce changement se produit.
8. Déduire l'allure générale du diagramme de phase pour les dimères, la nature des phases haute et basse température.
9. Quel est l'ordre de la transition ?
10. On souhaite retrouver cette température critique à partir de l'énergie libre  $F$ . Montrer que  $F$  s'écrit :

$$F(m) = C(\beta_c - \beta)m^2 + Dm^4,$$

où l'on exprimera  $C$  et  $D$  en fonction des variables du problème et où  $\beta_c = \frac{1}{k_B T_c}$

11. Tracez l'allure de l'énergie libre en fonction de  $m$  pour  $\beta > \beta_c$  et  $\beta < \beta_c$ . Cela est-il cohérent avec les résultats des questions précédentes ?
12. Calculer la discontinuité de la capacité calorifique à la température critique pour ce modèle de champ moyen.

**N.B. :** Pour plus de détails sur la description théorique, voir Phys. Rev. Lett. **93**, 018304 (2004).

### Formulaire

— Les fonctions de Bessel  $I_0(x)$  (fonction paire) et  $I_1(x)$  (fonction impaire) vérifient

$$\begin{aligned} I_0(x) &= \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\theta \exp\{x \cos(2\theta)\} \\ I_1(x) &= \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\theta \cos(2\theta) \exp\{x \cos(2\theta)\} \end{aligned} \tag{11.16}$$

— On donne  $\log[I_0[x]] = \frac{x^2}{4} - \frac{x^4}{64} + \mathcal{O}(x^6)$