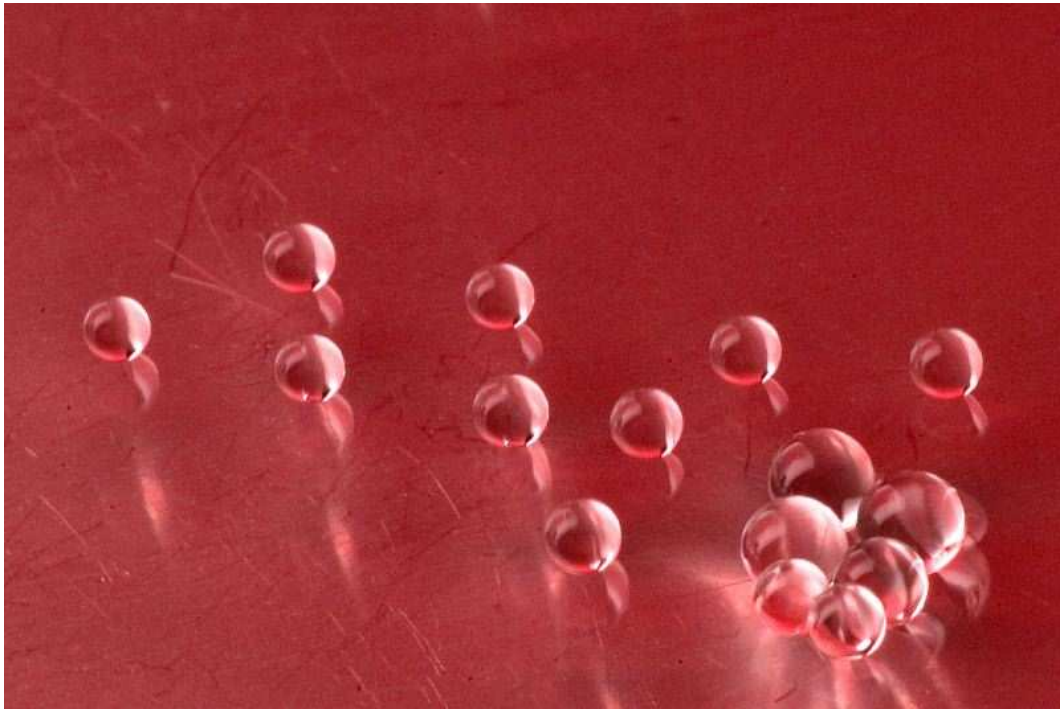


# Introduction à la Physique Statistique



Nicolas Vandewalle et Stéphane Dorbolo

A l'attention des lecteurs.

La physique statistique est une matière indispensable au physicien. Elle lui permet d'établir des lois et des théories concernant des phénomènes extrêmement complexes, en se basant sur de multiples mécanismes physiques simples. Les objectifs de ces notes sont à la fois d'introduire le lecteur aux bases de la physique statistique, qui ont contribué au développement de la physique contemporaine mais aussi d'ouvrir cette discipline aux applications infinies qu'elle étudie aujourd'hui.

Ces notes ont été rédigées entre 2000 et 2006. Elles sont toujours en chantier. Elles sont donc incomplètes et des fautes de typographie s'y cachent. Il ne faut pas hésiter à consulter la bibliographie donnée à la fin des notes.

Nous remercions Christophe Becco, Hervé Caps pour leurs relectures attentives des notes.

Stéphane Dorbolo et Nicolas Vandewalle (2006)

Institut de Physique B5a  
Université de Liège  
B-4000 Liège, Belgique.

*Illustration en couverture : plusieurs gouttelettes en interaction, placées sur une surface liquide. (photographie J-L.Wertz au GRASP, décembre 2005)*

# Table des matières

<b>I</b>	<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>1</b>	<b>Rappels de thermodynamique</b>	<b>3</b>
1.1	Thermodynamique . . . . .	4
1.2	Principes de la thermodynamique . . . . .	4
1.2.1	Principe zéro . . . . .	4
1.2.2	Premier principe . . . . .	4
1.2.3	Deuxième principe . . . . .	5
1.2.4	Troisième principe . . . . .	6
1.3	Variables extensives et intensives . . . . .	6
1.4	Potentiels thermodynamiques . . . . .	7
1.5	Coefficients de réponse . . . . .	9
1.6	Exercices . . . . .	10
<b>2</b>	<b>Outils statistiques</b>	<b>13</b>
2.1	Fréquences statistiques . . . . .	14
2.2	Probabilités et distributions . . . . .	14
2.3	Caractéristiques . . . . .	15
2.4	Distributions typiques . . . . .	16
2.4.1	Uniforme . . . . .	17
2.4.2	Binomiale . . . . .	17
2.4.3	Exponentielle . . . . .	18
2.4.4	Gaussienne . . . . .	18
2.4.5	Log-normale . . . . .	19
2.5	Théorème de la limite centrale . . . . .	19
2.6	Simulations numériques . . . . .	20
2.7	Information (et entropie) . . . . .	20
2.8	Exercices . . . . .	21
<b>3</b>	<b>Nécessité de la physique statistique</b>	<b>23</b>
3.1	Systèmes et entités microscopiques . . . . .	24
3.2	Théorie cinétique du gaz parfait . . . . .	24
3.3	Collisions . . . . .	26
3.4	Limites du déterministe . . . . .	27

3.4.1	Libre parcours moyen . . . . .	27
3.4.2	Propagation des erreurs . . . . .	29
3.5	Particules quantiques . . . . .	30
3.5.1	Ondes et corpuscules . . . . .	30
3.5.2	Formalisme . . . . .	31
3.5.3	Boîte quantique . . . . .	32
3.6	Interactions . . . . .	33
3.7	Physique du non-équilibre . . . . .	35
3.8	Désordre mésoscopique . . . . .	36
3.9	Exercices . . . . .	37

## II Equilibre 39

### 4 Ensembles de Gibbs 41

4.1	Système et réservoir . . . . .	42
4.2	Espace des phases . . . . .	42
4.3	Ensembles de Gibbs . . . . .	45
4.4	Postulats de la physique statistique . . . . .	46
4.5	Ensemble microcanonique . . . . .	47
4.5.1	Probabilités . . . . .	47
4.5.2	Fluctuations . . . . .	48
4.5.3	Température microcanonique . . . . .	49
4.5.4	Pression microcanonique . . . . .	50
4.5.5	Potentiel chimique microcanonique . . . . .	50
4.5.6	Températures négatives . . . . .	51
4.6	Ensemble canonique . . . . .	52
4.6.1	Fonction de partition . . . . .	52
4.6.2	Energie dans l'ensemble canonique . . . . .	55
4.6.3	Relation avec les autres potentiels thermodynamiques	56
4.6.4	Additivité de l'énergie . . . . .	57
4.6.5	Paramagnétisme de Curie . . . . .	57
4.6.6	Oscillateur harmonique quantique . . . . .	59
4.6.7	Rotateur quantique . . . . .	60
4.6.8	Entropie de Shannon . . . . .	61
4.7	Ensemble grand canonique . . . . .	62
4.7.1	Fonction de partition . . . . .	62
4.8	Récapitulatif . . . . .	66
4.9	Exercices . . . . .	66

### 5 Le gaz parfait revisité 69

5.1	Indiscernabilité et fonction de partition . . . . .	70
5.2	Calcul classique de $Z$ . . . . .	71
5.3	Distribution des vitesses . . . . .	72

5.4	Théorème d'équipartition de l'énergie . . . . .	74
5.5	Intégrales définies utiles . . . . .	76
5.6	Exercices . . . . .	76
<b>6</b>	<b>Fluides réels</b>	<b>77</b>
6.1	Introduction . . . . .	78
6.1.1	Collisions et interactions . . . . .	78
6.1.2	Sphères dures inertes . . . . .	78
6.1.3	Sphères dures attractives . . . . .	79
6.1.4	Lennard-Jones . . . . .	80
6.1.5	Autres . . . . .	80
6.2	Développement du Viriel . . . . .	80
6.3	Introduire les interactions dans $Z$ . . . . .	81
6.3.1	Fonctions de Mayer . . . . .	81
6.3.2	Paires de particules . . . . .	84
6.3.3	Cas des sphères dures . . . . .	85
6.3.4	Equation de Van der Waals . . . . .	85
6.3.5	Cas du potentiel de Lennard-Jones . . . . .	86
6.3.6	Autres coefficients du Viriel . . . . .	86
6.4	Systèmes denses . . . . .	87
6.4.1	Energie de cohésion . . . . .	87
6.4.2	Approximants de Padé . . . . .	89
6.4.3	Fonction de corrélation . . . . .	89
6.4.4	Calcul de l'énergie potentielle . . . . .	92
6.5	Exercices . . . . .	92
<b>7</b>	<b>Distributions</b>	<b>95</b>
7.1	Distribution de Maxwell-Boltzmann . . . . .	95
7.2	Distribution de Fermi-Dirac . . . . .	100
7.3	Distribution de Bose-Einstein . . . . .	103
7.4	Récapitulatif . . . . .	106
7.5	Exercices . . . . .	106
<b>8</b>	<b>Gaz de fermions</b>	<b>107</b>
8.1	Equations d'état . . . . .	107
8.1.1	Haute température et basse densité . . . . .	109
8.2	Basse température et haute densité . . . . .	110
8.2.1	Voisinage du zéro absolu . . . . .	110
8.2.2	A basse température . . . . .	111
8.3	Exercices . . . . .	112
8.4	Gaz de bosons . . . . .	113
8.4.1	Equations d'état . . . . .	113
8.4.2	Gaz de photons . . . . .	114
8.4.3	Condensation de Bose-Einstein . . . . .	117

8.4.4	Exercices . . . . .	118
<b>III</b>	<b>Changement d'état</b>	<b>119</b>
8.5	Transitions de phase . . . . .	121
8.5.1	Transition liquide-gaz . . . . .	121
8.5.2	Le point critique d'un gaz de Van der Waals . . . . .	122
8.5.3	Transition ferromagnétisme-paramagnétisme . . . . .	126
8.5.4	Origine microscopique de la transition . . . . .	127
8.5.5	Ordre de la transition . . . . .	128
8.5.6	Transitions et fonction de partition . . . . .	129
8.5.7	Théorie de Landau . . . . .	132
8.5.8	Landau et exposants critiques . . . . .	135
8.5.9	Théorie de Ginzburg-Landau . . . . .	136
8.5.10	Exercices . . . . .	139
<b>9</b>	<b>Modèle d'Ising</b>	<b>141</b>
9.1	Position du problème . . . . .	141
9.2	Tendances . . . . .	142
9.3	Fonction de partition . . . . .	143
9.4	Chaîne d'Ising . . . . .	145
9.5	Ising à $d = 2$ . . . . .	148
9.5.1	Théorie de champ moyen . . . . .	148
9.5.2	Solution exacte d'Onsager . . . . .	152
9.5.3	Récapitulatif . . . . .	152
9.6	Antiferromagnétisme et frustration . . . . .	154
9.7	Simulations . . . . .	154
9.8	Exercices . . . . .	156
<b>10</b>	<b>Modèles de spins</b>	<b>157</b>
10.1	Gaz sur réseau . . . . .	157
10.2	Interfaces fluides . . . . .	158
10.3	Modèle de Potts . . . . .	159
10.4	Modèle XY . . . . .	160
10.5	Modèle d'Heisenberg . . . . .	161
10.6	Verres de spins . . . . .	162
10.7	Exercices . . . . .	162
<b>11</b>	<b>Phénomènes critiques et lois d'échelle</b>	<b>165</b>
11.1	Interprétation en termes de chemins . . . . .	165
11.2	Exposants critiques . . . . .	167
11.3	Hypothèse de Kadanoff . . . . .	169
11.4	Dimension critique $d_c$ . . . . .	171
11.5	Exercices . . . . .	172

<b>12</b>	<b>Groupe de renormalisation</b>	<b>173</b>
12.1	Position du problème . . . . .	173
12.2	Universalité . . . . .	175
12.3	Chaîne d'Ising – décimation . . . . .	176
12.4	Renormalisation de Migdal-Kadanoff . . . . .	178
12.5	Ising $d = 2$ . . . . .	179
12.5.1	Interactions au premier ordre . . . . .	179
12.5.2	Majorité . . . . .	182
12.6	Exercices . . . . .	183
<b>13</b>	<b>Percolation</b>	<b>185</b>
13.1	Percolation de sites et percolation de liens . . . . .	185
13.2	Seuils de percolation . . . . .	187
13.3	Percolation continue - Gruyère . . . . .	187
13.4	Amas de percolation . . . . .	188
13.5	Percolation d'invasion . . . . .	189
13.6	Exposants critiques . . . . .	191
13.7	Percolation sur une chaîne ( $d = 1$ ) . . . . .	193
13.8	Percolation sur arbres de Cayley . . . . .	194
13.9	Renormalisation en percolation . . . . .	195
13.9.1	Renormalisation sur réseau triangulaire . . . . .	195
13.9.2	Percolation de liens . . . . .	198
13.10	Exercices . . . . .	199
<b>IV</b>	<b>Non équilibre</b>	<b>201</b>
<b>14</b>	<b>Marches aléatoires</b>	<b>203</b>
14.1	Random Walk (RW) . . . . .	205
14.2	Lien avec la diffusion . . . . .	207
14.3	Dimension $d_w$ de la marche . . . . .	209
14.4	Self-Avoiding Walk (SAW) . . . . .	210
14.5	SAW et polymères . . . . .	211
14.6	Smart Self Avoiding Walk (SSAW) . . . . .	214
14.7	Random walk et percolation . . . . .	216
14.8	Plusieurs marcheurs . . . . .	217
14.8.1	Diffusion-Limited Aggregation (DLA) . . . . .	217
14.8.2	Cluster-Cluster Aggregation (CCA) . . . . .	218
14.9	Exercices . . . . .	219
<b>15</b>	<b>Bibliographie</b>	<b>221</b>

**Première partie**

**Introduction**





# Chapitre 1

## Rappels de thermodynamique



*Historiquement, la physique statistique s'est développée à partir des concepts de la thermodynamique classique. Ce chapitre rappelle brièvement quelques notions fondamentales de thermodynamique nécessaires pour une bonne compréhension de la suite.*

## 1.1 Thermodynamique

L'objet de la thermodynamique est de relier deux formes d'énergies macroscopiques : le *travail mécanique* et la *chaleur*. La thermodynamique décrit les transferts d'énergie entre corps sans se soucier des structures microscopiques.

Un système thermodynamique est en général une partie de l'espace entourée d'une surface fermée, imperméable ou non. Le système est *isolé* si il n'y a pas d'interaction avec l'extérieur. En général, il est composé d'un grand nombre  $N$  de particules supérieur au nombre d'Avogadro  $N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .

L'état macroscopique du système est décrit à l'aide de variables telles que la température  $T$ , la pression  $\mathcal{P}$ . Elles seront définies avec précision plus loin. Si les valeurs de ces diverses quantités ne varient pas au cours du temps, on a un *équilibre du système*. La thermodynamique a uniquement été développée dans le but de décrire ces équilibres. Elle est donc incapable de décrire un système hors équilibre, et même de décrire un système s'approchant de l'équilibre.

Par exemple, la thermodynamique ne pourra pas décrire en détail la dynamique de fonte d'un glacier. Cependant, elle donnera certaines indications comme les températures et les pressions au-dessus desquelles la glace commencera à fondre.

## 1.2 Principes de la thermodynamique

Les quatre principes de la thermodynamiques énoncés ci-dessous posent les bases de cette théorie.

### 1.2.1 Principe zéro

Si deux systèmes sont en équilibre avec un troisième, alors ils sont en équilibre entre eux. Ce principe tombe sous le sens commun.

### 1.2.2 Premier principe

On admet qu'un système isolé aie une énergie totale conservée. En mécanique classique, l'énergie totale est la somme de l'énergie potentielle et de l'énergie cinétique. Cette énergie est habituellement conservée pour des systèmes isolés de l'extérieur.

En thermodynamique, l'énergie totale du système est l'énergie interne  $U$ . Si le système échange du travail  $W$  ou de la chaleur  $Q$  avec l'extérieur, son énergie interne va varier. On a

$$dU = \delta W + \delta Q \quad (1.1)$$

avec une convention de signe différente de celle de la mécanique classique. En effet, le travail est négatif lorsqu'il est fourni par le système. On remarque également que  $dU$  est une différentielle totale alors que  $\delta W$  et  $\delta Q$  n'en sont pas. En effet, l'énergie interne du système est univoquement déterminée par les positions et les vitesses des parties qui la composent. Par contre, le travail et la chaleur échangée dépendent éventuellement du chemin choisi, c-à-dire de l'histoire du système.

Une transformation adiabatique se fait sans échange de chaleur  $Q = 0$ . On a alors  $dU = \delta W$ . C'est par exemple le cas d'un piston isolé qui se détend à pression  $\mathcal{P}$  constante. Il vient que

$$dU = -\mathcal{P} dV \quad (1.2)$$

Dans ce cas particulier, le travail ne dépend plus du chemin choisi. Lors d'une transformation isochore (sans variation de volume), le travail est nul et on a

$$dU = dQ \quad (1.3)$$

Dans ce cas, la chaleur échangée ne dépend plus de l'histoire du système.

### 1.2.3 Deuxième principe

Une transformation est un processus dans lequel les paramètres du système sont modifiés pour passer d'une situation d'équilibre à une autre. Tout système physique peut subir différents types de transformations : quasistatique, réversible et irréversible.

Si au cours d'une transformation, le système est passé par des états d'équilibre intermédiaires, la transformation est quasistatique. Si une simple inversion de la transformation permet de retrouver l'état initial, elle est réversible sinon elle est irréversible. Une transformation réversible est quasistatique, la réciproque n'est pas nécessairement vraie.

Exemples de transformations

Clausius remarque qu'il n'existe jamais de processus dont le seul résultat soit de transférer de la chaleur d'un corps froid à un corps chaud. Il définit l'entropie

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (1.4)$$

qui est bien une différentielle totale car ne dépend pas du chemin.

Le second principe stipule que l'entropie d'un système isolé ne peut qu'augmenter. On a

$$\Delta S \geq 0 \quad (1.5)$$

L'égalité étant obtenue dans le cas réversible.

### 1.2.4 Troisième principe

Comme l'énergie, l'entropie  $S$  est définie à une constante  $S_0$  près. Nernst énonce que l'entropie d'un solide ou d'un liquide pur en équilibre thermodynamique est nulle au zéro absolu.

## 1.3 Variables extensives et intensives

Pour décrire tout système thermodynamique, on utilise principalement l'énergie interne  $U$ , le volume  $V$  du système et la quantité de matière via le nombre  $N$  de particules. Ces variables correspondent respectivement aux *équilibres thermiques, mécaniques et osmotiques*. L'entropie n'est pas indépendante des trois variables précédentes, c'est plutôt une fonction des trois variables extensives. On a donc  $S(U, V, N)$  qui est maximale à l'équilibre et qui peut s'inverser en  $U(S, V, N)$ .

Les trois variables extensives sont conjuguées aux trois variables intensives  $T$ ,  $\mathcal{P}$  et  $\mu$  définies à l'équilibre. De par le premier principe et pour une transformation quasistatique, on a

$$dU = TdS - \mathcal{P}dV + \mu dN \quad (1.6)$$

qui permet de définir les variables intensives de l'équilibre du système via les équations d'état

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} \quad (1.7)$$

$$\mathcal{P} = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} \quad (1.8)$$

$$\mu = \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V} \quad (1.9)$$

qui sont les dérivées partielles de  $U$  en fonction des autres variables extensives. Partant de la loi de Sakur-Tetrode (cfr dans le chapitre 5)

$$S = Nk_B \ln \left( \frac{V}{N} \right) + \frac{3Nk_B}{2} \ln \left( \frac{Um}{3\pi\hbar^2 N} \right) + \frac{5}{2} Nk_B \quad (1.10)$$

où  $m$  est la masse des particules, la constante  $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23}$  J/K est la constante de Boltzmann et  $\hbar = 1.055 \cdot 10^{-34}$  Js est la constante de Planck. En considérant cette forme d'entropie, la première équation d'état se réduit à la loi bien connue

$$U = \frac{3}{2} N k_B T \quad (1.11)$$

Cette loi est obtenue en cinétique des gaz. La seconde équation d'état se réduit à la loi des gaz parfaits

$$\mathcal{P}V = N k_B T \quad (1.12)$$

La troisième équation d'état qui fait intervenir le potentiel chimique est moins courante, mais utile pour décrire l'équilibre d'un gaz avec une autre phase.

$$\mu = -k_B T \ln \left( \frac{k_B T}{p \lambda^3} \right) \quad (1.13)$$

avec le paramètre

$$\lambda = \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{-1/2} \quad (1.14)$$

qui est appelée *longueur d'onde thermique* et qui contient les caractéristiques intrinsèques des particules.

Il faut également noter que pour les matières magnétiques, le volume reste inchangé mais la variable extensive pertinente est alors la magnétisation  $\vec{M}$  couplée au champ magnétique  $\vec{H}$ . On parle alors d'équilibre magnétique. Une autre variable parfois pertinente est la polarisation  $\vec{P}$  de la matière associée au champ électrique extérieur  $\vec{E}$ . Les lois de la thermodynamique peuvent donc être généralisées à des cas plus complexes pour autant que l'on utilise des variables extensives adaptées et leurs variables intensives conjuguées.

## 1.4 Potentiels thermodynamiques

Il est souvent utile de travailler avec les variables intensives de l'équilibre plutôt qu'avec les variables extensives, car ces dernières se mesurent difficilement au laboratoire. On utilise alors la transformée de Legendre qui permet de remplacer une variable extensive par sa variable conjuguée. Différents potentiels thermodynamiques peuvent alors être construits.

L'énergie libre  $F$  est très utilisée en physique. Il s'agit de faire disparaître  $S$  au profit de  $T$  par la transformée de Legendre

$$F = U - TS \quad (1.15)$$

L'énergie libre est une fonction de  $T$ ,  $V$  et  $N$ . Un bilan d'énergie libre  $dF$  conduit aux trois équations d'état suivantes

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} \quad (1.16)$$

$$\mathcal{P} = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} \quad (1.17)$$

$$\mu = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} \quad (1.18)$$

On peut également faire disparaître le volume  $V$  au profit de la pression  $\mathcal{P}$ . On construit alors l'enthalpie  $H$ , fonction de  $S$ ,  $\mathcal{P}$  et  $N$ . On utilise la transformation de Legendre

$$H = U + \mathcal{P}V \quad (1.19)$$

On obtient alors les 3 équations d'états suivantes :

$$T = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_{\mathcal{P},N} \quad (1.20)$$

$$V = \left( \frac{\partial H}{\partial \mathcal{P}} \right)_{S,N} \quad (1.21)$$

$$\mu = \left( \frac{\partial H}{\partial N} \right)_{S,\mathcal{P}} \quad (1.22)$$

Les chimistes utilisent fréquemment l'enthalpie libre  $G$  car elle convient parfaitement à leurs conditions expérimentales. On a la transformée

$$G = F + \mathcal{P}V \quad (1.23)$$

L'enthalpie libre est une fonction de  $T$ ,  $\mathcal{P}$  et  $N$ . Pour ce dernier potentiel thermodynamique, on obtient les 3 équations d'état suivantes :

$$S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{\mathcal{P},N} \quad (1.24)$$

$$V = \left( \frac{\partial G}{\partial \mathcal{P}} \right)_{T,N} \quad (1.25)$$

$$\mu = \left( \frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,\mathcal{P}} \quad (1.26)$$

On peut également montrer que l'enthalpie libre est directement liée au potentiel chimique  $\mu$  via la relation de Gibbs-Duhem

$$G = N\mu \quad (1.27)$$

qui indique que le potentiel chimique  $\mu$  est uniquement une fonction des deux variables  $T$  et  $\mathcal{P}$ .

Quelque soit le potentiel thermodynamique  $\Psi$ , l'égalité des dérivées croisées

$$\frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial}{\partial y} \Psi = \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial}{\partial x} \Psi \quad (1.28)$$

sera toujours vérifiée. On peut alors obtenir les 4 relations de Maxwell correspondant aux 4 potentiels thermodynamiques  $U$ ,  $H$ ,  $F$  et  $G$  soit

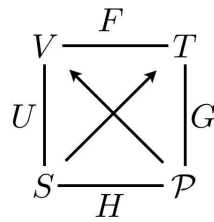
$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_{S,N} = - \left( \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial S} \right)_{V,N} \quad (1.29)$$

$$\left( \frac{\partial T}{\partial \mathcal{P}} \right)_{S,N} = \left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_{\mathcal{P},N} \quad (1.30)$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,N} = \left( \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T} \right)_{V,N} \quad (1.31)$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial \mathcal{P}} \right)_{T,N} = - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{\mathcal{P},N} \quad (1.32)$$

Quand le nombre de particules est fixé, il existe un moyen simple de retenir les différents variables, les potentiels et les équations d'état. Il s'agit du quadrilatère thermodynamique illustré ci-dessous. Les variables thermodynamiques  $V, T, \mathcal{P}, S$  forment les coins de ce quadrilatère. Les potentiels sont placés sur les côtés et dépendent des plus proches variables. La dérivé d'un potentiel effectuée par rapport à une variable (coin) a pour résultat la variable associée (coin opposé). Le signe est donné par le sens des flèches diagonales. Les relations de Maxwell s'obtiennent également en comparant les côtés opposés du quadrilatère.



## 1.5 Coefficients de réponse

Pour étudier la réponse du système physique soumis à l'action des divers champs appliqués (température, pression, champ magnétique), on introduit



divers coefficients. Ces coefficients rassemblent toutes les informations sur la nature et les propriétés des matières étudiées. De plus, ils sont mesurables expérimentalement.

Le coefficient de dilatation thermique

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (1.33)$$

que l'on définit en général à pression constante. On a également la chaleur spécifique. Ce dernier coefficient peut se définir soit à volume constant, soit à pression constante.

$$c_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (1.34)$$

$$c_p = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_P \quad (1.35)$$

Le premier coefficient sera le plus utilisé dans la suite. On définit aussi les compressibilités isothermes et adiabatiques du système par

$$K_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (1.36)$$

$$K_S = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_S \quad (1.37)$$

Le module de compression est l'inverse de la compressibilité isotherme. Dans le cas des systèmes magnétiques, on définit plutôt la susceptibilité magnétique qui est l'analogue de la compressibilité. Là aussi, on peut la définir soit à température constante soit à entropie constante

$$\chi_T = \left( \frac{\partial M}{\partial H} \right)_T \quad (1.38)$$

$$\chi_S = \left( \frac{\partial M}{\partial H} \right)_S \quad (1.39)$$

C'est la première forme de la susceptibilité qui sera la plus utilisée dans la suite.

## 1.6 Exercices

1. Calculez le coefficient de dilatation  $\alpha$  et la chaleur spécifique  $c_v$  du gaz parfait.

2. On obtient la relation suivante pour l'énergie d'un système de  $N$  particules

$$U = N \left( \frac{N}{V} \right)^d \exp \left[ \frac{Sd}{Nk_B} \right]$$

Montrez qu'elle conduit à la loi des gaz parfaits quelque soit la valeur du paramètre  $d$ .

3. A l'aide des transformations de Legendre, construisez le grand potentiel  $J(T, V, \mu)$  et établissez ses 3 équations d'état.
4. Montrez que le potentiel  $A(T, p, \mu)$  ne peut exister.
5. Un gaz de Van de Waals a une entropie de la forme

$$\begin{aligned} S &= k_B N \ln \left( \frac{V - Nv_0}{N} \right) + \frac{3k_B N}{2} \ln \left( \frac{U + KN^2/V}{N} \right) \\ &+ \frac{3k_B N}{2} \ln \left( \frac{m}{3\pi\hbar^2} \right) + \frac{5}{2} k_B N \end{aligned}$$

Montrez qu'une de ses équations d'état a la forme

$$(p + a)(V - b) = Nk_B T$$



## Chapitre 2

# Outils statistiques



*La nature nous présente de nombreuses structures complexes comme par exemple le réseau de nervures des feuilles de végétaux. Ces nervures définissent des cellules polygonales irrégulières. Derrière le désordre apparent de cette structure se cache une distribution statistique des polygones. Cette loi statistique traduit un mécanisme physique simple.*

*Dans de nombreuses situations, la connaissance des outils statistiques permet aux physiciens de deviner la physique qui se cache derrière un phénomène. Ce chapitre définit brièvement quelques outils statistiques et décrit les distributions habituellement rencontrées en physique.*

## 2.1 Fréquences statistiques

Prenons l'exemple physique de la mousse bidimensionnelle. Pour caractériser une mousse, il est utile de compter le nombre de bulles  $N_n$  à  $n$  côtés dans un échantillon de  $N$  bulles. La fréquence d'observer une bulle à  $n$  côtés se définit par

$$f(n) = \frac{N_n}{N} \quad (2.1)$$

que l'on reporte généralement dans un histogramme (cfr illustration ci-dessous). On remarque que les bulles à 5 et 6 côtés sont plus fréquentes mais il n'est pas rare d'observer une bulle à 9, voire 10 côtés.

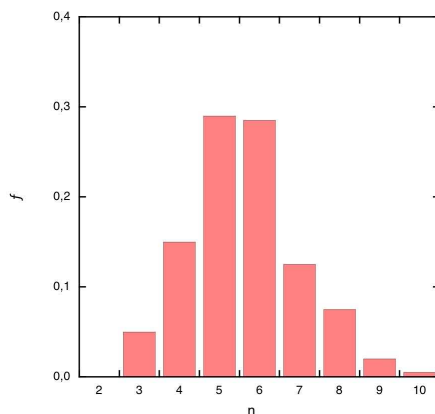


FIG. 2.1 – Histogramme des fréquences d'observation de bulles à  $n$  côtés.

De par la définition des fréquences statistiques, on remarque que

$$\sum_{n=1}^{\infty} f(n) = 1 \quad (2.2)$$

est toujours vérifiée.

Les fréquences statistiques proviennent de mesures expérimentales. Pour pouvoir ajuster un modèle sur de telles données expérimentales, il faut introduire le concept de probabilité.

## 2.2 Probabilités et distributions

La probabilité  $P_i$  qu'un événement  $i$  se produise dans un ensemble d'événements possibles est définie par

$$P_i = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N} \quad (2.3)$$

Plus le nombre  $N$  d'expériences est grand, plus la fréquence statistique  $f_i$  se rapproche de la probabilité  $P_i$ . On vérifie bien que les probabilités sont normées

$$\sum_{i=1}^{\infty} P_i = 1 \quad (2.4)$$

L'ensemble des probabilités est une distribution qui s'apparente à l'histogramme des fréquences statistiques.

Proba conditionnelles...

## 2.3 Caractéristiques

Reprenons l'autre exemple du chapitre précédent : le gaz parfait. Les vitesses des particules d'un gaz sont continues et positives ( $v \geq 0$ ). Considérant la probabilité  $P_v$  de trouver une particule de gaz ayant une vitesse  $v$ , la distribution est alors continue. Cette dernière est normalisée comme suit.

$$\int_0^{\infty} P_v dv = 1 \quad (2.5)$$

Il existe donc deux types de distributions : les distributions discrètes et les distributions continues. Ces distributions peuvent présenter un maximum ou non. Elles peuvent être étendues ou non.

Toute distribution discrète  $P_x$  ou continue  $P_i$  est caractérisée par ses différents moments. Le premier moment d'une distribution est la moyenne de celle-ci. Elle est définie par

$$\mu = \langle x \rangle = \int_a^b x P_x dx \quad (2.6)$$

où  $a$  et  $b$  sont les bornes inférieures et supérieures des valeurs possibles de la variable étudiée  $x$ . Pour une distribution discrète, on a

$$\mu = \langle n \rangle = \sum_{n=1}^K i P_i \quad (2.7)$$

où  $K$  est le nombre maximal d'événements possibles.

La moyenne  $\mu$  rassemble en une seule donnée numérique une information de la distribution. Il s'agit de la "position du centre de masse" de la distribution. Il faut remarquer que la moyenne n'est pas nécessairement proche d'un maximum de la distribution étudiée ; elle n'est donc pas équivalente à la situation la plus probable.

Le second moment de la distribution est donné par

$$\langle x^2 \rangle = \int_a^b v^2 P_x dx \quad (2.8)$$

pour une distribution continue, et

$$\langle i^2 \rangle = \sum_{i=1}^K i^2 P_i \quad (2.9)$$

pour une distribution discrète.

Cette quantité est fortement dépendante de la position de la moyenne  $\mu$ . On calcule donc la variance  $\sigma^2$  autour de la moyenne par

$$\sigma^2 = \langle (x - \mu)^2 \rangle = \int_a^b P_x (x - \mu)^2 dx = \langle x^2 \rangle - \mu^2 \quad (2.10)$$

et

$$\sigma^2 = \langle (i - \mu)^2 \rangle = \sum_{i=1}^K P_i (i - \mu)^2 = \langle i^2 \rangle - \mu^2 \quad (2.11)$$

L'écart-type  $\sigma$  représente alors la largeur de la distribution autour de la position moyenne  $\mu$ .

Les moments centrés d'ordre plus élevés sont moins fréquemment rencontrés. Le troisième et le quatrième moments sont cependant utiles pour des applications bien précises. Le troisième moment est lié au skewness  $\gamma_1$  d'une distribution.

$$\gamma_1 = \frac{\langle (x - \mu)^3 \rangle}{\sigma^3} \quad (2.12)$$

Cette quantité mesure le degré d'asymétrie d'une distribution. Suivant le signe de  $\gamma_1$ , il est possible de distinguer les poids de probabilités à gauche et à droite de la moyenne  $\mu$ . Une distribution symétrique conduit à  $\gamma_1 = 0$ .

Le quatrième moment de la distribution est lié au kurtosis  $\gamma_2$ .

$$\gamma_2 = \frac{\langle (x - \mu)^4 \rangle}{\sigma^4} - 3 \quad (2.13)$$

Elle permet de distinguer des distributions aplaties (platykurtiques,  $\gamma_2 < 0$ ) des distributions piquées (leptokurtiques,  $\gamma_2 > 0$ ). La distribution normale (mesokurtique) a un kurtosis nul.

## 2.4 Distributions typiques

Il existe de nombreuses distributions basées sur divers processus stochastiques. Nous donnons quelques informations utiles sur les distributions les plus rencontrées en physique.

### 2.4.1 Uniforme

La distribution uniforme  $P_x$  est continue et définie entre  $x = a$  et  $x = b$ . On a

$$\begin{aligned} P_x &= 0 \text{ pour } x < a \\ &= \frac{1}{b-a} \text{ pour } a \leq x \leq b \\ &= 0 \text{ pour } x > b \end{aligned} \quad (2.14)$$

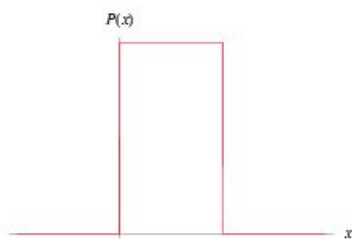
dont les caractéristiques principales sont données par

$$\mu = \frac{a+b}{2} \quad (2.15)$$

$$\sigma^2 = \frac{(b-a)^2}{12} \quad (2.16)$$

$$\gamma_1 = 0 \quad (2.17)$$

$$\gamma_2 = -\frac{6}{5} \quad (2.18)$$



### 2.4.2 Binomiale

La distribution binomiale donne la probabilité  $P_p(n/N)$  d'obtenir  $n$  événements sur  $N$  essais sachant que la probabilité de réussite d'un événement est  $0 \leq p \leq 1$ . On a

$$P_p(n/N) = C_N^n p^n (1-p)^{N-n} = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n (1-p)^{N-n} \quad (2.19)$$

Les caractéristiques principales de cette distribution sont

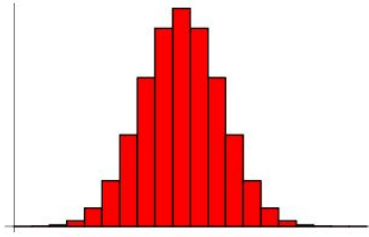
$$\mu = Np \quad (2.20)$$

$$\sigma^2 = Np(1-p) \quad (2.21)$$

$$\gamma_1 = \frac{1-2p}{\sqrt{Np(1-p)}} \quad (2.22)$$

$$\gamma_2 = \frac{1-6p(1-p)}{Np(1-p)} \quad (2.23)$$



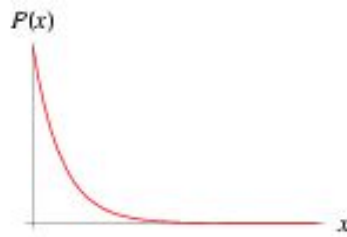


### 2.4.3 Exponentielle

La distribution exponentielle est donnée par

$$P(x) = \lambda \exp(-\lambda x) \quad (2.24)$$

où  $\lambda$  est un taux de décroissance. Elle est caractéristique des processus stochastiques aléatoires comme la décroissance radioactive des isotopes.



Les caractéristiques principales de cette distribution sont

$$\mu = \frac{1}{\lambda} \quad (2.25)$$

$$\sigma^2 = \frac{1}{\lambda^2} \quad (2.26)$$

$$\gamma_1 = 2 \quad (2.27)$$

$$\gamma_2 = 6 \quad (2.28)$$

### 2.4.4 Gaussienne

Cette distribution est la limite continue de la distribution binomiale quand  $N$  devient grand. Elle est également appelée distribution normale. Il s'agit de

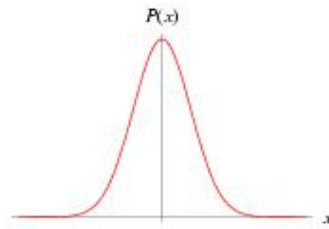
$$P(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp - \frac{(x - \mu)^2}{2\sigma^2} \quad (2.29)$$

de variance  $\sigma$  et de moyenne  $\mu$ . Les autres caractéristiques de la distribution sont

$$\gamma_1 = 0 \quad (2.30)$$

$$\gamma_2 = 0 \quad (2.31)$$

Cette distribution est générique en physique car elle résulte d'accumulations d'erreurs de mesures ou d'une addition de variables aléatoires (cfr théorème de la limite centrale plus bas).



### 2.4.5 Log-normale

La distribution log-normale est une distribution gaussienne en échelle semi-logarithmique. On a

$$P(x) = \frac{1}{xS\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\ln x - M)^2}{2S^2}\right) \quad (2.32)$$

dont les caractéristiques principales sont

$$\mu = \exp\left(M + \frac{S^2}{2}\right) \quad (2.33)$$

$$\sigma^2 = \exp\left(2M + S^2\right) [\exp(S^2) - 1] \quad (2.34)$$

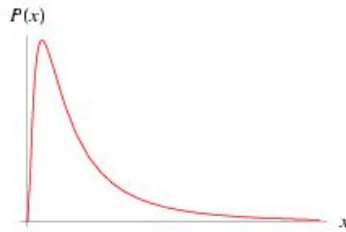
$$\gamma_1 = \sqrt{\exp(S^2) - 1} (\exp(S^2) + 2) \quad (2.35)$$

$$\gamma_2 = \exp(4S^2) + 2\exp(3S^2) + 3\exp(2S^2) - 6 \quad (2.36)$$

Une telle distribution résulte du produit d'un grand nombre de variables aléatoires indépendantes. Elle est par exemple rencontrée dans les processus de fragmentation.

## 2.5 Théorème de la limite centrale

Un des théorèmes les plus importants de la théorie des probabilités est le théorème de la limite centrale. Il stipule que la somme de nombreuses va-



riables aléatoires indépendantes ayant des distributions arbitraires va se distribuer comme une gaussienne. Ce théorème explique l'abondance de gaussiennes observées dans la nature.

## 2.6 Simulations numériques

Les générateurs de nombres aléatoires sont disponibles sur la plupart des ordinateurs afin d'être utilisés dans diverses tâches comme la méthode de Monte-Carlo, la simulation ou les applications cryptographiques. La plupart des algorithmes implémentés produisent des sorties qui sont uniformément distribuées. Cependant, les sorties de ces générateurs ne sont pas entièrement aléatoires ; elles s'approchent seulement des propriétés idéales des sources complètement aléatoires. C'est pourquoi les algorithmes sont des générateurs de pseudo-aléatoires. De vrais nombres aléatoires peuvent être produits avec du matériel qui tire parti de certaines propriétés physiques stochastiques (bruit d'une résistance par exemple).

Pour les amateurs de simulations numériques, il est souvent utile de définir une variable aléatoire conduisant à une distribution gaussienne. C'est possible en partant d'un bon générateur uniforme. Il suffit d'additionner six fois la variable par elle-même pour obtenir une gaussienne de bonne qualité. Cette astuce découle du théorème de la limite centrale.

## 2.7 Information (et entropie)

L'entropie est une fonction thermodynamique qui est souvent associée à des notions de désordre. En fait, au cours du temps les définitions de l'entropie se sont améliorées pour être en fait connectée à la notion d'information statistique.

Voici un petit problème qui peut aider à mieux cerner la notion d'information. *Donnée 1* Vous allez recevoir un télégramme la semaine prochaine

entre 9 et 15h.

Ce message affirme qu'un événement va arriver. Les indications sur le moment auquel cet événement se produira laissent 63 possibilités (7 jours fois 9 heures possibles).

*Donnée 2* Votre télégramme arrivera mercredi.

D'un coup, le nombre de possibilités se réduit. Il reste plus que 9 possibilités.

*Donnée 3* Le télégramme arrive, il est 9h17.

Les possibilités se restreignent à 1.

Les différentes données du problème amènent chacune leur part d'information. On aimerait associer à chaque information un prix, un coût. Une condition intéressante qu'aurait le prix si on désigne la valeur d'une information par  $I$  est qu'elle soit additive : l'information totale  $I_t$  doit être égale à la somme de l'information  $I_1$  et de l'information  $I_2$ . Une manière de faire est de définir l'information comme ceci

$$I = K \ln(P_0/P_1) \quad (2.37)$$

où  $K$  est une constante,  $P_1$  et  $P_0$  sont le nombre de possibilités après et avant avoir reçu l'information. On peut aussi la définir en ne considérant que les possibilités restantes :  $I = -K \ln(P_1)$ . Une information est plus chère si l'événement qu'elle prédit est rare.

On peut également définir la potentialité qu'un événement  $\ell$  se produise :  $S_\ell = -K P_\ell \ln(P_\ell)$ . En sommant sur tous les événements possibles, on définit  $S$  :

$$S = -K \sum_{\ell} P_\ell \ln(P_\ell) \quad (2.38)$$

cette fonction représenterait la potentialité qu'à le système à fournir de l'information au monde extérieur.  $S$  représente le manque d'information sur le système et a toutes les propriétés de l'entropie telle que formulée par Boltzmann. De plus, on montrera chapitre... que  $K = k_B$  dans le cadre de l'ensemble microcanonique sous certaines hypothèses.

## 2.8 Exercices

1. Générez numériquement un grand nombre de variables aléatoires comprises entre 0 et 1. Vérifiez que le produit de ces variables se distribue selon une loi normale.

2. Construisez un algorithme qui découpe un segment en morceaux. A chaque étape, un morceau est choisi aléatoirement et est cassé en deux parties égales. Etudiez la distribution de la taille des morceaux qui résultent d'un grand nombre d'itérations. De quelle distribution s'agit-il ?
3. Montrez que la distribution gaussienne  $P(x)$  (cfr equation 2.29) est correctement normalisée et que

$$\int_{-\infty}^{+\infty} (x - \mu)^n P(x) dx = \frac{\sigma^n n!}{2^{n/2} (n/2)!}$$

si  $n$  pair et zéro sinon.

## Chapitre 3

# Nécessité de la physique statistique



*Les systèmes physiques sont tous composés d'un grand nombre d'entités microscopiques. La question fondamentale est alors de savoir si l'étude des comportements microscopiques de la matière permet ou non d'aller plus loin que la thermodynamique dans la description des phénomènes physiques.*

*Ce chapitre décrit brièvement les buts poursuivis par les physiciens statisticiens.*

### 3.1 Systèmes et entités microscopiques

Les différentes branches de la physique cherchent à décrire et à modéliser le monde qui nous entoure, de l'infiniment petit à l'infiniment grand. En général, les théories trouvent un domaine de validité pour une gamme particulière d'échelles de longueur : la physique des hautes énergies s'occupe du noyau des atomes ( $10^{-15}$  m), la spectroscopie étudie l'atome y compris ses électrons ( $10^{-10}$  m), la chimie physique et l'état solide s'intéressent à l'agencement de molécules ( $10^{-8}$  m), la biophysique modifie des macromolécules et des membranes ( $10^{-6}$  m), la physique des fluides décrit le champs de vitesses et de pression dans un système déformable ( $10^{-2}$  m), l'astrophysique modélise les objets célestes ( $10^{26}$  m).

Dans la plupart des cas, le système physique étudié est constitué de nombreuses entités plus petites. Une galaxie est composée de millions de corps massifs. Un solide cristallin est composé de milliards de molécules agencées dans un ordre presque parfait. L'ADN est composée de centaines de milliers de nucléotides. Ces nombres élevés d'entités empêchent les machines actuelles de simuler ces systèmes avec un grand degré de précision. Un moyen de modéliser le comportement global du système physique consiste à extrapoler le comportement moyen de ses entités. Cette idée séduisante est difficilement exploitable car les entités interagissent les unes avec les autres dans la plupart des cas. En effet, la gravité modifie les trajectoires des corps célestes. Les molécules interagissent les unes avec les autres via des forces Coulombiennes. Le comportement moyen n'est pas toujours suffisant pour décrire l'évolution du système physique. Il faudra donc développer des outils statistiques adaptés.

La physique statistique est un des piliers de la physique moderne. Elle a pour but l'étude des systèmes composés de *nombreuses entités microscopiques en interaction*, conduisant parfois à un comportement collectif au niveau macroscopique. Cette branche de la physique va donc tenter de faire le lien entre le monde microscopique et le monde macroscopique, ou plus généralement entre un système et les entités qui le composent.

### 3.2 Théorie cinétique du gaz parfait

Au début du vingtième siècle, la *mécanique statistique* a été développée dans le but de prédire diverses propriétés macroscopiques (thermodynamiques) des gaz à partir de leur description microscopique.

Il est par exemple possible de calculer la pression  $\mathcal{P}$  d'un *gaz parfait* à partir du mouvement de va-et-vient d'une seule particule dans une boîte cubique

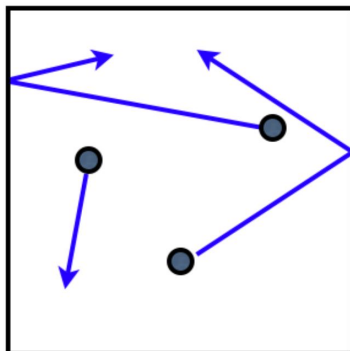


FIG. 3.1 – Particules dans un récipient fermé. Elles rebondissent sans dissipation d'énergie sur les parois.

de côté  $L$  et de volume  $V = L^3$ . En effet, les particules d'un gaz parfait sont indépendantes les unes des autres.

Suivant la direction de l'axe des  $x$ , la particule qui rebondit sur la paroi de droite va enregistrer une variation de quantité de mouvement

$$\Delta p_x = -2mv_x \quad (3.1)$$

Cette variation rapportée dans la seconde loi de Newton permet d'estimer la force  $F$  que la paroi de droite exerce sur la particule lors du rebond. Cette collision élastique a lieu une seule fois par va-et-vient c'est-à-dire sur un intervalle de temps  $\Delta t = 2L/v_x$ . On a

$$F = \frac{\Delta p_x}{\Delta t} = -\frac{mv_x^2}{L} \quad (3.2)$$

La pression  $\mathcal{P}$  exercée par la particule sur la paroi est donnée par

$$\mathcal{P} = \frac{-F}{L^2} = \frac{mv_x^2}{L^3} = \frac{mv_x^2}{V} \quad (3.3)$$

Le changement de signe provient du principe d'action-réaction. La vitesse de la particule selon  $x$  est liée à la vitesse  $v$  via

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \quad (3.4)$$

Si le gaz est isotrope, aucune direction n'est privilégiée dans le récipient. En moyenne, on doit avoir

$$\langle v^2 \rangle = 3\langle v_x^2 \rangle = 3\langle v_y^2 \rangle = 3\langle v_z^2 \rangle \quad (3.5)$$

et donc

$$\mathcal{P}V = \frac{m\langle v^2 \rangle}{3} \quad (3.6)$$



Pour un ensemble de  $N$  particules, il suffit de mettre en évidence la moyenne des vitesses quadratiques et on obtient

$$\mathcal{P}V = \frac{Nm\langle v^2 \rangle}{3} = \frac{2U}{3} \quad (3.7)$$

car pour un gaz parfait l'énergie interne  $U$  est purement de l'énergie cinétique. En associant cette dernière relation à la loi de Gay-Lussac  $\mathcal{P}V = Nk_B T$ , on retrouve la première équation d'état des gaz parfaits

$$U = \frac{3}{2}Nk_B T \quad (3.8)$$

Elle donne une représentation mécanique et microscopique de la température  $T$ . La température est en quelque sorte une mesure de l'agitation des particules de gaz. On parle souvent d'énergie d'*agitation thermique*  $k_B T$ . Il faut noter que ce concept est statistique (cfr Eq.3.7). On remarque également que ce n'est pas la moyenne des vitesses qui importe mais la moyenne des vitesses quadratiques et donc l'écart-type de la distribution des vitesses (voir chapitre 5).

Cette théorie simple a également l'avantage de fournir l'estimation des vitesses quadratiques  $v_{rms} = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$  des particules d'un gaz. Des équations précédentes, on a

$$v_{rms} = \sqrt{\frac{3\mathcal{P}V}{m}} = \sqrt{\frac{3\mathcal{P}}{\rho}} \quad (3.9)$$

Sachant que l'air a une densité de  $\rho = 1.25 \text{ kg/m}^3$  et que la pression atmosphérique est d'environ  $\mathcal{P} = 10^5 \text{ Pa}$ , la vitesse quadratique moyenne des molécules d'air est  $v_{rms} =$ . Il faut noter que cette vitesse n'est pas équivalente à la vitesse moyenne des molécules d'air. Cependant l'ordre de grandeur doit être identique.

### 3.3 Collisions

Le modèle du gaz parfait n'est valable que pour des fluides très dilués. Les particules d'un gaz réel peuvent entrer en collision. En effet, elles sont caractérisées par des tailles spécifiques et occupent un volume  $v_0$  interdit aux autres particules. Dans le monde microscopique, les collisions sont uniquement élastiques car les seules forces d'interaction sont des forces conservatives (cfr section 3.6).

Supposons que  $N$  particules occupent un volume  $Nv_0$  dans un récipient de volume  $V$ . La probabilité pour qu'une particule soit présente en un point est  $Nv_0/V$ . La probabilité que deux particules collisionnent en un point est donnée par  $N(N-1)v_0^2/V^2$ . Le nombre de collisions augmente donc en  $N^2$ .

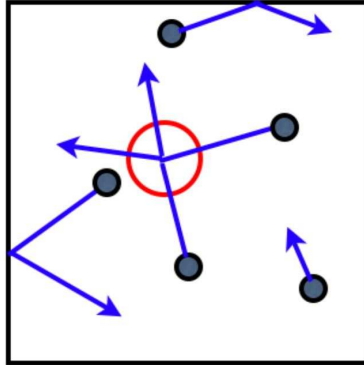


FIG. 3.2 – Illustration d’un gaz réel dont les particules collisionnent les unes avec les autres en plus des rebonds sur les parois du récipient.

Dans les systèmes denses, l’étude des collisions entre particules a permis la description des *gaz imparfaits* qui fera l’objet d’un chapitre. Une étude statistique des collisions permet de corriger les situations idéales comme par exemple l’équation d’état du gaz parfait

$$\mathcal{P}V = Nk_B T \quad (3.10)$$

qui devient

$$(\mathcal{P} + b)(V - a) = Nk_B T \quad (3.11)$$

pour un gaz de Van der Waals. Les paramètres  $a$  et  $b$  représentent respectivement un volume exclu ( $a = Nv_0$ ) et une attraction à courte portée ( $b \sim N^2$ ). Une autre équation d’état souvent considérée est l’équation du Viriel

$$\frac{\mathcal{P}V}{Nk_B T} = 1 + B_2(T) \frac{N}{V} + B_3(T) \frac{N^2}{V^2} + \dots \quad (3.12)$$

où les coefficients  $B_i(T)$  seront déterminés au chapitre 6.

Dans un diagramme  $(\mathcal{P}, V)$ , les isothermes de ces gaz imparfaits présentent des courbes non-monotones, signatures de la présence de phases distinctes. Pour affiner plus encore ces modèles et étendre les théories aux liquides, diverses méthodes comme l’équation de Boltzmann ont été élaborées pour décrire en détail les collisions et le transport de particules.

## 3.4 Limites du déterministe

### 3.4.1 Libre parcours moyen

Le calcul précédent a souligné l’importance des collisions élastiques dans les fluides denses. Peut-on considérer les collisions interparticulaires pour

affiner la théorie cinétique des gaz ? Avant toute entreprise théorique, il est important de pouvoir estimer l'effort que le problème requiert. Pour se faire, on simplifie au maximum le problème en se plaçant dans des conditions idéalistes.

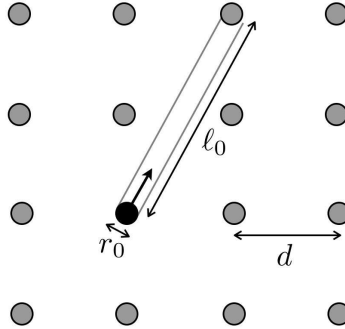


FIG. 3.3 – Un ensemble de particules statiques régulièrement espacées (distance  $d$ ). Une particule  $A$  se déplace dans une direction arbitraire et parcourt une distance  $\ell_0$  avant de rencontrer une particule au repos.

Prenons un gaz parfait composé de  $N_A = 6 \cdot 10^{23}$  particules sphériques dures. Sous une pression de  $10^5$  Pa et à température ambiante, ce gaz occupe un volume  $V$  d'environ 22 l ( $= 22 \cdot 10^{-3}$  m<sup>3</sup>). Imaginons que ce gaz soit enfermé dans un cube. Dans ces conditions, la distance moyenne entre deux particules est

$$d = \left( \frac{V}{N_A} \right)^{1/3} \approx 3.3 \text{ nm} \quad (3.13)$$

On peut estimer la distance qu'une molécule peut parcourir sans subir de collision. Cette longueur est appelée le *libre parcours moyen*  $\ell_0$ . Considérons une particule  $A$  qui se dirige dans une direction. Prenons le cas extrême où seule la particule  $A$  est en mouvement (voir Fig.3.3). Elle risque de rencontrer une particule située dans le cylindre dont l'axe de symétrie passe par son centre en étant parallèle à la direction de mouvement de la particule. Le rayon du cylindre est égal au rayon  $r_0$  de la particule. Comme la probabilité de rencontrer une particule est proportionnelle à la densité  $N/V$ , on a

$$\frac{1}{\ell_0 \pi r_0^2} = \frac{N}{V} \quad (3.14)$$

Supposons que les particules ont un rayon typique de  $r_0 \approx 0.15$  nm, la distance moyenne qu'une particule peut parcourir sans collision est  $\ell_0 \approx 130$  nm. Comme la vitesse  $v$  d'une telle particule est d'environ 600 m/s (cfr section 3.2), on estime le taux de collision à  $v/\ell_0 = 5 \cdot 10^9$  collisions par seconde ! Le problème consiste donc à résoudre  $3N_A = 18 \cdot 10^{23}$  équations de Newton couplées à chaque milliardième de seconde. La puissance actuelle des ordinateurs est donc loin de pouvoir simuler une mole de gaz réel.

### 3.4.2 Propagation des erreurs

Pour contourner la difficulté précédente, on peut imaginer la simulation d'une portion microscopique du gaz en réduisant  $N/V$ . Afin de décourager les plus courageux qui s'attaqueraient à ce problème, on peut également montrer qu'une telle simulation numérique sera limitée par la précision des nombres utilisés.

Considérons la collision de deux particules. Une particule  $B$ , séparée d'une distance  $\ell_0$  d'une particule  $A$ , se dirige vers cette dernière. La trajectoire de la particule  $B$  fait un angle  $\theta_0$  avec la droite qui joint les centres des particules. Il y aura collision lorsque la distance entre les centres des particules sera égale au diamètre  $2r_0$  des particules (en  $B'$  sur le schéma de la Fig.3.4). Dans le triangle  $ABB'$ , l'angle  $\theta_1$  au sommet de la particule en  $B'$  est l'angle de la collision et déterminera les trajectoires des particules  $A$  et  $B$  après collision. Dans le triangle  $ABB'$ , on a

$$\sin \theta_1 = \sin \theta_0 \frac{\ell_0}{2r_0} \approx \frac{\ell_0 \theta_0}{2r_0} \quad (3.15)$$

Si l'erreur sur l'angle d'impact  $\theta_0$  est  $\delta\theta_0$ , l'erreur sur l'angle de collision  $\theta_1$  sera

$$\delta\theta_1 = \frac{\ell_0}{2r_0} \frac{1}{\cos \theta_1} \delta\theta_0 < \frac{\ell_0}{2r_0} \delta\theta_0 \quad (3.16)$$

Après  $n$  collisions, l'erreur sur l'angle d'impact  $\theta_0$  est donnée par

$$\left( \frac{\ell_0}{2r_0} \right)^n \delta\theta_0 \quad (3.17)$$

Comme le facteur  $\ell_0/2r_0$  vaut à peu près 430 dans notre exemple, l'erreur sur l'angle d'impact est de  $430^{510^9}$  après une seconde !!! Même avec une précision élevée sur l'angle d'impact  $\delta\theta_0$  de  $10^{-1000}$  (impossible à obtenir sur nos ordinateurs actuels), la trajectoire de la particule  $B$  devient complètement indéterminée après une centaine de collisions seulement.

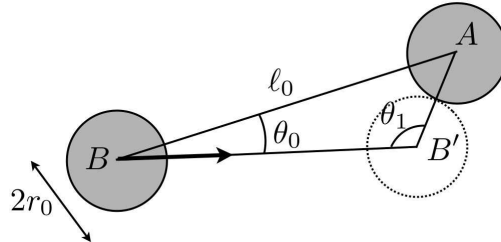


FIG. 3.4 – Une particule  $B$  collisionne avec une particule  $A$  en  $B'$ .

Force est de constater que l'approche déterministe bien que possible en pensée se heurte à des problèmes formels et mathématiques inabordables dans l'état actuel des connaissances et techniques. Le nombre de chocs par seconde semble très handicapant. Cependant, ce nombre élevé fait la force de l'approche statistique qui sera développée dans les prochains chapitres.

## 3.5 Particules quantiques

### 3.5.1 Ondes et corpuscules

La mécanique classique initiée par Newton a conduit à des formalismes (Lagrange et Hamilton) utiles pour diverses situations. Ces divers formalismes sont basés sur la définition de forces ou de potentiels d'interaction. Au début du 20ème siècle, la mécanique classique a montré ses limites dans le monde microscopique. La théorie de Planck sur le rayonnement des corps noir (1900) et l'effet photoélectrique interprété par Einstein (1905) ont initié le développement de la mécanique quantique. Cette branche de la physique, devenue incontournable, a progressé de manière fulgurante au début du 20ème siècle. En effet, Les expérience et les théories se sont suivies rapidement pour conduire en 1927 au formalisme encore utilisé de nos jours.

En mécanique quantique, les particules d'impulsion  $p$  sont représentées par des ondes dont la longueur d'onde  $\lambda$  est donnée par la loi de de Broglie

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (3.18)$$

où  $h$  est la constante de Planck. Les ondes matérielles ont de très petites longueurs d'onde. En effet, un électron se déplaçant à  $v = 10^7$  m/s pourrait être représenté par une onde matérielle avec  $\lambda = 0.7$  Å. Des expériences de diffraction d'électrons (Davisson et Gerner, 1926) ont confirmé cet aspect ondulatoire de la matière. A l'inverse, la lumière peut également présenter un aspect corpusculaire (photon) et porter une énergie donnée par

$$E = h\nu \quad (3.19)$$

et une impulsion

$$p = \frac{E}{c} = \frac{h}{\lambda} \quad (3.20)$$

compatible avec la loi de de Broglie. L'effet Compton (1924) vérifie ce transport d'impulsion par les photons.

La principale conséquence de l'aspect ondulatoire de la matière est l'indétermination sur les positions et les vitesses de particules, c'est-à-dire le principe d'Hei-

senberg

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2} \quad (3.21)$$

Pour le démontrer intuitivement, on considère la diffraction d'électrons au travers d'une fente. La précision sur la position  $x$  des électrons est directement donnée par l'ouverture de la fente  $b$ . La précision sur  $p$  selon  $x$  est donc donnée par le motif de diffraction

$$\Delta p = p \sin \theta \quad (3.22)$$

On se souvient que l'angle du premier minimum délimitant le pic central du motif de diffraction est donné par

$$\sin \theta \approx \frac{\lambda}{b} \quad (3.23)$$

Au total, on a

$$\Delta x \Delta p = b p \sin \theta \approx b \frac{h}{\lambda} \frac{\lambda}{b} \quad (3.24)$$

et donc

$$\Delta x \Delta p \approx h \quad (3.25)$$

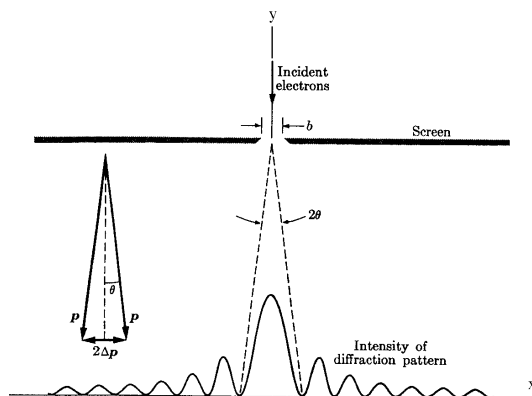


FIG. 3.5 – Diffraction d'électrons à travers une ouverture  $b$ .

### 3.5.2 Formalisme

D'un point de vue formel, à tout objet ou système microscopique, on associe une *fonction d'onde*  $\psi(\vec{r}, t)$ . La description classique d'un corpuscule (position, vitesse) est remplacée par cette fonction d'onde  $\psi$ . La fonction

d'onde caractérise l'état dans lequel se trouve la particule. La probabilité de présence  $dP$  d'un corpuscule dans un élément de volume  $d\vec{r}$  est donnée par

$$dP = |\psi(\vec{r}, t)|^2 d\vec{r} \quad (3.26)$$

par analogie au cas classique où l'intensité d'un phénomène ondulatoire (comme les ondes sonores) est proportionnelle au carré de son amplitude. A noter aussi que le module au carré de  $\psi$  peut s'écrire sous la forme  $\psi^*\psi$ . On appelle cette grandeur *densité de probabilité de présence*. Pour une particule,

$$\int |\psi|^2 d\vec{r} = 1 \quad (3.27)$$

quand on intègre sur tout l'espace car la particule doit bien se trouver quelque part. C'est la condition de normalisation. On note qu'une onde plane n'est pas normalisable et ne convient donc pas à la représentation d'un corpuscule.

Les fonctions d'ondes satisfont au *principe de superposition*. Si un système quantique peut se trouver dans deux états  $\psi_1$  et  $\psi_2$ , alors il peut se trouver dans tous les états correspondant aux combinaisons linéaires de  $\psi = a_1\psi_1 + a_2\psi_2$ . La superposition de deux états en physique quantique conduit à un mélange d'états. Les coefficients  $a_1$  et  $a_2$  indiquent les poids respectifs des deux états  $\psi_1$  et  $\psi_2$  et doivent être tels que la fonction  $\psi$  soit normée.

Pour décrire l'évolution du système quantique, l'équation de Schrödinger a été postulée. Elle est analogue à l'équation de Newton pour le mouvement des particules classiques. L'équation de Schrödinger est une équation différentielle

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V(\vec{r}, t)\psi \quad (3.28)$$

qui décrit l'évolution d'une particule de masse  $m$  dans un potentiel  $V(\vec{r}, t)$ . C'est une équation qui ressemble à une équation de diffusion avec un temps complexe.

### 3.5.3 Boîte quantique

L'équation de Schrödinger permet de résoudre diverses situations, et en particulier le cas de la particule quantique enfermée dans une boîte. Le puit quantique est une région de potentiel nul entourée de régions ayant un potentiel infini. La particule ne peut donc pas se trouver à l'extérieur du puit.

Si on recherche une solution stationnaire, l'équation 3.28 se simplifie et le problème revient à résoudre l'équation

$$\frac{d^2 \phi}{dx^2} + \epsilon \phi = 0 \quad (3.29)$$

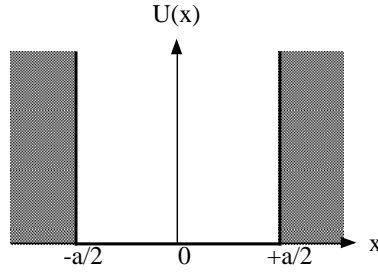


FIG. 3.6 – Puit de potentiel de largeur  $L$ .

dans le domaine  $[-\frac{L}{2}, \frac{L}{2}]$ . Ce problème est mathématiquement identique au cas de la corde vibrante. La solution générale d'une telle équation est oscillante. On a

$$\phi = \cos(kx) \quad (3.30)$$

ou

$$\phi = \sin(kx) \quad (3.31)$$

avec  $k = \sqrt{2mE}/\hbar$  en utilisant de Broglie. La longueur d'onde liée à la particule doit être en adéquation avec les dimensions de la boîte. La fonction d'onde est nulle sur les bords de la boîte. Les conditions limites  $\phi(-\frac{L}{2}) = 0$  et  $\phi(\frac{L}{2}) = 0$  imposent des valeurs discrètes pour l'énergie de la particule  $E$ . On a

$$E_n = \left( \frac{nh}{2mL} \right)^2 \quad (3.32)$$

avec  $n = 1, 2, 3, \dots$  Les solutions stationnaires deviennent alors

$$\phi_n = \cos\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \quad (n \text{ impair}) \quad (3.33)$$

$$\phi_n = \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \quad (n \text{ pair}) \quad (3.34)$$

### 3.6 Interactions

La mécanique classique et la mécanique quantique se basent toutes les deux sur la notion d'Hamiltonien qui définit les types d'énergies cinétiques et potentielles du système étudié. Un Hamiltonien est donc une fonction des positions et des vitesses des entités microscopiques du système.

On rencontre des systèmes physiques incluant

- Des interactions coulombiennes entre particules chargées. Le hamiltonien s'écrit

$$\mathcal{H} = -\alpha \sum_i \sum_{i \neq j} \frac{Q_i Q_j}{r_{ij}^2} + \frac{1}{2} \sum_i m_i v_i^2 \quad (3.35)$$



où l'on somme sur toutes les paires d'ions  $i$  et  $j$  de charges  $Q_i$  et  $Q_j$  et distants de  $r_{ij}$ . On rencontre ce type d'interaction entre molécules ioniques dans un solvant ou entre les électrons d'un matériau conducteur.

- Des interactions de type Van der Waals entre molécules électriquement neutres mais présentant un moment dipolaire intrinsèque. Le hamiltonien s'écrit

$$\mathcal{H} = \sum_i \sum_{j \neq i} \left[ \frac{A}{r_{ij}^{12}} - \frac{B}{r_{ij}^6} \right] + \frac{1}{2} \sum_i m_i v_i^2 \quad (3.36)$$

où  $A$  et  $B$  sont deux paramètres de l'interaction.

- Des interactions élastiques entre atomes voisins dans un solide cubique. Ces atomes oscillent autour d'une distance d'équilibre  $\vec{r}_0$ . Le hamiltonien est donné par

$$\mathcal{H} = \frac{k}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} (\vec{r}_{ij} - \vec{r}_0)^2 + \frac{1}{2} \sum_i m_i v_i^2 \quad (3.37)$$

où l'on somme uniquement sur les paires  $i, j$  d'atomes voisins distants de  $\vec{r}_{ij}$ .

- Des interactions entre dipôles magnétiques  $\vec{\mu}$  portés par des entités microscopiques fixes. Le hamiltonien

$$\mathcal{H} = \sum_i \sum_{j \neq i} \left[ \frac{3(\vec{\mu}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{\mu}_j \cdot \vec{r}_{ij})}{r_{ij}^5} - \frac{\vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j}{r_{ij}^3} \right] \quad (3.38)$$

ne présente pas d'énergie cinétique.

Ces divers potentiels d'interaction ont tendance à agglutiner, ordonner, orienter, organiser les entités microscopiques en structures bien définies. C'est bien sûr possible lorsque l'agitation thermique  $k_B T$  est petite devant l'énergie d'interaction. A haute température, le système est désordonné. En abaissant la température du système, on va donc assister à une *transition* vers une phase ou plusieurs phases ordonnées.

Une étape importante de la Physique Statistique fut donc la description des *transitions de phases*. Une transition de phases correspond à un changement brutal des propriétés physiques pour des valeurs précises de certains paramètres extérieurs (comme la température). Par exemple, si l'on abaisse la température de l'eau sous  $T = 0^\circ \text{C}$ , on observe une variation brutale de sa densité : lorsqu'elle se change en glace. De nombreux autres phénomènes sont liés aux transitions de phases :

- La transition para-ferromagnétique a lieu pour la plupart des matières aimantées. Au-delà d’une température critique (appelée température de Curie), l’aimantation de ces matières disparaît.
- De même, la ferroélectricité et les propriétés piézoélectriques de ces matériaux disparaissent au delà d’une température bien définie.
- Sous une température de 4K, l’hélium liquide devient subitement superfluide. Sa viscosité  $\eta$  s’annule.
- Certains solides présentent également de la supraconductivité (résistance électrique nulle) sous une température  $T_c$ , sous un champ magnétique critique  $H_c$  et sous une densité de courant critique  $J_c$ . Dans cette région de l’espace des paramètres  $(T, J, H)$ , la résistance électrique s’annule et le matériau devient un diamagnétique parfait.
- Lorsque l’on applique une pression à des solides cristallins, des transitions structurales peuvent apparaître et on observe de nouvelles phases. Ce sont les atomes ou molécules qui se réarrangent en des structures particulières. Par exemple, le graphite devient diamant à très haute pression (au-delà de  $10^9 Pa$ ).

On peut également rencontrer des transitions dans d’autres systèmes plus exotiques comme par exemple la formation de bouchons sur les autoroutes lorsque la densité de voitures dépasse un seuil. Cette abondance de transitions brutales et discontinues dénote avec l’idée que l’on se fait d’une science où l’on observe que des grandeurs physiques qui varient continûment. Ces discontinuités macroscopiques seront expliquées en détail dans la suite.

### 3.7 Physique du non-équilibre

Cependant, la stratégie scientifique du physicien statisticien a profondément évolué depuis l’étude des gaz parfaits : il ne tente plus de simplifier un système complexe pour en étudier ses propriétés ; par contre, il élabore un modèle simple qui génère une certaine complexité afin d’en comprendre ses ingrédients essentiels. C’est ainsi que sont apparus ces dernières années les théories du chaos déterministe, les notions de fractales, les automates cellu-

lares, et tout récemment le concept d'auto-organisation critique.

La mécanique statistique s'est également tournée vers l'étude de la dynamique des systèmes hors d'équilibre à la recherche d'hypothétiques lois universelles. La "physique statistique" actuelle s'attaque à la description de l'émergence de dynamiques complexes dans de nombreux phénomènes naturels : chaos, réactions-diffusions, tremblements de terre, mousses de bières et savons, évolution d'écosystèmes, etc...

### 3.8 Désordre mésoscopique

Dans le cas discuté précédemment, les entités microscopiques sont identiques. Les particules d'un gaz parfait sont toutes caractérisées par la même masse  $m$ . Dans un grand nombre de systèmes physiques, les entités présentent des caractéristiques variables ce qui induit un désordre microscopique. C'est par exemple le cas des bulles au sein d'une mousse. Pour simplifier la discussion, considérons une mousse à deux dimensions que l'on peut créer entre deux plaques de verre. Chaque bulle peut être caractérisée par son nombre de côtés  $n$ . Un résultat exact dû à Euler indique que la moyenne du nombre de côtés est strictement égale à 6, soit

$$\langle n \rangle = 6 \quad (3.39)$$

La moyenne  $\langle n \rangle$  n'est donc pas utile pour décrire la mousse. C'est d'autant plus vrai qu'un autre résultat dû à Von Neuman indique que les bulles grossissent ou disparaissent selon une dynamique particulière. L'aire  $A_n$  d'une bulle à  $n$  côtés a un taux de croissance proportionnel à  $n - 6$ . On a

$$\frac{dA_n}{dt} = k(n - 6) \quad (3.40)$$

Cela signifie que les bulles à  $n > 6$  côtés croissent alors que les bulles à  $n < 6$  côtés disparaissent. Si on réduit le système à sa moyenne  $n = 6$ , la mousse est figée ce qui n'est pas le cas ! Il faut donc décrire ce système physique à l'aide d'écart à la moyenne comme dans le cas de la température du gaz parfait.

Ce dernier exemple illustre parfaitement la nécessité de développer une batterie d'outils statistiques pour la description de systèmes physiques.

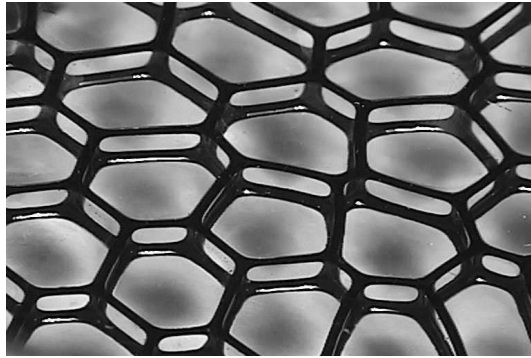


FIG. 3.7 – Mousse à deux dimensions.

### 3.9 Exercices

1. Ordre de grandeurs, vitesses... de particules... ?
2. Dans un puit quantique carré de côté  $L$ , la partie stationnaire de la fonction d'onde  $\phi(x, y)$  représentant une particule peut se séparer en un produit de deux fonctions d'ondes  $\phi(x, y) = \mathcal{X}(x)\mathcal{Y}(y)$ . Cette séparation des variables  $x$  et  $y$  aura une conséquence directe sur la quantification de l'énergie  $E$ . Déterminez les premiers niveaux d'énergie d'un particule et identifiez les niveaux dégénérés.



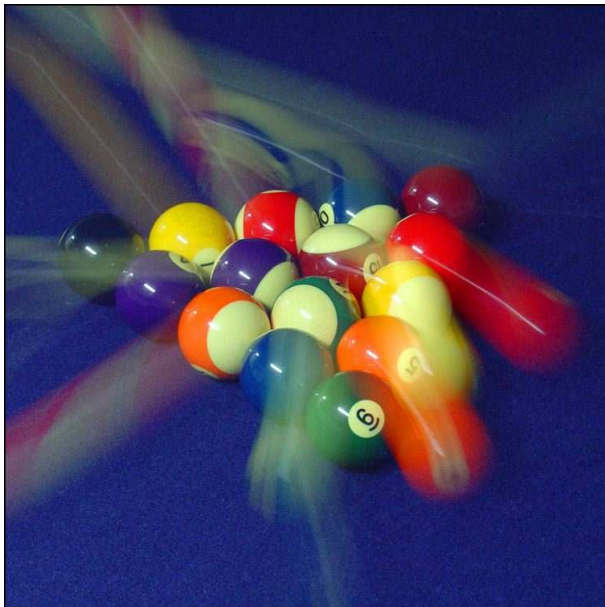
Deuxième partie

**Equilibre**



## Chapitre 4

# Ensembles de Gibbs



*Les équations de la mécanique classique sont mal adaptées au problème des collisions d'un grand nombre de particules. Le chapitre précédent a souligné les difficultés d'une approche classique et la nécessité de développer une approche statistique.*

*L'objectif de ce chapitre est d'introduire les outils statistiques appropriés à une description des propriétés physiques de la matière.*



## 4.1 Système et réservoir

Soit un système composé de  $N$  entités microscopiques. Ce système est en contact avec un *réservoir*. Il est en équilibre thermodynamique avec ce dernier. Le réservoir a pour principal rôle d'imposer une température  $T$  au système (comme un thermostat). En outre, le réservoir permet ou non des échanges de chaleur  $\Delta U$  et de matière  $\Delta N$  avec le système. L'ensemble (système + réservoir) est complètement isolé de l'extérieur.

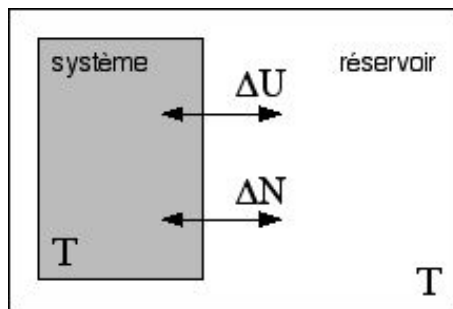


FIG. 4.1 – Système physique dans son bain thermostatique. Le système peut échanger de l'énergie  $\Delta U$  et de la matière  $\Delta N$  avec son réservoir à température  $T$ .

## 4.2 Espace des phases

Pour un système conservatif de  $N$  particules en mouvement, la mécanique classique nous propose d'écrire le hamiltonien  $\mathcal{H}$  qui est la somme des énergies cinétiques des  $N$  particules et du potentiel d'interaction  $\Psi$  qui est une fonction de toutes les positions des particules. On a la forme générale

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + \Psi(\{q_i\}) \quad (4.1)$$

Cet Hamiltonien  $\mathcal{H}$  est une fonction des  $6N$  coordonnées généralisées  $\{p_i\}$  et  $\{q_i\}$  définies par les équations de Hamilton

$$\dot{q}_i = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \quad (4.2)$$

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \quad (4.3)$$

et qui représentent les  $3N$  positions et les  $3N$  impulsions des particules. Les équations de Hamilton sont équivalentes aux équations de Newton.

L'espace des phases est un espace cartésien à  $6N$  dimensions dont les axes sont associés aux  $6N$  coordonnées généralisées  $q_1 \dots q_{3N}$  et  $p_1 \dots p_{3N}$ . Une configuration particulière du système à un instant donné correspond donc à un point de cet espace des phases. C'est un *microétat* du système. L'évolution temporelle du système décrit une trajectoire dans l'espace des phases. Deux trajectoires dans l'espace des phases ne peuvent se croiser car la mécanique déterministe impose un mouvement univoque. Partant de conditions initiales légèrement différentes (de points voisins de l'espace des phases), on définit un véritable flux de trajectoires. Ce flux est décrit par le théorème de Liouville présenté plus loin.

Un exemple élémentaire d'espace des phases est celui de l'oscillateur harmonique de masse  $m$  et de fréquence propre  $\omega_0$  dont l'hamiltonien est donné par

$$\mathcal{H} = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega_0^2 q^2 \quad (4.4)$$

L'espace des phases est le plan  $(p, q)$ . A énergie constante, la trajectoire est fermée et décrit une ellipse dans ce plan. Plus l'énergie est importante, plus l'ellipse sera grande. Si l'oscillateur est amorti, l'énergie diminue et la trajectoire devient une spirale ellipsoïdale qui converge vers l'origine des axes. La figure suivante présente l'espace des phases d'un oscillateur harmonique et d'un oscillateur particulier (un yoyo) dont la dynamique est bien plus complexe. Pour ce cas particulier, on note que les trajectoires dessinent des motifs très complexes dans l'espace des phases.

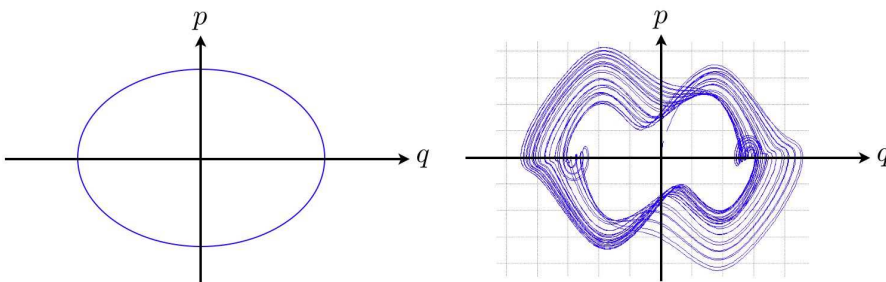


FIG. 4.2 – (gauche) Espace des phases d'un oscillateur harmonique. (droite) Espace des phases d'un oscillateur de type yoyo. Les unités des axes sont arbitraires.

Lorsque le nombre de degrés de liberté est élevé ou lorsque le nombre de particules  $N$  est très grand, il devient difficile de se représenter une tra-

jectoire. On étudie plutôt les intersections d'une trajectoire avec les plans  $(p_i, q_i)$  appelés *sections de Poincaré*. En généralisant le cas de l'oscillateur harmonique, on comprend que toute valeur de l'énergie interne  $U$  définit une hypersurface

$$\mathcal{H}(q_1, \dots, q_{3N}, p_1, \dots, p_{3N}) = U \quad (4.5)$$

dans l'espace des phases. Si l'on connaît l'énergie interne avec une certaine imprécision  $\Delta U$ , on va obtenir une région  $\Gamma(U)$  définie entre les deux hypersurfaces de  $\mathcal{H} = U - \frac{1}{2}\Delta U$  et de  $\mathcal{H} = U + \frac{1}{2}\Delta U$ . Cette imprécision sur l'énergie interne provient de petites fluctuations possibles du système et sa limite inférieure est d'origine purement quantique. En effet, le principe d'incertitude d'Heisenberg stipule que l'incertitude sur l'énergie est liée à l'intervalle du temps d'observation par

$$\Delta U \Delta t \geq \hbar \quad (4.6)$$

et il faudrait donc un temps d'observation infini pour connaître  $U$  avec une précision ultime. Ainsi, les trajectoires du système vont se produire dans la région  $\Gamma(U)$  de l'espace des phases. Il faut remarquer que le calcul de ces trajectoires est irréalisable en pratique mais ce qui importe c'est le traitement statistique de ces trajectoires.

La mécanique classique considère un espace des phases continu. La région  $\Gamma(U)$  contient alors une infinité d'états microscopiques. Cependant, la physique quantique va également imposer un volume élémentaire  $h^{3N}$  dans l'espace des phases. Ainsi, le dénombrement des microétats  $\Omega$  contenu dans la région  $\Gamma(U)$  sera donné par

$$\Omega(U) = \frac{1}{h^{3N}} \int_{\Gamma(U)} dp_i dq_i \quad (4.7)$$

Ce volume élémentaire  $h^{3N}$  provient de l'aspect ondulatoire de la matière. En effet, une particule contenue dans un récipient se représente en mécanique quantique par une onde stationnaire (cfr chapitre 3) dont la longueur d'onde  $\lambda$  est donnée par la loi de de Broglie

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (4.8)$$

A une dimension, le nombre  $n$  d'états possibles pour une telle onde dans un récipient de longueur  $L$  est donné par la condition de stationnarité

$$n = \frac{L}{\lambda} = \frac{Lp}{h} \quad (4.9)$$

ce qui définit un rapport entre le volume  $Lp$  de l'espace des phase accessible à cette particule et un volume élémentaire  $h$ . Un raisonnement identique à  $3N$  degrés de liberté conduit trivialement au volume élémentaire  $h^{3N}$ .

La figure ci-dessous illustre le cas simple de l'oscillateur quantique. L'espace des phases est pavé de microétats de taille  $h$ . L'oscillateur traverse une région  $\Gamma$  correspondant à un nombre déterminé de microétats.

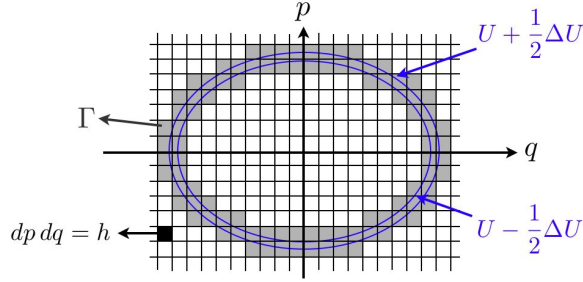


FIG. 4.3 – Espace des phases d'un oscillateur quantique et microétats.

### 4.3 Ensembles de Gibbs

On considère un *ensemble* de répliques du système ayant la même énergie. Ces répliques diffèrent au niveau microscopique. On espère ensuite moyenner des grandeurs physiques sur ces répliques. L'ensemble des répliques est représenté par une distribution de points dans la région  $\Gamma(U)$  de l'espace des phases ou plutôt par une densité continue  $\rho(\{p_i\}, \{q_i\}, t)$  plus facile à manipuler algébriquement. Le théorème de Liouville stipule que cet ensemble se comporte comme un fluide incompressible dans l'espace des phases. En effet, on peut étendre l'équation de continuité habituelle à l'espace des phases car le nombre de répliques est conservé. On a

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\vec{v} \rho) = 0 \quad (4.10)$$

où  $\vec{\nabla}$  est l'opérateur différentiel à  $6N$  variables et

$$\vec{v} = (\dot{p}_1, \dots, \dot{p}_{3N}, \dot{q}_1, \dots, \dot{q}_{3N}) \quad (4.11)$$

L'équation de continuité devient alors

$$\begin{aligned} -\frac{\partial \rho}{\partial t} &= \sum_{i=1}^{3N} \left[ \frac{\partial}{\partial p_i} (\dot{p}_i \rho) + \frac{\partial}{\partial q_i} (\dot{q}_i \rho) \right] \\ &= \sum_{i=1}^{3N} \left[ \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i + \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i \right] + \sum_{i=1}^{3N} \rho \left[ \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} + \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} \right] \end{aligned} \quad (4.12)$$

où la dernière somme est nulle de par les équations de Hamilton (cfr equation 4.3). On obtient alors

$$\frac{d\rho}{dt} = 0 \quad (4.13)$$

ce qui était recherché. Ce théorème est important. En effet, la densité des points représentatifs d'un ensemble reste constante au cours du temps. On pourra donc utiliser cette densité  $\rho$  pour évaluer la moyenne d'ensemble d'une grandeur physique  $A(\{p_i\}, \{q_i\})$ . On écrit

$$\langle A \rangle = \int A(\{p_i\}, \{q_i\}) \rho(\{p_i\}, \{q_i\}) dq_i dp_i \quad (4.14)$$

lorsque la densité  $\rho$  a été préalablement normalisé sur l'espace des phases

$$\int \rho(\{p_i\}, \{q_i\}) dq_i dp_i = 1 \quad (4.15)$$

## 4.4 Postulats de la physique statistique

Le premier postulat de la physique statistique stipule que tous les microétats d'un système isolé (c.-à-dire à énergie  $U$  constante) sont accessibles et équiprobables. Si ce n'est pas le cas, le système est hors d'équilibre et va évoluer pour satisfaire à cette condition. Ce premier postulat est une hypothèse de travail raisonnable. Mathématiquement, ce premier postulat s'énonce

$$\begin{aligned} \rho(\{p_i\}, \{q_i\}) &= \text{constante dans } \Gamma(U) \\ &= 0 \text{ ailleurs} \end{aligned} \quad (4.16)$$

Le second postulat stipule qu'à un instant donné un système en équilibre se trouve dans un microétat et un seul. Au cours du temps, le système change de microétat. Si on regarde le système sur un temps très long, on doit trouver que le temps passé dans chacun des microétats est le même. En d'autres termes, le système va visiter tous ses microétats.

Si l'on combine les deux postulats, on peut considérer que la moyenne dans le temps  $\bar{A}$  d'un paramètre physique  $A$  est égale à la moyenne de ce paramètre prise sur l'ensemble des microétats accessibles au système. C'est l'*hypothèse ergodique*. Sous une forme mathématique, cette hypothèse de travail s'énonce

$$\begin{aligned} \bar{A} &= \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t A dt \\ &= \int_{\Gamma(U)} A(\{p_i\}, \{q_i\}) \rho(\{p_i\}, \{q_i\}) dp_i dq_i = \langle A \rangle \end{aligned} \quad (4.17)$$

C'est le dénombrement  $\Omega(U)$  des microétats et le calcul des grandeurs physiques  $A$  dans certaines régions  $\Gamma(U)$  de l'espace des phases qui vont donc donner un nouvel éclairage sur les liens qui existent entre mondes microscopiques et macroscopiques.

Dans la suite, nous simplifierons la discussion en considérant les probabilités  $P_i$  d'occurrence de chaque microétat  $i$  plutôt que d'utiliser la densité continue  $\rho$ . La moyenne d'ensemble sera simplement

$$\langle A \rangle = \sum_i P_i A_i \quad (4.18)$$

La généralisation des équations à une distribution continue  $\rho$  est triviale.

## 4.5 Ensemble microcanonique

### 4.5.1 Probabilités

L'ensemble microcanonique concerne un système isolé thermiquement, c.-à-dire un système à une énergie interne  $U$  donnée. Il n'y a ni échange de matière ni échange d'énergie avec le réservoir.

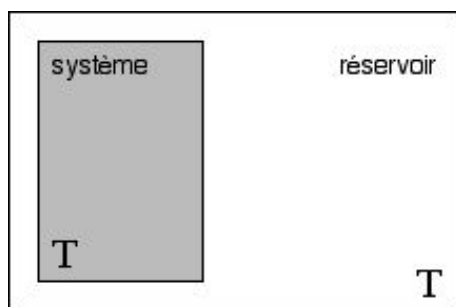


FIG. 4.4 – Système en contact avec son réservoir. Il y a ni échange de matière ni échange d'énergie.

Dans un tel système à  $U$ ,  $N$  et  $V$  constants, le premier postulat implique une équiprobabilité des divers microétats  $i = 1, \dots, \Omega$ . La probabilité  $P_i$  de se trouver dans le microétat  $i$  est donc simplement donnée par

$$P_i = \frac{1}{\Omega} = \exp\left(-\frac{S}{k_B}\right) \quad (4.19)$$

où on a utilisé la loi de Boltzmann de l'entropie

$$S = k_B \ln \Omega \quad (4.20)$$

Cette définition de l'entropie est compatible avec le second principe de la thermodynamique. D'une part, le logarithme de  $\Omega$  est extensif. D'autre part, le nombre de microétats est une mesure du désordre ou de l'homogénéité du système.

Pour un système isolé, le simple dénombrement des microétats donne l'entropie  $S$ . Il est par exemple possible de calculer l'entropie d'un gaz parfait à partir du dénombrement de ses microétats. Cela conduit à la loi de Sakur-Tetrode dont on dérive les équations d'état. Cette loi sera obtenue au chapitre 5 dans le cas de l'ensemble canonique (voir plus loin).

L'ensemble microcanonique fournit un moyen de calculer la valeur moyenne d'une grandeur physique  $A$  vi

$$\langle A \rangle = \sum_{i=1}^{\Omega} A_i P_i = \frac{1}{\Omega} \sum_{i=1}^{\Omega} A_i \quad (4.21)$$

Cette valeur moyenne correspond à la valeur de l'équilibre. En outre, les probabilités permettent le calcul de ses fluctuations  $(\Delta A)^2 = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2$ . On a

$$\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 = \frac{1}{\Omega} \sum_{i=1}^{\Omega} (A_i^2 - \langle A \rangle^2) \quad (4.22)$$

On remarque que cette dernière information n'est pas accessible avec la thermodynamique classique. On peut donc étudier les fluctuations du système autour de l'équilibre thermodynamique.

## 4.5.2 Fluctuations

Une des grandes différences des ensembles de Gibbs avec la thermodynamique classique est que les grandeurs considérées sont des grandeurs fluctuantes. Considérons un système de volume  $V$  et coupé par la pensée en deux parties équivalentes.

Il s'agit d'abord d'évaluer la probabilité  $P(n)$  qu'il y ait  $n$  particules dans la partie de droite. Le nombre de possibilités de répartitions des particules entre les deux compartiments est  $2^N$ . Le nombre de cas possibles est  $C_N^n$ . La probabilité recherchée vaut donc

$$P(n) = \frac{C_N^n}{2^N} \quad (4.23)$$

On peut montrer que si  $N$  est grand, cette fonction tend vers une distribution gaussienne

$$P(n) = \left(\frac{2}{\pi N}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{(n - N/2)^2}{N/2}\right) \quad (4.24)$$

Ceci indique que le nombre  $n$  de particules dans un des compartiments fluctue autour de  $N/2$  comme on s'y attendait.

### 4.5.3 Température microcanonique

Comme le système est isolé, sa température est indépendante de la température du réservoir. La température est donc univoquement fixée par l'énergie interne du système. A nouveau, divisons par la pensée le système en deux parties. Chaque compartiment est caractérisé par une énergie  $U_{1,2}$  et une entropie  $S_{1,2}$  respectivement. De l'entropie peut être échangée entre les compartiments. Soit  $dS_1$  et  $dS_2$ , le transfert d'entropie de 1 vers 2 et de 2 vers 1 respectivement. A l'équilibre, l'entropie est maximale :

$$dS = dS_1 + dS_2 = 0 \quad (4.25)$$

ou encore

$$dS = \left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1}\right)_{N,V} dU_1 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2}\right)_{N,V} dU_2 = 0 \quad (4.26)$$

comme  $dU_1 = -dU_2$  puisque le système est isolé, on a

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1}\right)_{N,V} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2}\right)_{N,V} = \frac{1}{T} \quad (4.27)$$

Le système est donc à l'équilibre thermique car  $T_1 = T_2 = T$ .

Si on part d'une situation qui n'est pas à l'équilibre thermique ( $T_1 > T_2$ ), le système évoluera de manière irréversible vers l'équilibre thermique. Irréversible signifie que l'entropie sera strictement positive. On a

$$dS = \left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1}\right)_{N,V} dU_1 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2}\right)_{N,V} dU_2 > 0 \quad (4.28)$$

en oubliant pas que  $dU_1 + dU_2 = 0$ . Il vient

$$\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) dU_1 > 0 \quad (4.29)$$

Ce qui signifie que de l'énergie passe du corps le plus chaud vers le corps le plus froid de manière spontanée.



#### 4.5.4 Pression microcanonique

Divisons le système en deux par une paroi mobile. Chaque compartiment possède un volume  $V_{1,2}$  et une température  $T_{1,2}$  respectivement. Lorsqu'on déplace la paroi, le volume étant conservé, on a  $dV_1 = -dV_2$ . A l'équilibre, l'entropie est maximale.

$$dS = \left( \frac{\partial S_1}{\partial V_1} \right)_{N,V} dV_1 + \left( \frac{\partial S_2}{\partial V_2} \right)_{N,V} dV_2 = 0 \quad (4.30)$$

d'où

$$\left( \frac{\partial S_1}{\partial V_1} \right)_{N,V} = \left( \frac{\partial S_2}{\partial V_2} \right)_{N,V} = \frac{\mathcal{P}}{T} \quad (4.31)$$

où  $\mathcal{P}$  est la pression microcanonique. Le gaz étant à l'équilibre thermique,  $\mathcal{P}_1 = \mathcal{P}_2 = \mathcal{P}$ .

Si on se place en dehors de l'équilibre, l'entropie va varier

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{N,V} dU + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{N,U} dV \quad (4.32)$$

et donc

$$dU = TdS - \mathcal{P}dV \quad (4.33)$$

Cette équation ressemble fortement à la relation thermodynamique mais dans ce cas, il s'agit de grandeurs fluctuantes. On pourra assimiler les deux formalismes à partir du moment où les fluctuations pourront être négligées.

#### 4.5.5 Potentiel chimique microcanonique

Considérons maintenant une paroi fixe mais poreuse de sorte que des particules du compartiment 1 puissent passer dans le compartiment 2 et *vice et versa*. Si on est à l'équilibre thermique et mécanique, la variation d'entropie se fera suivant la variation du nombre de particules. Comme l'entropie est maximale, il vient que

$$\left( \frac{\partial S_1}{\partial N_1} \right)_{U,V} = \left( \frac{\partial S_2}{\partial N_2} \right)_{U,V} = -\frac{\mu}{T} \quad (4.34)$$

Un système est à l'équilibre chimique si  $\mu_1 = \mu_2$ .

De nouveau, hors de l'équilibre, on peut déduire de la variation de l'entropie la relation suivante

$$dU = TdS - \mathcal{P}dV + \mu dN \quad (4.35)$$

### 4.5.6 Températures négatives

Dans la majorité des systèmes fluides, l'énergie peut en principe augmenter indéfiniment et le nombre de microétats augmente fortement (exponentiellement) avec l'énergie interne. La température donnée par

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N} = k_B \left( \frac{\partial \ln \Omega}{\partial U} \right)_{V,N} \quad (4.36)$$

est une quantité toujours positive.

Il existe néanmoins des systèmes dont l'énergie est bornée supérieurement et pour lesquels la température peut devenir négative. C'est le cas d'un système de  $N$  atomes dont les moments magnétiques  $\vec{\mu}_i$  n'interagissent pas entre eux mais qui peuvent s'orienter soit selon le champ magnétique  $\vec{H}$  soit dans la direction opposée. Un atome  $i$  dont le moment magnétique  $\vec{\mu}_i$  est orienté selon  $\vec{H}$  va contribuer à hauteur de  $-\mu H$  à l'énergie  $U$  alors que dans l'autre orientation, il conduira à un terme d'énergie  $+\mu H$ . L'énergie interne est donnée par

$$U(n) = -n\mu H + (N - n)\mu H = -(2n - N)\mu H \quad (4.37)$$

où  $0 \leq n \leq N$  est le nombre de spins orientés selon  $\vec{H}$ . Dans la relation précédente, on reconnaît la magnétisation du système

$$M(n) = (2n - N)\mu \quad (4.38)$$

La probabilité d'avoir  $n$  atomes orientés est donnée par une distribution binomiale et le nombre de microétats est simplement

$$\Omega(n) = \frac{N!}{n!(N - n)!} \quad (4.39)$$

L'entropie  $S = k_B \ln \Omega(n)$  est toujours positive ou nulle. Elle est nulle pour les situations extrêmes  $n = 0$  et  $n = N$ . Ces points correspondent respectivement au maximum  $U = N\mu H$  et au minimum  $U = -N\mu H$  de l'énergie interne. L'entropie sera maximale pour  $n = N/2$  c.-à-dire pour une énergie nulle. On peut tracer l'entropie en fonction de l'énergie  $U$ . On remarque alors que la température du système est positive pour  $U < 0$  et négative pour  $U > 0$ .

Une température négative correspond à ce que l'on nomme une *inversion de population* : la majorité des entités microscopiques se trouve dans une situation énergétiquement défavorable. On peut observer ces températures négatives dans certaines substances paramagnétiques.

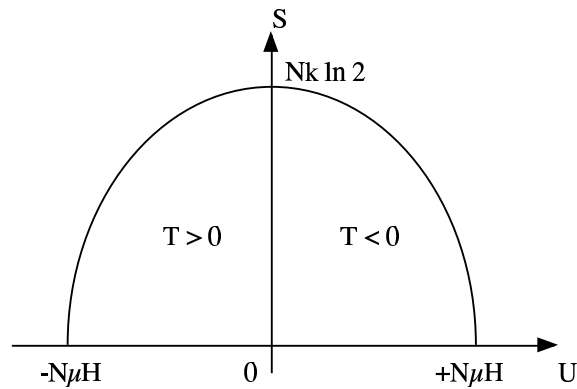


FIG. 4.5 – Entropie en fonction de l'énergie pour un système de  $N$  moments magnétiques soumis à un champ  $H$ .

## 4.6 Ensemble canonique

### 4.6.1 Fonction de partition

Lorsque le système peut échanger de l'énergie avec le réservoir mais que tout échange de matière est interdit, il faut considérer un plus grand nombre de microétats (ou considérer une région plus vaste de l'espace des phases). Il va falloir dénombrer les microétats  $1 \leq i \leq \Omega(U_j)$  accessibles au système pour une énergie  $U_j$ . On travaille alors dans l'*ensemble canonique*.

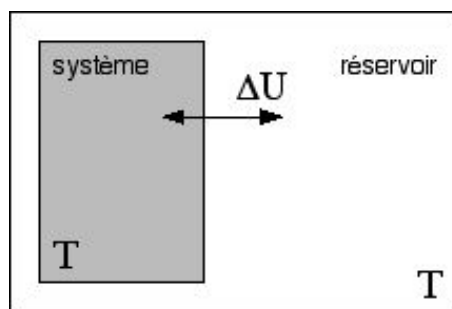


FIG. 4.6 – Système en contact avec son réservoir. L'échange d'énergie est autorisé.

Le réservoir maintient une température  $T$  constante et l'énergie totale  $U_0 = U_j + U_T$  est également constante. Le nombre total de microétats  $\mathcal{N}$  réalisés par le système plus le réservoir sera donné par

$$\mathcal{N}(U_0) = \Omega(U_j)\Omega_T(U_0 - U_j) \quad (4.40)$$

qui est constante vis-à-vis de toute variation possible de  $U_j$  car l'énergie totale  $U_0$  est constante. La probabilité  $P_{ij}$  de trouver le système dans le microétat  $i$  à l'énergie  $U_j$  sera donc proportionnelle à

$$P_{ij} \propto \frac{1}{\Omega(U_j)} \quad (4.41)$$

à l'équilibre. Cette probabilité est également proportionnelle à

$$P_{ij} \propto \Omega_T(U_0 - U_j) \quad (4.42)$$

c-à-dire au nombre de microétats accessibles au thermostat. La condition de normalisation des probabilités conduit à

$$P_{ij} = \frac{\Omega_T(U_0 - U_j)}{\sum_j \sum_i \Omega_T(U_0 - U_j)} \quad (4.43)$$

On va utiliser un thermostat qui a donc un nombre de degrés de liberté bien plus grand que le système et on a également  $U_j \ll U_0$ , on peut alors développer

$$\ln \Omega_T(U_0 - U_j) = \ln \Omega_T(U_0) - \left( \frac{\partial \ln \Omega_T}{\partial U} \right)_{U=U_0} U_j + \dots \quad (4.44)$$

et s'arrêter au premier ordre. La dérivée partielle du premier ordre n'est rien d'autre que  $1/k_B T$ . On a

$$\ln \Omega_T(U_0 - U_j) = \ln \Omega_T(U_0) - \frac{U_j}{k_B T} \quad (4.45)$$

$$\Omega_T(U_0 - U_j) = \Omega_T(U_0) \exp\left(-\frac{U_j}{k_B T}\right) \quad (4.46)$$

Et donc la probabilité  $P_{ij}$  de rencontrer le microétat  $ij$  est

$$P_{ij} = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{U_j}{k_B T}\right) \quad (4.47)$$

où la fonction  $Z$  représente la normalisation de toutes les probabilités

$$Z = \sum_j \sum_i \exp\left(-\frac{U_j}{k_B T}\right) \quad (4.48)$$

Cette fonction est appelée *fonction de partition*. C'est une fonction de  $T$ ,  $V$  et  $N$ . La fonction de partition a un rôle très important comme on le verra dans la suite.

Pour calculer cette probabilité, il faut pouvoir estimer le nombre de micro-états du réservoir compatible avec un sous-système d'énergie  $U_j$ .

L'influence du système sur le réservoir est par définition du réservoir très faible. On peut développer l'entropie du réservoir autour de l'énergie  $U - U_j$ ,

$$S_R(U - U_j) = S_R(U) - U_j \frac{\partial S_R(U)}{\partial U} + \frac{U_j^2}{2} \frac{\partial^2 S_R(U)}{\partial U^2} - \dots \quad (4.49)$$

Le réservoir et le système forment un ensemble isolé. On peut appliquer les résultats de l'ensemble microcanonique au réservoir. En effet, on a que

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S_R(U)}{\partial U} \quad (4.50)$$

et que

$$S_R(U - U_j) = k_B \ln \Omega_R(U - U_j) \quad (4.51)$$

On peut réécrire le développement de  $S_R(U - U_j)$  :

$$S_R(U - U_j) = S_R(U) - \frac{U_j}{T} + \frac{U_j^2}{2} \frac{1/T}{\partial U} - \dots \quad (4.52)$$

Le réservoir jouera son rôle tant que les termes en  $U_j^2$  peuvent être négligés.

Du second résultat de l'ensemble microcanonique évoqué ci-dessus, on trouve que  $\Omega_R(U - U_j) = \exp\left(\frac{S_R(U - U_j)}{k_B}\right)$  et donc au premier ordre

$$\Omega_R(U - U_j) = \exp\left(\frac{S_R(U)}{k_B} - \frac{U_j}{k_B T}\right) \quad (4.53)$$

Si on injecte cette dernière expression dans l'équation donnant la probabilité de trouver un micro-état compatible avec un sous-système d'énergie  $U_j$  situé dans un réservoir de température  $T$ , on trouve

Dans l'*ensemble canonique*, il y a donc un poids statistique associé à chaque micro-état. Ce poids statistique est une simple exponentielle de l'énergie interne normalisée par l'agitation thermique  $k_B T$ . C'est le *facteur de Boltzmann*. On remarque qu'à très haute température, tous les micro-états ont la même probabilité d'occurrence quel que soit l'énergie de ces configurations. A basse température, les situations de plus basse énergie sont favorisées.

## 4.6.2 Énergie dans l'ensemble canonique

Pour simplifier les notations, il est parfois plus facile de remplacer  $1/k_B T$  par  $\beta$  dans le facteur de Boltzmann. La fonction de partition  $Z$  va permettre de calculer l'énergie moyenne  $\langle U \rangle$  du système. Cette moyenne est donnée par

$$\langle U \rangle = \sum_j \sum_i P_{ij} U_j \quad (4.54)$$

En utilisant les facteurs de Boltzmann et en normalisant par  $Z$ , on a

$$\langle U \rangle = \frac{1}{Z} \sum_j \sum_i U_j \exp(-\beta U_j) \quad (4.55)$$

On remarque aussi que cette expression se réduit à

$$\langle U \rangle = -\frac{1}{Z} \sum_j \sum_i \frac{\partial}{\partial \beta} [\exp(-\beta U_j)] \quad (4.56)$$

et en sortant l'opérateur de dérivation des sommations, on obtient

$$\langle U \rangle = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \quad (4.57)$$

ou encore

$$\langle U \rangle = k_B T^2 \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right) \quad (4.58)$$

On peut également estimer les fluctuations de l'énergie  $(\Delta U)^2 = \langle U^2 \rangle - \langle U \rangle^2$  en calculant

$$\langle U^2 \rangle = \frac{1}{Z} \sum_j \sum_i U_j^2 \exp(-\beta U_j) \quad (4.59)$$

$$\langle U^2 \rangle = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} + \langle U \rangle^2 \quad (4.60)$$

qui donne donc

$$(\Delta U)^2 = \langle U^2 \rangle - \langle U \rangle^2 = k_B T^2 \left( \frac{\partial \langle U \rangle}{\partial T} \right) = k_B T^2 c_v \quad (4.61)$$

On peut donc décrire le système et ses fluctuations autour de l'équilibre. De plus, les fluctuations de l'énergie sont reliées à la capacité calorifique  $c_v$  du système. Pour un gaz parfait, on a  $\langle U \rangle = \frac{3}{2}Nk_B T$  et les fluctuations relatives de l'énergie

$$\frac{\Delta U}{\langle U \rangle} = \sqrt{\frac{2}{3N}} \quad (4.62)$$

sont faibles car le nombre de particules est généralement supérieur à  $10^{23}$ . Ces fluctuations sont donc négligeables et ne pourront que rarement être observées à notre échelle. Tout se passe comme si l'énergie était constante et égale à  $\langle U \rangle$ . L'ensemble microcanonique et le dénombrement de  $\Omega$  suffit donc amplement à décrire un gaz parfait. Nous verrons plus loin d'autres systèmes qui présentent par contre des fluctuations géantes. Remarquons finalement que le comportement en  $1/\sqrt{N}$  des fluctuations n'est pas surprenant. En effet, la variance d'un système de  $N$  variables indépendantes décroît bien  $1/\sqrt{N}$ .

### 4.6.3 Relation avec les autres potentiels thermodynamiques

Dans l'ensemble canonique, ce sont les variables  $T$ ,  $V$  et  $N$  qui sont pertinentes. L'énergie libre  $F(T, V, N)$  est donc un potentiel thermodynamique adéquat pour décrire le système. Les différents microétats de l'ensemble canonique sont caractérisés par la même énergie libre. Toute la thermodynamique du système sera obtenue à partir de la relation

$$Z = \exp\left(-\frac{F}{k_B T}\right) \quad (4.63)$$

En effet, la relation

$$\langle U \rangle = F + TS = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} \quad (4.64)$$

est bien vérifiée lorsque  $F = -k_B T \ln Z$ . On peut aussi dériver l'entropie

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{N,V} = k_B \ln Z - \frac{k_B T}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{N,V} \quad (4.65)$$

#### 4.6.4 Additivité de l'énergie

L'énergie  $U$  est toujours définie à une constante près. Si on translate l'échelle d'énergie de  $u_0$  (on remplace  $U_j$  par  $U_j + u_0$  dans les facteurs de Boltzmann), la fonction de partition  $Z$  restera inchangée à un facteur près :  $\exp(-\beta u_0)$ . On vérifie bien que l'énergie moyenne  $\langle U \rangle$  est alors translatée de  $u_0$  tandis que l'entropie  $S$  reste inchangée.

On peut souvent séparer l'énergie en diverses composantes. Par exemple séparer les degrés de liberté en sous-ensembles. Par exemple, on peut séparer les translations, les rotations, et les vibrations des molécules. Si il y a très peu d'interaction entre deux sous-ensembles  $r$  et  $s$ , on a  $U \approx U_r + U_s$ .

$$\begin{aligned} Z &= \sum_r \sum_s \exp(-\beta U_r - \beta U_s) \\ &= \sum_r \exp(-\beta U_r) \sum_s \exp(-\beta U_s) = Z_r Z_s \end{aligned} \quad (4.66)$$

On multiplie donc les fonctions de partitions correspondant à des sous-ensembles différents. A l'extrême, pour un système dont les  $N$  entités microscopiques sont indépendantes, on peut séparer l'énergie en  $N$  composantes. On détermine alors les configurations d'une seule entité pour laquelle on écrit la fonction de partition  $Z_1$ . La fonction de partition totale sera simplement donnée par

$$Z = (Z_1)^N \quad (4.67)$$

Cette relation est très utile dans l'étude des gaz parfaits.

#### 4.6.5 Paramagnétisme de Curie

Une première application de l'ensemble canonique concerne le paramagnétisme de Curie. Dans la matière, les molécules portent souvent un moment magnétique qui est quantifié. Ces moments magnétiques  $\vec{\mu}$  peuvent s'orienter ou non selon le champ magnétique imposé. Si les interactions entre molécules sont négligeables, on se préoccupe d'une seule molécule. Il existe alors 2 configurations distinctes dont les énergies associées sont

$$\epsilon_{\pm} = \mp \mu H \quad (4.68)$$

La fonction de partition  $Z_1$  de cette molécule est

$$Z_1 = \exp(\beta \mu H) + \exp(-\beta \mu H) \quad (4.69)$$

La magnétisation moyenne par molécule est donnée par

$$\langle m \rangle = \frac{1}{Z_1} [\mu \exp(\beta \mu H) - \mu \exp(-\beta \mu H)]$$



$$= \mu \tanh\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) \quad (4.70)$$

et la susceptibilité magnétique de l'ensemble des  $N$  molécules soumises au champ  $H$  est donnée par

$$\begin{aligned} \chi &= \frac{\partial M}{\partial H} = \frac{\partial N\langle m \rangle}{\partial H} \\ &= \frac{N\mu^2}{k_B T} \frac{1}{\cosh^2\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right)} \end{aligned} \quad (4.71)$$

Au premier ordre, on retrouve la célèbre loi du paramagnétisme de Curie.

$$\chi \approx \frac{N\mu^2}{k_B T} - \frac{N\mu^4 H^2}{(k_B T)^3} + \dots \quad (4.72)$$

L'énergie moyenne par molécule se calcule aisément à partir de  $Z_1$ . On a

$$\begin{aligned} \langle U \rangle &= N\langle \epsilon \rangle \\ &= \frac{N}{Z_1} [\epsilon_+ \exp(\beta\mu H) + \epsilon_- \exp(-\beta\mu H)] \\ &= N\mu H \tanh\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) \end{aligned} \quad (4.73)$$

De même, la chaleur spécifique  $c_v$  se dérive

$$c_v = \left(\frac{\partial \langle U \rangle}{\partial T}\right)_V = Nk_B \left(\frac{\mu H}{k_B T}\right)^2 \frac{1}{\cosh^2\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right)} \quad (4.74)$$

La chaleur spécifique est donc toujours positive et présente un maximum en fonction de la température. Le maximum de la chaleur spécifique  $c_v = 0.439Nk_B$  est observé en  $k_B T = 0.417\mu H$ . Ce comportement s'appelle l'*anomalie de Schottky*.

Ces deux dernières grandeurs physiques  $\langle U \rangle$  et  $c_v$  nous permettent d'estimer les fluctuations de l'énergie.

$$\frac{\Delta U}{\langle U \rangle} = \frac{k_B T}{\langle U \rangle} \sqrt{\frac{c_v}{k_B}} = \frac{1}{\sqrt{N} \sinh\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right)} \quad (4.75)$$

Les fluctuations d'un tel système paramagnétique sont faibles mais elles peuvent devenir plus importantes à haute température ou à champ faible.

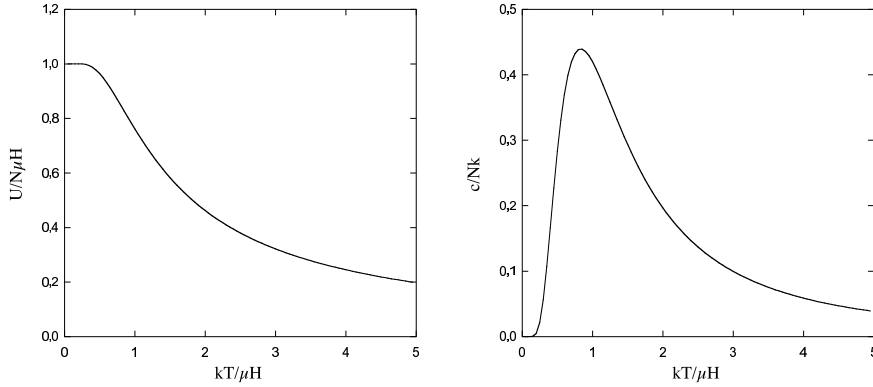


FIG. 4.7 – Energie  $U$  et chaleur spécifique  $c_v$  en fonction de la température dans le cas de  $N$  moments magnétiques soumis à un champ.

#### 4.6.6 Oscillateur harmonique quantique

Pour étudier les vibrations d'une molécule, on approxime bien souvent le potentiel de l'élongation  $x$  de la molécule par un terme quadratique ( $\sim \frac{1}{2}Kx^2$ ). Cela conduit à des oscillations harmoniques autour d'une taille d'équilibre  $x_0$ . Le problème de l'oscillateur harmonique se résout analytiquement en mécanique quantique. L'oscillateur peut se trouver sur divers niveaux d'énergie

$$\epsilon_\ell = \left( \ell + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega \quad (4.76)$$

où  $\ell = 0, 1, 2, \dots$  est un nombre quantique et  $\omega$  est la fréquence propre de vibration de la molécule. La fonction de partition d'un tel oscillateur harmonique est

$$Z_1 = \sum_{\ell=0}^{\infty} \exp(-\beta\epsilon_\ell) = \exp\left(-\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) \left[ \sum_{\ell=0}^{\infty} \exp(-\beta\ell\hbar\omega) \right] \quad (4.77)$$

où la somme entre crochets est une progression géométrique. En évaluant cette progression, on obtient

$$Z_1 = \frac{\exp\left(-\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)}{1 - \exp(-\beta\hbar\omega)} = \frac{1}{2 \sinh\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)} \quad (4.78)$$

A partir de cette fonction de partition, on peut calculer quelques quantités thermodynamiques. L'énergie moyenne s'obtient en dérivant la fonction de partition

$$\langle U \rangle = -\frac{\partial N \ln Z_1}{\partial \beta} = \frac{\hbar\omega}{2} N \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) \quad (4.79)$$

et la chaleur spécifique

$$c_v = \left( \frac{\partial \langle U \rangle}{\partial T} \right)_V = N k_B \left( \frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right)^2 \frac{1}{\sinh^2 \left( \frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right)} \quad (4.80)$$

qui est une fonction croissante de la température.

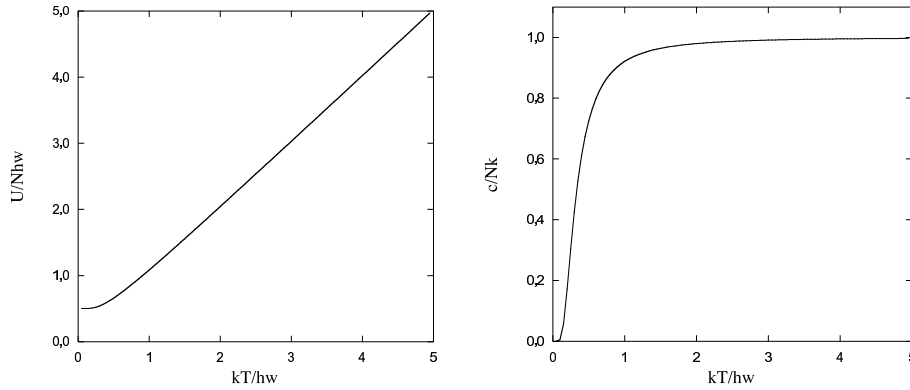


FIG. 4.8 – Energie  $U$  et chaleur spécifique  $c_v$  en fonction de la température dans le cas de  $N$  oscillateurs harmoniques.

On remarque que les fluctuations de l'énergie sont données par

$$\frac{\Delta U}{\langle U \rangle} = \frac{k_B T}{\langle U \rangle} \sqrt{\frac{c_v}{k_B}} = \frac{1}{\sqrt{N} \cosh \left( \frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right)} \quad (4.81)$$

Elles sont donc faibles.

#### 4.6.7 Rotateur quantique

L'énergie d'un rotateur quantique (d'une molécule diatomique par exemple) est

$$\varepsilon_\ell = \frac{\ell(\ell + 1)\hbar^2}{2\mathcal{I}} \quad (4.82)$$

où  $\ell = 0, 1, 2, \dots$  est le nombre quantique de rotation et  $\mathcal{I}$  est le moment d'inertie du rotateur. La complication provient de la dégénérescence des niveaux d'énergie. Chaque niveau  $\ell$  est dégénéré  $2\ell + 1$  fois. La fonction de

partition d'un rotateur est donc donnée par

$$Z_1 = \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell + 1) \exp\left(-\frac{\ell(\ell + 1)\hbar^2}{2\mathcal{I}k_B T}\right) \quad (4.83)$$

qui ne peut se simplifier.

Cependant, à basse température ( $k_B T \ll \hbar^2/2\mathcal{I}$ ), les premiers termes de la série seront significatifs. L'énergie moyenne tombe donc à zéro.

A haute température ( $k_B T \gg \hbar^2/2\mathcal{I}$ ), les niveaux d'énergie accessibles deviennent nombreux et la distribution des niveaux d'énergie peut se voir comme une distribution continue. En remplaçant la somme sur  $\ell$  par une intégrale sur  $d\ell$  et en changeant de variable  $x = \ell(\ell + 1)$ , on obtient

$$Z_1 = \frac{\mathcal{I}k_B T}{\hbar^2} \quad (4.84)$$

et l'énergie moyenne de  $N$  rotateurs quantiques devient

$$\langle U \rangle = k_B T \quad (4.85)$$

Ce dernier résultat est à relier au théorème de l'équipartition de l'énergie (cfr chapitre 5).

Typiquement  $\hbar^2/2\mathcal{I} \approx 10^{-3}$  eV, ce qui implique que la dernière approximation est valable.

#### 4.6.8 Entropie de Shannon

Dans l'ensemble canonique, la probabilité  $P_{ij}$  de se trouver dans le microétat  $i$  à l'énergie  $U_j$  est donnée par le facteur de Boltzmann

$$P_{ij} = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{U_j}{k_B T}\right) \quad (4.86)$$

Si l'on prend le logarithme des  $P_{ij}$ , on obtient

$$\ln P_{ij} = -\frac{U_j}{k_B T} - \ln Z = \frac{F - U_j}{k_B T} \quad (4.87)$$

où l'énergie libre  $F$  apparaît naturellement et si on calcule

$$\sum_j \sum_i P_{ij} \ln P_{ij} = \frac{F}{k_B T} \sum_j \sum_i P_{ij} - \sum_j \sum_i P_{ij} \frac{U_j}{k_B T} = \frac{F - \langle U \rangle}{k_B T} = -\frac{S}{k_B} \quad (4.88)$$

on obtient une expression purement probabiliste de l'entropie

$$S = -k_B \sum_j \sum_i P_{ij} \ln P_{ij} \quad (4.89)$$

C'est l'entropie de Shannon qui est utilisée en *théorie de l'information*. Dans l'ensemble microcanonique, on montre facilement que l'entropie de Shannon est donnée par

$$S = -k_B \sum_i P_i \ln P_i \quad (4.90)$$

On peut calculer cette entropie hors équilibre (il n'y a plus aucune variable de la thermodynamique qui intervient dans sa définition) et en rechercher le maximum en modifiant les différentes probabilités  $P_{ij}$ . Cette expression généralise en quelque sorte l'entropie de Boltzmann et est applicable dans de nombreux domaines scientifiques car cette entropie permet de mesurer la *complexité* d'un problème.

## 4.7 Ensemble grand canonique

### 4.7.1 Fonction de partition

Dans le cas de l'ensemble *grand canonique*, on considère tous les microétats pour lesquels le système peut échanger à la fois de la chaleur et des particules avec le réservoir.

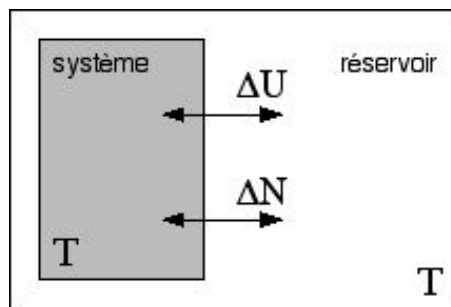


FIG. 4.9 – Système en contact avec son réservoir. Il y a échange d'énergie et échange de matière.

Dans cet ensemble, on généralise le cas de l'ensemble canonique avec un nombre variable de particules. Le réservoir (thermostat) maintient une température  $T$  constante. L'énergie totale  $U_0 = U_j + U_T$  et le nombre total de particules  $N_0 = N + N_T$  sont également des constantes. La probabilité  $P_{ijN}$  de trouver le système dans le microétat  $i$  à  $N$  particules et à l'énergie  $U_j$  sera proportionnelle à

$$\Omega_T(U_0 - U_j, N_0 - N) \quad (4.91)$$

c.-à-dire au nombre de microétats accessibles au thermostat. La condition de normalisation des probabilités conduit à

$$P_{ijN} = \frac{\Omega_T(U_0 - U_j, N_0 - N)}{\sum_N \sum_j \sum_i \Omega_T(U_0 - U_j, N_0 - N)} \quad (4.92)$$

On va utiliser un thermostat qui a donc un nombre de degrés de liberté bien plus grand que le système et on a également  $U_j \ll U_0$  ainsi que  $N \ll N_0$ , on peut alors développer autour de  $\Omega_T(U_0, N_0)$

$$\begin{aligned} \ln \Omega_T(U_0 - U_j, N_0 - N) &= \ln \Omega_T(U_0, N_0) - \left( \frac{\partial \ln \Omega_T}{\partial U} \right)_{U=U_0} U_j \\ &\quad - \left( \frac{\partial \ln \Omega_T}{\partial N} \right)_{N=N_0} N + \dots \end{aligned} \quad (4.93)$$

et s'arrêter au premier ordre. Les deux dérivées partielles du premier ordre correspondent à

$$\left( \frac{\partial \ln \Omega_T}{\partial U} \right)_{U=U_0} = \frac{1}{k_B T} = \beta \quad (4.94)$$

$$\left( \frac{\partial \ln \Omega_T}{\partial N} \right)_{N=N_0} = -\frac{\mu}{k_B T} = -\beta \mu \quad (4.95)$$

$$\ln \Omega_T(U_0 - U_j, N_0 - N) = \ln \Omega_T(U_0, N_0) - \frac{U_j}{k_B T} + \frac{\mu N}{k_B T} \quad (4.96)$$

$$\Omega_T(U_0 - U_j, N_0 - N) = \Omega_T(U_0, N_0) \exp(-\beta U_j + \beta \mu N) \quad (4.97)$$

Et donc la probabilité  $P_{ijN}$  se réduit à

$$P_{ijN} = \frac{1}{Q} \exp(\beta \mu N - \beta U_j) \quad (4.98)$$

avec la fonction de partition grand canonique  $Q$  qui représente la normalisation de toutes les probabilités

De nouveau, il s'agit d'évaluer le nombre de microétats du réservoir compatible avec le microétat du sous-système défini par une énergie interne  $U_j$  et un

nombre de particule  $N_j$ . Pour ce faire, nous allons utiliser la même technique que dans l'ensemble canonique : 1. tenir compte des propriétés du réservoir pour développer son entropie autour de l'état caractérisé par  $U - U_j, N - N_j$  et 2. se rappeler que le réservoir peut être considéré comme un système isolé et donc lui appliquer les résultats de l'ensemble micro-canonique.

Il vient donc, au premier ordre,

$$S_R(U - U_j, N - N_j) = S_R(U, N) - U_j \frac{\partial S_R(U, N)}{\partial U} - N_j \frac{\partial S_R(U, N)}{\partial N} \quad (4.99)$$

Les résultats utiles de l'ensemble microcanonique sont les suivants

$$\left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_N = \frac{1}{T} \quad (4.100)$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_U = -\frac{\mu}{T} \quad (4.101)$$

$$S_R(U - U_j, N - N_j) = k_B \ln(\Omega_R(U - U_j, N - N_j)) \quad (4.102)$$

$\mu$  est le potentiel chimique du réservoir. On peut ainsi expliquer que

$$\Omega_R(U - U_j, N - N_j) = \exp\left(\frac{S_R(U, N)}{k_B}\right) \exp\left(\frac{-U_j + \mu N_j}{k_B T}\right) \quad (4.103)$$

$$Q(T, V, \mu) = \sum_N \sum_j \sum_i \exp(\beta \mu N - \beta U_j) \quad (4.104)$$

C'est une fonction de  $T, V$  et  $\mu$  qui généralise  $Z$  pour un nombre quelconque de particules via

$$Q(T, V, \mu) = \sum_N \exp(\beta \mu N) Z(T, V, N) \quad (4.105)$$

Le potentiel thermodynamique correspondant à ces variables est le *grand potentiel*  $\mathcal{J}(T, V, \mu)$  construit à partir de la transformation de Legendre suivante

$$\mathcal{J} = F - \mu N \quad (4.106)$$

dont les 3 équations d'état sont respectivement

$$N = - \left( \frac{\partial \mathcal{J}}{\partial \mu} \right)_{T, V} \quad (4.107)$$

$$S = - \left( \frac{\partial \mathcal{J}}{\partial T} \right)_{V, \mu} \quad (4.108)$$

$$\mathcal{P} = - \left( \frac{\partial \mathcal{J}}{\partial V} \right)_{T, \mu} \quad (4.109)$$

Le nombre moyen de particules  $\langle N \rangle$  que l'on associera à la première équation d'état est donné par

$$\langle N \rangle = \frac{1}{Q} \sum_{N=0}^{\infty} N \exp(\beta\mu N) Z(T, V, N) \quad (4.110)$$

$$\langle N \rangle = k_B T \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Q \quad (4.111)$$

C'est le nombre de particules à l'équilibre. Ainsi, on associe le grand potentiel à

$$\mathcal{J} = -k_B T \ln Q \quad (4.112)$$

On note également que la relation de Gibbs-Duhem  $G = \mu N$  a son équivalent  $\mathcal{J} = -\mathcal{P}V$  et que

$$\mathcal{P}V = k_B T \ln Q \quad (4.113)$$

On montre également que l'énergie moyenne dans l'ensemble grand canonique est donnée par

$$\langle U \rangle = \frac{1}{Q} \sum_N \sum_j \sum_i U_j \exp(\beta\mu N - \beta U_j) \quad (4.114)$$

$$\langle U \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Q \quad (4.115)$$

La fonction de partition grand canonique  $Q$  permet également de calculer les fluctuations du nombre de particules autour de l'équilibre thermodynamique. On peut par exemple montrer que

$$(\Delta N)^2 = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = k_B T \frac{\partial}{\partial \mu} \langle N \rangle \quad (4.116)$$



## 4.8 Récapitulatif

Le tableau ci-dessous résume les domaines d'application et les propriétés des trois fonctions de partition  $\Omega$ ,  $Z$  et  $Q$ .

Ensemble	Variables	Echanges	Partition	Potentiel
microcanonique	$U, V, N$	-	$\Omega = \sum_i 1$	$S = k_B \ln \Omega$
canonique	$T, V, N$	$U$	$Z = \sum_j \sum_i \exp\left(\frac{-U_j}{k_B T}\right)$	$F = -k_B T \ln Z$
grand canonique	$T, V, \mu$	$U, N$	$Q = \sum_N \exp\left(\frac{N\mu}{k_B T}\right) Z$	$\mathcal{J} = -k_B T \ln Q$

## 4.9 Exercices

1. Représentez l'espace des phases  $\Gamma$  pour une particule libre de se mouvoir dans une boîte unidimensionnelle de largeur  $L$ .
2. Représentez des coupes de l'espace des phases  $\Gamma$  pour un système de 2 ressorts couplés. Représentez des sections de Poincaré.
3. Paramagnétisme de Langevin. Soit  $N$  moments magnétiques  $\vec{\mu}_i$  indépendants soumis à un champ magnétique  $\vec{H}$ . L'énergie du système est donnée par

$$U = - \sum_{i=1}^N \vec{\mu}_i \cdot \vec{H} = -\mu H \sum_{i=1}^N \cos \alpha_i$$

où  $\alpha_i$  est l'angle formé entre  $\vec{\mu}_i$  et  $\vec{H}$ .

- Calculez la fonction de partition  $Z$ .
- Montrez que la magnétisation est donnée par

$$M = N\mu \left( \coth\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) - \frac{k_B T}{\mu H} \right)$$

- Calculez la susceptibilité magnétique  $\chi$  et montrez qu'on retrouve bien la loi de Curie à haute température.

4. Considérez le rotateur rigide quantique. L'énergie de rotation est quantifiée et on a

$$\epsilon_\ell = \frac{\hbar^2}{2\mathcal{I}}\ell(\ell + 1)$$

où  $\ell = 0, 1, 2, \dots$  est un nombre quantique. Chaque niveau d'énergie  $\epsilon_\ell$  est dégénéré  $(2\ell + 1)$  fois. Ecrire la fonction de  $Z$  et ne conserver que les 2 termes les plus dominants à basse température. En dériver  $U$  et  $c_v$ .



## Chapitre 5

# Le gaz parfait revisité



*Le gaz parfait en tant que modèle simple sera revisité dans ce chapitre. On va bien sûr appliquer la méthode de la fonction de partition pour extraire un maximum d'information sur les entités microscopiques qui composent ce gaz.*

## 5.1 Indiscernabilité et fonction de partition

Si l'on désire calculer les propriétés macroscopiques d'un gaz ainsi que leurs fluctuations, il est nécessaire de calculer la fonction de partition canonique  $Z$  du système. Nous avons vu que l'on peut séparer les divers degrés de liberté et donc les diverses particules pour autant qu'elles soient indépendantes. Classiquement, on a

$$Z = (Z_1)^N \quad (5.1)$$

Cependant, les particules sont des entités microscopiques indiscernables. Les configurations associées aux  $N!$  permutations possibles conduisent donc à un seul microétat. Il faut donc réduire la fonction de partition d'un certain facteur. On pose

$$Z = \frac{(Z_1)^N}{N!} \quad (5.2)$$

Cette correction a une origine quantique. Il faut noter que cette expression est une approximation car elle néglige l'occupation d'un même niveau d'énergie par plusieurs particules. Ce cas est illustré sur la figure ci-dessous. La réduction de  $Z$  par un facteur  $N!$  est donc trop forte. Mais cette réduction est valable pour un nombre  $N$  de particules très grand car la probabilité d'occuper un même niveau d'énergie est proportionnelle à  $1/N$ .

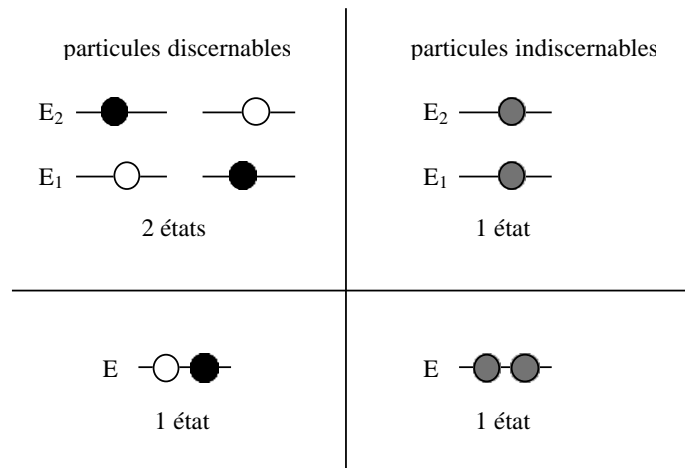


FIG. 5.1 – caption

## 5.2 Calcul classique de $Z$

Dans le calcul classique de la fonction de partition  $Z$ , il faut se placer dans l'espace des phases d'une seule particule et calculer  $Z_1$ . Dans l'élément  $d\vec{r}d\vec{p}$  de l'espace des phases où la position  $\vec{r}$  de la particule est comprise entre  $\vec{r}$  et  $\vec{r} + d\vec{r}$ , et l'impulsion  $\vec{p}$  de la particule est comprise entre  $\vec{p}$  et  $\vec{p} + d\vec{p}$ , l'énergie de la particule est purement de l'énergie cinétique

$$\epsilon = \frac{p^2}{2m} \quad (5.3)$$

Le nombre de microétats associés à cette énergie cinétique est égal au volume  $d\vec{r}d\vec{p}$  divisé par le volume élémentaire  $h^3$ . La fonction de partition  $Z_1$  pour cette particule vaut donc

$$Z_1 = \frac{1}{h^3} \int_{\Gamma} \exp\left(-\frac{p^2}{2mk_B T}\right) d\vec{r}d\vec{p} \quad (5.4)$$

où l'intégrale, qui est sextuple, est prise sur tout l'espace des phases  $\Gamma$  accessible à cette particule. Cela correspond au volume  $V$  accessible à la particule et à toutes les impulsions  $\vec{p}$ . Cela conduit à simplifier

$$\begin{aligned} Z_1 &= \frac{1}{h^3} \int \int \int_V d\vec{r} \int \int \int d\vec{p} \exp\left(-\frac{p^2}{2mk_B T}\right) \\ &= \frac{V}{h^3} \int \int \int \exp\left(-\frac{p^2}{2mk_B T}\right) d\vec{p} \end{aligned} \quad (5.5)$$

et pour résoudre cette intégrale triple, il y a deux méthodes. La première méthode consiste à se placer en coordonnées sphériques

$$\begin{aligned} \int \int \int \exp\left(-\frac{p^2}{2mk_B T}\right) d\vec{p} &= 4\pi \int_0^{+\infty} p^2 \exp\left(-\frac{p^2}{2mk_B T}\right) dp \\ &= (2\pi mk_B T)^{3/2} \end{aligned} \quad (5.6)$$

où la dernière intégrale n'est pas triviale. Il faut en effet intégrer par parties pour retrouver l'intégrale de Poisson. La seconde méthode consiste à séparer les variables d'intégration en coordonnées cartésiennes  $(p_x, p_y, p_z)$ . On a

$$\begin{aligned} &\int \int \int \exp\left(-\frac{p^2}{2mk_B T}\right) d\vec{p} \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mk_B T}\right) dp_x dp_y dp_z \\ &= \left[ \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{p_i^2}{2mk_B T}\right) dp_i \right]^3 \end{aligned} \quad (5.7)$$

qui se réduit donc à un produit de trois intégrales de Poisson, ce qui donne le même résultat. Finalement, on obtient une fonction de partition  $Z$  pour toutes les particules

$$Z = \frac{(Z_1)^N}{N!} = \left( \frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3N/2} \frac{V^N}{N!} = \left( \frac{m}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{3N/2} \frac{V^N}{N!} \quad (5.8)$$

On écrit aussi la fonction de partition du gaz parfait sous la forme réduite

$$Z = \frac{1}{\lambda^{3N}} \frac{V^N}{N!} \quad (5.9)$$

où  $\lambda$  est la *longueur d'onde thermique*

$$\lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T}} \quad (5.10)$$

La fonction de partition  $Z$  permet de retrouver les équations d'état du gaz parfait comme par exemple celle de l'énergie interne

$$\begin{aligned} \langle U \rangle &= -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \\ &= \frac{3}{2} \frac{N}{\beta} = \frac{3}{2} N k_B T \end{aligned} \quad (5.11)$$

### 5.3 Distribution des vitesses

Une information importante concerne la distribution des vitesses des particules qui composent un gaz. Pour calculer cette distribution, il suffit de reprendre la fonction de partition  $Z_1$  calculée plus haut. On note que la probabilité  $P$  pour qu'une particule soit située dans un volume compris entre  $\vec{r}$  et  $\vec{r} + d\vec{r}$ , et pour que son impulsion soit comprise entre  $\vec{p}$  et  $\vec{p} + d\vec{p}$  est

$$P(\vec{r}, \vec{p}) d\vec{r} d\vec{p} = \frac{1}{Z_1} \frac{d\vec{r} d\vec{p}}{h^3} \exp\left(-\frac{p^2}{2mk_B T}\right) \quad (5.12)$$

Comme  $\vec{p} = m\vec{v}$ , on utilise plutôt la fonction de distribution  $f$

$$f(\vec{r}, \vec{v}) d\vec{r} d\vec{v} = C \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) d\vec{r} d\vec{v} \quad (5.13)$$

où  $C$  est une constante qui est déterminée par la condition de normalisation suivante

$$\int f(\vec{r}, \vec{v}) d\vec{r} d\vec{v} = N \quad (5.14)$$

Comme le gaz est homogène  $f(\vec{r}, \vec{v}) = f(\vec{v})$ , cette condition devient

$$CV \int \int \int d\vec{v} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) = N \quad (5.15)$$

Et donc

$$f(\vec{v}) = \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) \quad (5.16)$$

C'est la *distribution des vitesses de Maxwell*. Comme  $f(\vec{v})$  ne dépend que de  $v^2$ , cette distribution est isotrope dans l'espace des vitesses. On peut donc exprimer cette distribution en coordonnées sphériques

$$f(v) = 4\pi \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) \quad (5.17)$$

A partir de cette distribution, on peut calculer la vitesse moyenne  $\langle v \rangle$  et la moyenne de la vitesse quadratique  $\langle v^2 \rangle$ .

$$\langle v \rangle = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \int_0^\infty v^3 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) dv = \sqrt{\frac{8 k_B T}{\pi m}} \quad (5.18)$$

$$\langle v^2 \rangle = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \int_0^\infty v^4 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) dv = \frac{3k_B T}{m} \quad (5.19)$$

Remarquons, qu'on retrouve bien

$$\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T \quad (5.20)$$

C'est bien l'agitation thermique qui détermine la largeur de la distribution. La distribution des vitesses est illustrée ci-dessous dans le cas des molécules d'azote à température ambiante ( $T = 300$  K). La vitesse moyenne des molécules est d'environ 500 m/s.

On peut également calculer la position du maximum de la distribution en annulant la dérivée de  $f(v)$ . On obtient



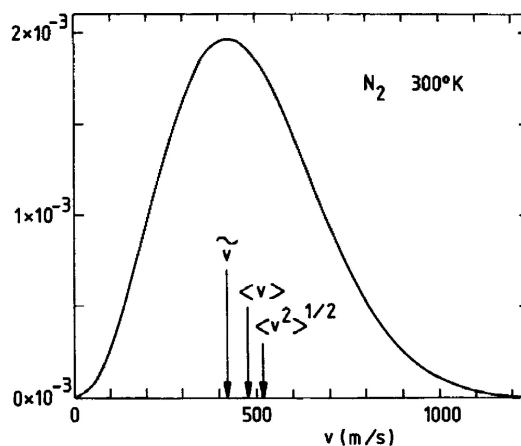


FIG. 5.2 – Distribution des vitesses d'un gaz d'azote à température ambiante.

$$\tilde{v} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \quad (5.21)$$

Elle correspond à la vitesse la plus probable  $\tilde{v}$ .

## 5.4 Théorème d'équipartition de l'énergie

La forme particulière de l'énergie cinétique des particules qui est une fonction quadratique des impulsions conduit au *théorème de l'équipartition de l'énergie*. L'énergie d'une seule particule est donnée par

$$\epsilon = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m} \quad (5.22)$$

où l'on a fait apparaître les impulsions selon les 3 axes cartésiens, soit les 3 degrés de liberté du problème. A l'aide des facteurs de Boltzmann, on peut calculer l'énergie cinétique moyenne pour chaque degré de liberté. Selon l'axe des  $x$ , on a

$$\left\langle \frac{p_x^2}{2m} \right\rangle = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{p_x^2}{2m} \exp\left(-\frac{p_x^2}{2mk_B T}\right) dp_x}{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{p_x^2}{2mk_B T}\right) dp_x} \quad (5.23)$$

En utilisant les intégrales remarquables, on obtient

$$\left\langle \frac{p_x^2}{2m} \right\rangle = \left\langle \frac{p_y^2}{2m} \right\rangle = \left\langle \frac{p_z^2}{2m} \right\rangle = \frac{1}{2} k_B T \quad (5.24)$$

Ainsi, chaque terme quadratique de l'énergie de translation donne une contribution  $\frac{1}{2} k_B T$  à l'énergie moyenne et on retrouve

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{3}{2} k_B T \quad (5.25)$$

Il est également possible de généraliser ce calcul au cas d'un potentiel élastique qui est une fonction quadratique des coordonnées

$$\epsilon = \frac{1}{2} K x^2 + \frac{1}{2} K y^2 + \frac{1}{2} K z^2 \quad (5.26)$$

Le calcul est identique au cas des translations et conduit à

$$\left\langle \frac{1}{2} K x^2 \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2} K y^2 \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2} K z^2 \right\rangle = \frac{1}{2} k_B T \quad (5.27)$$

Ces résultats nous permettent d'énoncer le *théorème d'équipartition de l'énergie* :  
*“L'énergie moyenne d'un système dont l'énergie totale est la somme des carrés des composantes de l'impulsion ou des coordonnées est égale à  $\frac{1}{2} k_B T$  fois le nombre de ces termes quadratiques.”*

Par exemple, l'énergie d'un oscillateur harmonique à 3 dimensions possède 6 termes quadratiques donc

$$\langle \epsilon \rangle = 3 k_B T \quad (5.28)$$

c-à-dire le double de l'énergie d'une particule libre. C'est le cas d'un atome placé dans un solide cristallin.

Un autre exemple concerne un gaz de molécules diatomiques. Si elles sont rigides, on doit considérer 3 degrés de liberté de translation et leur associer 2 degrés de liberté pour les rotations (énergie également quadratique en  $\frac{1}{2} I \omega^2$ ). On aura alors une énergie moyenne

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{5}{2} k_B T \quad (5.29)$$

pour chaque molécule diatomique. Si ces molécules peuvent vibrer, on doit encore additionner les deux termes quadratiques correspondant aux vibrations possibles selon l'axe des 2 atomes. On aura alors

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{7}{2} k_B T \quad (5.30)$$

## 5.5 Intégrales définies utiles

Voici les intégrales définies associées aux distributions gaussiennes que l'on rencontre lorsque certaines quantités physiques sont moyennées.

$$\int_0^{+\infty} \exp(-ax^2) dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad (5.31)$$

$$\int_0^{+\infty} x \exp(-ax^2) dx = \frac{1}{2a} \quad (5.32)$$

$$\int_0^{+\infty} x^2 \exp(-ax^2) dx = \frac{1}{4a} \sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad (5.33)$$

$$\int_0^{+\infty} x^3 \exp(-ax^2) dx = \frac{1}{2a^2} \quad (5.34)$$

$$\int_0^{+\infty} x^4 \exp(-ax^2) dx = \frac{3}{8a^2} \sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad (5.35)$$

$$\int_0^{+\infty} x^5 \exp(-ax^2) dx = \frac{1}{a^3} \quad (5.36)$$

La première intégrale est l'intégrale de Poisson. La seconde est triviale. Les suivantes sont obtenues en intégrant par parties.

## 5.6 Exercices

1. Calculez la distribution des vitesses pour un gaz à une seule dimension. Vérifiez que l'on a bien  $\langle U \rangle = \frac{1}{2} k_B T$ .
2. On a affaire à un système à 2 dimensions dans lequel  $N$  molécules rigides tournent et se déplacent. Quelle est l'énergie totale de ce système ?
3. Calculez la fonction de partition canonique  $Z$  pour un gaz parfait dans un potentiel de gravité  $mgh$  et déterminez le profil de la densité de particules en fonction de l'altitude  $h$ .

## Chapitre 6

# Fluides réels



*Dans ce chapitre, nous nous intéresserons aux fluides réels, c'est-à-dire aux fluides constitués d'entités microscopiques qui interagissent les unes avec les autres. Les fluides réels correspondent par exemple aux gaz imparfaits, par opposition aux gaz parfaits qui sont constitués d'entités indépendantes les unes des autres. Les interactions définies entre particules représentent à la fois les collisions et les attractions/répulsions.*

## 6.1 Introduction

### 6.1.1 Collisions et interactions

Les collisions surviennent lors de “contacts” entre particules. Ces événements ne font intervenir que des paires de particules proches. Une brève description de ces collisions a été donnée dans le chapitre 3.

Les attractions/répulsions sont généralement définies sur toutes les paires de particules qui existent dans le système. Il existe  $N(N-1)/2$  paires possibles. Dans la plupart des situations, les interactions dépendent essentiellement des  $N(N-1)/2$  interdistances définies entre particules. Pour traiter le problème des interactions, il faut alors considérer les positions de toutes les particules ce qui complique le problème.

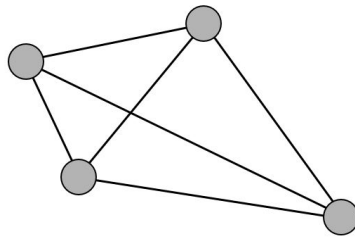


FIG. 6.1 – Pour  $N = 4$  particules, il y a  $N(N-1)/2 = 6$  paires d'interaction.

Pour décrire les attractions et répulsions, il faut considérer les potentiels d'interaction  $\varepsilon$  qui existent pour chaque paire de particules. Les potentiels les plus usuels sont donnés ci-dessous.

### 6.1.2 Sphères dures inertes

Lorsque les particules sont des sphères dures, elles ne peuvent pas s'interpénétrer. De plus, elles n'interagissent pas même à courte distance. Si  $\sigma$  est le diamètre des sphères dures, on a

$$\begin{aligned} \varepsilon(r) &= \infty & \text{si } r < \sigma \\ &= 0 & \text{si } r > \sigma \end{aligned} \tag{6.1}$$

où  $r$  est la distance qui sépare les 2 particules.

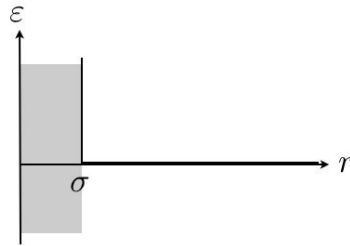


FIG. 6.2 – Potentiel de sphères dures inertes. Le diamètre des particules est  $\sigma$ . La région illustrée en gris est interdite car le potentiel y est infini.

### 6.1.3 Sphères dures attractives

Lorsque les particules sont des sphères dures de diamètre  $\sigma$  qui peuvent s'attirer, on définit un potentiel

$$\begin{aligned} \varepsilon(r) &= \infty \text{ si } r < \sigma \\ &= -\varepsilon_0 \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \text{ si } r > \sigma \end{aligned} \quad (6.2)$$

où  $r$  est la distance qui sépare les 2 particules. L'exposant 6 provient de la théorie de London des forces dispersives. Ces forces proviennent de molécules non-polaires qui temporairement peuvent être considérés comme des multipôles lorsque la densité électronique fluctue dans les molécules.

De telles particules auront donc tendance à s'agglutiner les unes aux autres. L'énergie de cohésion est  $-\varepsilon_0$ . Ce potentiel particulier sera utilisé pour établir l'équation de Van der Waals (cfr plus loin).

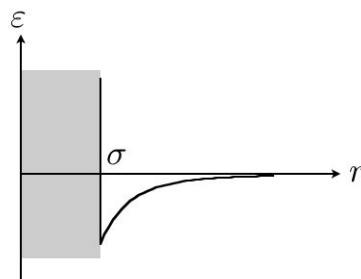


FIG. 6.3 – Potentiel de sphères dures attractives. La région illustrée en gris est interdite car le potentiel y est infini.

### 6.1.4 Lennard-Jones

Le potentiel de Lennard-Jones est donné par

$$\varepsilon(r) = 4\varepsilon_0 \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (6.3)$$

où  $r$  est la distance qui sépare les 2 particules. Les deux termes correspondent respectivement à un potentiel répulsif à très courte distance et à une contribution attractive à plus grande distance. Ce potentiel conduit à une distance d'équilibre en  $r_0$ . Cette distance d'équilibre se calcule aisément. On a

$$r_0 = 2^{1/6} \sigma \quad (6.4)$$

et l'énergie de cohésion à cette distance est

$$\varepsilon(r_0) = -\varepsilon_0 \quad (6.5)$$

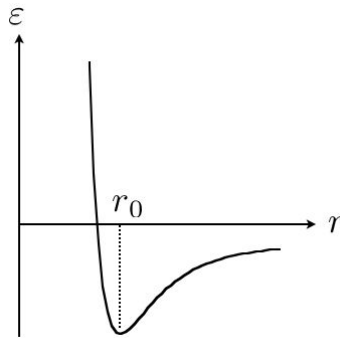


FIG. 6.4 – Potentiel de Lennard-Jones. Des contributions attractives et répulsives conduisent à une distance d'équilibre  $r_0$ .

### 6.1.5 Autres

cfr livre liquides, Coulombien, dipôles, ioniques, etc...

## 6.2 Développement du Viriel

Un gaz réel fortement dilué ( $\rho \ll 1$ ) a une équation d'état

$$\frac{\mathcal{P}}{k_B T} = \frac{N}{V} = \rho \quad (6.6)$$

qui correspond au gaz réel. Un gaz réel non-dilué aura plutôt une équation d'état du type

$$\frac{\mathcal{P}}{k_B T} = \rho + B_2(T)\rho^2 + B_3(T)\rho^3 + \dots \quad (6.7)$$

qui est un développement en série, appelé développement du Viriel. Cette série tronquée au second ordre correspond typiquement à l'équation d'état d'un gaz de Van der Waals (cfr section ??). On note que pour une dilution importante du gaz, seul le premier terme de la série compte. Le développement se réduit alors au cas du gaz parfait. Le second terme en  $\rho^2$  décrit par exemple les collisions entre particules (cfr chapitre 3).

La série ci-dessus peut s'écrire comme un développement en puissance à proximité de  $\rho = 0$ , soit

$$\frac{\mathcal{P}}{\rho k_B T} = 1 + \left[ \frac{\partial}{\partial \rho} \left( \frac{\mathcal{P}}{\rho k_B T} \right) \right] \rho + \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} \left( \frac{\mathcal{P}}{\rho k_B T} \right) \right] \rho^2 + \dots \quad (6.8)$$

Les divers coefficients du Viriel sont donc définis par les dérivées partielles

$$B_i(T) = \frac{1}{(i-1)!} \left[ \frac{\partial^{i-1}}{\partial \rho^{i-1}} \left( \frac{\mathcal{P}}{\rho k_B T} \right) \right]_{T, \rho=0} \quad (6.9)$$

En pratique, il est donc possible de déterminer les premiers coefficients  $B_i$  en étudiant les courbes expérimentales des grandeurs thermodynamiques pour diverses valeurs de la densité du milieu.

## 6.3 Introduire les interactions dans $Z$

Pour comprendre la physique qui se cache derrière les divers coefficients du Viriel, il faut pouvoir décrire les interactions entre particules et ensuite déterminer les équations d'état. Il s'agit donc d'écrire la fonction de partition  $Z$  pour ces systèmes et d'en dériver les grandeurs thermodynamiques.

### 6.3.1 Fonctions de Mayer

Pour un gaz parfait, l'énergie interne correspond à la somme des énergies cinétiques de toutes les particules indépendantes. La fonction de partition canonique  $Z$  s'écrit sous une forme réduite

$$Z = \frac{Z_1^N}{N!} = \frac{V^N}{\lambda^{3N} N!} \quad (6.10)$$



où la longueur d'onde thermique est donnée par

$$\lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T}} \quad (6.11)$$

Cette longueur d'onde est uniquement déterminée par l'agitation thermique et l'inertie (la masse) des particules.

Pour un gaz réel, l'énergie interne a la forme suivante

$$U = \frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m} + \dots + \frac{p_N^2}{2m} + \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (6.12)$$

où  $\Psi$  représente l'énergie potentielle totale des  $N$  particules. Cette énergie ne dépend que des positions des particules. En général, cette énergie potentielle se décompose en  $N(N-1)/2$  termes ; chaque terme correspondant à l'énergie d'interaction d'une paire de particules. Ce dernier potentiel d'interaction  $\varepsilon$  dépend essentiellement de la distance qui sépare les particules. On a

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{i < j} \varepsilon(r_{ij}) \quad (6.13)$$

où  $r_{ij} = |\vec{r}_j - \vec{r}_i|$  est la distance entre la particule  $i$  et la particule  $j$ . La fonction de partition est donc

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{N!} \left(\frac{1}{h^3}\right)^N \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \exp\left(-\frac{\Psi}{k_B T}\right) \\ &\times \int d\vec{p}_1 \dots d\vec{p}_N \exp\left(-\frac{p_1^2 + p_2^2 + \dots + p_N^2}{2mk_B T}\right) \end{aligned} \quad (6.14)$$

Le calcul des  $3N$  intégrales sur les impulsions est identique au cas du gaz parfait, on peut alors réduire le calcul de  $Z$  à

$$Z = \frac{1}{N!} \left(\frac{1}{\lambda^3}\right)^N \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \exp\left(-\frac{\Psi}{k_B T}\right) \quad (6.15)$$

et après factorisation de l'exponentielle, on a

$$Z = \frac{1}{N!} \left(\frac{1}{\lambda^3}\right)^N \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \prod_{i < j} \exp\left(-\frac{\varepsilon(r_{ij})}{k_B T}\right) \quad (6.16)$$

Les  $3N$  intégrales sur les positions des particules sont couplées via leurs interactions. Pour traiter ce problème complexe, on introduit les fonctions de Mayer  $f_{ij}(r_{ij})$  définies par

$$f_{ij} = \exp\left(-\frac{\varepsilon(r_{ij})}{k_B T}\right) - 1 \quad (6.17)$$

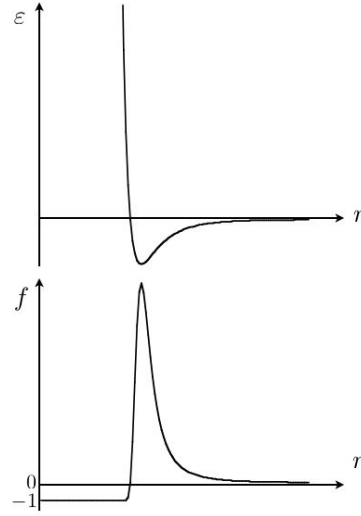


FIG. 6.5 – Potentiel de Lennard-Jones  $\varepsilon(r)$  et fonction de Mayer  $f(r)$  associée.

Une fonction de Mayer est illustrée sur la figure ci-dessous. Cette fonction décroît rapidement à zéro avec l'interdistance  $r_{ij}$ .

En remplaçant les exponentielles par les fonctions de Mayer dans le calcul de la fonction de partition, on obtient

$$Z = \frac{1}{N!} \left( \frac{1}{\lambda^3} \right)^N \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \prod_{i < j} (1 + f_{ij}) \quad (6.18)$$

et en distribuant les  $N(N - 1)/2$  facteurs du produit, on obtient

$$Z = \frac{1}{N!} \left( \frac{1}{\lambda^3} \right)^N \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \left[ 1 + \sum_{i < j} f_{ij} + \sum_{i < j} \sum_{i' < j'} f_{ij} f_{i'j'} + \dots \right] \quad (6.19)$$

La fonction de partition devient donc un développement en série particulier où l'on considère toutes les possibilités d'interactions ou non entre les particules. En effet, dans le développement ci-dessus, le premier terme correspond au cas des particules indépendantes. Ce terme conduira au cas du gaz parfait. Le second terme considère des interactions par paires isolées (des collisions par exemple). Le troisième terme considèrera des triplets, etc.

### 6.3.2 Paires de particules

Dans la série (6.19), les deux premiers termes donnent

$$Z \approx \frac{1}{N!} \left( \frac{V}{\lambda^3} \right)^N \left[ 1 + \frac{N^2}{2V^2} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 f_{12}(|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|) \right] \quad (6.20)$$

Il y a en effet  $N(N-1)/2 \approx N^2/2$  termes dans la somme sur les interactions binaires. Les différents termes sont semblables et se réduisent tous à calculer l'intégrale sextuple sur les positions des particules 1 et 2. On peut encore simplifier cette intégrale sextuple en une intégrale unique

$$\begin{aligned} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 f_{12}(|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|) &= V \int d\vec{r}_{12} f_{12}(r_{12}) \\ &= V 4\pi \int_0^{+\infty} r^2 f_{12}(r) dr \end{aligned} \quad (6.21)$$

car le potentiel d'interaction est radial. On obtient donc une expression simple pour la fonction de partition

$$Z \approx \frac{1}{N!} \left( \frac{V}{\lambda^3} \right)^N \left[ 1 - NB_2 \frac{N}{V} + \dots \right] \quad (6.22)$$

avec

$$B_2 = -2\pi \int_0^{+\infty} r^2 \left( \exp\left(-\frac{\varepsilon(r)}{k_B T}\right) - 1 \right) dr \quad (6.23)$$

L'expression de la fonction de partition ne conduit pas à une énergie libre extensive, il ne faut pas oublier que le terme calculé est le second d'un produit. La fonction de partition doit plutôt s'écrire

$$Z \approx \frac{1}{N!} \left( \frac{V}{\lambda^3} \right)^N \left[ 1 - B_2 \frac{N}{V} + \dots \right]^N \quad (6.24)$$

Cette dernière relation conduit à une énergie libre

$$\begin{aligned} F &= F_0 - Nk_B T \ln \left( 1 - \frac{NB_2}{V} \right) \\ &\approx F_0 + B_2 \frac{N^2 k_B T}{V} \end{aligned} \quad (6.25)$$

où  $F_0$  est l'énergie libre du gaz idéal. L'équation d'état correspondant à ce gaz est

$$\frac{\mathcal{P}V}{Nk_B T} = 1 + \rho B_2 \quad (6.26)$$

en utilisant la définition (???)

### 6.3.3 Cas des sphères dures

Le second coefficient du Viriel pour un gaz de sphères dures se calcule explicitement. On a la fonction de Mayer associée

$$\begin{aligned} f(r) &= -1 \quad \text{si } r < \sigma \\ &= 0 \quad \text{si } r > \sigma \end{aligned} \quad (6.27)$$

et le second coefficient du Viriel se réduit alors à

$$B_2 = \frac{2\pi}{3} \sigma^3 \quad (6.28)$$

Ce second coefficient est donc donné par le quadruple du volume exclu des particules.

### 6.3.4 Equation de Van der Waals

L'équation d'état d'un gaz de Van der Waals peut être obtenue à partir d'un potentiel d'interaction de sphères dures attractives. La fonction de Mayer se décompose donc en deux fonctions selon la région considérée

$$\begin{aligned} f(r) &= -1 \quad \text{si } r < \sigma \\ &= \exp\left(\frac{\varepsilon_0}{k_B T} \frac{\sigma^6}{r^6}\right) - 1 \quad \text{si } r > \sigma \end{aligned} \quad (6.29)$$

On peut ainsi calculer le second terme  $B_2(T)$  du développement du Viriel :

$$B_2 = 2\pi \int_0^\sigma r^2 dr - 2\pi \int_\sigma^{+\infty} dr r^2 \left[ \exp\left(\frac{\varepsilon_0}{k_B T} \frac{\sigma^6}{r^6}\right) - 1 \right] \quad (6.30)$$

Les intégrales se calculent facilement si on suppose que  $\varepsilon_0 \ll k_B T$ , ce qui est le cas à température ambiante. Il vient ainsi que

$$B_2(T) = \frac{2\pi}{3} \sigma^3 \left(1 - \frac{\varepsilon_0}{k_B T}\right) \quad (6.31)$$

On injecte cette expression dans la fonction d'état du Viriel Eq.(6.7) et on obtient

$$\mathcal{P} = k_B T \frac{N}{V} \left(1 + \frac{N}{V} \frac{2\pi}{3} \sigma^3\right) - \frac{N^2}{V^2} \frac{2\pi}{3} \sigma^3 \varepsilon_0 \quad (6.32)$$

L'équation des gaz de Van der Waals est obtenue en se souvenant que même pour des solides  $N/V \ll 1/\sigma^3$ . De fait, on a

$$1 + \frac{N}{V} \frac{2\pi}{3} \sigma^3 \approx \left(1 - \frac{N}{V} \frac{2\pi}{3} \sigma^3\right)^{-1} \quad (6.33)$$

et finalement, après substitution,

$$\left(\mathcal{P} + \frac{N^2}{V^2} \frac{2\pi}{3} \sigma^3 \varepsilon_0\right) \left(V - N \frac{2\pi}{3} \sigma^3\right) = Nk_b T \quad (6.34)$$

On retrouve la forme empirique de l'équation de Van der Waals

$$\left(\mathcal{P} + a \frac{N^2}{V^2}\right) (V - Nb) = Nk_B T \quad (6.35)$$

où  $a$  et  $b$  sont des constantes qui dépendent du gaz considéré. Ce calcul illustre bien la puissance de la physique statistique qui permet de calculer des propriétés macroscopiques des gaz ( $a$  et  $b$ ) à partir de la description microscopique des interactions entre particules.

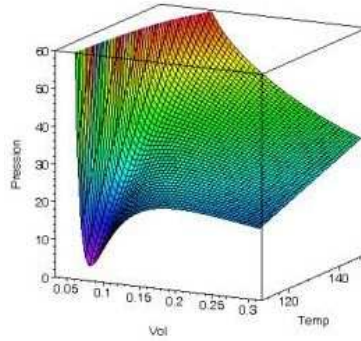


FIG. 6.6 – Isothermes d'un gaz de Van der Waals.

### 6.3.5 Cas du potentiel de Lennard-Jones

### 6.3.6 Autres coefficients du Viriel

Les corrections d'ordres plus élevés proviennent des interaction triples, quadruples, etc. Les premiers coefficients du Viriel sont

$$B_2 = -\frac{1}{2V} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 f_{12} \quad (6.36)$$

$$B_3 = -\frac{1}{3V} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 f_{12} f_{13} f_{23} \quad (6.37)$$

$$B_4 = -\frac{1}{8V} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 d\vec{r}_4 (3f_{12} f_{23} f_{34} f_{41} + 6f_{12} f_{23} f_{34} f_{41} f_{13} + f_{12} f_{23} f_{34} f_{41} f_{13} f_{24}) \quad (6.38)$$

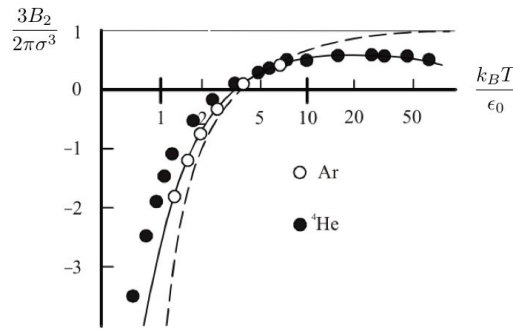


FIG. 6.7 – Second coefficient du Viriel pour un potentiel de Lenard-Jones (courbe pleine) et données expérimentales.

Dans le cas des sphères dures, les premiers termes de la série se calculent exactement ou peuvent être estimés numériquement. On a

$$\frac{\mathcal{P}V}{Nk_B T} = 1 + 4\eta + 10\eta^2 + 18.365\eta^3 + 28.24\eta^4 + 39.5\eta^5 + 56.5\eta^6 \quad (6.39)$$

où

$$\eta = \frac{1}{6}\pi\sigma^3\rho \quad (6.40)$$

est la densité de particules normalisée par la fraction volumique maximale de sphères. On a donc un paramètre sans dimension  $0 \leq \eta \leq 1$ .

Une question important concerne la convergence de la série du Viriel. Cette convergence sera attendue lorsque  $B_i \ll 1/\rho$ , ce qui est le cas de particules dont les interdistances sont beaucoup plus élevées que les tailles des particules. C'est donc le cas des gaz réels mais pas des liquides. Pour les liquides, il faut utiliser d'autres techniques (cfr section suivante).

## 6.4 Systèmes denses

### 6.4.1 Énergie de cohésion

Pour les systèmes très denses comme les liquides par exemple, les particules interagissent avec un grand nombre de leurs voisines. Une approximation usuelle est de considérer que chaque particule “baigne” dans un potentiel attractif  $-\chi$  produit par les particules voisines. On définit une énergie par particule

$$u = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} - \chi \quad (6.41)$$

L'énergie totale de cohésion des particules est donc  $-N\chi$ . On peut facilement calculer la fonction de partition d'un tel système. En effet, on a  $N$  particules indépendantes soit

$$Z = \frac{(Z_1)^N}{N!} \quad (6.42)$$

et la fonction de partition par particule est

$$\begin{aligned} Z_1 &= \frac{1}{h^3} \int \int \int dx dy dz \exp\left(\frac{\chi}{k_B T}\right) \\ &\times \int \int \int dp_x dp_y dp_z \exp\left(-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mk_B T}\right) \end{aligned} \quad (6.43)$$

On obtient

$$Z_1 = \frac{V}{\lambda^3} \exp\left(\frac{\chi}{k_B T}\right) \quad (6.44)$$

L'énergie libre du système dense est alors donnée par

$$F = -k_B T \ln Z = -N\chi - Nk_B T \ln \frac{V}{\lambda^3} + (N \ln N - N)k_B T \quad (6.45)$$

en utilisant l'approximation de Stirling. L'énergie libre

$$F = -N\chi - Nk_B T \left(1 + \ln \frac{V}{N\lambda^3}\right) \quad (6.46)$$

diffère du cas du gaz parfait que de l'énergie de cohésion  $-N\chi$ . Le potentiel chimique qui dérive de l'énergie libre est donné par

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = -\chi - k_B T \ln \frac{V}{N\lambda^3} \quad (6.47)$$

qui est proche du potentiel chimique d'un gaz parfait. Lorsque le système dense est à l'équilibre avec son gaz dilué, on a

$$\mu = \mu_g \quad (6.48)$$

ce qui conduit à la relation

$$\frac{V}{V_g} = \exp \frac{-\chi}{k_B T} \quad (6.49)$$

qui relie le rapport des volumes du gaz et des particules condensées via l'énergie de cohésion par particule.

On peut estimer l'énergie de cohésion et ainsi calculer ce rapport de volumes. Dans un liquide, les molécules sont fort proches d'un arrangement solide. Chaque molécule interagit avec 12 molécules voisines (empilement

hexagonal compact). Dans un gaz, le volume d'une particule est donné par son libre parcours moyen  $\ell_0$ . En reprenant les valeurs estimées au chapitre 3 ( $\ell_0 \approx 330$  nm,  $\ell_0 \approx 0.15$  nm), on a

$$\left(\frac{0.15}{330}\right)^3 = \exp \frac{-\chi}{k_B T} \quad (6.50)$$

ce qui conduit à une énergie de cohésion environ 23 fois supérieure à l'énergie d'agitation thermique.

Tension superficielle, Il faut noter que la tension superficielle tend vers zero au point critique.

### 6.4.2 Approximants de Padé

Le développement du Viriel est valable pour de faibles densités. Pour des liquides, la densité est élevée et il s'agit de se rapprocher de la densité maximale. Dans le cas des sphères dures, cette densité maximale est celle de l'empilement de sphères  $\rho \approx 0.74$ . Il faut donc une expression de l'équation d'état qui diverge pour cette valeur. Pour remédier à ce problème, on recherche plutôt des solutions du type

$$\frac{\mathcal{P}V}{Nk_B T} = 1 + B \left( \frac{1 + c_1\rho + c_2\rho^2 + \dots + c_n\rho^n}{1 + d_1\rho + d_2\rho^2 + \dots + d_m\rho^m} \right) \quad (6.51)$$

où les coefficients  $n, m$  sont les approximants de Padé.

Dans le cas des sphères dures, le modèle de Carnahan-Starling, basé sur la détermination des approximants de Padé, prévoit une équation d'état du type

$$\frac{\mathcal{P}V}{Nk_B T} = \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3} \quad (6.52)$$

### 6.4.3 Fonction de corrélation

Les potentiels d'interaction entre particules sont souvent radiaux. La distance entre de particules est du coup le paramètre clé qui permet de déterminer l'intensité de ce potentiel. Si on considère une particule, il serait intéressant de connaître le nombre de particules moyen qui se situent à une distance donnée. En d'autres termes, combien de particules se trouvent à dans une coque sphérique de rayon  $r$  et d'épaisseur  $dr$ ? Il doit exister une fonction qui fournit cette information pour tout  $r$ . Cette fonction s'appelle la fonction de corrélation à deux corps  $g^{(2)}(r)$ .



Pour calculer cette fonction, on va procéder par étape. Soit un fluide constitué de  $N$  particules. Il faut d'abord calculer la probabilité  $\mathfrak{P}_N$  que la particule 1 se trouve en  $\vec{r}_1$ , la particule 2 en  $\vec{r}_2, \dots$  et la particule  $N$  en  $\vec{r}_N$ . Pour trouver cette probabilité, il suffit de diviser le nombre de cas favorables sur le nombre de cas possible (la fonction de partition  $Z$ ). En reprenant les concepts de l'ensemble canonique, le nombre de cas possibles est proportionnel à  $\exp(-U/k_B T)$ . Vu que la seule restriction sur le nombre de cas possible ne concerne que le potentiel d'interaction  $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ , le nombre de cas possible est proportionnel à  $\exp(-\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N))$  multiplié par toutes les configurations des énergies cinétiques. On écrit que le nombre de cas favorable est donné par

$$\exp(-\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)) \int \dots \int d\vec{p}_1 \dots d\vec{p}_N \exp(-(p_1^2 + \dots p_N^2)/(2mk_B T)) \quad (6.53)$$

La fonction de partition étant donnée par l'équation Eq.(.), on trouve que les facteurs concernant les impulsions se simplifient lors du calcul de  $\mathfrak{P}_N$  :

$$\mathfrak{P}_N = \frac{\exp(-\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N))}{\int \dots \int d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \exp(-\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N))} \quad (6.54)$$

Le dénominateur sera noté  $\tilde{Z}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ .

De même, on peut trouver la probabilité  $\mathfrak{P}_n$  qu'un certain nombre  $n$  de particules se trouvent à un endroit particulier. On aimerait connaître la probabilité que la particule 1 se trouve en  $\vec{r}_1, \dots$  et la particule  $n$  en  $\vec{r}_n$ ; les autres particules pouvant se trouver n'importe où. Un raisonnement similaire mène au résultat suivant

$$\mathfrak{P}_n = \frac{\int \dots \int d\vec{r}_{n+1} \dots d\vec{r}_N \exp(-\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N))}{\tilde{Z}} \quad (6.55)$$

L'étape suivante consiste à se demander quelle est la probabilité qu'UNE particule se trouve en  $\vec{r}_1$ , qu'UNE particule se trouve en  $\vec{r}_2 \dots$  et qu'UNE particule se trouve en  $\vec{r}_n$ . Il faut dès lors multiplier  $\mathfrak{P}_n$  par le nombre de permutations possibles, c'est-à-dire  $N!/(N-n)!$ . On définit

$$\rho^n g^n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = \frac{N!}{(N-n)!} \mathfrak{P}_n \quad (6.56)$$

Cette fonction particulière a des propriétés de récursivité intéressantes. On peut constater aisément que

$$\int d\vec{r}_n \rho^n g^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = (N-n+1) \rho^{(n-1)} g^{(n-1)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) \quad (6.57)$$

En appliquant cette propriété plusieurs fois, on trouve que

$$\int \dots \int d\vec{r}_n \dots d\vec{r}_1 \rho^n g^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = \frac{N!}{(N-n)!} \quad (6.58)$$

### Fonction $g^{(1)}$

La fonction  $\rho g^{(1)}(\vec{r}_1) d\vec{r}_1$  définit la probabilité de trouver une particule dans un volume  $d\vec{r}_1$  situé en  $\vec{r}_1$ . D'après Eq.(6.57), on a

$$\int \rho g^{(1)}(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 = N \quad (6.59)$$

pour un fluide,  $g^{(1)}$  n'est pas une fonction de la position considérée vu que la probabilité de trouver une particule à une endroit est la même partout dans le fluide; il n'y a pas de région particulière. Ceci n'est pas valable pour un cristal par exemple pour lequel les atomes sont situés à des endroits précis et réguliers de l'espace. L'équation 6.61 devient

$$g^{(1)} \rho \int d\vec{r}_1 = N \quad (6.60)$$

Il vient donc :  $g^{(1)} = 1$ .

### Fonction $g^{(2)}$

Comme pour  $g^{(1)}$ , on a

$$\int \int \rho g^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_1 = N(N - 1) \quad (6.61)$$

En considérant le vecteur  $\vec{r}_{12}$  joignant la particule 1 et la particule 2 et en considérant l'équation en coordonnées sphériques, il vient

$$\rho^2 \int d\vec{r}_1 \int dr_{12} 4\pi r_{12}^2 g^{(2)}(r_{12}) = N \rho \int dr_{12} 4\pi r_{12}^2 g^{(2)}(r_{12}) = N(N - 1) \quad (6.62)$$

On voit ainsi que l'intégrale de  $dr_{12} 4\pi r_{12}^2 g^{(2)}(r_{12})$  vaut  $N$ . On peut ainsi interpréter ce terme comme étant le nombre moyen de particules situé à une distance entre  $r$  et  $r + dr$  d'une particule. La fonction  $g^{(2)}$  permet ainsi de déterminer à quelle distance il est plus probable de trouver un grand nombre de particules. Cette fonction peut être trouvée par calcul ou expérimentalement. La fig... montre un résultat expérimental typique. On représente  $g^{(2)}(r) - 1$ . Cette fonction vaut  $-1$  si il est impossible de trouver une particule à la distance considérée. Si on considère un gaz parfait,  $g^{(2)}(r) - 1$  est constante pour toute valeur de  $r$  et vaut 0. Pour un cristal,  $g^{(2)}(r) - 1$  est composé d'une série de pics représentant les premiers, seconds,... voisins. Pour un liquide, on a une succession de maxima et de minima. Le premier minimum représente la distance moyenne du premier voisin d'une particule quelconque.

#### 6.4.4 Calcul de l'énergie potentielle

La fonction  $g^{(2)}(r)$  est très utile pour calculer les différentes grandeurs physiques. Par exemple, on voit aisément que la contribution à l'énergie potentielle des particules situées dans une couronne de rayon  $r$  et d'épaisseur  $dr$  centrée sur une particule vaut  $\epsilon(r)4\pi r^2 g^{(2)}(r)\rho dr$ . En intégrant sur tout l'espace, on trouve finalement

$$U = U_0 + \frac{N}{2}\rho \int \epsilon(r)4\pi r^2 g^{(2)}(r)\rho dr \quad (6.63)$$

$U_0$  étant l'énergie du gaz parfait (la contribution purement cinétique à l'énergie interne totale du gaz réel). Le facteur  $N/2$  tient compte du fait que les interactions ne doivent être comptées qu'une seule fois vu que le potentiel est défini pour une paire de particules.

### 6.5 Exercices

1. Reprenez l'équation d'état de Carnahan-Starling. Etudiez les isothermes. Obtient-on un point critique ?
2. Le gaz de Dieterici a une équation d'état purement empirique afin d'ajuster au mieux le comportement d'un fluide à proximité de son point critique. On a

$$\mathcal{P}(V - Nb) = Nk_B T \exp\left(-\frac{Na}{k_B T V}\right)$$

Donnez l'expression du second coefficient du Viriel et comparez-le au gaz de Van der Waals.

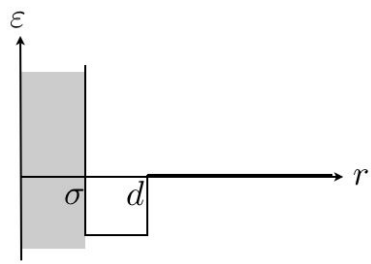
3. Le gaz de Berthelot a pour équation d'état

$$\left(\mathcal{P} + \frac{\alpha N^2}{k_B T V^2}\right)(V - Nb) = Nk_B T$$

Donnez l'expression du second coefficient du Viriel et comparez-le au gaz de Van der Waals.

4. Calculez le second coefficient du Viriel pour un gaz dont le potentiel  $\epsilon(r)$  est un potentiel carré comme illustré ci-dessous. Soit un potentiel défini par

$$\begin{aligned} \epsilon(r) &= \infty \text{ si } r < \sigma \\ &= -\epsilon_0 \text{ si } \sigma < r < d \\ &= 0 \text{ si } d < r \end{aligned}$$





## Chapitre 7

# Distributions

Le calcul d'une fonction de partition permet d'estimer la probabilité pour que le système soit à une énergie totale donnée. Ce calcul considère le facteur de Boltzmann de l'énergie totale. Dans de nombreux cas pratiques, les différentes entités microscopiques sont identiques et peuplent divers niveaux d'énergie. Il est utile de calculer le nombre le plus probable d'entités se trouvant sur un niveau d'énergie choisi. Cela revient à calculer la *distribution* des particules sur les différents niveaux d'énergie.

On distinguera 3 différentes statistiques qui proviennent ou non d'effets quantiques et qui conduiront à 3 distributions distinctes. Ce sont les distributions de Maxwell-Boltzmann, de Fermi-Dirac et de Bose-Einstein. Ces distributions seront illustrées dans les chapitres suivants.

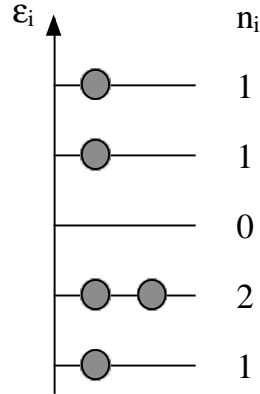
### 7.1 Distribution de Maxwell-Boltzmann

Les hypothèses de travail sont les suivantes. Le système est composé de  $N$  particules identiques et discernables qui se placent sur  $K$  différents niveaux d'énergie  $\epsilon_i$ . On trouve  $n_i$  particules sur le niveau d'énergie  $\epsilon_i$ . On a donc les relations suivantes pour l'énergie totale et pour le nombre de particules

$$\sum_{i=1}^K n_i \epsilon_i = U$$

$$\sum_{i=1}^K n_i = N$$

On suppose ces quantités constantes. On note alors que le système est entièrement déterminé par la distribution  $\{n_i\}$  des particules sur les  $K$  niveaux. L'espace des phases est un espace à  $K$  dimensions.



Cinq particules identiques distribuées sur 5 niveaux d'énergie.

Le système étant complètement isolé, on travaille dans l'ensemble microcanonique. Comme les particules sont discernables, il existe un grand nombre  $\Omega$  de configurations microscopiques possibles qui sont compatibles avec la distribution  $\{n_i\}$ . Il y en a

$$\Omega\{n_i\} = \frac{N!}{n_1!n_2!\dots n_K!}$$

Cependant, on a négligé la dégénérescence possible des niveaux  $i$ . Supposons qu'il existe  $g_i$  sous-niveaux dont l'énergie est égale à  $\epsilon_i$ , on peut alors corriger la relation précédente

$$\Omega\{n_i\} = N! \frac{g_1^{n_1} g_2^{n_2} \dots g_K^{n_K}}{n_1!n_2!\dots n_K!}$$

On recherche la distribution la plus probable  $\bar{n}_i$  c.-à-dire la distribution qui maximise le volume  $\Omega\{n_i\}$  de la région accessible par le système dans l'espace des phases. Pour calculer cet extremum  $\bar{n}_i$ , on recherche plutôt le maximum de  $\ln \Omega\{n_i\}$  c.-à-dire que l'on maximise l'entropie. Cette distribution  $\bar{n}_i$  correspond donc à un équilibre thermodynamique.

$$\ln \Omega\{n_i\} = \ln N! + n_1 \ln g_1 + n_2 \ln g_2 + \dots - \ln n_1! - \ln n_2! - \dots$$

et en utilisant la formule de Stirling  $\ln n! \approx n \ln n - n$ , on a

$$\ln \Omega\{n_i\} = N \ln N - N + n_1 \ln g_1 + n_2 \ln g_2 + \dots - (n_1 \ln n_1 - n_1) - (n_2 \ln n_2 - n_2) - \dots$$

$$\ln \Omega\{n_i\} = N \ln N - \sum_i n_i \ln \frac{n_i}{g_i}$$

Pour rechercher l'extremum de  $\ln \Omega$ , on va différencier cette expression sans oublier que  $dN = 0$ , on a alors

$$d(\ln \Omega) = - \sum_i (dn_i) \ln \frac{n_i}{g_i} - \sum_i n_i d(\ln \frac{n_i}{g_i})$$

$$d(\ln \Omega) = - \sum_i (dn_i) \ln \frac{n_i}{g_i} - \sum_i dn_i$$

$$d(\ln \Omega) = - \sum_i (dn_i) \ln \frac{n_i}{g_i}$$

L'expression différenciée de  $\ln \Omega$  s'annule sur l'extremum

$$-d(\ln \Omega) = \sum_i (dn_i) \ln \frac{n_i}{g_i} = 0$$

Il faut y rajouter les deux conditions imposées au système : la conservation du nombre de particules  $N$  et la conservation de l'énergie totale  $U$ . Sous forme différentielle, ces conditions se traduisent par

$$\sum_i dn_i = 0$$

et

$$\sum_i \epsilon_i dn_i = 0$$

Pour compenser ces deux contraintes avec la recherche de l'extremum, on utilise la méthode des *multiplicateurs de Lagrange*. On recherche la distribution telle que



$$\sum_i \left[ \ln \frac{n_i}{g_i} + \alpha + \beta \epsilon_i \right] dn_i = 0$$

avec les deux paramètres  $\alpha$  et  $\beta$  qui trouveront plus loin leur signification physique. Lorsque le nombre de niveaux  $K$  devient important, on peut considérer que les fluctuations  $dn_i$  sont indépendantes. Ainsi, on doit avoir

$$\ln \frac{\bar{n}_i}{g_i} + \alpha + \beta \epsilon_i = 0$$

soit

$$\bar{n}_i = g_i \exp(-\alpha - \beta \epsilon_i)$$

qui est la distribution recherchée. C'est la distribution de Maxwell-Boltzmann avec les coefficients  $\alpha$  et  $\beta$  déterminés respectivement par les contraintes  $\sum \bar{n}_i = N$  et  $\sum \bar{n}_i \epsilon_i = U$ . Le coefficient  $\beta$  est le plus facile à interpréter physiquement. En effet, si on manipule la première contrainte avec cette distribution, on a

$$\begin{aligned} N &= \sum_i \bar{n}_i \\ N &= \sum_i g_i \exp(-\alpha - \beta \epsilon_i) \\ N &= \exp(-\alpha) \left( \sum_i g_i \exp(-\beta \epsilon_i) \right) = \exp(-\alpha) Z_1 \end{aligned}$$

que l'on utilise dans la seconde contrainte

$$\begin{aligned} U &= \sum_i \bar{n}_i \epsilon_i \\ U &= \frac{N}{Z_1} \sum_i g_i \epsilon_i \exp(-\beta \epsilon_i) \\ U &= -N \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} \end{aligned}$$

On remarque alors que si on associe  $\beta$  à la température via

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

on reconnaît alors la fonction de partition canonique  $Z_1$  d'une particule unique qui peut se placer sur les  $K$  niveaux dégénérés. Les  $N - 1$  autres particules restantes jouent le rôle de réservoir. On retrouve aussi la définition de l'énergie totale qui dérive de la fonction de partition  $(Z_1)^N$ . Le coefficient  $\beta$  est donc bien celui que l'on a défini dans les chapitres précédents. Le coefficient  $\alpha$  est lié au potentiel chimique  $\mu$  mais la relation est à calculer au cas par cas.

On obtient finalement

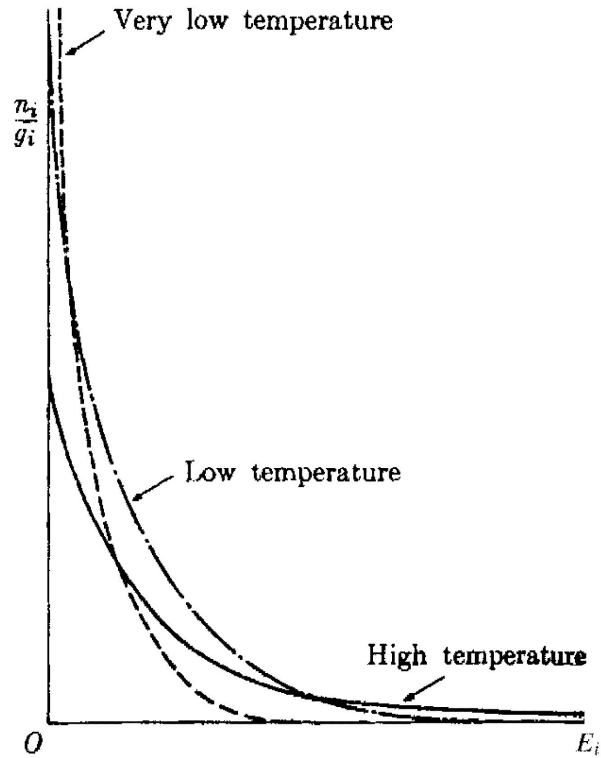
$$\bar{n}_i = \frac{g_i}{\exp(\alpha) \exp\left(\frac{\epsilon_i}{k_B T}\right)}$$

Pour un tel système, les niveaux de basses énergies sont préférentiellement occupés à basse température, et au fur et à mesure que la température  $T$  augmente l'occupation s'étale sur les niveaux supérieurs.

Finalement, il faut remarquer que si l'on calcule les fluctuations moyennes autour de la distribution la plus probable  $\{\bar{n}_i\}$ , on trouve (admis) que

$$\frac{\langle n_i^2 \rangle - (\bar{n}_i)^2}{(\bar{n}_i)^2} = \frac{1}{\bar{n}_i}$$

qui devient négligeable lorsque le nombre total de particules  $N$  est grand. La distribution la plus probable est donc bien pertinente pour décrire l'occupation des niveaux d'énergie.



Trois exemples de distributions de Maxwell-Boltzmann pour trois températures différentes.

## 7.2 Distribution de Fermi-Dirac

La distribution de Fermi-Dirac décrit les systèmes quantiques composés de fermions. Soit un système composé de  $N$  particules *indiscernables* qui se placent sur  $K$  niveaux d'énergie  $\epsilon_i$ . Chaque niveau d'énergie  $\epsilon_i$  est dégénéré  $g_i$  fois. Deux particules, appelées *fermions*, ne peuvent se trouver dans le même état quantique. C'est le *principe d'exclusion de Pauli*. Ainsi, le nombre de microétats est simplement donné par

$$\Omega\{n_i\} = \prod_i C_{g_i}^{n_i} = \prod_i \frac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!}$$

La statistique est donc bien différente du cas classique de Maxwell-Boltzmann. En prenant le logarithme du nombre de microétats

$$\ln \Omega = \sum_i [g_i \ln g_i - n_i \ln n_i - (g_i - n_i) \ln(g_i - n_i)]$$

et en différenciant cette expression pour trouver son extremum, on obtient

$$-d(\ln \Omega) = \sum_i [\ln n_i - \ln(g_i - n_i)] dn_i = 0$$

Pour respecter les contraintes sur l'énergie et le nombre de particules, on utilise encore une fois la méthode des multiplicateurs de Lagrange. Elle conduit aux  $K$  relations

$$\ln \bar{n}_i - \ln(g_i - \bar{n}_i) + \alpha + \beta \epsilon_i = 0$$

c-à-dire à la distribution de Fermi-Dirac

$$\bar{n}_i = \frac{g_i}{\exp(\beta \epsilon_i + \alpha) + 1}$$

On remarque que cette distribution se réduit à la distribution de Maxwell-Boltzmann pour des hautes énergies. Le paramètre  $\beta$  joue le même rôle que dans la distribution de Maxwell-Boltzmann et est lié à la température.

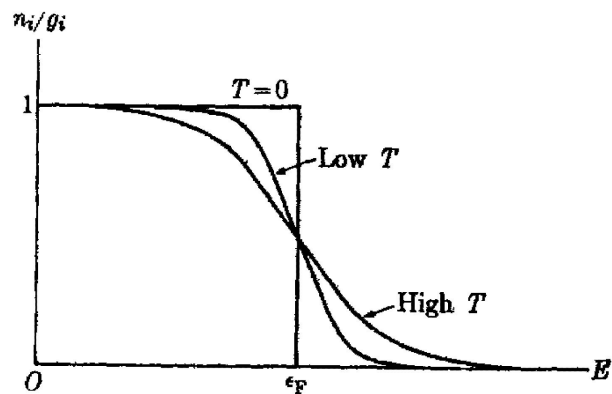
Le paramètre  $\alpha$  joue cependant un rôle particulier. Il est lié au *niveau de Fermi*. A température nulle, les fermions peuplent les niveaux d'énergie jusqu'au niveau de Fermi  $\epsilon_F$ . Lorsque la température augmente, les niveaux supérieurs se peuplent, et la distribution s'étale autour du niveau de Fermi.

La distribution de Fermi-Dirac s'écrit alors

$$\bar{n}_i = \frac{g_i}{\exp\left(\frac{\epsilon_i - \epsilon_F}{k_B T}\right) + 1}$$

Remarquons que cette statistique de Fermi-Dirac s'établit aisément dans l'ensemble grand canonique. En effet, le principe d'exclusion de Pauli impose que l'état d'occupation d'un niveau  $j$  non-dégénéré soit 0 ou 1. Ce niveau d'énergie  $\epsilon_j$  va contribuer à hauteur de

$$\sum_{n=0}^1 \exp\left(-n \frac{\epsilon_j - \mu}{k_B T}\right) = 1 + \exp\left(-\frac{\epsilon_j - \mu}{k_B T}\right)$$



Trois distributions de Fermi-Dirac pour trois températures différentes. A  $T = 0$ , le maximum de la distribution définit le niveau de Fermi  $\epsilon_F$ .

à la fonction de partition grand canonique qui s'écrit donc

$$Q = \prod_j \left[ 1 + \exp \left( -\frac{\epsilon_j - \mu}{k_B T} \right) \right]$$

où l'on effectue le produit sur tous les niveaux et sur tous les sous-niveaux. Le taux d'occupation moyen de particules sur le niveau  $j$  est alors simplement donné par

$$\langle n_j \rangle = \frac{\exp \left( -\frac{\epsilon_j - \mu}{k_B T} \right)}{1 + \exp \left( -\frac{\epsilon_j - \mu}{k_B T} \right)} = \frac{1}{\exp \left( \frac{\epsilon_j - \mu}{k_B T} \right) + 1}$$

On retrouve bien la statistique recherchée et cette fois-ci le niveau de Fermi  $\epsilon_F$  est bien égal au potentiel chimique  $\mu$ .

### 7.3 Distribution de Bose-Einstein

Les *bosons* sont d'autres particules quantiques qui peuvent indistinctement se placer sur tous les niveaux d'énergie. Le principe de Pauli ne s'applique pas. A nouveau, on considère un système composé de  $N$  particules *identiques* et *indiscernables* qui se placent sur  $K$  niveaux d'énergie  $\epsilon_i$ . Chaque niveau d'énergie  $\epsilon_i$  est dégénéré  $g_i \gg 1$  fois. L'image du niveau  $i$  est celle de  $g_i - 1$  partitions séparant  $n_i$  particules comme illustré ci-dessous.

$$\circ \circ | \circ | | \circ | | \dots | \circ \circ \circ | \circ$$

Ainsi, le nombre total de microétats est simplement donné par

$$\Omega\{n_i\} = \prod_i C_{n_i+g_i-1}^{n_i} = \prod_i \frac{(n_i + g_i - 1)!}{n_i!(g_i - 1)!}$$

où l'on considère les permutations possibles des  $n_i$  particules avec les  $g_i - 1$  partitions pour chaque niveau  $i$ . Son logarithme est donné par

$$\ln \Omega = \sum_i [(n_i + g_i - 1) \ln(n_i + g_i - 1) - n_i \ln n_i - (g_i - 1) \ln(g_i - 1)]$$

Le maximum de  $\ln \Omega$  correspond à annuler  $d(\ln \Omega)$ , soit

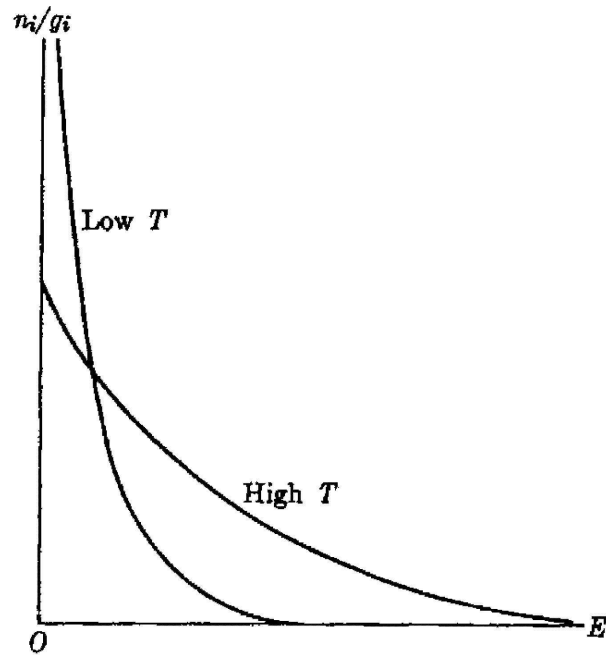
$$-d(\ln \Omega) = \sum_i [-\ln(n_i + g_i - 1) + \ln n_i] dn_i = 0$$

La méthode des multiplicateurs de Lagrange conduit à

$$-\ln(\bar{n}_i + g_i - 1) + \ln \bar{n}_i + \alpha + \beta \epsilon_i = 0$$

$$\bar{n}_i = \frac{g_i}{\exp(\beta \epsilon_i + \alpha) - 1}$$

qui est la distribution de Bose-Einstein. On remarque que cette distribution se réduit également à la distribution de Maxwell-Boltzmann pour des hautes énergies. D'autre part, elle peut diverger lorsque  $\alpha + \beta \epsilon_i = 0$ . C'est la "condensation" de Bose-Einstein que nous étudierons plus loin. Les coefficients  $\alpha$  et  $\beta$  sont déterminés par les contraintes sur  $U$  et  $N$ .



Deux exemples de distribution de Bose-Einstein pour 2 températures différentes.

Cette distribution ressemble qualitativement à celle de Maxwell-Boltzmann à haute température.

On obtient naturellement la statistique de Bose-Einstein dans l'ensemble grand canonique. En effet, un niveau non-dégénéré  $j$  d'énergie  $\epsilon_j$  peut-être occupé par un nombre arbitraire de particules. Il contribuera ainsi à la fonction de partition grand canonique à hauteur de

$$\sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-n \frac{\epsilon_j - \mu}{k_B T}\right) = \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{\epsilon_j - \mu}{k_B T}\right)}$$

et la fonction de partition totale s'écrit

$$Q = \prod_j \left[1 - \exp\left(-\frac{\epsilon_j - \mu}{k_B T}\right)\right]^{-1}$$

où on a considéré tous les niveaux et sous-niveaux. Le nombre moyen de particules sur le niveau  $j$  non-dégénéré sera donné par

$$\langle n_j \rangle = -k_B T \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \left[ 1 - \exp \left( -\frac{\epsilon_j - \mu}{k_B T} \right) \right] = \frac{1}{\exp \left( \frac{\epsilon_j - \mu}{k_B T} \right) - 1}$$

qui est la distribution recherchée.



## 7.4 Récapitulatif

Les 3 statistiques sont reprises dans le tableau ci-dessous.

Statistique	Particules	Distribution
Maxwell-Boltzmann	discernables	$\bar{n}_i = \frac{g_i}{\exp\left(\frac{\epsilon_i - \mu}{k_B T}\right)}$
Fermi-Dirac	fermions	$\bar{n}_i = \frac{g_i}{\exp\left(\frac{\epsilon_i - \epsilon_F}{k_B T}\right) + 1}$
Bose-Einstein	bosons	$\bar{n}_i = \frac{g_i}{\exp\left(\frac{\epsilon_i - \mu}{k_B T}\right) - 1}$

## 7.5 Exercices

1. Soit  $N$  oscillateurs harmoniques. L'énergie d'un oscillateur est

$$\epsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_0$$

Suivant qu'ils se comportent respectivement comme des fermions ou des bosons, dessinez les distributions attendues à basse et à haute température. Dans le cas des fermions, où se trouve le niveau de Fermi ?

2. Soit  $N$  fermions distribués sur des niveaux d'énergie

$$\epsilon_i = \epsilon_0 i$$

avec  $i = 0, 1, 2, \dots$ . Ces niveaux sont dégénérés

$$g_i = i + 1$$

Déterminez le niveau de Fermi en fonction de  $N$  et  $\epsilon_F$ .

## Chapitre 8

# Gaz de fermions

On rencontre fréquemment des gaz de fermions. En état solide, on étudie par exemple un fluide d'électrons libres dans un métal. En physique des hautes énergies, on considère des gaz d'ions; ce sont les *plasmas*. On considère également ces gaz lorsque la matière est soumise à des conditions extrêmes comme dans le cas des naines blanches en astrophysique.

### 8.1 Equations d'état

Considérons un gaz de fermions *idéal*. L'énergie d'un fermion est donnée exclusivement par son énergie cinétique

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

Nous allons rechercher les équations d'état de ce gaz quantique. La fonction de partition grand canonique s'écrit

$$Q(T, V, \mu) = \prod_{\vec{r}, \vec{p}} \left[ 1 + \exp \left( -\frac{p^2}{2mk_B T} + \frac{\mu}{k_B T} \right) \right]$$

et la première relation pour ce gaz de fermions est

$$\frac{\mathcal{P}V}{k_B T} = \ln Q = \sum_{\vec{r}} \sum_{\vec{p}} \ln \left[ 1 + \exp \left( -\frac{p^2}{2mk_B T} + \frac{\mu}{k_B T} \right) \right]$$

$$\frac{\mathcal{P}V}{k_B T} = \frac{V}{h^3} \int \ln \left[ 1 + \exp \left( -\frac{p^2}{2mk_B T} + \frac{\mu}{k_B T} \right) \right] d\vec{p}$$

$$\frac{\mathcal{P}}{k_B T} = \frac{4\pi}{h^3} \int_0^\infty p^2 \ln \left[ 1 + \exp \left( -\frac{p^2}{2mk_B T} + \frac{\mu}{k_B T} \right) \right] dp$$

On peut aussi déterminer le nombre moyen de particules qui correspond à la situation d'équilibre

$$N = k_B T \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Q = \sum_{\vec{r}} \sum_{\vec{p}} \frac{1}{1 + \exp \left( \frac{p^2}{2mk_B T} - \frac{\mu}{k_B T} \right)}$$

$$N = \frac{4\pi V}{h^3} \int_0^\infty \frac{p^2}{1 + \exp \left( \frac{p^2}{2mk_B T} - \frac{\mu}{k_B T} \right)} dp$$

et l'énergie interne moyenne est donnée par

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Q = \sum_{\vec{r}} \sum_{\vec{p}} \frac{\frac{p^2}{2m}}{1 + \exp \left( \frac{p^2}{2mk_B T} - \frac{\mu}{k_B T} \right)}$$

$$U = \frac{4\pi V}{2mh^3} \int_0^\infty \frac{p^4}{1 + \exp \left( \frac{p^2}{2mk_B T} - \frac{\mu}{k_B T} \right)} dp$$

Ces trois relations importantes peuvent se mettre sous une forme réduite

$$\frac{\mathcal{P}}{k_B T} = \frac{1}{\lambda^3} f_{5/2}(z)$$

$$\frac{N}{V} = \frac{1}{\lambda^3} f_{3/2}(z)$$

$$\frac{U}{V} = \frac{3}{2} \frac{k_B T}{\lambda^3} f_{5/2}(z)$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde thermique déjà rencontrée lors de l'étude du gaz parfait (cfr chapitre 4),  $z = \exp(\mu/k_B T)$  est la fugacité du gaz et les  $f_m$  sont les fonctions de Fermi que l'on peut développer en séries. Elles se définissent par

$$f_m = \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{(-1)^{\ell+1} z^\ell}{\ell^m}$$

Pour obtenir des équations d'état, il faut éliminer  $z$  des relations réduites. Ce n'est pas simple et il faut se contenter des premiers termes dans le développement en séries des fonctions  $f_m$ . Cependant, à partir des formes réduites, on remarque que

$$U = \frac{3}{2} \mathcal{P}V$$

comme pour un gaz parfait classique.

### 8.1.1 Haute température et basse densité

Une des formes réduite s'écrit

$$\frac{N\lambda^3}{V} = f_{3/2}(z) = z - \frac{z^2}{2^{3/2}} + \frac{z^3}{3^{3/2}} - \frac{z^4}{4^{3/2}} + \dots$$

A haute température,  $\lambda^3 \rightarrow 0$  ou à basse densité  $N/V \rightarrow 0$ , le premier terme domine et

$$z \approx \frac{\lambda^3 N}{V}$$

Les effets quantiques deviennent négligeables. En introduisant cette valeur classique dans l'autre relation, on obtient une équation d'état de la forme d'un développement du viriel.

$$\frac{\mathcal{P}V}{Nk_B T} = 1 - \frac{1}{2^{5/2}} \frac{N\lambda^3}{V}$$

## 8.2 Basse température et haute densité

A basse température et à haute densité, il faut considérer tous les termes dans les séries des fonctions de Fermi. Une méthode due à Sommerfeld permet d'approcher les fonctions de Fermi pour de grandes valeurs de  $z$ . On a

$$f_{3/2}(z) = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \left[ (\ln z)^{3/2} + \frac{\pi^2}{8} (\ln z)^{-1/2} + \dots \right]$$

Les termes supplémentaires sont en  $z^{-1}$ .

### 8.2.1 Voisinage du zéro absolu

Dans le voisinage du zéro absolu, on ne considère que le premier terme de l'approximation de Sommerfeld. On a

$$\frac{N}{V} \left( \frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T} \right)^{3/2} \approx \frac{4}{3\sqrt{\pi}} (\ln z)^{3/2}$$

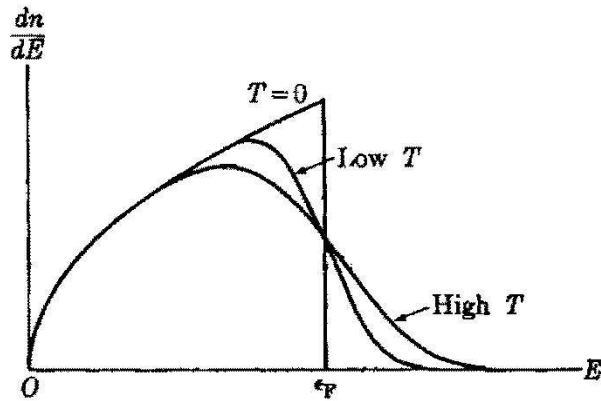
et comme au zéro absolu le potentiel chimique est égal au niveau de Fermi ( $z = \exp(\epsilon_F/k_B T)$ ), on obtient

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{2/3}$$

On peut obtenir ce résultat sans passer par la méthode de Sommerfeld. En effet, tous les plus bas niveaux doivent être peuplés à  $T = 0$ . Chaque fermion occupant un et un seul niveau de  $p = 0$  jusqu'à  $p = p_F$ . Cette limite supérieure définit le niveau de Fermi  $\epsilon_F = p_F^2/2m$ . Au zéro absolu, on doit avoir

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

ce qui conduit bien au résultat précédent. La figure ci-dessous illustre le nombre d'états occupés qui croît en  $\sqrt{\epsilon}$  jusqu'à  $\epsilon_F$ . L'aire sous cette courbe de 0 à  $\epsilon_F$  donne  $N$ .



Occupation des états pour un gaz parfait de fermions. Trois températures différentes sont illustrées.

De plus, on peut estimer l'énergie moyenne du gaz de fermions au zéro absolu. On a

$$U = \frac{4\pi V}{h^3} \int_0^{p_F} \frac{p^4}{2m} dp = \frac{16\pi V \sqrt{2m^3}}{5h^3} \epsilon_F^{5/2} = \frac{3}{5} N \epsilon_F$$

qui est l'énergie minimale que peut atteindre un gaz de fermions. Ce résultat est à comparer au cas du gaz parfait classique pour lequel l'énergie moyenne s'annule au zéro absolu. De même, la pression du gaz est donnée par

$$\mathcal{P}V = \frac{2}{5} N \epsilon_F$$

La pression d'un gaz de Fermi ne s'annule donc pas au voisinage du zéro absolu contrairement à un gaz parfait classique.

### 8.2.2 A basse température

Lorsque la température s'écarte du zéro absolu mais reste peu élevée, on utilise l'approximation de Sommerfeld pour déterminer les premiers termes des séries de grandeurs thermodynamiques comme par exemple l'énergie

$$U = \frac{3}{5} N \epsilon_F \left[ 1 + \frac{5}{12} \pi^2 \left( \frac{k_B T}{\epsilon_F} \right)^2 + \dots \right]$$

On note que le développement se fait en  $k_B T / \epsilon_F$  ce qui définit une *température*

de Fermi

$$T_F = \frac{\epsilon_F}{k_B}$$

sous laquelle le gaz de Fermi est dit *dégénéré*.

### 8.3 Exercices

1. Calculez le niveau de Fermi  $\epsilon_F$  d'un gaz de fermions à une seule dimension.
2. Généralisez le calcul du niveau de Fermi d'un gaz de fermions à dimension  $d$ .

## 8.4 Gaz de bosons

On rencontre fréquemment des gaz de bosons. En état solide, on étudie par exemple les vibrations d'un réseau cristallin représentés par un gaz de phonons. Cela conduit à la théorie de Debye de la chaleur spécifique d'un cristal. A basse température, des atomes comme les atomes d'hélium se comportent comme des bosons. Les quantas de lumière, les photons, sont eux aussi des bosons.

### 8.4.1 Equations d'état

Considérons un gaz de bosons *idéal*. L'énergie d'un boson est donnée exclusivement par son énergie cinétique

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

Nous allons rechercher les équations d'état de ce gaz quantique. La fonction de partition grand canonique s'écrit

$$Q(T, V, \mu) = \prod_{\vec{r}, \vec{p}} \left[ 1 - \exp \left( -\frac{p^2}{2mk_B T} + \frac{\mu}{k_B T} \right) \right]^{-1}$$

et la première relation pour ce gaz de bosons est

$$\frac{\mathcal{P}V}{k_B T} = \ln Q = \sum_{\vec{r}} \sum_{\vec{p}} \ln \left[ 1 - \exp \left( -\frac{p^2}{2mk_B T} + \frac{\mu}{k_B T} \right) \right]$$

Cependant, on remarque qu'elle est fort différente du cas des fermions car on observe une divergence du terme  $\vec{p} = \vec{0}$  quand  $z = \exp(\mu/k_B T) \rightarrow 1$ . On sépare alors ce terme potentiellement divergeant des autres termes pour passer à la limite continue

$$\frac{\mathcal{P}}{k_B T} = -\frac{4\pi}{h^3} \int_0^\infty p^2 \ln \left[ 1 - z \exp \left( -\frac{p^2}{2mk_B T} \right) \right] - \frac{1}{V} \ln(1 - z)$$

On fait de même pour les autres équations qui se réduisent finalement à

$$\frac{\mathcal{P}}{k_B T} = \frac{1}{\lambda^3} g_{5/2}(z) - \frac{1}{V} \ln(1 - z)$$



$$\frac{N}{V} = \frac{1}{\lambda^3} g_{3/2}(z) + \frac{1}{V} \frac{z}{1-z}$$

$$\frac{U}{V} = \frac{3}{2} \frac{k_B T}{\lambda^3} g_{5/2}(z)$$

avec les fonctions de Bose

$$g_m = \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{z^\ell}{\ell^m}$$

Les équations d'état s'obtiennent par élimination de la fugacité  $z$  entre les formes réduites. De ces formes réduites, on peut également remarquer que

$$U = \frac{3}{2} \mathcal{P}V$$

lorsque le terme en  $V^{-1} \ln(1-z)$  peut être négligé. Ce terme sera discuté en détail dans la section concernant la condensation de Bose-Einstein.

### 8.4.2 Gaz de photons

Les quantas de lumière (les photons) sont des bosons. Chaque photon a une énergie  $\epsilon$  donnée par sa fréquence

$$\epsilon = \hbar\omega = h\nu$$

et une impulsion donnée par son vecteur d'onde

$$\vec{p} = \hbar\vec{k}$$

avec

$$|\vec{k}| = \omega/c$$

En outre, les photons sont caractérisés par un vecteur polarisation unitaire  $\vec{e}$ . Ce vecteur polarisation est perpendiculaire au vecteur d'onde  $\vec{k}$ . Comme la polarisation est une combinaison linéaire de deux vecteurs indépendants perpendiculaires à  $\vec{k}$ , on associe donc 2 états distincts de polarisation.

Considérons un corps noir, c.-à-dire un gaz de photons en équilibre avec une cavité de volume  $V$  et à température  $T$ . Les photons sont absorbés par les parois du récipient qui les réémettent. Les photons n'interagissent pas entre eux. Le nombre total de photons  $N$  n'est donc pas fixé. La fonction de partition grand canonique est

$$Q = \prod_{\vec{r}} \sum_{n_{\vec{k},\vec{e}}} \exp \left( -\beta \sum_{\vec{k},\vec{e}} \hbar\omega n_{\vec{k},\vec{e}} \right)$$

où la somme considère tous les états à  $n_{\vec{k},\vec{e}}$  photons de vecteur  $\vec{k}$  et de polarisation  $\vec{e}$ . On remarque que le potentiel chimique n'apparaît pas dans cette relation car il est nul. En effet, le nombre de photons est variable et un photon peut disparaître dans le vide. On factorise cette fonction de partition

$$Q = \prod_{\vec{r},\vec{k},\vec{e}} \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-\beta\hbar\omega n) = \prod_{\vec{r},\vec{k},\vec{e}} \frac{1}{1 - \exp(-\beta\hbar\omega)} = \prod_{\vec{r},\vec{k}} \left( \frac{1}{1 - \exp(-\beta\hbar\omega)} \right)^2$$

$$\ln Q = -2 \sum_{\vec{r}} \sum_{\vec{k}} \ln [1 - \exp(-\beta\hbar\omega)]$$

où le facteur 2 tient compte de la polarisation des photons. L'énergie du gaz de photons se dérive comme suit

$$U = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Q = \frac{8\pi V}{h^3} \int_0^{\infty} p^2 \frac{\hbar\omega}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1} dp$$

$$U = \frac{\hbar V}{\pi^2 c^3} \int_0^{\infty} \frac{\omega^3}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} d\omega = V \int_0^{\infty} u(\omega, T) d\omega$$

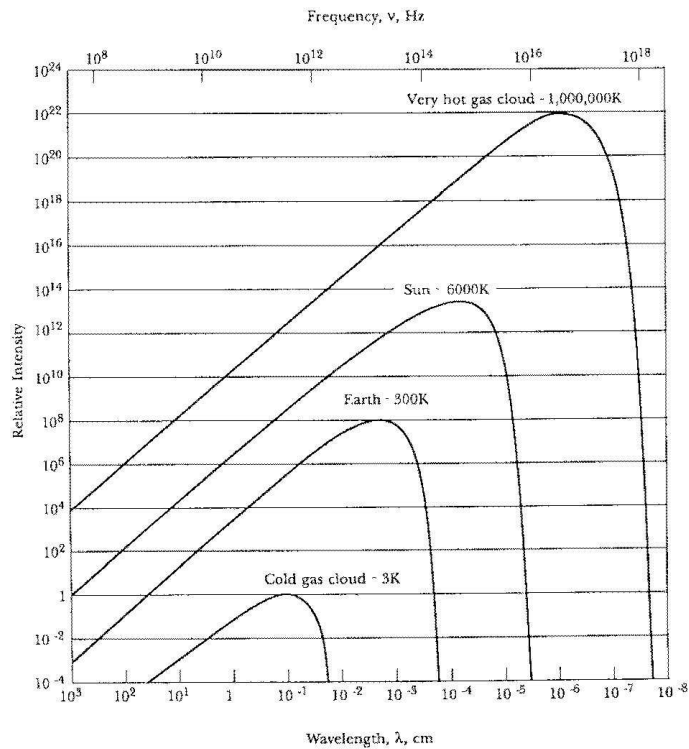
On définit donc une densité d'énergie du gaz de photons

$$u(\omega, T) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1}$$

Cette densité d'énergie est illustrée ci-dessous. L'intégrale pour  $U$  se calcule explicitement et on obtient

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

L'énergie totale croît en  $T^4$ . On a donc un gaz dont la chaleur spécifique n'est pas bornée en fonction de la température. C'est parce que le nombre de photons n'est pas constant.



Densité d'énergie d'un corps noir.

Pour retrouver la radiation émise par un corps noir, il faut imaginer qu'une fenêtre permet aux photons de s'échapper de la cavité avec une vitesse  $c$ . La quantité d'énergie émise par la fenêtre sous forme de photons de fréquence  $\omega$  est

$$I(\omega, T) = \frac{c}{2} \int u(\omega, T) \cos \theta \frac{d\Omega}{4\pi} = \frac{c}{4} u(\omega, T)$$

où l'on intègre sur un hémisphère. En intégrant sur toutes les fréquences, on obtient la loi de Stefan

$$I(T) = \int_0^\infty I(\omega, T) d\omega = \sigma T^4 = \frac{\pi^2 k_B^4}{60 \hbar^3 c^3} T^4$$

### 8.4.3 Condensation de Bose-Einstein

Lorsque l'on étudie un gaz de Bose, on a affaire à une équation du type

$$\frac{N}{V} = \frac{1}{\lambda^3} g_{3/2}(z) + \frac{1}{V} \frac{z}{1-z} = \frac{1}{\lambda^3} g_{3/2}(z) + \frac{\langle n_0 \rangle}{V}$$

dont le second terme de droite représente bien la densité de particules à  $\vec{p} = \vec{0}$ . La fonction de Bose

$$g_{3/2}(z) = \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{z^\ell}{\ell^{3/2}}$$

est tabulée et est une fonction positive croissante et monotone entre 0 et 1. En  $z = 1$ , cette fonction atteint la valeur

$$g_{3/2}(1) = \zeta(3/2) = 2.612$$

où  $\zeta(x)$  est la fonction zeta de Riemann. Lorsque

$$\frac{\lambda^3 N}{V} > g_{3/2}(1)$$

une fraction finie de particules se trouve dans l'état  $\vec{p} = \vec{0}$ . C'est la *condensation de Bose-Einstein*. Cette condition définit une région dans l'espace  $\mathcal{P}, V, T$  pour laquelle le phénomène de condensation est possible. Il faut remarquer que ce n'est pas une condensation dans l'espace réel mais plutôt une condensation dans l'espace des impulsions. A pression et volume constants, la température critique (ou température de Bose) est

$$k_B T_c = \frac{2\pi \hbar^2}{m} \left( \frac{N}{2.612V} \right)^{2/3}$$

On peut remarquer que pour  $T < T_c$ , on a

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

On assiste bien à une montée brutale du nombre de particules dans l'état de plus basse énergie sous  $T_c$ . C'est une véritable transition de phase.

Le système de Bose le plus connu est certainement l'hélium 4. Sous  $T_c = 2.18K$ , cet hélium à l'état liquide présente une telle condensation et devient superfluide. Sa viscosité s'annule. La théorie ci-dessus prédit une telle transition à  $T_c = 3.14K$  c.-à-dire pas trop loin de la valeur expérimentale. Par contre, l'hélium 3 ne se condense pas à basse température car les atomes de  $He^3$  sont des fermions.

#### 8.4.4 Exercices

1. Dans le cas des corps noirs, exprimez  $\mathcal{P}V = -k_B T \ln Q$  et  $U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Q$  sous forme intégrale et comparez les deux expressions. Montrez que pour un gaz de photons, on a

$$\mathcal{P}V = \frac{1}{3}U$$

ce qui diffère avec les autres gaz vu au cours.

Troisième partie

Changement d'état



## 8.5 Transitions de phase

La transition d'un liquide en gaz, d'un matériau conducteur en supraconducteur, ou le passage du ferromagnétisme au paramagnétisme sont des phénomènes que l'on dénomme *transitions de phase*. Une transition se produit lorsqu'il existe une singularité dans une fonction thermodynamique ou dans les dérivées de celles-ci. La physique des transitions est un domaine complexe mais passionnant que l'on va développer dans ce chapitre et dans les chapitres suivants.

Dans ce chapitre, on va s'intéresser à la phénoménologie générale des transitions de phase. Ensuite, nous allons tenter de lier ces singularités avec les concepts apportés par la physique statistique.

### 8.5.1 Transition liquide-gaz

Pour illustrer la transition liquide-gaz, on utilise généralement un diagramme de phase  $(T, \mathcal{P})$ . On note que la courbe de vaporisation, sur laquelle coexistent les phases liquides et gazeuses, débute par un point triple  $(T_r)$  et se termine par un point critique  $(C)$ . Au-delà de ce point critique, il n'existe plus de distinction entre les 2 phases fluides. On parle plutôt de *fluide supercritique*.

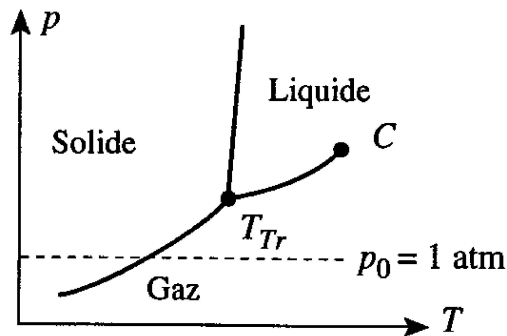


Diagramme de phase  $(\mathcal{P}, T)$  du  $CO_2$ .

En traversant la courbe de vaporisation d'une pression élevée vers une pression faible, on passe brutalement d'un état liquide de densité  $\rho_\ell$  à un état gazeux de densité  $\rho_g$ . Cela se traduit par une variation importante de la densité  $\Delta\rho = (\rho_\ell - \rho_g)$  du système. Le volume naturel du système  $V$  s'étend

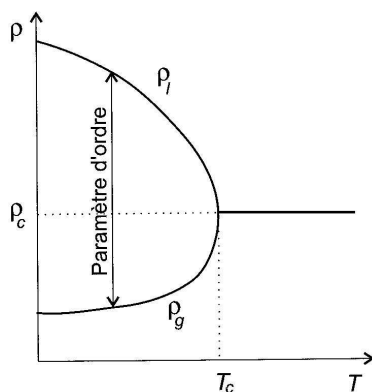


donc brutalement. Cette transition de phase s'accompagne également d'un saut d'entropie  $\Delta S$ , qui s'exprime par la présence d'une chaleur latente  $L = T\Delta S$  nécessaire à la vaporisation. En thermodynamique, on relie ce saut d'entropie à la pente de la courbe de vaporisation via la relation de Clapeyron

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T\Delta V}$$

que l'on obtient en égalant les potentiels chimiques des deux phases le long de la ligne de coexistence.

Si l'on trace l'allure des densités  $\rho_\ell$  du liquide et  $\rho_g$  du gaz le long de la courbe de coexistence, on remarque que la variation de densité  $\Delta\rho$  s'annule au-delà de la température critique  $T_c$ . Il n'y a plus de transition au delà de ce point particulier.



Densités des phases liquides et gazeuses le long de la courbe de coexistence. Les densités se rejoignent au point critique.

### 8.5.2 Le point critique d'un gaz de Van der Waals

Le gaz parfait ne reproduit pas parfaitement les isothermes des gaz réels. L'équation d'état

$$\mathcal{P}V = Nk_B T$$

est trop simple. Lorsque l'on introduit des interactions entre molécules, on obtient par exemple une équation d'état d'un gaz de Van der Waals

$$\left( \mathcal{P} + \frac{N^2 K}{V^2} \right) (V - Nv_0) = Nk_B T$$

qui reproduit mieux les isothermes des gaz réels. Deux nouveaux paramètres sont introduits : une énergie d'interaction  $K$  à courte portée et un volume exclu par chaque particule  $v_0$ . En outre, cette équation d'état a l'avantage de présenter un point critique  $(\mathcal{P}_c, T_c)$ . En effet, les deux conditions

$$0 = \left( \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial V} \right)_T = -\frac{Nk_B T}{(V - Nv_0)^2} + 2\frac{KN^2}{V^3}$$

$$0 = \left( \frac{\partial^2 \mathcal{P}}{\partial V^2} \right)_T = 2\frac{Nk_B T}{(V - Nv_0)^3} - 6\frac{KN^2}{V^4}$$

conduisent à la détermination du point  $(p_c, T_c)$ .

$$\mathcal{P}_c = \frac{K}{27v_0^2} \quad T_c = \frac{8K}{27k_B v_0}$$

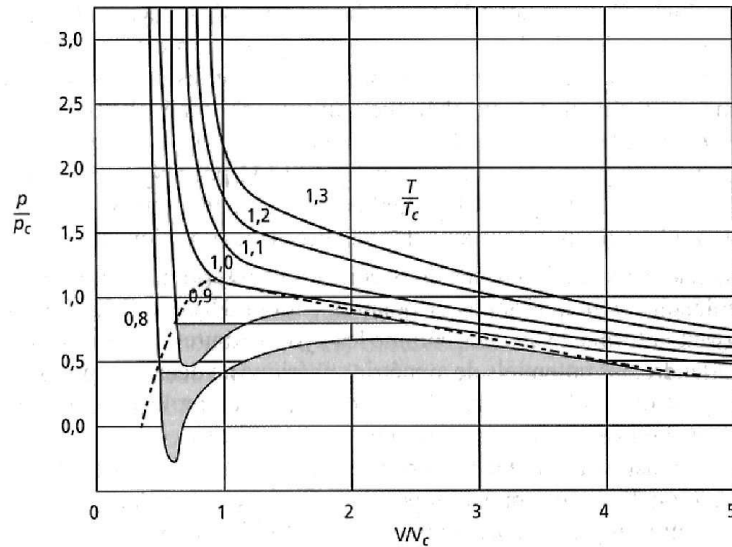
auquel correspond le volume critique

$$V_c = 3Nv_0$$

On peut réécrire l'équation d'état sous une forme canonique en utilisant les variables réduites  $p_r = p/p_c$ ,  $T_r = T/T_c$  et  $V_r = V/V_c$ . On a alors

$$\mathcal{P}_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2}$$

A l'aide de cette dernière équation, les isothermes de tous les fluides coïncident au dessus du point critique. C'est la *loi des états correspondants*. Elle avait été utilisée par Van der Waals pour prévoir la température critique de l'hélium ( $T_c = 5.2\text{K}$ ,  $\mathcal{P}_c = 2.275 \text{ atm}$ ) avant même que l'on ait pu atteindre cette basse température mais alors que Onnes avait déjà pu tracer des isothermes au-dessus du point critique.



Isothermes d'un gaz de Van der Waals dans le diagramme des variables réduites ( $\mathcal{P}_r, V_r$ ). Sous la température critique  $T_r = 1$ , la construction de Maxwell permet de corriger les isothermes de Van der Waals.

Cependant, les isothermes prédites par le modèle de Van der Waals ne présentent pas de paliers. En outre, sur une portion de ces isothermes on observe un comportement non-physique : le volume augmente avec  $\mathcal{P}$ . Pour éviter ce problème dans la zone de coexistence, on utilise la construction de Maxwell qui corrige l'équation d'état.

Dans la construction de Maxwell, on cherche à tracer des isothermes horizontales dans la zone de coexistence. Les points extrêmes de l'horizontale doivent être caractérisés par des potentiels chimiques identiques. Sur le schéma ci-dessous, on cherche à déterminer les points 1 et 2 tels que

$$\mu(1) = \mu(2)$$

ou que

$$G(1) = G(2)$$

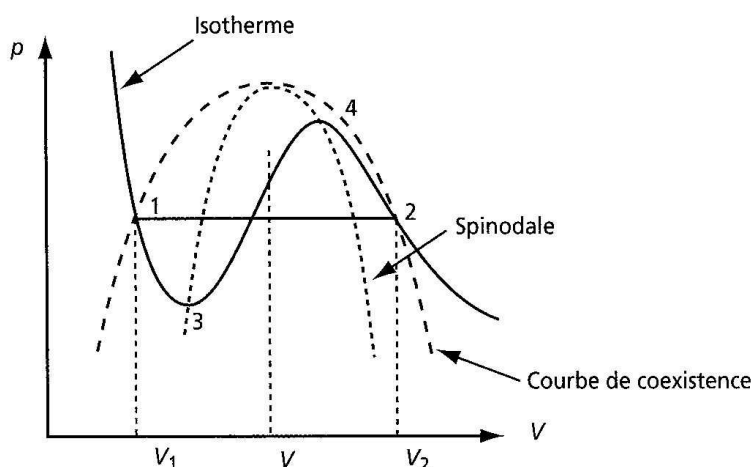
par Gibbs-Duhem. Or on sait que

$$dG = -SdT + Vd\mathcal{P} + \mu dN$$

Sur l'isotherme,  $dT = dN = 0$  et donc

$$G(2) - G(1) = \int_1^2 V dP$$

qui est l'aire comprise entre la courbe de Van der Waals et l'horizontale recherchée. Pour annuler cette aire et satisfaire ainsi l'égalité des potentiels chimiques, il suffit d'équilibrer les aires de part et d'autre de l'horizontale. Ainsi, la construction de Maxwell permet de définir géométriquement la zone de coexistence dans la diagramme  $(P, V)$ .



Construction de Maxwell. Courbe de coexistence et courbe spinodale.

Si l'on reprend une isotherme de Van der Waals dans la zone de coexistence, on peut également construire la *spinodale* qui est le lieu des points représentant les états à la limite de la stabilité. Sous la spinodale, l'équation d'état de Van der Waals n'est plus valide. Entre la courbe de coexistence et la spinodale, on retrouve les états métastables de surchauffe et de phase surfondue.

Le gaz de Van der Waals conduit donc à un point critique alors que le gaz parfait est vierge de toute transition. Ce sont les interactions définies entre molécules (via le paramètre  $K$ ) qui sont à l'origine des changements d'état.

### 8.5.3 Transition ferromagnétisme-paramagnétisme

Un autre exemple générique de transition de phase est observé dans les matériaux ferromagnétiques. Ce sont des matériaux qui présentent une aimantation permanente ( $M \neq 0$ ) en l'absence de champ magnétique extérieur. Ce ferromagnétisme s'observe dans certains métaux comme le fer, le cobalt et le nickel. Si l'on chauffe un matériau ferromagnétique au-dessus d'une température critique  $T_c$ , le ferromagnétisme disparaît pour faire place au paramagnétisme. Et si l'on refroidit cette matière sous  $T_c$ , une aimantation spontanée peut à nouveau réapparaître. La température critique s'appelle la *température de Curie*.

Pour représenter une telle transition, on trace la magnétisation  $M$  du matériau en fonction de la température  $T$ . Sous  $T_c$ , la magnétisation est non-nulle et peut être négative ou positive selon l'orientation moyenne des moments magnétiques microscopiques. Lorsque  $T > T_c$ , la magnétisation s'annule. On obtient un diagramme fort semblable au cas de la variation de densité  $\Delta\rho$  de la transition liquide-gaz. En traversant la température de Curie  $T_c$ , la magnétisation ne présente pas de saut. Par contre, on observe une divergence de la susceptibilité magnétique  $\chi$ , c.-à-dire une divergence de la dérivée première de  $M$ . On a

$$\frac{\partial M}{\partial H} = \chi = \frac{C}{|T - T_c|}$$

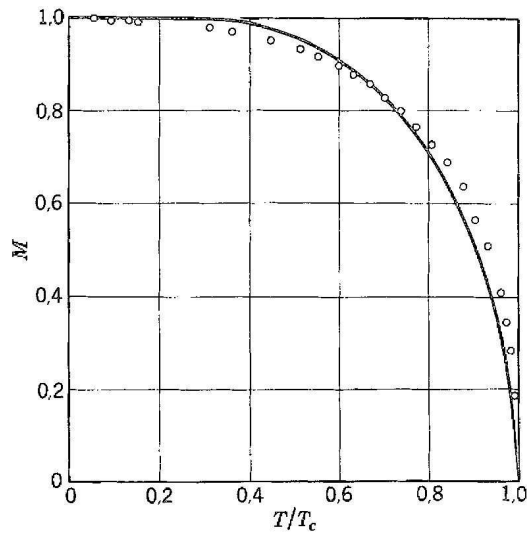
qui est la loi de Curie-Weiss. Expérimentalement, on a plutôt

$$\chi = \frac{C}{|T - T_c|^{1.33}}$$

Par contre, l'entropie est continue en  $T_c$ . Il n'y aura pas de chaleur latente pour une telle transition.

système	$T_c$ (K)
Fe	1043
Co	1388
Ni	627.2
Gd	292.5
CrO <sub>2</sub>	386.5

Points critiques de diverses matières ferromagnétiques.



Magnétisation d'un barreau de  $Ni$  en fonction de la température  $T$ .

#### 8.5.4 Origine microscopique de la transition

Des exemples précédents, on remarque qu'une transition voit une grandeur macroscopique changer brutalement au point critique. Cette grandeur macroscopique présente deux valeurs distinctes pour les deux phases qui entourent le point critique. Cette grandeur est choisie comme *paramètre d'ordre*  $m$  afin de décrire la transition. Le paramètre d'ordre est choisi au cas par cas. Le paramètre d'ordre  $m$  est la densité  $\rho$  dans le cas de la transition gaz-liquide. Le paramètre d'ordre  $m$  est la magnétisation  $M$  dans le cas du ferromagnétisme. Dans tous les cas, chaque entité microscopique peut contribuer ou non à ce paramètre d'ordre.

Quelle est l'origine microscopique de la transition? Nous avons vu qu'il ne se passait rien pour un gaz parfait alors qu'un point critique apparaissait pour un gaz de Van der Waals. Le gaz parfait est constitué de particules indépendantes alors que le gaz de Van der Waals est constitué de particules qui interagissent à courte portée. De même, des moments magnétiques indépendants (cfr chapitre 3) conduisent au simple paramagnétisme de Curie, alors que les moments magnétiques d'un cristal de  $Ni$  interagissent à courte portée et conduisent à une transition ferro-paramagnétique.

Les interactions entre entités microscopiques sont donc responsables de la transition. Ce qui est étonnant c'est qu'une simple interaction à courte portée suffit à produire un changement d'état à travers tout le système.

### 8.5.5 Ordre de la transition

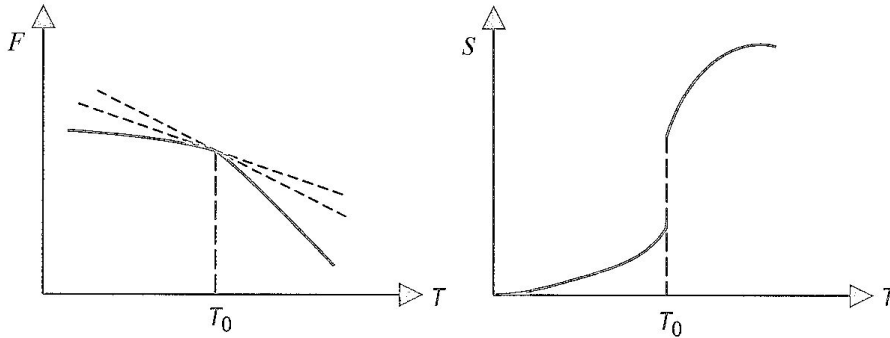
Bien que les exemples précédents soient qualitativement assez proches, on va cependant les distinguer. Ehrenfest proposa la classification suivante. Les *transitions du premier ordre* sont celles pour lesquelles il y a une discontinuité d'au moins une dérivée première de l'énergie libre. Cela implique un saut d'entropie  $\Delta S$  lors de la transition et l'existence d'une chaleur latente  $L = T\Delta S$ . Toutes les transitions entre différents états de la matière sont du premier ordre excepté au point critique. La chaleur spécifique  $c_v$  et la compressibilité  $K_T$  divergent. Les *transitions du second ordre* présentent des discontinuités des dérivées secondes de l'énergie libre. Ainsi, l'entropie est continue mais les dérivées premières de l'entropie présentent des valeurs différentes suivant les phases. La chaleur spécifique  $c_v$  présente en général un saut discontinu à la transition et la compressibilité  $K_T$  (ou la susceptibilité  $\chi$ ) diverge.

ordre	1	2
définition	discontinuité de $\frac{\partial F}{\partial T}$	discontinuité de $\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}$
propriétés	$\Delta S \neq 0$ chaleur latente $\Delta \rho \neq 0$ $c_v$ diverge $K$ diverge	$\Delta S = 0$ pas de chaleur latente $\Delta \rho = 0$ saut dans $c_v$ $K$ (ou $\chi$ ) diverge
exemples	liquide-gaz	ferro-para supra-conducteur

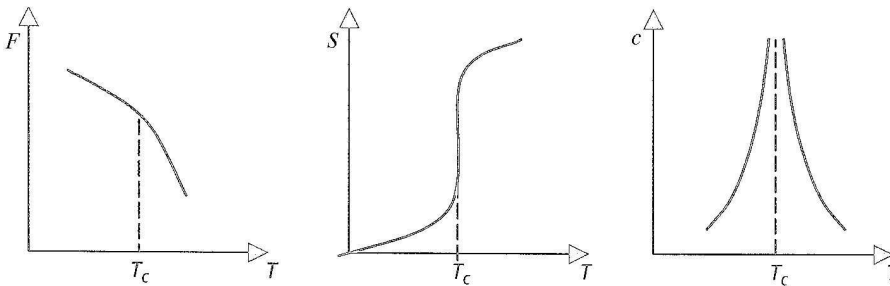
Récapitulatif des transitions de phase.

La thermodynamique rend bien compte des transitions du premier ordre via la relation de Clapeyron, mais pas des transitions du second ordre. Pour ces dernières, il faut se tourner vers la physique statistique.

De plus, on remarque que les fluctuations de l'énergie dépendent de  $c_v$ . La divergence de ce coefficient de réponse sur la transition implique donc des fluctuations géantes à travers tout le système.



Transition du premier ordre en  $T_0$ . Discontinuité de  $S$ .



Transition du second ordre en  $T_c$ . Discontinuité de  $c_v$ .

### 8.5.6 Transitions et fonction de partition

Dans l'ensemble grand canonique, on définit la fonction de partition  $Q(T, V, \mu)$  qui permet de dériver les diverses propriétés thermodynamiques d'un système qui échange de l'énergie et de la matière avec son environnement. On peut aussi écrire  $Q(z, V)$  où  $z = \exp(\mu/k_B T)$  est la fugacité du système. On a

$$\frac{\mathcal{P}}{k_B T} = \frac{1}{V} \ln Q(z, V)$$

et

$$\frac{N}{V} = \frac{z}{V} \frac{\partial}{\partial z} \ln Q(z, V)$$

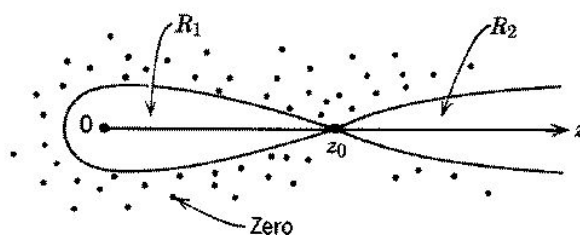
Une transition de phase correspond à une singularité dans ces grandeurs. Pour trouver le point critique, il faut donc rechercher la température finie  $T_c$  qui annule  $Q(T, V, \mu)$  ou le point  $z_c$  qui annule  $Q(z, V)$ .



Cependant, la fonction de partition  $Q(z, V)$  est un polynôme de degré  $N$  de la variable  $z$  et dont les coefficients sont positifs. On ne voit donc pas très bien comment  $Q(z, V)$  peut s'annuler ou présenter une singularité à température finie pour un nombre  $N$  de particules. La singularité si elle existe vient de la limite  $N \rightarrow \infty$  tout en maintenant la densité  $N/V$  du système constante. Si le nombre de termes de  $Q$  devient infini, on a une chance d'obtenir une singularité.

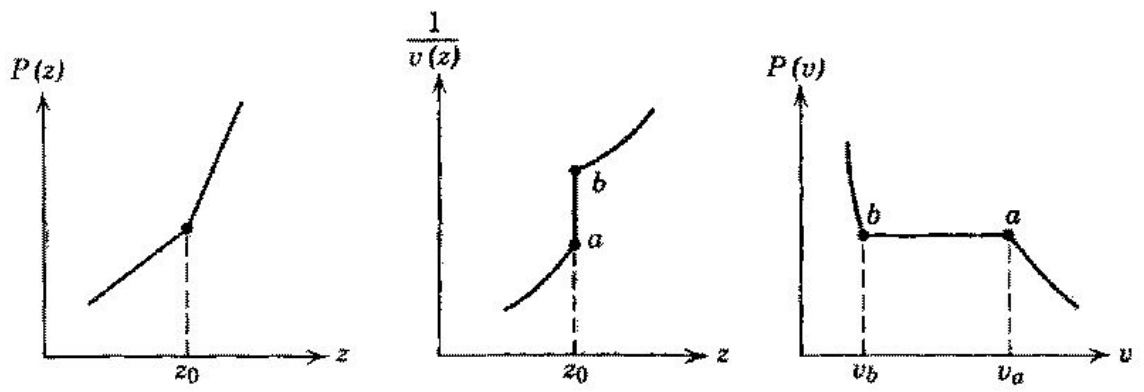
Pour étudier les transitions de phase possibles d'un système, il faut donc rechercher les  $N$  zéros de  $Q(z, V)$  dans le plan complexe  $z$ . Si on trouve une racine réelle, on peut en déduire le point critique  $T_c$ . Les autres racines complexes ne correspondent pas à de véritables transitions. Dans le plan complexe, les zéros se distribuent et définissent diverses régions autour de l'axe des  $z$  réels.

Si on peut définir une région  $R$  qui inclut un segment de l'axe réel positif  $z$  et qui ne contient aucune racine de  $Z$ , alors on peut y définir une phase continue. Si par contre une racine approche du point  $z_0$  sur l'axe des réels positifs, on assistera à 2 régions distinctes  $R_1$  et  $R_2$  où l'on trouve 2 phases bien différentes.

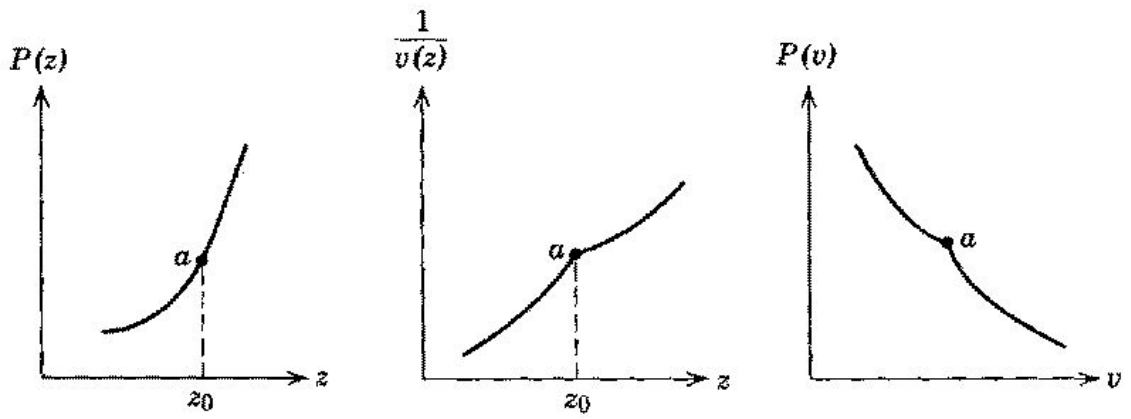


Deux régions  $R_1$  et  $R_2$  dans le plan complexe.

Yang et Lee ont démontré (admis) qu'il y a convergence des zéros de la fonction de partition au point critique lorsque  $V \rightarrow +\infty$  en conservant une densité  $N/V$  constante. Ce théorème est valable pour tous les types de transition (premier et second ordre) et conduit à une méthode assez élégante pour étudier les transitions de phase.



Transition du premier ordre le long de l'axe des  $z$  réels.



Transition du second ordre le long de l'axe des  $z$  réels.

### 8.5.7 Théorie de Landau

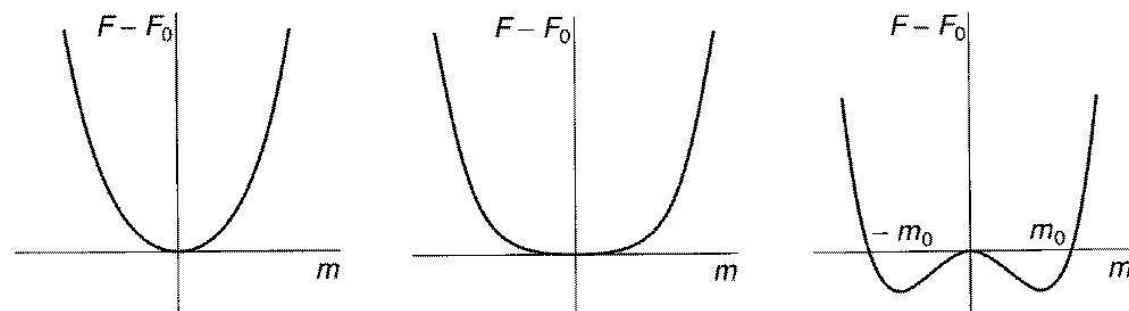
Bien que basée sur des hypothèses très simples, la théorie de Landau (1936) permet d'appréhender l'essentiel des idées physiques relatives aux transitions de phases. Dans cette théorie, on développe l'énergie libre  $F$  en fonction du paramètre d'ordre  $m$  à proximité du point critique. On ne retient que les termes compatibles avec la symétrie du système.

#### Transition du second ordre

Pour la transition ferromagnétique-paramagnétique, on ne garde que les termes de degré pair dans le développement de Landau

$$F(m, T) = F_0(T) + am^2 + bm^4$$

car le système doit être invariant lors d'un changement du paramètre d'ordre de  $m$  en  $-m$ . Comme  $m$  est une quantité bornée, on doit obligatoirement avoir  $b > 0$ . Lorsque  $a > 0$ , on obtient un minimum de l'énergie libre en  $m = 0$ . Le système est donc paramagnétique à l'équilibre. Ce comportement est observé lorsque  $T > T_c$ . Lorsque  $a < 0$ , on observe deux minima non-nuls respectivement en  $m = m_0$  et en  $m = -m_0$ , soit deux états qui coexistent. Le système est ferromagnétique. C'est ce qui est observé en  $T < T_c$ .



Théorie de Landau. Allure générale de l'énergie libre pour  $a > 0$ ,  $a = 0$  et  $a < 0$ .

On va donc poser

$$a = \alpha \left( \frac{T - T_c}{T_c} \right)$$

avec un coefficient  $\alpha > 0$ . Et si on recherche les situations d'équilibre à l'aide de

$$\left. \frac{dF}{dm} \right|_{m=m_0} = 0 = 2am_0 + 4bm_0^3$$

on obtient bien les 2 valeurs non-nulles du paramètre d'ordre sous  $T_c$

$$m_0 = \pm \sqrt{\frac{\alpha(T_c - T)}{2bT_c}} \quad (8.1)$$

On a donc bien une discontinuité du paramètre d'ordre en  $T_c$ . Si on calcule l'entropie via

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)$$

on obtient une entropie continue en  $T_c$ , ce qui signifie qu'il n'y a pas de chaleur latente lors de la transition. On assiste donc bien à une transition du second ordre.

Remarques 1 : La symétrie peut être brisée en appliquant un champ magnétique. L'énergie libre devient

$$F(m, T) = F_0(T) + am^2 + bm^4 - mH \quad (8.2)$$

Bien que la fonction ne soit pas symétrique, il s'agit bien d'une transition du second ordre car au moment de la transition,  $F(m, T_c)$  présente un seul minimum global.

Remarques 2 : La courbe d'aimantation d'un solide ferromagnétique présente une hystérésis. En effet, lorsqu'on applique une induction magnétique à ce solide, il s'aimante. Lorsque l'on ramène cette induction magnétique à zéro, on peut observer une aimantation rémanente. Les hystérésis sont caractéristiques des transitions du premier ordre. L'aimantation rémanente est attribuée aux joints entre les domaines organisés.

### Transition du premier ordre

La théorie de Landau est aussi utile pour étudier les transitions au voisinage d'un point triple dans un diagramme de phase. Dans ce cas, on développe l'énergie libre  $F$  jusqu'à l'ordre 6.

$$F(m, T) = F_0(T) + am^2 + bm^4 + cm^6$$

qui décrit aussi bien les transitions du premier ordre que celles du second ordre. En effet,  $c$  doit être positif car  $m$  est borné. La recherche des minimas de  $F$  via la condition

$$\left. \frac{dF}{dm} \right|_{m=m_0} = 0 = 2am_0 + 4bm_0^3 + 6cm_0^5$$

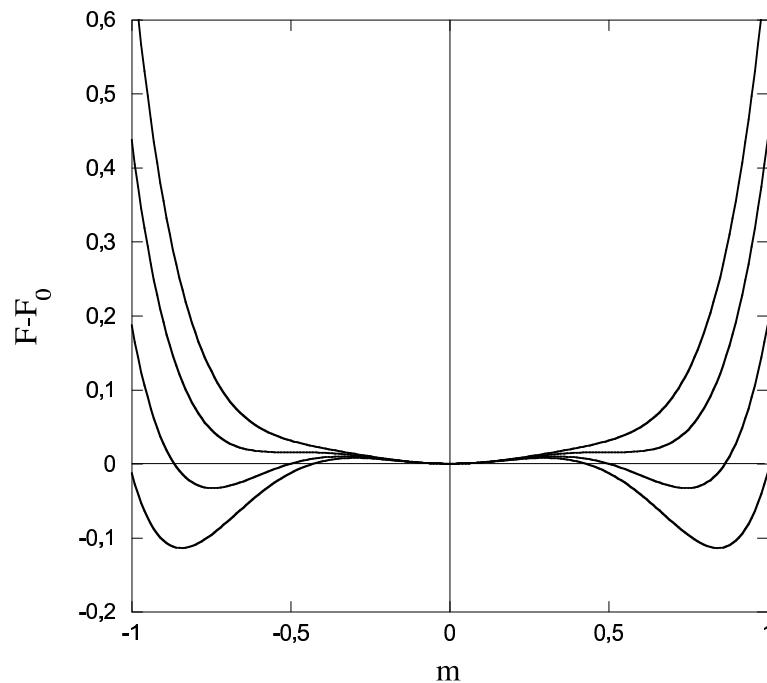
conduit à

$$m_0 = 0$$

qui est la solution triviale et deux minimas

$$m_0^2 = -\frac{b}{3c}$$

lorsque la condition  $b^2 = 3ac$  est respectée. On a donc,  $a > 0$ ,  $b < 0$  et  $c > 0$ . Dans ce cadre, on peut passer de la solution triviale du paramètre d'ordre à une valeur non-nulle de façon discontinue en fonction des paramètres.



Théorie de Landau d'une transition du premier ordre.

Cependant, le développement de Landau est souvent trop simpliste. Tout d'abord,  $F$  n'est pas analytique en  $T_c$  comme nous le verrons plus loin. Ensuite, la nature des interactions ainsi que la dimension du système n'apparaissent pas dans la théorie de Landau alors que ces paramètres sont pourtant essentiels. Pour décrire les transitions de phase, il va donc falloir se placer à l'échelle des entités microscopiques et de leurs interactions.

### 8.5.8 Landau et exposants critiques

Lorsqu'un système est proche de la transition, ses paramètres physiques caractéristiques se comporte souvent suivant des lois de puissance. En physique statistique, on a pour habitude de caractériser les transitions par rapport à ces exposants, appelés exposants critiques. Etudions ces exposants dans le cadre de la théorie de Landau et pour des champs magnétiques faibles. On a

$$F(m, T) = F(0, T) + am^2 + bm^4 - Hm \quad (8.3)$$

L'exposant  $\beta$  décrit comment le paramètre d'ordre varie par rapport à la température lorsqu'on se rapproche de  $T_c$ . Dans le modèle de Landau, on trouve que  $\beta = 1/2$  d'après l'équation (8.1).

L'inverse de la susceptibilité magnétique  $\chi$  est définie par  $\partial H / \partial m$ . En dérivant l'Eq.(8.3) par rapport à  $m$ , et en se plaçant à des faibles champs  $H$ , on trouve

$$T > T_c \quad \chi^{-1} = 2a \quad (8.4)$$

$$T < T_c \quad \chi^{-1} = 4a \quad (8.5)$$

$$(8.6)$$

Au total, on peut écrire

$$\chi \propto |T - T_c|^{-\gamma}$$

L'exposant critique  $\gamma$  est égal à 1.

Enfin, on peut déterminer comment l'aimantation  $m$  varie en fonction du champs magnétique en remarquant que si on  $T$  tend vers  $T_c$  par le haut, on a  $a = 0$ ,  $m = 0$  et donc  $F = F(0, T)$ . Ceci implique que juste sous  $T_c$ , on a

$$F = F(0, T) + bm^4 - mH$$

et donc que  $H = bm^3$ . On définit l'exposant critique  $\delta$  comme étant l'exposant de  $m$  dans l'expression  $H \propto m^\delta$ . Pour le modèle de Landau, on a donc que  $\delta = 3$ .

En résumé, on a trouvé que, dans le cadre de la théorie de Landau, on a les exposants critiques suivant :  $\beta = 1/2$ ,  $\gamma = 1$  et  $\delta = 3$ .

Expérimentalement, on trouve que  $\beta = 0.325$  et que  $\gamma = 1.24$ . Ceci montre les limitations de la théorie de Landau qui est une théorie de champ moyen. Les fluctuations ont en effet été complètement négligées. Le critère de Ginzburg-Landau va nous permettre de déterminer à partir de quand (vis à vis de la température par exemple) on peut négliger les fluctuations et utiliser l'approximation de champ moyen. Malgré ces limitations, les théories de champ moyen sont assez puissantes pour au moins donner un ordre de grandeur de la température de transition.

### 8.5.9 Théorie de Ginzburg-Landau

Cette théorie est, tout comme la théorie de Landau, basée sur des considérations phénoménologiques et se justifie par le bon accord avec les observations expérimentales.

Figure avec des joints de domaines.

Autour de la température critique, le paramètre d'ordre  $\eta$  varie spatialement dans le système. De plus, lorsque deux phases coexistent, il faut tenir compte de la frontière entre les deux phases. En effet, en ces endroits, le paramètre d'ordre varie de manière très significative vu qu'il est différent dans chacune des phases. Pour tenir compte de ces deux effets, il faut remplacer  $\eta$  par une fonction qui dépend de l'espace  $\eta(\vec{r})$ . On peut la décomposer en une partie fixe, qui est le paramètre d'ordre moyen  $\langle \eta \rangle$  et une partie fluctuante  $\eta_1(\vec{r})$ . L'idée est d'exprimer cette grandeur en terme d'ondes de fluctuation qui parcourraient le système. On écrit

$$\eta(\vec{r}) = \langle \eta \rangle + \eta_1(\vec{r}) = \langle \eta \rangle + \sum_{\vec{k}} \eta_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (8.7)$$

où  $\vec{k}$  désigne le vecteur d'onde liée à la fluctuation et les  $\eta_{\vec{k}}$  l'amplitude de ces fluctuations.

Il faut encore tenir compte de la contribution des frontières. Cette contribution devra être positive, elle devra augmenter l'énergie libre. En effet, si elle contribuait à diminuer  $F$ , cela signifierait que le système serait plus stable si il y avait plus de frontières.

On exprime l'énergie libre  $F(\eta(\vec{r}))$  en fonction de l'énergie libre volumique  $f(\eta(\vec{r}))$ . L'équation de Ginzburg-Landau est donnée par l'expression de l'énergie libre en fonction de l'énergie volumique et des variations du paramètre d'ordre dans le système.

$$F(\eta(\vec{r})) = \int dx dy dz \left( f(\eta(\vec{r})) + \frac{1}{2} \lambda |\nabla \eta(\vec{r})|^2 \right) \quad (8.8)$$

Le second terme détermine l'augmentation de l'énergie libre due aux interfaces entre des régions adjacentes définies par des valeurs de paramètre d'ordre différentes. Ce surplus énergétique est défini par le gradient du paramètre d'ordre multiplié par un paramètre  $\lambda$  appelé rigidité.

En remplaçant  $\eta(\vec{r})$  par sa décomposition en série de Fourier, on peut développer  $f(\eta(\vec{r}))$  en série de Taylor. Il vient

$$F(\eta(\vec{r})) = \int dx dy dz \left( f(\langle \eta \rangle) + \eta_1(\vec{r}) \frac{\partial f}{\partial \eta} + \frac{1}{2} \eta^2(\vec{r}) \frac{\partial^2 f}{\partial \eta^2} + \dots + \frac{1}{2} \lambda (\nabla \eta_1(\vec{r}))^2 \right) \quad (8.9)$$

Le terme linéaire en  $\eta_1$  intégré sur l'espace donne zéro. Il vient en suite en remplaçant  $\eta_1$  par sa décomposition en série de Fourier :  $F(\eta(\vec{r})) = V \left( f(\langle \eta \rangle) + \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}} |\eta_{\vec{k}}|^2 \left( \frac{\partial^2 f}{\partial \eta^2} + \lambda k^2 \right) + \dots \right)$  stabilité du système est assurée si la contribution  $f'' + \lambda k^2$  est positive. Une contribution négative signifierait qu'il existe un autre minimum local. On peut ainsi définir un critère qui nous dira si le système est stable ou non :

$$\frac{\partial^2 f}{\partial \eta^2} + \lambda k^2 = 0 \quad (8.10)$$

Il vient qu'on peut définir une valeur critique pour  $k$ , nommée  $k_c$  :

$$k_c = \sqrt{\frac{1}{\lambda} \left| \frac{\partial^2 f}{\partial \eta^2} \right|}$$

Le système est stable lorsque  $k > k_c$ . Il vient qu'il existe une longueur qui caractérise l'état de cohérence du système. Cette longueur définie par l'inverse de  $k_c$  est appelée longueur de cohérence  $c$  et est donnée par

$$c = k_c^{-1} = \sqrt{\frac{\lambda}{|f''|}}$$

Pour avoir une image de ce que représente cette longueur particulière, imaginons un système à deux dimensions. Le paramètre d'ordre du système peut être défini localement et il peut prendre des valeurs entre  $\eta_{min}$  et  $\eta_{max}$ . On décide de colorer le système en teinte de gris, blanc signifiant que le paramètre d'ordre vaut  $\eta_{min}$  et noir signifiant que le paramètre d'ordre vaut  $\eta_{max}$ . On extrait un échantillon carré de côté  $L$  hors de ce système. Si  $L$  est plus petite que  $c$ , sa couleur est uniforme. Si  $L$  est plus grand que  $c$ , il est probable que la couleur de l'échantillon ne soit pas uniforme. En d'autres termes, la longueur de cohérence donne la longueur maximale sur laquelle le paramètre d'ordre ne varie pas trop. De manière plus rigoureuse, la longueur de cohérence mesure la taille de la fluctuation la plus grande par rapport à l'état ordonné.



Appliquons de ce pas ce critère à la théorie de Landau. Prenons un potentiel  $f$  simple,

$$f(\eta) = \frac{a}{2}\eta^2 + \frac{b}{4}\eta^4$$

où  $a = \alpha(T - T_c)$ . Le minimum a lieu en  $\eta = \sqrt{-\frac{a}{b}}$ . La dérivée seconde est donnée par

$$f'' = a + 3b\eta^2 = -2a$$

La dernière relation étant obtenue lorsqu'on considère qu'on se trouve autour du minimum du potentiel. Une simple application de la définition de la longueur de cohérence donne

$$c = \sqrt{\frac{\lambda}{2\alpha(T_c - T)}}$$

On voit ainsi que la longueur de cohérence diverge en  $T_c$ !! Ce qui signifie que la taille des fluctuations est énorme et plus grande que le système. Bref, le système s'affole. Pour reprendre l'image ci-dessus des couleurs, tout le système est gris.

On peut évaluer l'énergie nécessaire pour passer d'un minimum à l'autre dans ce potentiel caractérisé par deux minima. On la trouve en multipliant l'énergie minimale  $f_m$  du système en ces deux puits de potentiel par le volume de cohérence  $c^3$ . Le critère de Ginzburg dit que si  $f_m c^3$  est de l'ordre de grandeur de l'énergie thermique, alors les fluctuations ne peuvent plus être négligées. Formellement, il vient que si

$$\frac{f_m c^3}{k_B T} = r(T) > 1$$

, les théories de champs moyen ne sont plus valables.

Appliquons ce critère à notre exemple. On trouve que

$$f_m = 0 - \left(-\frac{a^2}{4b}\right) = \frac{\alpha^2(T - T_c)^2}{4b}$$

et donc

$$r(T) = r_0 \left|1 - \frac{T}{T_c}\right|^{1/2}$$

Proche de  $T_c$ , la théorie de Landau n'est plus valide.

### 8.5.10 Exercices

1. Calculez une expression de la chaleur latente  $L$  dans le cadre de la théorie de Landau. L'énergie libre étant donnée par

$$F(m, T) = a + \frac{bm^2}{2} + \frac{cm^4}{4} + \frac{dm^6}{6}$$

avec les coefficients  $b > 0$  et  $c < 0$  pour bien avoir une transition du premier ordre.

2. Pour modéliser la transition isotrope-nématique des cristaux liquides, on utilise un développement de Landau du type

$$F(m, T) = a + \frac{bm^2}{2} - \frac{cm^3}{3} + \frac{dm^4}{4}$$

avec un paramètre d'ordre tel que  $F(m, T) \neq F(-m, T)$ . Montrez que cela peut conduire à une transition du premier ordre.



## Chapitre 9

# Modèle d'Ising

Avec ce qui précède, nous avons une représentation phénoménologique des transitions de phase. Cependant, certaines questions restent sans réponse. Comment expliquer l'occurrence de singularités dans des grandeurs macroscopiques à partir d'une description microscopique ? Quels mécanismes physiques se cachent derrière les transitions ? Comment font les entités microscopiques pour s'ordonner ou se désordonner au point critique ? Quel est le rôle des fluctuations ?

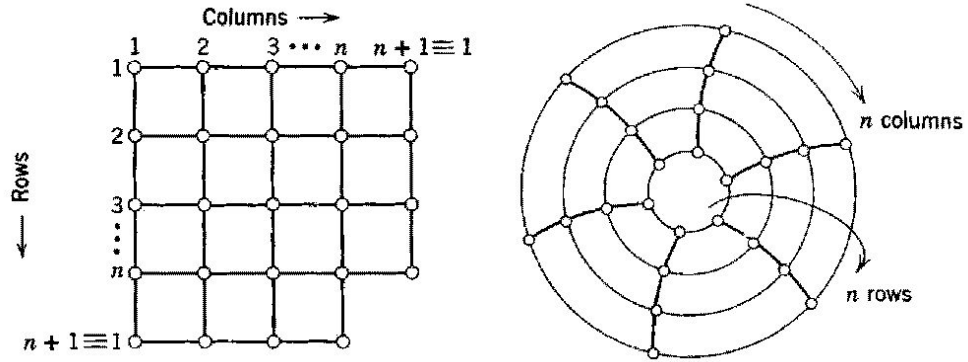
Pour obtenir une vision précise de la transition et pour modéliser la plupart des transitions observées au laboratoire, les physiciens ont introduit les modèles de spins. Le plus célèbre d'entre eux est le modèle d'Ising et fait l'objet de ce chapitre. Ce modèle fut introduit en 1925 par Ising. Il connut un grand succès en physique, surtout après l'obtention de sa solution exacte à deux dimensions par Onsager en 1944.

### 9.1 Position du problème

Le modèle d'Ising considère généralement un réseau carré sur lequel sont disposés  $N$  spins. Un spin  $\sigma_i$  représente l'état microscopique du site  $i$  du réseau. Deux états sont possibles :  $\sigma_i = \pm 1$ . Ils correspondent par exemple à un moment magnétique qui pointe soit vers le nord soit vers le sud. Les spins sont soumis à un champ extérieur  $H$ . Ils auront tendance à s'orienter selon ce champ. De plus, les spins ne sont pas indépendants. Chaque spin interagit uniquement avec ses plus proches voisins. L'énergie interne du système pour une distribution de spins  $\{\sigma_i\}$  s'écrit

$$U(\{\sigma_i\}) = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j - H \sum_i \sigma_i$$

où l'énergie de couplage définie entre les paires de spins voisins  $\langle i, j \rangle$  est  $J$  et le champ extérieur est  $H$ . Ce système de spins est mis en contact avec un thermostat à température  $T$ . Le nombre de spins étant conservé, on travaillera dans l'ensemble canonique. Pour éviter des effets de bord le long des côtés du réseau carré, on considère des conditions périodiques. Le réseau est en quelque sorte replié sur lui-même pour former un tore. Ainsi, tous les spins ont bien 4 plus proches voisins.



Le réseau carré est replié sur lui-même pour former un tore sur lequel chaque site a exactement 4 voisins.

## 9.2 Tendances

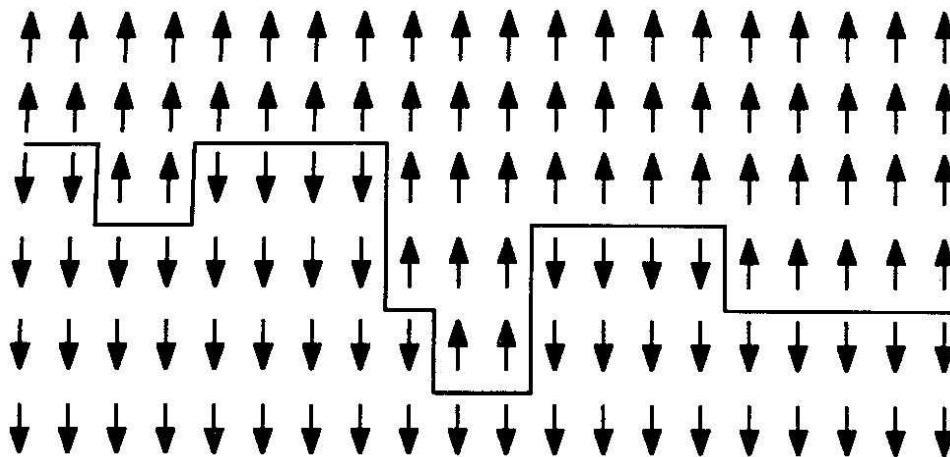
Pour dégager les grandes tendances du système, prenons un couple de spins voisins et étudions-le. Il y a 4 configurations possibles dont deux configurations de spins parallèles et deux configurations de spins antiparallèles. La fonction de partition  $Z_c$  du couple de spins s'écrit

$$Z_c = 2 \cosh[\beta J + \beta H] + 2 \cosh[\beta J - \beta H]$$

A haute température ( $k_B T \gg |J|$ ), on remarque que les spins se découplent et que les 4 configurations ont toutes la même probabilité d'occurrence. Le champ magnétique a peu d'influence. A basse température ( $k_B T \ll |J|$ ), les

spins tendent à s'orienter dans le même sens lorsque le couplage est positif ( $J > 0$ ). Par contre, on obtient un ordre antiparallèle pour un couplage négatif ( $J < 0$ ). Dans chaque cas, le champ magnétique  $H$  favorisera plutôt une configuration dont les spins sont orientés selon  $H$ .

Si on étend le comportement des 2 spins voisins à l'ensemble des  $N$  spins, les spins de même espèce forment des *domaines* organisés spatialement à basse température lorsque  $J > 0$ . On a donc une phase ordonnée. Il faut aussi noter que le niveau fondamental (de plus basse énergie) est dégénéré deux fois en l'absence de champ et pour un couplage positif ( $J > 0$  et  $H = 0$ ) : tous les spins sont positifs ou ils sont tous négatifs. A haute température, les spins sont par contre désordonnés. On s'attend à obtenir une transition entre ordre et désordre pour une température critique  $T_c$ . Ce point critique sera déterminé dans les sections suivantes. Le cas  $J < 0$  nous intéressera moins, il conduit à un ordre antiferromagnétique.



Région du réseau carré présentant deux domaines de spins d'Ising. La frontière qui sépare ces 2 régions contribue défavorablement à l'énergie totale.

### 9.3 Fonction de partition

La fonction de partition  $Z$  de l'ensemble des spins s'écrit

$$Z = \sum_{\sigma_1=\pm 1} \sum_{\sigma_2=\pm 1} \dots \sum_{\sigma_N=\pm 1} \exp [-\beta U(\{\sigma_i\})]$$

où l'on a  $2^N$  termes ! Pour calculer cette fonction de partition, il faut calculer l'énergie des  $2^N$  configurations. L'énergie totale du système est dégénérée. Pour s'en convaincre, on peut tenter d'exprimer l'énergie en fonction des seuls paramètres suivants : le nombre de spins positifs  $N_+$ , le nombre de spins négatifs  $N_-$ , le nombre  $N_{++}$  de paires de spins positifs, le nombre  $N_{+-}$  de paires de spins antagonistes. Il suffit de comptabiliser les différentes paires de spins que l'on trouve sur un réseau carré. On obtient

$$\begin{aligned} 4N_+ &= 2N_{++} + N_{+-} \\ 4N_- &= 2N_{--} + N_{+-} \\ N &= N_+ + N_- \end{aligned}$$

Ces relations sont aisément vérifiables sur un petit réseau carré. Les différentes sommes de l'énergie interne deviennent

$$\begin{aligned} \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j &= N_{++} + N_{--} - N_{+-} \\ \sum_i \sigma_i &= N_+ - N_- = 2N_+ - N \end{aligned}$$

On peut donc récrire l'énergie totale en fonction de  $N_{++}$ ,  $N_+$  et  $N$  uniquement. On obtient

$$U = -4JN_{++} + 2(4J - H)N_+ - (2J - H)N$$

qui ne simplifie pas le problème, malheureusement car la fonction de partition devient

$$Z = \exp [\beta(2J - H)N] \sum_{N_+=0}^N \exp [-2\beta(4J - H)N_+] \sum_{N_{++}} g(N_+, N_{++}) \exp [4\beta JN_{++}]$$

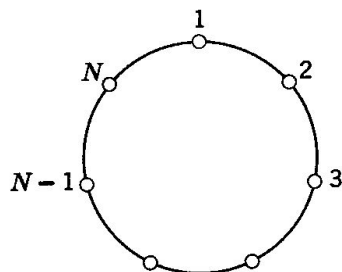
où  $g(N_+, N_{++})$  est le nombre de configurations compatibles avec  $N_+$  spins positifs distribués sur le réseau formant  $N_{++}$  paires. C'est une fonction très compliquée à obtenir analytiquement. Mais ce petit calcul nous a permis

d'illustrer à la fois la dégénérescence et la complexité qui se cache derrière l'expression simple de l'énergie interne.

Les solutions analytiques du modèle d'Ising sont rares : jusqu'à aujourd'hui, seules les solutions à une et à deux dimensions ont été obtenues ! Ces solutions seront passées en revue dans les sections suivantes. Il existe cependant des approximations, comme la *théorie de champ moyen*, qui collent assez bien au modèle. On peut également étudier le modèle d'Ising sur divers réseaux. Dans la grande majorité des cas, on montre que le modèle d'Ising présente une transition du second ordre semblable à la transition ferro-paramagnétique.

## 9.4 Chaîne d'Ising

On peut calculer la solution exacte du modèle d'Ising le long d'une boucle fermée. Le problème à une seule dimension nous permettra d'obtenir quelques résultats. Il nous permettra également d'introduire une méthode élégante pour calculer la fonction de partition  $Z$ .



Boucle fermée de  $N$  spins.

On peut calculer l'énergie interne  $U$  en se déplaçant le long de la chaîne. On a

$$U = -J \sum_{k=1}^N \sigma_k \sigma_{k+1} - H \sum_{k=1}^N \sigma_k$$

avec  $\sigma_{N+1} = \sigma_1$  pour satisfaire aux conditions périodiques. On peut symétriser le terme du champ magnétique de cette expression. On obtient une expres-



sion équivalente

$$U = -J \sum_{k=1}^N \sigma_k \sigma_{k+1} - H \sum_{k=1}^N \frac{\sigma_k + \sigma_{k+1}}{2}$$

Pour extraire les grandeurs thermodynamiques, il faut écrire la fonction de partition canonique. Elle est donnée par les  $2^N$  termes

$$Z = \sum_{\sigma_1} \sum_{\sigma_2} \dots \sum_{\sigma_N} \exp \left[ \beta \sum_{k=1}^N \left( J \sigma_k \sigma_{k+1} + \frac{1}{2} H (\sigma_k + \sigma_{k+1}) \right) \right]$$

On remarque que cette fonction de partition peut s'écrire sous la forme d'un produit de  $N$  matrices  $\mathcal{T}$

$$Z = \sum_{\sigma_1} \sum_{\sigma_2} \dots \sum_{\sigma_N} \langle \sigma_1 | \mathcal{T} | \sigma_2 \rangle \langle \sigma_2 | \mathcal{T} | \sigma_3 \rangle \dots \langle \sigma_N | \mathcal{T} | \sigma_1 \rangle$$

La *matrice de transfert*  $\mathcal{T}$  est donnée par

$$\mathcal{T} = \begin{pmatrix} \exp[\beta(J+H)] & \exp[-\beta J] \\ \exp[-\beta J] & \exp[\beta(J-H)] \end{pmatrix}$$

dont chaque élément est un facteur de Boltzmann de l'énergie d'une paire de spins. Les 4 éléments correspondent aux 4 configurations possibles. Le calcul de la fonction de partition nécessite le calcul de la puissance  $N$ ème de  $\mathcal{T}$ . Il suffit donc de considérer les deux valeurs propres de  $\mathcal{T}$ .

$$Z = \sum_{\sigma_1} \langle \sigma_1 | \mathcal{T}^N | \sigma_1 \rangle = \lambda_+^N + \lambda_-^N$$

Les deux valeurs propres de la matrice de transfert  $\mathcal{T}$  sont données par

$$\lambda_{\pm} = \exp(\beta J) \left[ \cosh(\beta H) \pm \sqrt{\sinh^2(\beta H) + \exp(-4\beta J)} \right]$$

Comme  $\lambda_+ > \lambda_-$ , la fonction de partition est dominée par le terme  $\lambda_+^N$ . On remarque que pour un champ nul, la plus grande valeur propre se réduit à  $2 \cosh(\beta J)$ . Pour calculer la magnétisation par spin dans le système, on utilise la relation

$$m = \frac{M}{N} = -\frac{1}{N} \left( \frac{\partial F}{\partial H} \right) = \frac{k_B T}{\lambda_+} \frac{\partial \lambda_+}{\partial H}$$

soit une magnétisation par spin qui vaut

$$m = \frac{\sinh(\beta H)}{\sqrt{\sinh^2(\beta H) + \exp(-4\beta J)}}$$

Pour produire une magnétisation à température finie, il faut obligatoirement un champ  $H$  non nul. Cela signifie qu'il n'y a pas de transition de phase à une seule dimension. Il n'y a donc aucune singularité dans cette version du modèle. Nous verrons plus loin que les transitions de phase ne peuvent jamais se produire dans les systèmes physiques à une seule dimension.

## 9.5 Ising à $d = 2$

Nous allons étudier le modèle d'Ising sur le réseau carré. Deux cas importants seront discutés : (i) l'approximation de champ moyen et (ii) la solution exacte. Nous calculerons les grandeurs physiques associées à ce système : magnétisation, susceptibilité magnétique, énergie interne et chaleur spécifique.

### 9.5.1 Théorie de champ moyen

Dans l'approximation de champ moyen, chaque spin pris individuellement voit un champ  $\langle \sigma \rangle$  formé par les autres spins. La somme sur toutes les paires de spins voisins peut alors être approximée par

$$\sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j = q \sum_i \sigma_i \langle \sigma \rangle = q \langle \sigma \rangle \sum_i \sigma_i$$

où  $q$  est le nombre de coordination du réseau, c.-à-dire le nombre de voisins. Pour un réseau carré,  $q = 4$ . Cependant, on va conserver ce paramètre  $q$  par souci de généralisation car l'approximation de champ moyen reste valable pour d'autres réseaux comme par exemple le réseau triangulaire ( $q = 6$ ). On remarque que le champ moyen découple les spins. On remarque également que le champ moyen  $\langle \sigma \rangle$  n'est rien d'autre que la magnétisation par spin  $m$  soit

$$\langle \sigma \rangle = \frac{N_+ - N_-}{N_+ + N_-} = m$$

Si on s'intéresse à un spin en particulier, la probabilité pour qu'il soit positif est donnée par

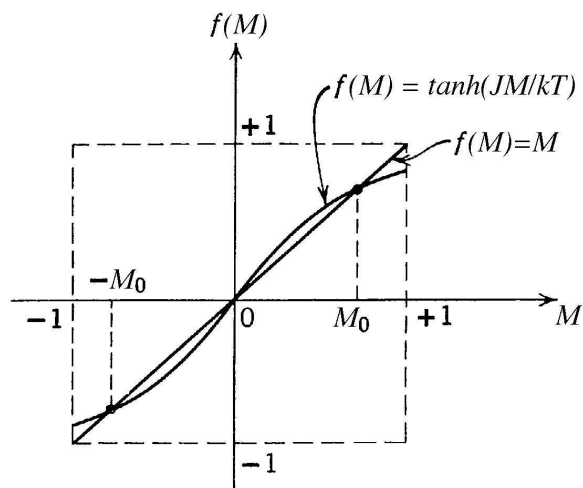
$$p_+ = \frac{\exp(\beta J q m + \beta H)}{\exp(\beta J q m + \beta H) + \exp(-\beta J q m - \beta H)}$$

et on a une probabilité  $p_- = (1 - p_+)$  qu'il soit négatif. On obtient finalement une magnétisation

$$m = p_+ - p_- = \tanh[\beta(J q m + H)]$$

que nous allons tout d'abord étudier sans champ ( $H = 0$ ). Pour obtenir

l'équation d'état magnétique des spins, il faut résoudre cette dernière relation pour  $m$ . Le plus simple est de la résoudre graphiquement en recherchant les intersections de la droite  $y(m) = m$  et de la courbe  $y(m) = \tanh(\beta J q m)$ . Ces intersections possibles sont représentées ci-dessous.



Etude graphique de la magnétisation dans l'approximation de champ moyen.

Il existe une seule intersection triviale  $m = 0$  à haute température. C'est le cas du paramagnétisme. A basse température, on a 3 solutions  $m = \{-m_0, 0, m_0\}$ . Les deux solutions non nulles sont stables et correspondent à 2 états de magnétisation spontanée. On montre que l'on passe de 1 à 3 solutions au point critique

$$T_c = \frac{Jq}{k_B}$$

c.-à-dire lorsque la tangente hyperbolique a une pente égale à 1 à l'origine des axes. Comme la magnétisation  $m_0$  est faible lorsque la température s'approche du point critique par dessous, on peut développer la tangente hyperbolique en série de  $m_0$ . Ce développement en série ( $\tanh x = x - \frac{1}{3}x^3 + \frac{2}{15}x^5 + \dots$ ) conduit à

$$m_0 = \beta J q m_0 - \frac{1}{3} (\beta J q)^3 m_0^3 + \dots$$

Et si on s'arrête au troisième ordre, on obtient

$$m_0(T) = \pm \sqrt{3} \left( \frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \left( \frac{T}{T_c} - 1 \right)^{1/2}$$

On a donc un comportement singulier de la magnétisation

$$m_0(T) \sim (T_c - T)^{1/2}$$

lorsque la température se rapproche de  $T_c$  par dessous. Ce comportement du paramètre d'ordre  $m$  est identique à celui de la théorie de Landau. L'exposant  $1/2$  est souvent noté  $\beta$  à ne pas confondre avec le coefficient de la température défini plus tôt.

On peut également calculer la susceptibilité magnétique dans cette approximation de champ moyen. La susceptibilité par spin est donnée par

$$\chi(H, T) = \left( \frac{\partial m}{\partial H} \right)_T$$

qui conduit à

$$\chi(0, T) = \frac{\beta \operatorname{sech}^2(\beta J q m)}{1 - \beta q J \operatorname{sech}^2(\beta J q m)} = \frac{1}{k_B(T - T_c)}$$

lorsque la température est abaissée vers  $T_c$  et

$$\chi(0, T) \approx \frac{1}{2k_B(T_c - T)}$$

pour  $T < T_c$ . On obtient donc une divergence de la susceptibilité magnétique au point critique. De plus, on a un comportement symétrique

$$\chi(0, T) \sim |T_c - T|^{-\gamma}$$

avec un exposant  $\gamma = 1$ .

Examinons le comportement de la chaleur spécifique du système d'Ising à proximité du point critique et à champ nul. Pour cela, il faut calculer une expression de l'énergie interne du système. Dans l'approximation de champ moyen, on peut écrire que l'énergie moyenne est donnée par

$$\langle U \rangle = -J \sum_{\langle i, j \rangle} \langle \sigma_i \rangle \langle \sigma_j \rangle = -\frac{N}{2} J q m^2$$

La chaleur spécifique à champ constant  $c_h$  (et à champ nul) est alors

$$c_h = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{H=0} = \frac{3}{2} N k_B$$

pour  $T < T_c$  et

$$c_h = 0$$

pour  $T > T_c$ . On assiste donc à un saut discontinu de la chaleur spécifique au point critique. Cela devrait conduire à une chaleur latente.

Pour terminer le tour des propriétés physiques du modèle d'Ising dans le cadre de cette approximation de champ moyen, examinons l'effet du champ extérieur  $H$ . On recherche souvent l'isotherme critique  $m(H, T_c)$ . Si l'on reprend le résultat général

$$m = \tanh[\beta(Jqm + H)]$$

On peut développer et ne garder que les premiers termes

$$m \approx m + \beta H - \frac{1}{3}(m + \beta H)^3 + \dots$$

donne près de  $H = 0$  l'isotherme critique

$$m(H, T_c) \sim \text{sign}(H) |H|^{1/\delta}$$

avec un exposant  $\delta = 3$ .

Avant de passer à la solution exacte, il faut souligner que l'approximation de champ moyen néglige complètement la dimensionnalité du réseau considéré. Par exemple, un réseau triangulaire ( $q = 6$ ) y est équivalent à un réseau cubique ( $q = 6$ ). De plus, cette approximation prédit une transition pour une chaîne de spins ( $q = 2$ ) ce qui est contraire à la solution exacte que nous avons obtenue via la méthode de la matrice de transfert. Il faut donc prendre cette approximation de champ moyen avec beaucoup de précautions. Néanmoins, elle a fourni des comportements intéressants pour la description de transitions de phase.

### 9.5.2 Solution exacte d'Onsager

En utilisant la méthode de la matrice de transfert  $\mathcal{T}$  étendue au cas bidimensionnel, Onsager a obtenu la solution exacte à  $d = 2$  lorsque le champ est nul ( $H = 0$ ). Sur un réseau carré, le modèle d'Ising présente une transition de phase en

$$T_c = \frac{2J}{k_B \ln(1 + \sqrt{2})} \approx \frac{2.269J}{k_B}$$

soit environ la moitié de la valeur critique prédite par la théorie de champ moyen. Au-delà de cette température critique exacte, la magnétisation s'annule brutalement. Lorsque  $T < T_c$ , la magnétisation par spin  $m$  varie comme

$$m \sim (T_c - T)^\beta$$

avec un exposant faible  $\beta = 1/8$ . Ce comportement de la magnétisation spontanée est différent du cas précédent ( $\beta = 1/2$ ). La figure ci-dessous illustre le comportement global de  $m(H, T)$ .

La susceptibilité magnétique  $\chi$  diverge en  $T_c$ . On a

$$\chi(0, T) \sim |T_c - T|^{-\gamma}$$

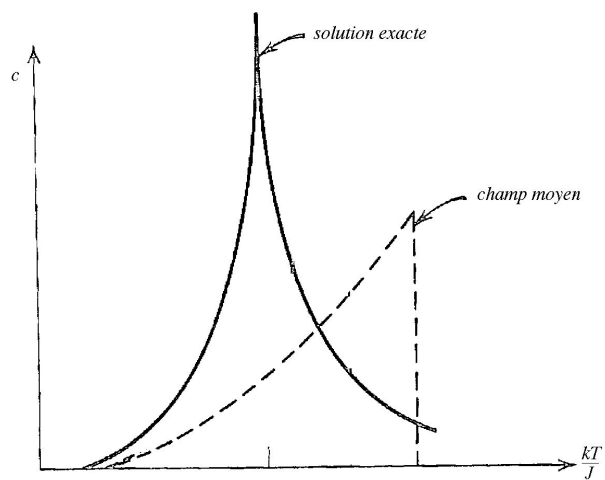
avec cette fois-ci un exposant  $\gamma = 7/4$  différent du cas  $\gamma = 1$  obtenu dans la théorie de champ moyen. La chaleur spécifique a elle aussi un comportement bien différent, elle diverge de façon logarithmique en  $T_c$ . On a

$$c_h \sim -\ln |T_c - T|$$

mais l'énergie interne est continue en  $T_c$  ce qui signifie qu'il n'y a pas de chaleur latente. On assiste donc bien à une transition du second ordre.

### 9.5.3 Récapitulatif

Pour le modèle d'Ising sur un réseau carré, on a



Chaleur spécifique dans le modèle d'Ising.

solution	$m(0, T)$	$\chi(0, T)$	$c_h$	$ m(H, T_c) $
champ moyen	$\sim (T_c - T)^{1/2}$	$\sim  T_c - T ^{-1}$	—	$\sim  H ^{1/3}$
Onsager	$\sim (T_c - T)^{1/8}$	$\sim  T_c - T ^{-7/4}$	$\sim -\ln  T_c - T $	$\sim  H ^{1/5}$

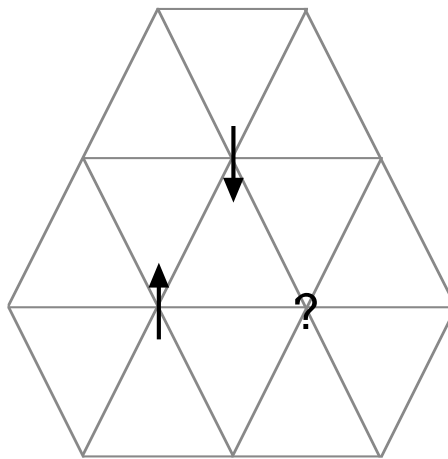
Diverses grandeurs physiques à proximité du point critique.



## 9.6 Antiferromagnétisme et frustration

Lorsque  $J < 0$ , on voit apparaître un ordre antiferromagnétique sous une température critique  $T_c$  qui est la même que pour un couplage ferromagnétique. Le modèle est bien symétrique lorsque le couplage change de signe. Cependant, la magnétisation par spin  $m$  n'est plus réellement un bon paramètre d'ordre pour décrire la transition.

Lorsque le couplage est négatif, le réseau peut également induire le phénomène de *frustration*. C'est ce qui se produit par exemple sur des réseaux triangulaires. Dans le cas frustré, il existe de nombreux états de plus basse énergie alors qu'il n'en existe que 2 sur un réseau carré. Le système est alors perdu dans une multitude d'états de basse énergie. Nous reviendrons sur la frustration dans le chapitre suivant.



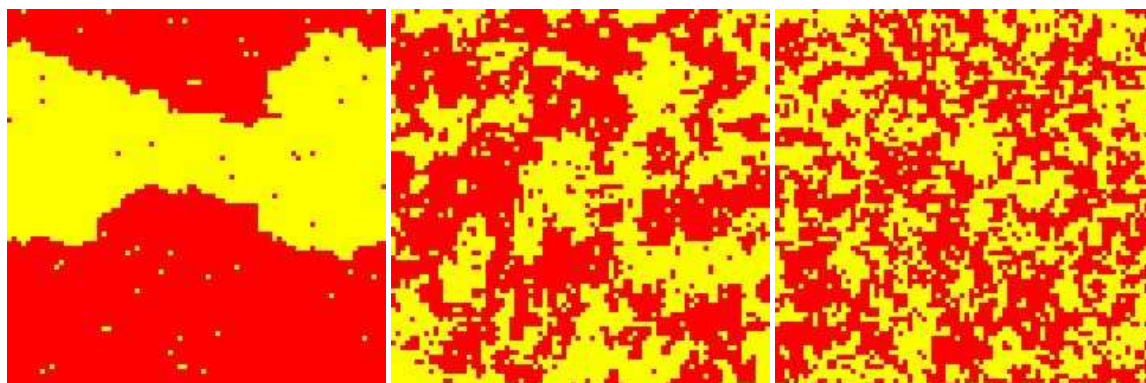
Trois spins voisins sur un réseau triangulaire. Lorsque le couplage est négatif, il existe de nombreux états qui minimisent l'énergie totale.

## 9.7 Simulations

Le modèle d'Ising présente en général une transition de phase pour  $d \geq 2$ . Lorsque  $d > 2$ , il n'y a pas de solution exacte. Il faut alors utiliser des méthodes approchées ou effectuer des simulations numériques. Pour simuler un système d'Ising à l'équilibre, on utilise bien souvent la méthode de Monte-Carlo. L'algorithme est simple. A chaque pas de temps, il suffit de choisir un

spin  $i$  au hasard sur le réseau. On calcule ensuite le bilan d'énergie  $\Delta U$  suite au retournement du spin. Si la variation d'énergie est négative, on retourne le spin. Si la variation d'énergie est positive, on retourne le spin mais avec une probabilité  $\exp(-\beta\Delta U)$ .

L'intérêt des simulations réside dans l'accès de l'image du système de spins. Si l'on se place à l'échelle des spins, on remarque qu'au delà de  $T_c$ , les spins semblent désordonnés et leurs états aléatoires. A proximité de  $T_c$ , de grands domaines de spins orientés dans la même direction entrent en compétition sur le réseau. Au cours du temps, des défauts apparaissent et disparaissent, les frontières entre les domaines sont tortueuses et se déplacent. Ainsi, les spins d'Ising ont un comportement collectif complexe à proximité de  $T_c$ . A très basse température, un seul domaine de spins domine le réseau et érode petit à petit les autres domaines. Les frontières entre domaines sont lissées. La magnétisation est non-nulle.



Système de 100x100 spins d'Ising à T...

Pour repérer le point critique, il suffit d'abaisser la température et de mesurer  $m$ . Dès que  $m$  s'écarte de zéro, on a atteint  $T_c$ . Cependant, cette méthode n'est pas précise car il faut utiliser des réseaux étendus et des temps de simulations très longs. Il existe d'autres méthodes plus précises.

Le tableau ci-dessous reprend les valeurs exactes ou numériques de  $T_c$  pour divers systèmes d'Ising ainsi que la valeur de  $T_c^*$  en théorie de champ moyen.

$d$	réseau	$q$	$J/k_B T_c$	$J/k_B T_c^*$
1	chaîne	2	-	0.500
2	nid d'abeille	3	0.658	0.333
2	carré	4	0.441*	0.250
2	triangulaire	6	0.275	0.167
3	cubique	6	???	0.167

Points critiques du modèle d'Ising sur divers réseaux. \* = résultat exact.

## 9.8 Exercices

1. Considérez trois spins d'Ising en interaction :  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$  et  $\sigma_3$ . Le champ extérieur est nul ( $H = 0$ ).
  - Calculez  $Z$  pour une configuration ouverte :  $\sigma_3$  ne voit pas  $\sigma_1$ .
  - Calculez  $Z$  pour une configuration fermée :  $\sigma_3$  interagit avec  $\sigma_1$ .
  - A l'aide des fonctions de partition obtenues, montrez que le second cas conduit à de la frustration pour  $J < 0$ .
2. Dans l'exercice précédent, calculez la corrélation  $\langle \sigma_1 \sigma_2 \rangle$ .
- 3.

# Chapitre 10

## Modèles de spins

Pour étudier les transitions de phase du second ordre, les physiciens statistiques utilisent des modèles de *spins* comme le modèle d'Ising. Un spin à deux états peut représenter à peu près n'importe quel agent microscopique : un moment magnétique positif ou négatif, une vacance ou une présence d'atome, une configuration quelconque de molécule, un virus actif ou inactif, un agent financier qui achète ou vend des actions, etc... On peut aussi imaginer des spins à plus de deux états ou même des spins vectoriels. Les divers modèles de spins et leurs applications potentielles sont passés en revue dans ce chapitre.

### 10.1 Gaz sur réseau

Pour illustrer une nouvelle application du modèle d'Ising, considérons un gaz sur réseau. Des particules se distribuent (s'adsorbent) sur les sites  $i$  d'un réseau carré. Le nombre  $N$  de particules peut varier. Les particules voisines interagissent. Cela modélise par exemple un potentiel à courte portée comme un potentiel de type Lennard-Jones. On définit une énergie d'interaction  $-u_0$  par paire de particules voisines. La présence ou non de particule sur un site  $i$  est donnée par la variable  $x_i = \{0, 1\}$ . L'énergie totale du système de particules est simplement donnée par

$$U = -u_0 \sum_{\langle i,j \rangle} x_i x_j + \mu \sum_i x_i$$

La dernière somme indique que le nombre de particules peut varier et on doit donc travailler dans l'ensemble grand canonique. Ce modèle est équivalent

au modèle d'Ising. En effet, on retrouve des spins  $\sigma_i = \pm 1$  sur les sites en posant

$$x_i = \frac{1}{2}(\sigma_i + 1)$$

Un spin positif correspond donc à la présence d'une particule sur un site et un spin négatif correspond à une lacune. On retrouve un hamiltonien de type Ising à une constante près

$$U = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j - H \sum_i \sigma_i + c$$

dont les paramètres sont

$$\begin{cases} J = u_0/4 \\ H = u_0 - \mu/2 \\ c = \mu N/2 - u_0 N/2 \end{cases}$$

On trouve ainsi une nouvelle application du modèle d'Ising pour ce cas particulier où les paramètres  $J$  et  $H$  sont corrélés.

Une autre application directe du modèle d'Ising lié au gaz sur réseau est la description des alliages binaires c.-à-dire la distribution de 2 atomes  $A$  et  $B$  sur les sites d'un réseau en fonction des énergies d'interaction et de la température.

## 10.2 Interfaces fluides

Prenons le système d'Ising classique à champ nul. Un spin positif représente la présence de fluide  $A$  en un point du système alors qu'un spin négatif représente plutôt la présence de fluide  $B$  en ce point. La conservation de la matière impose que la magnétisation reste constante. Sous cette condition, le système d'Ising évolue uniquement pour minimiser la longueur des frontières entre domaines et donc pour minimiser la tension superficielle entre les deux fluides.

Le modèle d'Ising est ainsi utilisé pour modéliser la nucléation, la séparation de phases et le mouillage de surfaces.

### 10.3 Modèle de Potts

D'autres modèles de spins ont été inventés pour rendre compte de transitions de phases avec un plus grand nombre d'états distincts. Le modèle de Potts (1952) est l'extension naturelle du modèle d'Ising. On considère des spins à  $q$  états :  $\sigma_i = \{1, 2, \dots, q\}$ . L'énergie totale est donnée par

$$U = -J \sum_{\langle i, j \rangle} \delta(\sigma_i, \sigma_j)$$

où on utilise la fonction de Kronecker.

$$\delta(m, n) = \begin{cases} 1 & \text{si } m = n \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$$

Cette forme du hamiltonien est assez différente du cas d'Ising car deux spins voisins qui diffèrent ne contribuent pas à l'énergie totale. Cependant, on retrouve le modèle d'Ising pour  $q = 2$  à un facteur près de l'énergie de couplage. Dans le cas  $q = 2$ , on peut en effet associer les 2 états de Potts par les états -1 et +1 d'Ising. On peut exprimer les 2 énergies internes en fonction du nombre de paires positives  $N_{++}$ , du nombre de paires négatives  $N_{--}$  et du nombre de paires de spins opposés  $N_{-+}$ . On a

$$\begin{cases} U_{Ising} = -J_{Ising}(N_{++} + N_{--}) + J_{Ising}N_{-+} \\ U_{Potts} = -J_{Potts}(N_{++} + N_{--}) \end{cases}$$

comme  $N_{-+} = 2N - (N_{++} + N_{--})$ , on a

$$\begin{cases} U_{Ising} = -2J_{Ising}(N_{++} + N_{--}) + 2J_{Ising}N \\ U_{Potts} = -J_{Potts}(N_{++} + N_{--}) \end{cases}$$

et comme l'énergie est toujours définie à une constante près, on a bien

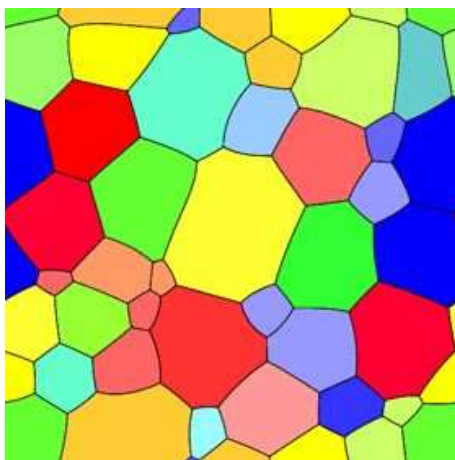
$$J_{Potts} = 2J_{Ising}$$

Sur un réseau carré ( $d = 2$ ), le modèle de Potts présente une transition en

$$T_c = \frac{J}{k_B \ln(1 + \sqrt{q})}$$

sous laquelle un seul des  $q$  états domine le réseau. Au-dessus de  $T_c$ , on a une phase désordonnée.

Outre le magnétisme (à  $q$  faible), le modèle de Potts est utilisé pour modéliser des structures cellulaires comme des tissus, des mousses ou des polycristaux pour de très grandes valeurs de  $q$ .



Simulation d'une structure cellulaire avec  $q = 32$  états ( $d = 2$ ).

## 10.4 Modèle XY

Le modèle XY utilise des spins vectoriels  $\vec{\sigma}_i = (\sigma_{xi}, \sigma_{yi})$  à deux composantes. Le module de ces vecteurs est constant

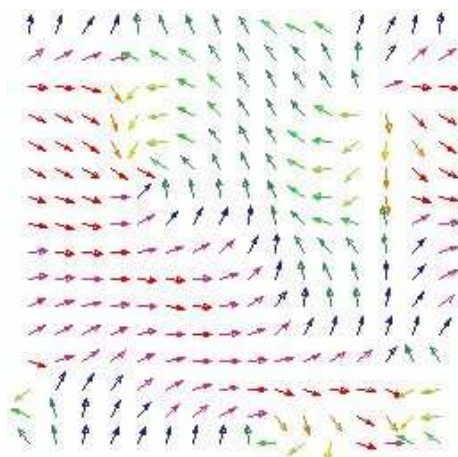
$$\sigma_{xi}^2 + \sigma_{yi}^2 = 1$$

et l'énergie totale est donnée par

$$U = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{\sigma}_i \cdot \vec{\sigma}_j = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \cos(\alpha_i - \alpha_j)$$

où l'on considère un produit scalaire entre spins voisins. La transition observée avec ce modèle est appelée transition de Kosterlitz-Thouless à  $d = 2$ .

Cette transition est particulière et sépare une phase désordonnée à haute température d'une phase composée d'ondes de spins à basse température.



Simulation d'un modèle  $XY$  bidimensionnel à basse température.

## 10.5 Modèle d'Heisenberg

C'est encore un hamiltonien de type Ising avec des spins à trois composantes  $\vec{\sigma}_i = (\sigma_{xi}, \sigma_{yi}, \sigma_{zi})$ . On a souvent une énergie interne définie par

$$U = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{\sigma}_i \cdot \vec{\sigma}_j - H \sum_i \sigma_{zi}$$

où l'on reconnaît une énergie Zeeman pour le terme du champ. On peut encore étendre ces modèles de spins à  $n$  composantes. On retrouve par exemple le cas de Bose pour  $n \rightarrow \infty$ .



## 10.6 Verres de spins

Les verres de spins considèrent des interactions aléatoires pour chaque paire de spins (de type Ising, Potts ou XY). On a par exemple

$$U = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \sigma_i \sigma_j$$

avec  $J_{ij} \in [-J_0, +J_0]$  c.-à-dire des paires ferromagnétiques et antiferromagnétiques distribuées aléatoirement sur le réseau. Ces interactions aléatoires engendrent bien souvent des frustrations. Il n'y a plus d'état unique de plus basse énergie mais une très grande quantité d'états d'énergies voisines. Le système cherche désespérément l'équilibre sans jamais le trouver. A basse température, les spins sont gelés dans des configurations aléatoires. Le système passe lentement à travers des configurations de basse énergie. Cet état est appelé état *verre de spins* par analogie aux matériaux vitreux.

Un modèle très étudié est le modèle de Sherington-Kirkpatrick qui est donné par le même hamiltonien

$$U = - \sum_{\{i,j\}} J_{ij} \sigma_i \sigma_j$$

excepté que l'on somme sur toutes les paires de spins  $\{i, j\}$  du système. L'interaction a une portée infinie. De plus les couplages  $J_{ij}$  sont distribués selon une gaussienne

$$P(J_{ij}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi J}} \exp\left(-\frac{J_{ij}^2}{2J^2}\right)$$

où  $J$  est la variance de cette distribution.

## 10.7 Exercices

1. Ecrire la fonction de partition du modèle de Potts ( $q = 2$ ) sur une boucle fermée à l'aide de la matrice de transfert. Vérifiez qu'on retrouve bien une fonction de partition similaire au cas du modèle d'Ising.

2. Reprenez l'exercice précédent et généralisez la matrice de transfert  $\mathcal{T}$  à  $q$  états.
3. ???



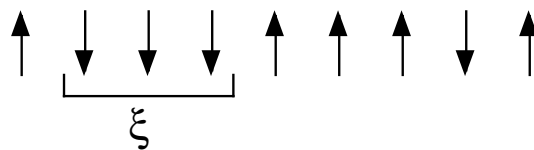
## Chapitre 11

# Phénomènes critiques et lois d'échelle

Dans ce chapitre, nous allons décrire la phénoménologie générale des transitions de phases et relier entre elles les grandeurs thermodynamiques.

### 11.1 Interprétation en termes de chemins

On peut facilement résoudre des problèmes de spins à une seule dimension. Malheureusement, les transitions de phases n'ont jamais lieu à  $d = 1$  ! C'est ce que nous allons montrer dans cette section par un raisonnement en termes de propagation d'information.



Si l'on considère une propagation d'ordre de proche en proche le long d'une chaîne ouverte d'Ising, la corrélation entre deux spins voisins est donnée par

$$\langle \sigma_i \sigma_{i+1} \rangle = \tanh(\beta J)$$

lorsque  $H = 0$ . La corrélation à une distance  $r$  est alors donnée par

$$C_r = \langle \sigma_i \sigma_{i+r} \rangle = [\tanh(\beta J)]^r = \exp\left(-\frac{r}{\xi}\right)$$

Cette corrélation décroît exponentiellement (à la manière des probabilités conditionnelles) avec une taille caractéristique  $\xi$  telle que

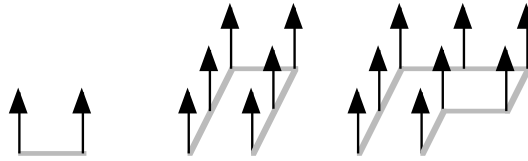
$$\xi = -\frac{1}{\ln [\tanh(\beta J)]}$$

Cette taille caractéristique représente en fait la taille moyenne des domaines le long de la chaîne. On comprend donc bien qu'un ordre parfait (c-à-dire une magnétisation non-nulle) est obtenu pour  $\xi \rightarrow \infty$  qui ne peut se réaliser que pour une température nulle ou un couplage infini! Un raisonnement similaire est obtenu pour tout système de spins. Il n'existe donc pas de réelle transition de phase à une  $d = 1$ .

Pour  $d > 1$ , la situation est complètement différente. En effet, le nombre de chemins qui propagent l'ordre croît exponentiellement avec  $r$ . L'étude de la corrélation  $C_r$  entre deux spins séparés par une distance  $r$  revient à calculer

$$C_r = \sum_{\ell \geq r} n(\ell) [\tanh(\beta J)]^\ell$$

où l'on a sommé sur les  $n(\ell)$  chemins possibles de longueur  $\ell$  pouvant propager l'information. Dans ce calcul, on a deux exponentielles en compétition :  $n(\ell)$  qui croît avec  $\ell$  et la corrélation le long des chemins décroît avec  $\ell$ . Suivant la symétrie du problème ou la valeur de  $J/k_B T$ , ces deux exponentielles peuvent se *rattraper* et induire des corrélations très importantes.



Au point critique,  $\xi$  diverge et l'on observe non plus une décroissance exponentielle de  $C_r$  mais une décroissance en loi de puissance du type

$$C_r \sim \frac{\exp(-r/\xi)}{r^{d-2+\eta}}$$

ce qui correspond à des corrélations extrêmement douces se propageant à travers tout le réseau. Cette loi de puissance implique non-seulement la divergence de la taille  $\langle r \rangle$  des domaines mais aussi des fluctuations  $\langle r^2 \rangle$ . Bien que l'interaction soit définie de proche en proche à l'échelle des entités microscopiques, on observe au point critique des corrélations se propageant à travers tout le système pour autant qu'il existe un nombre suffisamment élevé de chemins.

## 11.2 Exposants critiques

Soit un système physique dont l'énergie libre  $F(T, M)$  est fonction de deux variables thermodynamiques : la température  $T$  et un paramètre d'ordre extensif  $M$  couplé à un champ extérieur  $H$ . L'enthalpie libre est  $G(T, H) = F + MH$ . Le nombre de particules  $N$  est constant. Ce système présente un point critique en  $(T_c, H_c, M_c)$ . Par souci de généralisation, on travaillera avec les variables réduites

$$\left\{ \begin{array}{l} m = M - M_c \\ h = H - H_c \\ t = \frac{T - T_c}{T_c} \end{array} \right.$$

A proximité du point critique, on observe les comportements suivants pour la chaleur spécifique, le paramètre d'ordre, la susceptibilité et l'isotherme critique.

$$\left| \begin{array}{lll} c_h(t, 0) = -t \left( \frac{\partial^2 G}{\partial t^2} \right)_h & \sim t^{-\alpha} & (t > 0) \\ & \sim (-t)^{-\alpha'} & (t < 0) \\ m(t, 0) = - \left( \frac{\partial G}{\partial h} \right)_t & \sim (-t)^\beta & (t < 0) \\ \chi(t, 0) = \left( \frac{\partial m}{\partial h} \right)_t & \sim t^{-\gamma} & (t > 0) \\ & \sim (-t)^{-\gamma'} & (t < 0) \\ m(0, h) & \sim |h|^{1/\delta} \text{sign}(h) & \end{array} \right.$$

Ces lois de puissance sont complètement décrites via leurs 6 *exposants critiques*. On a déjà rencontré ces exposants dans le cas du modèle d'Ising mais

aussi dans le cas de la théorie de Landau. L'équation d'état étant donnée par

$$h = \left( \frac{\partial F}{\partial m} \right)_t$$

qui pour le développement de Landau

$$F(t, m) = a + \frac{b_0 t}{2} m^2 + \frac{c}{4} m^4 + \dots$$

conduit à l'équation d'état

$$h \approx b_0 m \left( t + \frac{c}{b_0} m^2 + \dots \right)$$

et aux exposants critiques :  $\alpha = \alpha' = 0$ ,  $\beta = 1/2$ ,  $\gamma = \gamma' = 1$ , et  $\delta = 3$ . Cependant, les exposants critiques varient d'un modèle à un autre et varient lorsque l'on passe d'une dimension à une autre. Pour retrouver la grande variété des exposants que les modèles de spins présentent, on utilise l'hypothèse suivante. A proximité du point critique ( $t = 0$ ), l'énergie libre et l'enthalpie libre sont dominées par un terme qui est une fonction homogène, c.-à-dire un terme qui se transforme suite à un changement d'échelle  $\lambda$  comme

$$G(t, h) = \lambda G(\lambda^s t, \lambda^r h)$$

Ainsi, on a

$$\begin{aligned} m(t, h) &= - \left( \frac{\partial G}{\partial h} \right) = \lambda^{r+1} m(\lambda^s t, \lambda^r h) \\ \chi(t, h) &= \lambda^{2r+1} \chi(\lambda^s t, \lambda^r h) \\ c_h(t, h) &= \lambda^{2s+1} c_h(\lambda^s t, \lambda^r h) \end{aligned}$$

et dans les deux cas particuliers  $h = 0$ ,  $\lambda = |t|^{-1/s}$  et  $t = 0$ ,  $\lambda = |h|^{-1/r}$ , on trouve

$$\begin{aligned} m(t, 0) &= (-t)^{-(r+s)/s} m(-1, 0) \\ m(0, h) &= |h|^{-(r+1)/r} m(0, \pm 1) \\ \chi(t, 0) &= |t|^{-(2r+1)/s} \chi(\pm 1, 0) \\ c_h(t, 0) &= |t|^{-(2s+1)/s} c_h(\pm 1, 0) \end{aligned}$$

ce qui donne 4 exposants critiques

$$\begin{aligned} \alpha' &= \alpha = \frac{2s+1}{r+1} \\ \beta &= -\frac{s}{r+1} \\ \gamma' &= \gamma = \frac{2r+s}{r+1} \\ \delta &= -\frac{s_r}{r+1} \end{aligned}$$

Et en éliminant  $r$  et  $s$  de ces relations, on obtient les deux relations

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2$$

$$\gamma = \beta(\delta - 1)$$

Ces relations sont vérifiées pour les exposants critiques (cfr tableau ci-dessous). Deux exposants critiques suffisent donc à décrire un phénomène critique. Les autres exposants en découlent. D'autres relations existent avec les deux exposants  $\nu$  et  $\eta$ .

modèle	$d$	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$
Landau	$d$	0	1/2	1	3
Ising	2	0	1/8	7/4	15
Ising	3	0.325	0.630	?	?
Potts $q = 3$	2	1/9	5/6	?	?
Potts $q = 4$	2	1/12	2/3	?	?
XY	2	-	0!!	?	?
Heisenberg	3	0.3	0.7	?	?

### 11.3 Hypothèse de Kadanoff

L'hypothèse d'échelle utilisée dans la section précédente n'est basée sur aucune justification physique. Kadanoff a développé cette hypothèse pour la rendre plus attractive. Il décompose le système en hypercubes de côtés  $b$ . Le nombre de spins dans chaque hypercube est donc  $b^d$ . On cherche à décrire le système à l'échelle  $b$ . Nous avons vu que la partie singulière de l'enthalpie (et de l'énergie) est homogène. On retrouve la forme



$$G(t, h) = b^{-d}G(b^y t, b^x h)$$

utilisé dans la section précédente. De plus, on s'attend à ce que la longueur de cohérence  $\xi$  soit réduite de  $b$  à l'échelle des hypercubes

$$\xi(t, h) = b\xi(b^y t, b^x h)$$

Cette dernière relation conduira à de nouveaux résultats. Nous avons

$$\xi(t, 0) \sim |t|^{-\nu}$$

et donc

$$\frac{1}{y} = \nu$$

Comme ces relations sont valables pour tout  $b$ , on pose  $b = |t|^{-1/y}$  et on obtient

$$G(t, 0) = |t|^{-d\nu}G(\pm 1, 0)$$

$$\xi(t, 0) = |t|^{-\nu}\xi(\pm 1, 0)$$

La première relation est liée à la chaleur spécifique et

$$2 - \alpha = d\nu$$

De même, on sait que les corrélations entre spins séparés d'une distance  $r$  sont données par

$$\langle \sigma_0 \sigma_r \rangle \sim \frac{\exp(-r/\xi)}{r^{d-2+\eta}}$$

et les corrélations entre superspins  $\mu$  sont données par une forme similaire

$$\langle \mu_0 \mu_{r/b} \rangle \sim \frac{\exp(-r/b/\xi/b)}{(r/b)^{d-2+\eta}}$$

et comme  $\mu \sim b^{-x}\sigma$ , on a

$$2x = d + 2 - \eta$$

soit une nouvelle relation

$$\gamma = \nu(2 - \eta)$$

On a donc une représentation des transitions de phases via les valeurs de 6 exposants critiques : 4 exposants pour les grandeurs thermodynamiques ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $\delta$ ) et 2 exposants pour les corrélations dans le système ( $\nu$  et  $\eta$ ). Ces 6 exposants sont liés entre eux via 4 relations et seuls 2 exposants suffisent à décrire complètement le système à proximité de la transition. On vérifie bien les deux dernières relations obtenues par Kadanoff pour les modèles de spins (cfr tableau ci-dessous). Il faut cependant remarquer que les théories de champ moyen ne vérifient pas ces dernières relations car elles sont indépendantes de  $d$ .

grandeur physique	exposant	Ising $d = 2$	Ising $d = 3$	champ moyen
chaleur spécifique	$\alpha$	0	0.104	0
magnétisation	$\beta$	1/8	0.325	1/2
susceptibilité	$\gamma$	7/4	1.238	1
magnétisation	$\delta$	15	5.200	3
longueur de corrélation	$\nu$	1	0.632	1/2
fonction de corrélation	$\eta$	1/8	0.039	0

Valeurs des 6 exposants critiques pour le modèle d'Ising à  $d = 2$  et  $d = 3$ . Les valeurs de champ moyen sont également données.

## 11.4 Dimension critique $d_c$

Lorsque la dimension  $d$  du système augmente, on atteint une dimension critique  $d_c$  au-delà de laquelle les exposants critiques ne varient plus. Quand  $d \geq d_c$ , les exposants critiques sont alors équivalents à ceux obtenus en théorie de champ moyen.

Pour le modèle d'Ising,  $d_c = 4$ . Pour le modèle de Potts, la dimension critique  $d_c$  dépend du nombre  $q$  d'états possibles. La physique est complexe à basse

dimension. Une interprétation géométrique de la dimension critique  $d_c$  sera donnée dans le cas des marches aléatoires.

## 11.5 Exercices

1. A partir des valeurs des exposants de champ moyen, montrez que  $d_c = 4$  à l'aide des relations de Kadanoff.
2. ???

## Chapitre 12

# Groupe de renormalisation

Nous avons vu qu'au point critique, le système n'a plus d'échelle caractéristique car la longueur de cohérence  $\xi$  diverge. L'hypothèse du groupe de renormalisation est de considérer le système invariant d'échelle au point critique.

Les structures invariantes d'échelle (fractales) sont décrites à l'aide de fonctions homogènes

$$f(x') = b^{D_f} f(x)$$

où l'on a effectué le changement d'échelle  $x \rightarrow x' = x/b$ . L'exposant  $D_f$  est appelée *dimension fractale*.

### 12.1 Position du problème

On peut appliquer cette théorie à l'hypothèse de Kadanoff. Les fluctuations du paramètre d'ordre, au voisinage du point critique, ne sera pas modifié si on change l'échelle d'observation du phénomène. Si on considère un réseau sur lequel  $N$  spins  $\sigma$  d'Ising sont distribués, on peut rassembler les spins en blocs de taille  $b^d$  que l'on remplace par des superspins  $\mu$ . Ces  $N' = b^{-d}N$  superspins seront donc vu à l'échelle  $b$ . On utilise généralement une règle *démocratique* pour choisir l'état du superspin  $\mu$  à partir des  $b^d$  spins  $\sigma$  qui le composent. A l'échelle des superspins, on peut écrire

$$U' = J' \sum_{\langle \alpha, \beta \rangle} \mu_\alpha \mu_\beta$$

au lieu de

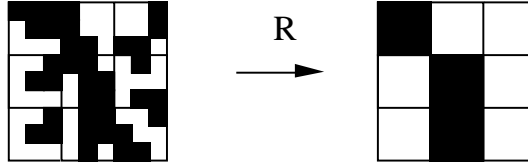
$$U = J \sum_{\langle i, j \rangle} \sigma_i \sigma_j$$

à l'échelle des spins. Il doit exister une transformation de renormalisation  $R$  qui laisse la fonction de partition inchangée ( $Z' = Z$ ). On a

$$Z' = \exp\left(-\frac{F'}{k_B T}\right) = \sum_{\{\mu\}} \exp\left(-\frac{U'\{\mu\}}{k_B T}\right) = \sum_{\{\sigma\}} \exp\left(-\frac{U\{\sigma\}}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{F}{k_B T}\right) = Z$$

Cette transformation de renormalisation  $R$  va principalement relier le couplage adimensionné  $K = J/k_B T$  entre spins et les couplages  $K' = J'/k_B T$  entre superspins. On a

$$K' = R(K)$$



Le point critique  $K_c$  correspondra alors au point fixe  $K^*$  de cette transformation  $R$ . On a

$$K_c = K^* = R(K^*) = R(R(K^*)) = \dots$$

Ainsi, cette transformation  $R$  permet de déterminer le point critique mais aussi de déterminer les divers exposants critiques. L'exposant  $\nu$  s'obtient facilement. En effet, on remarque que l'on remplace  $b^d$  sites par un seul supersite. On passe d'un réseau de pas unitaire à un réseau dont le pas est  $b$ . Si l'on considère les longueurs de corrélation  $\xi$  et  $\xi'$ , on a

$$\xi \sim |K - K_c|^{-\nu}$$

La renormalisation implique que  $b\xi' = \xi$ . En effet, la longueur de corrélation est mesurée en unités du réseau auquel elle se rapporte. On a

$$b|R(K) - K_c|^{-\nu} = |K - K_c|^{-\nu}$$

En prenant le logarithme de cette condition, on obtient

$$\frac{1}{\nu} = \frac{\ln \left| \frac{R(K) - K_c}{K - K_c} \right|}{\ln b}$$

qui peut aussi s'écrire sous la forme

$$\nu = \frac{\ln b}{\ln \lambda}$$

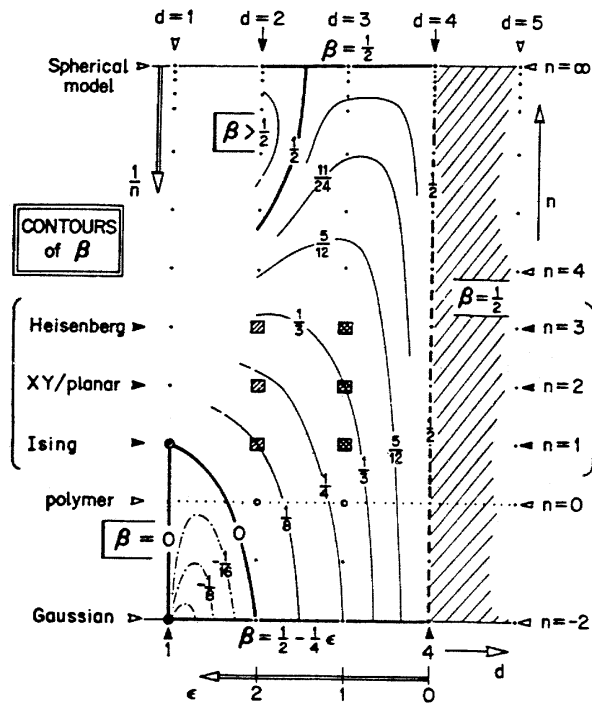
avec

$$\lambda \approx \left. \frac{dR}{dK} \right|_{K=K_c}$$

## 12.2 Universalité

Les divers modèles de spins ont été étudiés dans le cadre de la renormalisation par blocs. Le résultat important qui a découlé du groupe de renormalisation (Wilson en 1974) est que les valeurs des exposants ne dépendent pratiquement que de  $d$  et du degré de liberté interne  $n$  du spin. Ainsi, la mesure d'un exposant critique permet de décrire un phénomène critique à l'aide d'un modèle adéquat. Les modèles et phénomènes critiques sont "rangés" dans des *classes d'universalité* quelle que soit la nature de leurs interactions respectives. On parle d'universalité des phénomènes critiques.

On note que cette universalité est limitée. En effet, le modèle de Potts présente un exposant qui varie avec  $q$ . C'est parce que le modèle de Potts est décrit par un hamiltonien légèrement différent de celui des autres (sauf pour  $q = 2$ ).



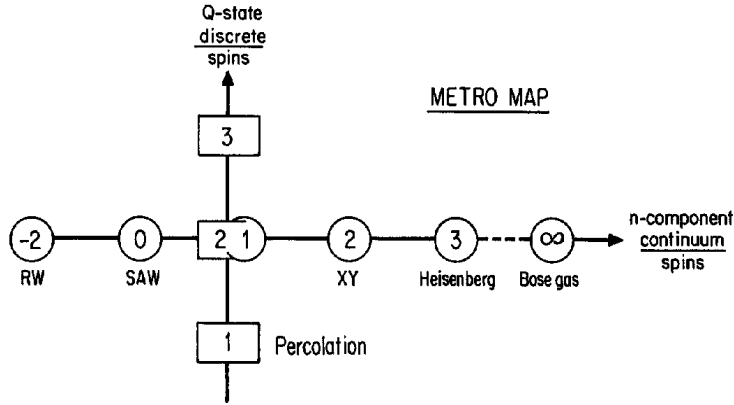
### 12.3 Chaîne d'Ising – décimation

Bien que le modèle d'Ising à une dimension ne présente aucune transition de phase, la simplicité de son hamiltonien a un avantage pédagogique certain. Dans cette section, on introduit la renormalisation par *décimation*. Considérons une chaîne de spins  $\sigma$  à champ nul ( $H = 0$ ). Le nombre total  $N$  de spins est pair. La fonction de partition s'écrit

$$Z(T, N) = \sum_{\{\sigma\}} \exp\left(-\frac{U\{\sigma\}}{k_B T}\right)$$

$$Z(K, N) = \sum_{\{\sigma\}} \exp\left(K \sum_{i=1}^N \sigma_i \sigma_{i+1}\right)$$

où on utilise le paramètre d'interaction sans dimension  $K = J/k_B T$ . On peut grouper les termes qui contribuent à l'énergie par paires successives, on a alors



$$Z(K, N) = \sum_{\{\sigma\}} \exp[K(\sigma_1\sigma_2 + \sigma_2\sigma_3)] \exp[K(\sigma_3\sigma_4 + \sigma_4\sigma_5)] \dots \exp[K(\sigma_{N-1}\sigma_N + \sigma_N\sigma_1)]$$

Dans cette somme sur tous les états possibles  $\{\sigma\}$ , on peut considérer les 2 états (+1 et -1) de chaque spin pair  $\sigma_2, \sigma_4, \dots, \sigma_N$ . La fonction de partition devient alors une somme sur tous les états des spins impairs  $\{\sigma_{impairs}\}$ .

$$Z(K, N) = \sum_{\{\sigma_{impairs}\}} \left[ e^{K(\sigma_1 + \sigma_3)} + e^{-K(\sigma_1 + \sigma_3)} \right] \left[ e^{K(\sigma_3 + \sigma_5)} + e^{-K(\sigma_3 + \sigma_5)} \right] \dots$$

On a ainsi réduit le nombre d'états possibles par *décimation*. La renormalisation des spins aux seuls spins impairs suppose que l'on puisse exprimer les termes d'interaction en  $\sigma_1\sigma_3, \sigma_3\sigma_5$ , etc ... On doit avoir une relation du type

$$\exp(K(\sigma_1 + \sigma_3)) + \exp(-K(\sigma_1 + \sigma_3)) = A(K) \exp(K'\sigma_1\sigma_3)$$

Ainsi, la fonction de partition devient

$$Z(K, N) = A(K)^{N/2} Z(K', N/2)$$

On peut retrouver  $A(K)$  en considérant les 4 différentes configurations possibles de  $\sigma_1 = \pm 1$  et  $\sigma_3 = \pm 1$ . On obtient les 2 relations

$$e^{2K} + e^{-2K} = Ae^{K'}$$



$$2 = Ae^{-K'}$$

On peut éliminer  $A$  et on obtient

$$e^{2K} + e^{-2K} = 2e^{2K'}$$

La transformation de renormalisation  $R$  recherchée pour un changement d'échelle à  $b = 2$  est donc

$$K' = R(K) = \frac{1}{2} \ln(\cosh(2K))$$

Les deux points fixes de cette renormalisation sont triviaux : ( $K = 0, T = \infty$ ) et ( $K = \infty, T = 0$ ). On peut montrer que le point fixe à température nulle est instable, alors que le premier est stable car  $R(K)$  est toujours inférieur à 1. Le système de spins va donc toujours tendre vers une situation désordonnée. En effet, il n'y a pas de transition de phase à une dimension.

## 12.4 Renormalisation de Migdal-Kadanoff

La renormalisation par décimation est aussi utilisée à  $d = 2$ . Sur un réseau carré, on supprime les 3/4 des spins ( $b = 2$ ) en 2 étapes. On supprime tout d'abord 1/4 des spins et on compense leur disparition en doublant l'interaction entre spins. Ensuite, on supprime les spins comme illustré sur la figure ci-dessous. La méthode de décimation du cas unidimensionnel est alors directement utilisable.

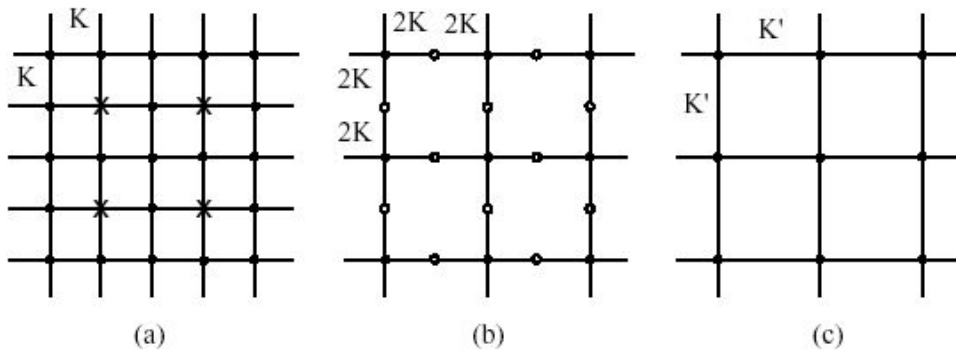
On trouve alors

$$K' = \frac{1}{2} \ln(\cosh(4K))$$

qui conduit à un point fixe non-trivial en

$$K_c = 0.305$$

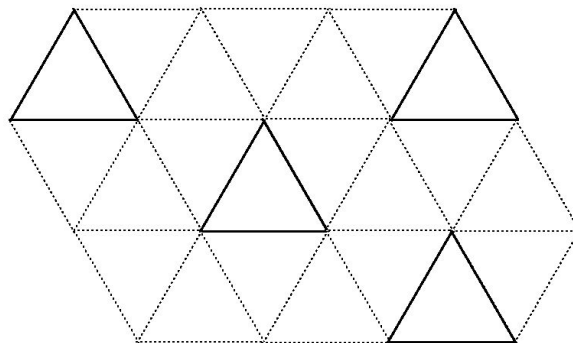
assez éloigné de la valeur officielle  $K_c = \frac{1}{2} \ln(1 + \sqrt{2}) \approx 0.441$ . Cependant, cette méthode de décimation a l'avantage d'être facilement généralisable à toute dimension  $d$ . De plus, elle s'applique aisément dans les cas anisotropes.



Technique de renormalisation de Migdal-Kadanoff.

## 12.5 Ising $d = 2$

### 12.5.1 Interactions au premier ordre



Réseau triangulaire. Les triangles en gras forment des superspins qui se distribuent eux-aussi sur un réseau triangulaire.

Sur un réseau triangulaire, on peut diviser le réseau en cellules de 3 sites. Au sein de ces cellules  $\alpha$  on va grouper les spins  $\sigma_i$  en superspins  $\mu_\alpha$ . L'énergie d'Ising sans dimension est donnée par

$$E = -K \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j$$

On peut séparer les interactions intra- et inter- cellules, l'énergie du système s'écrit alors

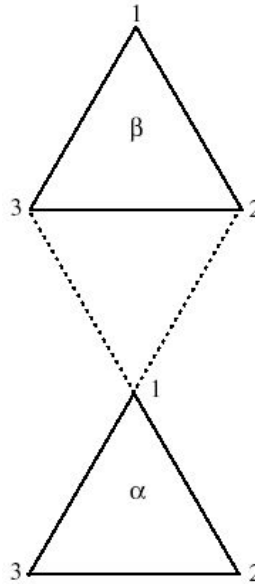
$$E = -K \sum_{\alpha} \sum_{i,j \in \alpha} \sigma_i \sigma_j - K \sum_{\langle \alpha, \beta \rangle} \sum_{i \in \alpha} \sum_{j \in \beta} \sigma_i \sigma_j$$

C'est la seconde partie de  $E$  qui est intéressante car elle va conduire à

$$E' = -K' \sum_{\langle \alpha, \beta \rangle} \mu_{\alpha} \mu_{\beta}$$

à l'échelle  $b = \sqrt{3}$  des superspins. On peut écrire la transformation  $R(K) = K'$  moyennant certaines approximations.

Prenons 2 cellules voisines  $\alpha$  et  $\beta$  et numérotions les spins à l'intérieur des cellules (voir schéma ci-dessous).



Le terme d'interaction entre ces 2 cellules est

$$I_{\alpha\beta} = -K \sigma_{1,\alpha} [\sigma_{2,\beta} + \sigma_{3,\beta}]$$

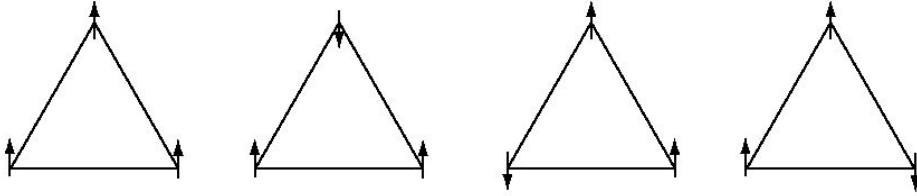
et en moyenne cette énergie d'interaction sera donnée par 2 liens (en pointillé sur le schéma)

$$\langle I_{\alpha\beta} \rangle = -2K \langle \sigma_{1,\alpha} \rangle \langle \sigma_{2,\beta} \rangle$$

car  $\langle \sigma_{2,\beta} \rangle = \langle \sigma_{3,\beta} \rangle$ . On peut calculer la moyenne des spins dans chaque cellule en négligeant les interactions intercellules (premier ordre), on a

$$\langle \sigma_{1,\alpha} \rangle = \left( \frac{e^{3K} + e^{-K} + e^{-K} - e^{-K}}{e^{3K} + 3e^{-K}} \right) = \left( \frac{e^{3K} + e^{-K}}{e^{3K} + 3e^{-K}} \right)$$

où on a considéré les 4 configurations possibles de la cellule pour  $\mu_\alpha = 1$ . Ces 4 configurations possibles sont illustrées ci-dessous.



Pour un superspin négatif ( $\mu_\alpha = -1$ ), on a

$$\langle \sigma_{1,\alpha} \rangle = - \left( \frac{e^{3K} + e^{-K}}{e^{3K} + 3e^{-K}} \right)$$

qui est au signe près la valeur précédente. On peut alors écrire

$$\langle I_{\alpha\beta} \rangle = -2K \left( \frac{e^{3K} + e^{-K}}{e^{3K} + 3e^{-K}} \right)^2 \mu_\alpha \mu_\beta$$

et la transformation est bien

$$K' = R(K) = 2K \left( \frac{e^{3K} + e^{-K}}{e^{3K} + 3e^{-K}} \right)^2$$

qui présente un point fixe non-trivial en

$$K_c = \frac{1}{4} \ln(2\sqrt{2} + 1) \approx 0.3356$$

alors que le résultat exact sur un réseau triangulaire est  $K_c = \frac{1}{3} \ln 3 \approx 0.2747$ . L'exposant critique  $\nu$  se calcule comme pour la percolation

$$\nu = \frac{\ln \lambda}{\ln b} = \frac{\ln 1.624}{\ln \sqrt{3}} \approx 0.882$$

au lieu de la valeur officielle  $\nu = 1$ . Ces résultats peuvent être améliorés lorsque l'on passe au second ordre avec des termes d'interaction du type

$$K^2 \sigma_{1,\alpha} (\sigma_{2,\beta} + \sigma_{3,\beta}) \sigma_{1,\beta} (\sigma_{2,\gamma} + \sigma_{3,\gamma})$$

où une troisième cellule  $\gamma$  intervient.

### 12.5.2 Majorité

On peut aussi simplement écrire l'interaction  $K'$  entre les 2 cellules  $\alpha$  et  $\beta$  en fonction de tous les états possibles qui respectent la règle majoritaire. Au total, il y a  $2^6 = 64$  configurations des spins  $\sigma$  et 4 configurations possibles des superspins  $\mu_\alpha$  et  $\mu_\beta$  portés par les cellules. On peut séparer l'énergie  $E$  de ces 2 cellules voisines en composantes intra- et inter- cellules. On peut en effet écrire

$$E = g(K) + K' \mu_\alpha \mu_\beta$$

On a alors 2 équations pour respectivement les configurations ferro et anti-ferro des superspins :

$$e^{g+K'} = e^{8K} + 3e^{4K} + 2e^{2K} + 3 + 6e^{-2K} + e^{-4K}$$

$$e^{g-K'} = 2e^{4K} + 2e^{3K} + 4 + 6e^{-2K} + 2e^{-4K}$$

où apparaissent les 16 facteurs de Boltzmann pour les 16 configurations de spins compatibles (avec la règle majoritaire) avec les configurations des superspins. On obtient

$$K' = \frac{1}{2} \ln \frac{e^{8K} + 3e^{4K} + 2e^{2K} + 3 + 6e^{-2K} + e^{-4K}}{2e^{4K} + 2e^{3K} + 4 + 6e^{-2K} + 2e^{-4K}}$$

qui conduit au point fixe

$$K_c = 0.3653$$

et à l'exposant

$$\nu = 0.792$$

Ces valeurs sont moins bonnes que les précédentes mais en considérant plusieurs cellules voisines, on peut améliorer le calcul.

## 12.6 Exercices

1. Calculez le point fixe d'une renormalisation par décimation à une dimension pour le modèle de Potts à  $q = 3$  états. Etendez le résultat au cas  $d = 2$  par la méthode de Migdal-Kadanoff et comparez avec la valeur officielle du point critique

$$K_c = \ln(1 + \sqrt{3})$$

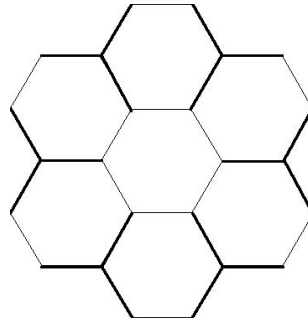
2. Reprenez le problème précédent et généralisez à  $q$  états. Sous quelles conditions s'approche-t-on de la valeur officielle ? Elle est donnée par

$$K_c = \ln(1 + \sqrt{q})$$

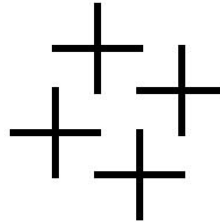
3. Soit le modèle d'Ising ferromagnétique sur un réseau en nid d'abeille. On propose d'étudier ce modèle par renormalisation. Elle est illustrée sur la figure ci-dessous. Si l'on considère 2 superspins voisins  $\mu_\alpha$  et  $\mu_\beta$ , quelle sera l'énergie d'interaction moyenne  $I_{\alpha\beta}$  ? Ecrivez la transformation de renormalisation  $R(K) = K'$  et déterminez le point fixe\*  $K_c$  de cette transformation. Comme le nombre de spins au sein d'un même superspin est pair, il faut considérer que le spin central ne compte pas dans la détermination de l'état du superspin, bien qu'il faille en tenir compte dans le dénombrement de toutes les configurations possibles.

\* Pour éviter une étude numérique, on vous propose différentes valeurs possibles pour  $K_c$ . A vous de trouver celle qui correspond à cet exercice :  $K_c = \{0; 0.321; 1/2; 0.593; 0.764; 0.808\}$

4. Soit le modèle d'Ising ferromagnétique sur un réseau carré. On propose d'étudier ce modèle par renormalisation. Elle est illustrée sur la figure ci-dessous. Si l'on considère 2 superspins voisins  $\mu_\alpha$  et  $\mu_\beta$ , quelle



sera l'énergie d'interaction moyenne  $I_{\alpha\beta}$ ? Ecrivez la transformation de renormalisation  $R(K) = K'$  et déterminez le point fixe\*  $K_c$  de cette transformation.



\* Pour éviter une étude numérique, on vous propose différentes valeurs possibles pour  $K_c$ . A vous de trouver celle qui correspond à cet exercice :  $K_c = \{0; 0.321; 1/2; 0.593; 0.764; 0.808\}$

## Chapitre 13

# Percolation

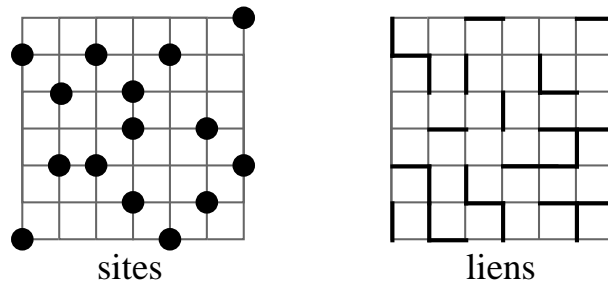
La percolation est LE paradigme des modèles de la physique statistique contemporaine. Non seulement la percolation illustre parfaitement le phénomène de transition de phase, mais elle s'applique dans de nombreux autres domaines tels que l'état solide, la chimie, la biologie, l'environnement, la physique nucléaire, l'épidémiologie, etc...

### 13.1 Percolation de sites et percolation de liens

Le modèle de percolation le plus simple est défini sur un réseau carré de  $L \times L$  sites. On y dépose des “particules” soit sur les sites, soit sur les liens. Les sites sont occupés aléatoirement avec une probabilité  $p$ . Les liens sont occupés avec une probabilité  $x$ . La percolation de site correspond par exemple au cas d'arbres dispersés dans une forêt. La densité d'arbres est liée à  $p$ . La question est de savoir si un feu peut se propager à travers toute la forêt. La percolation de liens correspond par exemple à des cavités et des canaux dispersés dans une matière poreuse. La fraction de ces trous est liée à  $x$ . La question est de savoir si un fluide peut percoler par capillarité ou par gravité à travers le milieu poreux.

On s'intéresse à la probabilité  $P_\infty$  de trouver un chemin qui traverse tout le réseau lorsque la taille du réseau  $L \rightarrow \infty$ . Ce chemin passe par les plus proches sites voisins occupés (ou par les liens occupés).





Les deux grands types de percolation : la percolation de sites et la percolation de liens.

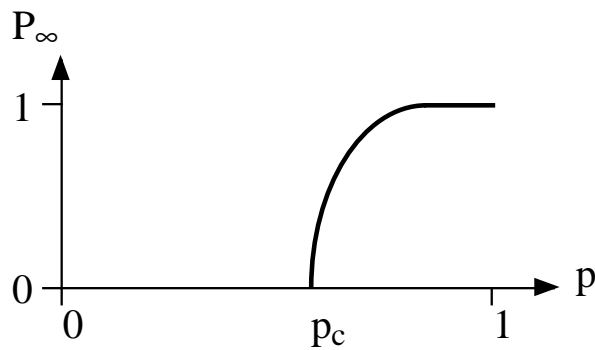


Illustration du saut de la probabilité  $P_\infty$  d'obtenir un chemin de percolation en fonction de l'occupation  $p$  des sites du réseau.

Si l'on mesure cette probabilité  $P_\infty$  en fonction du taux d'occupation  $p$ , on trouve numériquement que  $P_\infty = 0$  pour  $p < p_c$  et que

$$P_\infty \sim (p - p_c)^\beta$$

au-delà du *seuil critique*  $p_c$ . On a donc une véritable transition de phase en  $p_c$  avec pour paramètre d'ordre  $P_\infty$  bien qu'il n'y ait pas de température définie dans le système. De même en percolation de liens, on obtient

$$P_\infty \sim (x - x_c)^\beta$$

pour  $x > x_c$  et  $P_\infty = 0$  pour  $x < x_c$ .

## 13.2 Seuils de percolation

D'une manière générale, les seuils de percolation  $p_c$  et  $x_c$  diminuent lorsque la dimension  $d$  augmente. Le seuil diminue également lorsque la connectivité  $z$  du réseau augmente. Peu de seuils sont connus exactement. Dans la plupart des cas, il faut donc déterminer les seuils de percolation numériquement. Dans le tableau ci-dessous, les valeurs des seuils sont donnés pour divers réseaux. Les seuils exacts sont indiqués par une étoile ( $\star$ ).

réseau	$d$	$z$	$p_c$ (sites)	$x_c$ (liens)
nid d'abeille	2	3	0.6962 $\star$	0.6527 $\star$
carré	2	4	0.592746	1/2 $\star$
triangulaire	2	6	1/2 $\star$	0.34729
cubique	3	6	0.3116	0.2488
hypercubique	4	8	0.197	0.1601
hypercubique	5	10	0.141	0.1182
hypercubique	6	12	0.107	0.0942
hypercubique	7	14	0.089	0.0787

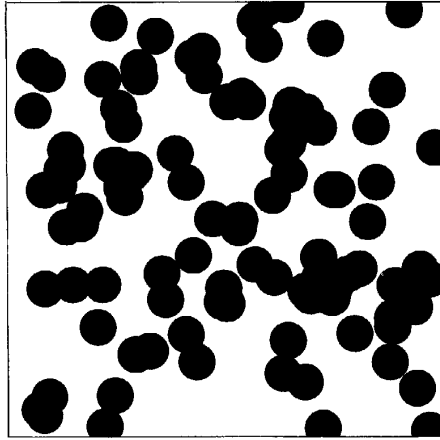
Seuils de percolation pour divers réseaux. Les résultats exacts sont indiqués par le symbole  $\star$ .

On remarque que la percolation de liens présente toujours un seuil inférieur à celui de la percolation de sites :  $x_c < p_c$ . En effet, pour créer localement un chemin, il suffit d'un lien alors que 2 sites occupés sont nécessaires.

On peut mélanger les 2 types de percolation. Dans le plan  $(x, p)$ , il existe alors une ligne de transition  $(x_c, p_c)$  dans le plan  $(x, p)$ .

## 13.3 Percolation continue - Gruyère

On peut également étudier la percolation continue c.-à-dire sans le support d'un réseau. On trouve par exemple un espace bidimensionnel à l'aide de disques d'un certain rayon  $R$ . C'est le modèle du gruyère. La question fondamentale se pose alors : *quelle est la fraction  $p$  de trous qu'il faut placer aléatoirement pour casser le gruyère ?* On obtient également un seuil de percolation en  $p_c \approx 0.312$ . La percolation continue est parfois plus réaliste qu'un modèle sur réseau mais elle est plus difficile à étudier numériquement.



Modèle du gruyère sous le seuil de percolation.

### 13.4 Amas de percolation

Sous le seuil de percolation, les particules ou les liens forment des amas de taille finie. Au plus l'occupation  $p$  (ou  $x$ ) augmente, au plus ces amas finis grossissent. Au seuil de percolation, il existe donc un amas de particules (ou de liens) qui s'étend à travers tout le réseau. Cet amas est infini. La structure d'un amas de percolation est extrêmement complexe. Nous la décrivons ci-après. A côté de cet amas infini, il existe un tas d'autres amas de tailles finies. Au delà du seuil, l'amas de percolation se connecte avec un grand nombre d'amas finis et s'épaissit pour s'étendre sur tout le réseau.

Un amas de percolation est illustré sur la figure ci-dessous. On se rend compte que l'on a affaire à des structures assez tortueuses. Si l'on s'intéresse maintenant à la structure de l'amas de percolation (amas infini) au point critique  $p = p_c$ . Cet amas est invariant d'échelle comme on peut s'y attendre. Si on mesure la masse  $S_\infty(L)$  de l'amas qui percole sur des réseaux de taille  $L^d$ , on observe une loi de puissance

$$S_\infty(L) \sim L^{D_f}$$

qui définit la dimension fractale  $D_f$  de l'amas infini. Pour  $d = 2$ , on a

$$D_f = \frac{91}{48}$$

quelle que soit la symétrie du réseau (carré, triangulaire, etc). Si l'on s'intéresse

à la masse  $B(L)$  du backbone qui est le plus court chemin reliant les extrémités du réseau de taille  $L^d$ , on obtient une loi de puissance

$$B(L) \sim L^{D_B}$$

mais avec une autre dimension fractale  $D_B$ . Celle-ci est légèrement inférieure à  $D_f$  car on ne considère plus les culs-de-sacs dans la structure fractale de l'amas infini. Le tableau ci-dessous donne les valeurs de  $D_f$  et de  $D_B$  pour diverses dimensions.

$d$	$D_f$	$D_B$
1	1*	1*
2	91/48*	1.6
3	2.53	1.7
4	3.06	1.9
5	3.53	2.0
6	4*	2*

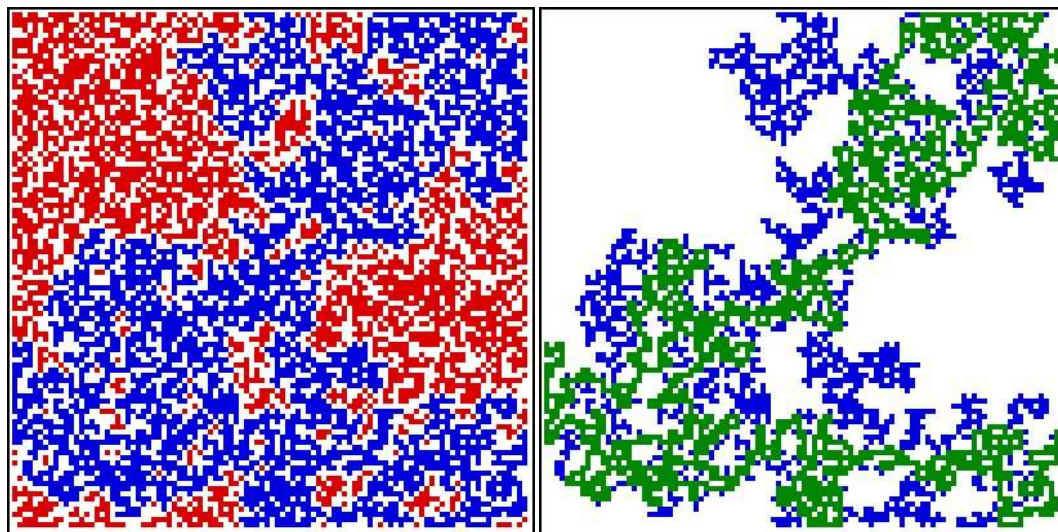
Ces nouveaux exposants (comme  $D_B$ ) permettent d'étudier les phénomènes de transport (cfr la diffusion) dans les systèmes désordonnés. Remarquons que pour  $p > p_c$ , l'amas infini remplit le réseau et sa dimension devient celle du réseau :  $D_f = d$ .

Pour décrire ces amas, les physiciens se sont intéressés au "backbone", véritable squelette de l'amas infini. Le backbone est le plus court chemin reliant les extrémités du réseau. On distingue alors les boucles ("blue bonds") et les culs de sac ("dangling ends") qui se greffent sur ce squelette. On étudie également les "red bonds", morceaux du backbone qui sont indispensables à la connectivité de l'ensemble.

Au point critique, l'amas de percolation et son backbone sont des objets fractals. Cette caractéristique géométrique est commune à tous les systèmes physiques.

## 13.5 Percolation d'invasion

Il est difficile de vérifier numériquement la percolation d'amas à travers tout le réseau. Pour ce faire, il faut utiliser un algorithme très efficace qui est

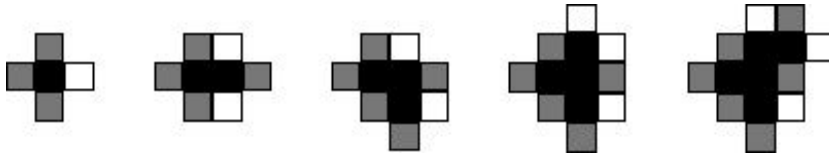


Système au seuil de percolation  $p_c$ . (à gauche) Tous les sites occupés sont colorés. L'amas de percolation est indiqué en bleu. Les autres amas sont en rouge. (à droite) L'amas de percolation de la figure gauche est coloré. Les culs de sacs sont indiqués en bleu et le backbone est en vert.

l'algorithme de Hoshen et Kopelman. Dans cet algorithme assez élaboré, il faut passer le réseau entier deux fois en revue pour détecter les divers amas.

Il existe cependant, une autre technique pour obtenir des amas de percolation au seuil critique : la percolation d'invasion. La percolation d'invasion considère la croissance d'un amas de particules sur un réseau dont une fraction  $(1-p)$  des sites est inaccessible à la croissance. Lorsque  $p < p_c$ , l'invasion croît rapidement. Lorsque  $p > p_c$ , la croissance de l'amas est stoppée après un temps fini. A proximité du seuil de percolation, il faut parfois attendre très longtemps pour que l'invasion cesse.

La percolation d'invasion représente par exemple le cas d'une épidémie qui se propage dans une population dont certains individus sont immunisés. C'est aussi le cas d'une propagation de *feux de forêt*. La percolation d'invasion permet d'introduire et d'aborder le problème de la *dynamique* dans la percolation simple.



Cinq étapes successives d'une invasion. [étape 1] Une semence est déposée sur un réseau carré. Ces quatre voisins sont considérés. Trois d'entre eux sont interdits et illustrés en grisé sur la figure. Un seul (en blanc) permet à l'amas de croître.

[étape 2] L'amas est maintenant formé de 2 sites occupés. Deux sites voisins permettent la croissance et quatre sites voisins sont interdits.

### 13.6 Exposants critiques

En percolation, le paramètre d'ordre de la transition est la probabilité  $P_\infty$  de trouver un chemin qui traverse tout le réseau. Le paramètre extérieur est la concentration  $p$  en particules. La probabilité de percoler est nulle sous  $p_c$  et est non-nulle au-delà de ce point critique

$$P_\infty \sim (p - p_c)^\beta$$

La taille  $\xi$  des amas de sites (ou de liens) connectés suit une loi du type

$$\xi \sim |p - p_c|^{-\nu}$$

qui diverge au seuil de percolation  $p_c$ . On peut également étudier le nombre moyen de sites (ou de liens)  $S$  qui composent les divers amas. On obtient une divergence de  $S$  en  $p_c$

$$S \sim |p - p_c|^{-\gamma}$$

car un amas percole à travers tout le réseau. Il faut noter que  $\xi$  et  $S$  représentent les caractéristiques des amas (de taille finie) pour  $p < p_c$  et les caractéristiques des trous (pores) lorsque  $p > p_c$ . Les divers exposants critiques  $\beta$ ,  $\nu$  et  $\gamma$  sont donnés ci-dessous. Bien que les seuils de percolation soient différents, la percolation de sites et la percolation de liens conduisent aux mêmes exposants critiques. Les exposants critiques sont également indépendants de la symétrie (carré, triangulaire, ...) du réseau utilisé. On peut montrer théoriquement que le modèle de Potts avec  $q = 1$  est équivalent au problème de la percolation. Pour rappel, les exposants critiques ne dépendent que de  $d$  et du degré de liberté interne  $n$  qui sera



Un amas de percolation généré par un processus d'invasion.

constant ici. Les exposants varient donc uniquement avec  $d$ . La dimension critique est  $d_c = 6$ .

$d$	$\beta$	$\nu$	$\gamma$
1	-	$1^*$	$1^*$
2	$5/36^*$	$4/3^*$	$43/18^*$
3	0.41	0.88	1.80
4	0.64	0.68	1.44
5	0.84	0.57	1.18
6	$1^*$	$1/2^*$	$1^*$

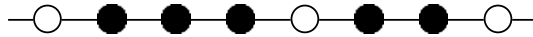
Comme pour les transitions de phases, les divers exposants critiques sont reliés entre eux via des relations simples. En percolation, ces relations entre exposants sont déterminées à partir d'arguments géométriques. Deux exposants critiques suffisent à déterminer les autres. Par exemple, la relation

$$d\nu = 2\beta + \gamma$$

est bien vérifiée dans le tableau précédent.

### 13.7 Percolation sur une chaîne ( $d = 1$ )

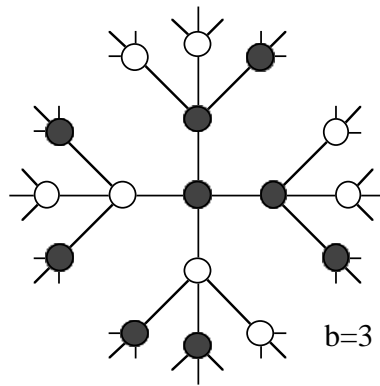
A une dimension (sur une chaîne ou une boucle), la percolation n'a lieu que pour le cas extrême  $p = 1$ . Le cas unidimensionnel ne présente donc pas de réelle transition. Cette situation est fort semblable au cas du modèle d'Ising à  $d = 1$ .





### 13.8 Percolation sur arbres de Cayley

Un arbre de Cayley est une structure arborescente avec un taux de branchement  $b$  constant sur toute la structure à l'exception du centre. Sur un arbre de Cayley, chaque site a  $z = b + 1$  voisins. La couche  $\ell$  de l'arbre contient  $(b + 1)b^{\ell-1}$  sites. Sur un réseau de dimension  $d$ , on a un nombre de sites à une distance  $\ell$  qui croît en  $\sim \ell^d$ . L'arbre de Cayley correspond donc à la limite  $d \rightarrow \infty$ . C'est une structure adéquate pour étudier un système dans le cadre d'une théorie de champ moyen.



Considérons la percolation de sites sur un arbre de Cayley. Pour obtenir un chemin de percolation du centre de l'arbre de Cayley vers les branches externes, il faut que l'on aie au minimum une probabilité d'occupation  $p = \frac{1}{b}$ . Donc, le seuil de percolation est

$$p_c = \frac{1}{b}$$

Le nombre moyen  $C(\ell)$  de sites appartenant au même domaine situé à une distance  $\ell$  d'un site donné peut s'écrire

$$C(\ell) = (b + 1)b^{\ell-1}p^\ell$$

$$C(\ell) = \left(\frac{b + 1}{b}\right) (bp)^\ell$$

$$C(\ell) = (1 + p_c) \left(\frac{p}{p_c}\right)^\ell$$

A l'aide de cette fonction de corrélation  $C(\ell)$ , on peut calculer la taille moyenne  $S$  des domaines sous  $p_c$ . On a

$$S = 1 + \sum_{\ell=1}^{\infty} C(\ell) = p_c \left( \frac{1+p}{p_c-p} \right)$$

qui diverge en  $p_c$  comme

$$S \sim \frac{1}{p_c - p}$$

## 13.9 Renormalisation en percolation

La technique de renormalisation est d'application aisée en percolation. Nous verrons 2 exemples : une percolation de sites et une percolation de liens.

### 13.9.1 Renormalisation sur réseau triangulaire

Considérons la percolation de sites sur un réseau triangulaire (de coordination  $z = 6$ ). La renormalisation consiste à grouper quelques sites et à les remplacer par un "supersite" que l'on voit à une échelle supérieure. La renormalisation sur un réseau triangulaire est décrite par la figure ci-dessous :

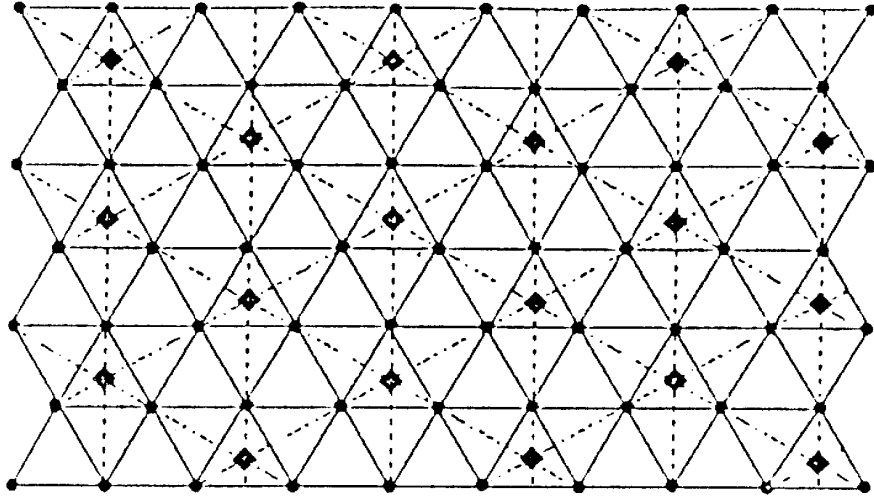
Pour occuper ou non les supersites, on utilise une règle dite "démocratique" dans le sens où il faut une majorité de sites occupés pour remplir un supersite. Avec cette règle démocratique, on obtient une occupation  $p'$  des supersites donnée par

$$p' = p^3 + 3p^2(1-p)$$

Il y a en effet 4 configurations sur 8 qui conduisent à une occupation d'un supersite.

La condition de renormalisation impose que  $p' = p = p_c$ , c.-à-dire que l'occupation vue à des échelles supérieures reste inchangée. Cette condition conduit à un polynôme du troisième degré

$$p^3 + 3p^2(1-p) - p = 0$$



Renormalisation d'un réseau triangulaire liant des sites (traits pleins) en un réseau triangulaire de supersites (traits pointillés).

dont les trois racines sont  $p^* = \{0, 1/2, 1\}$ . La seule racine non-triviale est

$$p_c = 1/2$$

qui est bien le seuil de percolation du réseau triangulaire. Dans ce cas particulier, la technique de renormalisation conduit au résultat exact.

Pour la détermination des exposants critiques, on remarque que l'on remplace  $b^d$  sites par un seul supersite. On passe d'un réseau de pas unitaire à un réseau dont le pas est  $b$ . Pour le réseau triangulaire  $b = \sqrt{3}$ . Si l'on considère les longueurs de corrélation  $\xi$  et  $\xi'$ , on a

$$\xi \sim |p - p_c|^{-\nu}$$

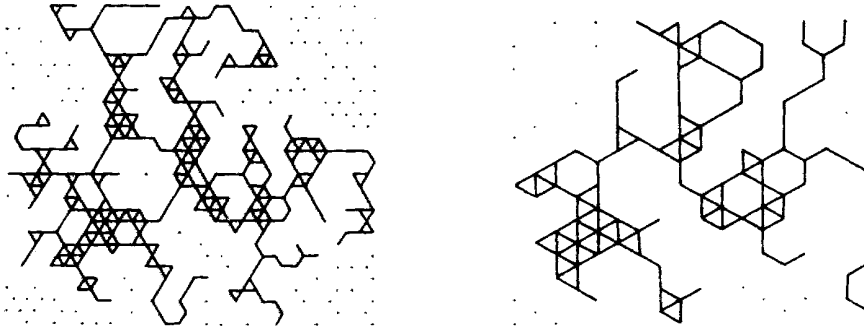
pour les sites, et

$$\xi' \sim |p' - p_c|^{-\nu}$$

pour les supersites. La renormalisation implique que  $b\xi' = \xi$ . En effet, la longueur de corrélation est mesurée en unités du réseau auquel elle se rapporte. On a

$$b|p' - p_c|^{-\nu} = |p - p_c|^{-\nu}$$

En prenant le logarithme de cette condition, on obtient



Amas de percolation avant et après renormalisation.

$$\frac{1}{\nu} = \frac{\ln \left| \frac{p' - p_c}{p - p_c} \right|}{\ln b}$$

qui peut aussi s'écrire sous la forme

$$\nu = \frac{\ln b}{\ln \lambda}$$

avec

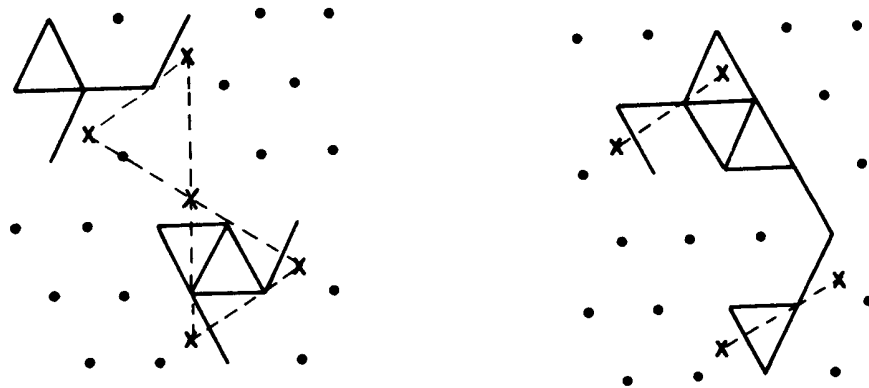
$$\lambda \approx \left. \frac{dp'}{dp} \right|_{p=p_c}$$

Dans notre problème sur le réseau triangulaire, on remplace  $b^2 = 3$  sites par un seul supersite. D'autre part,  $\lambda = 6p_c - 6p_c^2 = 3/2$  ce qui conduit à

$$\nu = \frac{\ln \sqrt{3}}{\ln(3/2)} = 1.355$$

Ce résultat est fort proche de la valeur exacte de l'exposant critique  $\nu = 4/3$  à deux dimensions.

On remarque que le groupe de renormalisation ne donne pas exactement la bonne valeur pour l'exposant critique  $\nu$ . Il ne faut pas oublier que nous venons de renormaliser l'occupation  $p$  sur le réseau et non pas la connectivité. La renormalisation utilisée ici fait donc perdre une partie de l'information. Cette perte d'information est illustrée ci-dessous par 2 exemples.



Deux exemples de perte d'information lors du changement d'échelle. (gauche) Deux amas déconnectés à l'échelle des sites [traits pleins] forment un et un seul amas connecté à l'échelle des supersites [pointillés]. (droite) Un amas connecté à l'échelle des sites se casse en deux à l'échelle des supersites [pointillés].

La renormalisation reste une technique de calcul pour approcher le point critique. Elle donnera rarement le résultat exact. Le résultat exact pour  $p_c$  était donc un coup de chance.

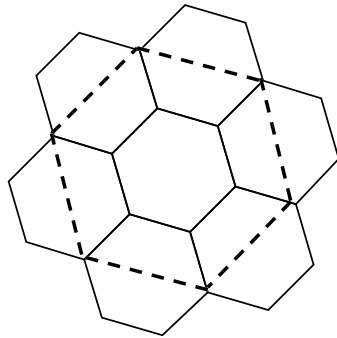
### 13.9.2 Percolation de liens

Considérons la percolation de liens sur un réseau en nid d'abeille (de coordination  $z = 3$ ). Avec la renormalisation des liens en "superliens" illustrée ci-dessous, 15 configurations à l'échelle des liens conduisent à un superlien.

En imposant la condition de renormalisation  $x' = x = x_c$ , on obtient un polynôme de degré 6. Parmi les 6 racines, seule une racine non-triviale est réelle :

$$x_c = 0.848375$$

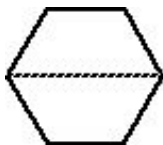
qui est cependant fort différente de la valeur exacte  $x_c = 0.6527$ . Pour  $\nu$ , on trouve  $\nu \approx 1.72$ .



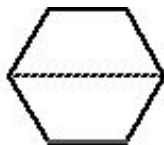
Liens en traits pleins et superliens en pointillés.

On obtient la condition suivante :

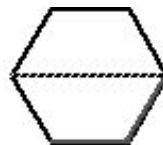
$$x' = x^6 + 6x^5(1-x) + 6x^4(1-x)^2 + 2x^3(1-x)^3 = -x^6 + 2x^3$$



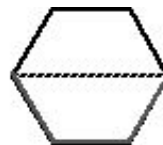
$p^6$



$6p^5(1-p)$



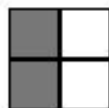
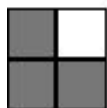
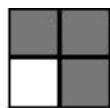
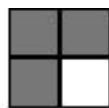
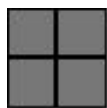
$6p^4(1-p)^2$



$2p^3(1-p)^3$

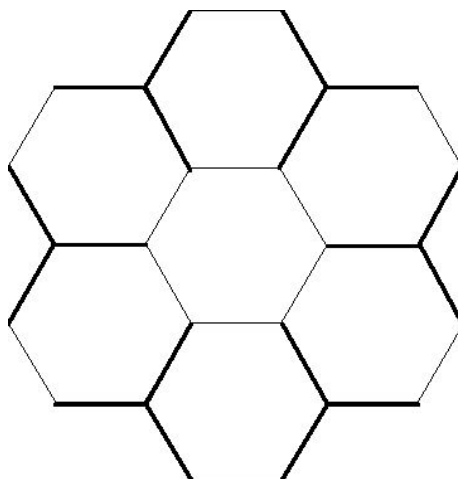
### 13.10 Exercices

1. Considérez la percolation de sites sur un réseau carré. On propose d'utiliser des supersites de taille  $2 \times 2$ . On recherche une percolation verticale dans un supersite. Pour cela on considère les 7 configurations illustrées ci-dessous. Montrez que l'on obtient un seuil de percolation fort proche de la valeur officielle  $p_c = 0.593$ .



2. Etudiez la percolation de sites sur un réseau en nid d'abeille. Une

renormalisation est proposée sur la figure ci-dessous. Utilisez une règle démocratique simple. Calculez le seuil de percolation  $p_c$ . Comparez votre résultat avec la valeur exacte  $p_c = 0.6962$ . Calculez l'exposant critique  $\nu$  et comparez-le avec la valeur exacte  $\nu = 4/3$ .



3. A l'aide des exposants critique de la percolation sur un arbre de Cayley, déterminez la dimension critique  $d_c$ .
4. Le modèle fractal illustré ci-dessous est souvent utilisé pour décrire un amas de percolation à deux dimensions. Déterminez la dimension fractale de cet objet et de son backbone. Comparez-les avec les valeurs  $D_f = 91/48$  et  $D_B = 1.6$ .
5. Imaginez un modèle fractal d'amas de percolation à trois dimensions. Arrangez-vous pour que les dimensions fractales de l'amas et du backbone soient proches des valeurs à  $d = 3$  c.-à-dire  $D_f = 2.53$  et  $D_B = 1.7$ .

Quatrième partie

Non équilibre

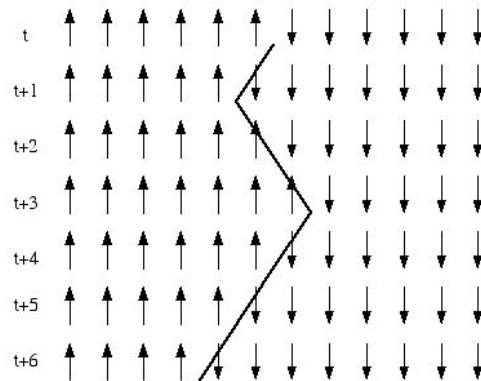




## Chapitre 14

# Marches aléatoires

L'aspect temporel n'a pas encore été abordé. Il est par exemple utile de modéliser le mouvement de la frontière entre domaines de spins. En effet, les domaines étendus voient leurs frontières fluctuer. Le mouvement de ces frontières contrôle l'évolution du système à très basse température car il n'y a plus de nucléation de nouveaux domaines. Sur une chaîne de spins, la probabilité de retourner un spin d'une frontière est  $1/2$  quelle que soit la valeur du couplage  $J$ . On assiste alors à une *marche aléatoire* de la frontière lors des retournements successifs de spins.

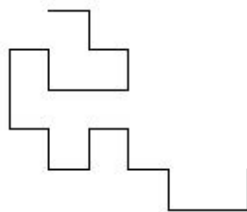


A basse température, une chaîne d'Ising voit

Une marche aléatoire est également l'équivalent microscopique d'un processus diffusif ou d'une propagation de substance suivant une loi de Fick. A l'échelle microscopique, on peut ainsi étudier de telles diffusions dans des systèmes complexes comme par exemple une marche aléatoire sur un amas

de percolation.

Les trajectoires des marches aléatoires peuvent également modéliser des objets désordonnés comme par exemple les différentes configurations de polymères qui sont de longues chaînes de  $N$  monomères.

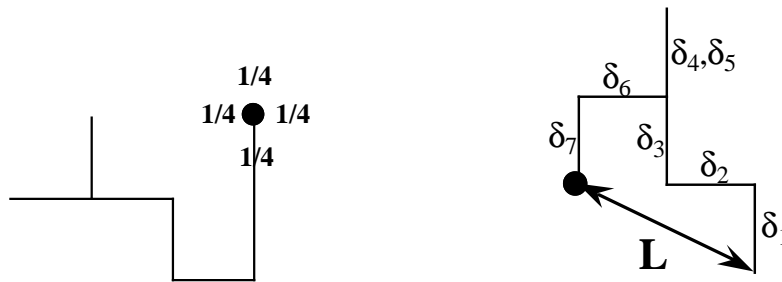


Chaîne de 21 monomères sur un réseau carré.

Cette partie a pour objet de souligner les propriétés physiques (structure et évolution temporelle) des principales marches aléatoires que l'on rencontre dans la littérature scientifique.

## 14.1 Random Walk (RW)

La marche aléatoire la plus élémentaire est la *Random Walk* encore appelée *marche de l'ivrogne*. Le modèle consiste à prendre un réseau carré sur lequel on dépose un marcheur qui passe d'un site à un plus proche site voisin. Le choix de la direction est totalement aléatoire. Le marcheur peut donc revenir sur ses pas avec une probabilité  $1/4$  (voir figures ci-dessous).



On s'intéresse à la distance  $L$  parcourue par le marcheur après  $t$  étapes successives. Comme l'orientation du marcheur est complètement aléatoire en chaque site, on se doute bien que

$$\langle L \rangle = 0$$

c.-à-dire que le point de départ reste en moyenne au centre de la trajectoire du marcheur. Par contre, l'excursion moyenne

$$R = \sqrt{\langle L^2 \rangle}$$

du marcheur sera non-nulle. L'excursion représente la distance moyenne à l'origine parcourue par le marcheur après un temps  $t$ . Pour montrer que cette excursion est non-nulle, considérons dans un premier temps une marche unidimensionnelle. Le carré de la distance à l'origine après  $t$  déplacements est donné par

$$L^2 = (\delta_1 + \delta_2 + \dots + \delta_t)^2$$

soit une double somme

$$L^2 = \sum_{i=1}^t \sum_{j=1}^t \delta_i \delta_j = \sum_{j=1}^t \delta_j^2 + \sum_{i \neq j} \delta_i \delta_j$$

que l'on sépare en une contribution de termes diagonaux  $\delta_i^2$  et une contribution de termes non-diagonaux  $\delta_i\delta_j$ . Si on fait le bilan des produits  $\delta_i\delta_j$  tels que  $i \neq j$ , on doit considérer les 4 configurations possibles dont les probabilités sont équivalentes. Les configurations et leur probabilités sont reprises dans le tableau ci-dessous.

$\delta_i$	$\delta_j$	$\delta_i\delta_j$	probabilité
$e$	$e$	$e^2$	1/4
$e$	$-e$	$-e^2$	1/4
$-e$	$e$	$-e^2$	1/4
$-e$	$-e$	$e^2$	1/4

On remarque que tous les termes de la somme vont se compenser sauf les  $t$  éléments diagonaux  $\delta_i^2 = e^2$  où  $e$  est le pas du réseau. On obtient donc

$$\langle L^2 \rangle = e^2 t$$

et donc l'excursion est finalement donnée par

$$R = e\sqrt{t}$$

C'est une croissance en racine du temps. On note que ce comportement en racine du temps est valable pour toute dimension  $d$ . On peut par exemple le montrer à deux dimensions à l'aide des 16 produits scalaires des configurations probables.

On remarque aussi que si la marche est favorisée dans une direction particulière, on a

$$\langle L \rangle \neq 0$$

mais l'excursion autour de la moyenne croît toujours en racine du temps :

$$R = \sqrt{\langle L^2 \rangle - \langle L \rangle^2} \sim t^{1/2}$$

Si on prend l'exemple de la frontière entre domaines de spins sur une chaîne, on sait que cette frontière se déplace en racine du temps. Ainsi, le temps moyen pour qu'un domaine de  $N$  spins disparaisse croît en  $N^2$ .

## 14.2 Lien avec la diffusion

Une marche aléatoire est la version microscopique de la diffusion classique, qui est un phénomène macroscopique. C'est ce qu'on va établir dans cette section.

Considérons une densité de particules  $\rho(\vec{r}, t)$  qui dépend de la position  $\vec{r}$  et du temps  $t$ . Les particules peuvent se déplacer et l'on définit le courant de particules  $\vec{J}(\vec{r}, t) = \rho(\vec{r}, t)\vec{v}(\vec{r}, t)$ . La première loi de Fick stipule que ce flux est contrôlé par le gradient de la densité avec un coefficient de diffusion  $D$

$$\vec{J} = -D\vec{\nabla}\rho$$

Ce comportement tend à adoucir les variations de la densité  $\rho$  vu que les particules se déplacent toujours d'un lieu de haute densité vers un lieu de plus basse densité.

Si la quantité de matière est conservée, on peut écrire la loi de conservation

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \vec{\nabla}\cdot\vec{J} = 0$$

qui provient du théorème de Gauss-Green. En introduisant la loi de Fick dans cette équation de continuité, on trouve l'équation de diffusion classique

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} = D\Delta\rho$$

A une dimension, l'équation de diffusion est simplement donnée par

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} = D\frac{\partial^2\rho}{\partial x^2}$$

Supposons que la densité initiale  $\rho(x, 0)$  soit connue. Par Fourier, on a

$$R(k, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ikx}\rho(x, t) dx$$

et l'équation de la diffusion devient

$$\frac{\partial R}{\partial t} = D \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ikx} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} dx$$

qui peut se résoudre par parties. Sachant qu'on fixe les conditions aux limites suivante

$$\rho(\pm\infty, t) = 0 \qquad \frac{\partial \rho}{\partial x}(\pm\infty, t) = 0$$

on obtient finalement

$$\frac{\partial R}{\partial t} = -Dk^2 R(k, t)$$

qui a pour solution une simple exponentielle décroissante de

$$R(k, t) = e^{-Dk^2 t} R(k, 0)$$

et pour retrouver la distribution spatiale  $\rho$  par transformée de Fourier inverse

$$\rho(x, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dk e^{-Dk^2 t} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ik(x-x')} \rho(x', 0) dx'$$

qui a la forme générique

$$\rho(x, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} P(x - x', t) \rho(x', 0) dx'$$

où  $P$  représente physiquement la probabilité de transporter de la matière de la position  $x'$  en  $x$  sur le temps  $t$ . On a

$$P(x - x', t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{(x - x')^2}{4Dt}\right)$$

qui est une distribution de gaussienne de variance  $\sigma = \sqrt{2Dt}$ . Cette dernière équation est très importante en physique : elle montre que par diffusion, le déplacement moyen des particules varie en racine du temps ! On peut donc faire le lien entre le comportement de l'excursion  $R \sim \sqrt{t}$  d'une RW avec la diffusion  $\sigma \sim \sqrt{t}$ .

### 14.3 Dimension $d_w$ de la marche

En général, une marche aléatoire sans direction privilégiée ( $\langle L \rangle = 0$ ) va conduire à une excursion du type

$$R \sim t^{1/d_w}$$

où  $d_w$  est la dimension de la marche. Pour la RW,  $d_w = 2$  quelle que soit la dimension  $d$  du système.

La dimension  $d_w$  de la marche permet de *classer* les diverses marches aléatoires. On peut notamment distinguer les marches telles que  $d_w < \frac{1}{2}$  ou  $d_w > \frac{1}{2}$ . Dans le premier cas, le processus est dit *sous-diffusif* car l'espace visité par le marcheur croît moins vite qu'en diffusion classique. Dans le second cas, le processus est dit *sur-diffusif*.



## 14.4 Self-Avoiding Walk (SAW)

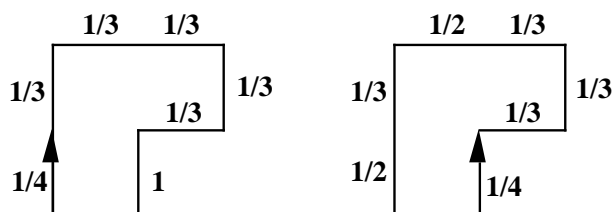
La *self-avoiding walk* est une marche aléatoire *auto-évitante*. Le marcheur ne traverse jamais son chemin. Il faut souligner qu'une SAW est un processus *irréversible*! Prenons par exemple la trajectoire de 7 étapes illustrée ci-dessous. Elle est formée de 7 étapes. La probabilité  $P$  de réaliser cette trajectoire va dépendre du sens choisi. On a

$$P = \frac{1}{4} \frac{1}{3^5} = \frac{1}{972}$$

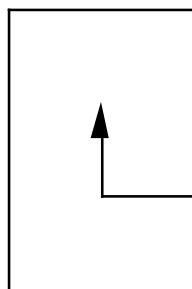
lorsque la marche est réalisée dans le sens des aiguilles d'une montre et

$$P = \frac{1}{4} \frac{1}{3^3} \frac{1}{2} \frac{1}{3} \frac{1}{2} = \frac{1}{1296}$$

dans le sens contraire. La différence est énorme.

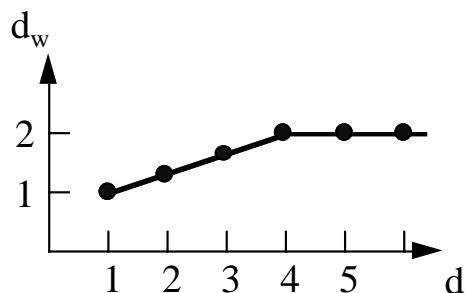


En outre, la marche peut s'arrêter. En effet, le marcheur peut se faire piéger dans sa propre trajectoire (voir un exemple de cage sur la figure ci-dessous). D'autre part, la trajectoire peut aussi condamner certaines régions du réseau. Il en résulte une marche de dimension  $d_w$  inférieure à 2.



La dimension  $d_w$  de la SAW est donnée dans le tableau ci-dessous pour différentes valeurs de la dimension  $d$  du réseau. Au-delà de la dimension critique  $d_c = 4$ , la SAW devient équivalente à la RW ! Cela signifie que pour  $d \geq 4$ , les pièges deviennent très rares à tel point qu'ils n'influencent plus le déroulement de la marche.

$d$	$d_w$
1	1
2	4/3
3	5/3
4	2
5	2

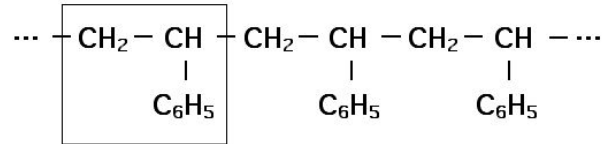
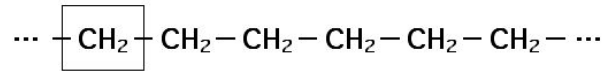


## 14.5 SAW et polymères

La SAW est souvent utilisée pour modéliser les configurations de polymères. Ces polymères sont de longues molécules constituées de  $N$  monomères. Le polyéthylène et le polystyrène sont illustrés ci-dessous.

Ces chaînes sont flexibles à cause des possibilités de rotation autour des liaisons entre monomères. On peut donc représenter ces longues chaînes par une marche de type RW. Cependant, les monomères ne peuvent pas se recouvrir. Il faut considérer leur volume de *coeur dur*. On doit donc plutôt modéliser un polymère par une SAW.

La théorie de Flory (1971) utilisée par les chimistes conduit aux mêmes résultats qu'une simple SAW. Dans cette théorie, on considère que ce sont



des interactions répulsives entre monomères qui déforment les chaînes et qui impliquent une longueur moyenne  $R$  du polymère bien supérieure à  $R_0$ , la longueur moyenne d'une simple chaîne aléatoire. La concentration moyenne des monomères dans la région de l'espace définie par la molécule est proportionnelle à  $N/R^d$ . Ainsi, l'énergie totale d'interaction répulsive a une forme

$$U = vN \left( \frac{N}{R^d} \right) = \frac{vN^2}{R^d}$$

où  $v$  est un coefficient positif. Ce comportement en  $N^2$  a déjà été rencontré dans un gaz de Van der Waals. D'autre part, comme la probabilité de voir une chaîne de longueur  $R$  avec  $N$  monomères de taille  $a$  est proportionnelle à

$$\exp\left(-\frac{R^2}{Na^2}\right)$$

cela implique une entropie

$$S = \frac{3k_B}{2} \frac{R^2}{Na^2}$$

Ainsi, l'élongation de la molécule (suite aux répulsions) de  $R_0$  en  $R$  implique une variation d'entropie

$$\Delta S = \frac{3k_B}{2Na^2} (R^2 - R_0^2)$$

L'énergie libre  $F = U - T\Delta S$ , fonction de  $R$ , sera minimale lorsque

$$\frac{\partial F}{\partial R} = 0$$

c-à-dire lorsque

$$R = \left( \frac{vda^2}{3k_B T} \right)^{\frac{1}{d+2}} N^{\frac{3}{d+2}}$$

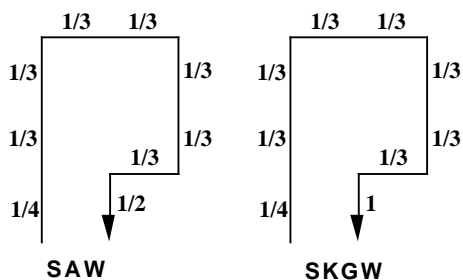
On retrouve bien l'exposant

$$d_w = \frac{3}{d+2}$$

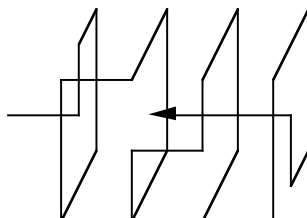
consistant avec celui de la SAW.

## 14.6 Smart Self Avoiding Walk (SSAW)

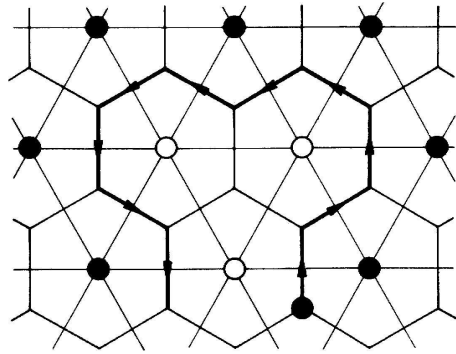
La SSAW est similaire à la SAW sauf que le marcheur est *intelligent* et évite les pièges qu'il crée. La figure ci-dessous illustre la différence entre ces 2 modèles.



Lorsque  $d > 2$ , cette marche intelligente est extrêmement difficile à simuler sur ordinateur. En effet, les pièges deviennent trop complexes à vérifier numériquement. Une nasse tridimensionnelle est illustrée ci-dessous. Avis aux amateurs.



La SSAW semble fort artificielle pourtant elle est utilisée pour décrire le périmètre d'un amas infini au seuil de percolation! En effet, si on considère une telle marche sur un réseau en nid d'abeille. Ce réseau est le réseau dual d'un réseau triangulaire pour lequel le seuil de percolation est  $1/2$ . Une SSAW sur un réseau en nid d'abeille va toujours séparer les sites occupés ( $p_c = 1/2$ ) du réseau dual des sites inoccupés ( $1 - p_c = 1/2$ ) de ce réseau. Comme cette marche ne croise jamais son chemin ni ne tombe dans un piège, elle parcourt donc le périmètre d'un amas du réseau dual au seuil de percolation.



On a

$$d_w = \frac{7}{4}$$

pour  $d = 2$ . L'universalité des exposants critiques implique que cet exposant reste valable pour d'autres réseaux bidimensionnels. Une SSAW sur un réseau carré est illustrée ci-dessous.



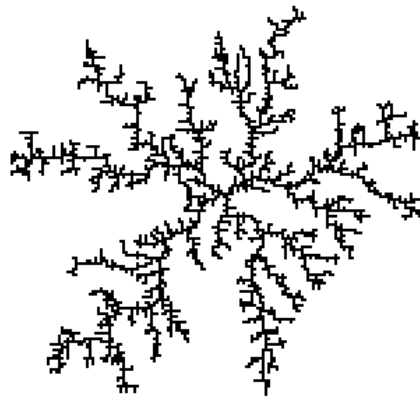
## 14.7 Random walk et percolation

On s'intéresse également aux marches aléatoires sur des réseaux désordonnés et complexes. Le paradigme des structures complexes est bien sûr l'amas de percolation. Dans le tableau ci-dessous, la dimension de la marche  $d_w$  est comparée à la dimension fractale de l'amas de percolation (qui est le support de cette marche). Une marche aléatoire sur un amas infini donne  $d_w > D_f$ . L'interprétation physique de ce comportement est que le marcheur perd son temps dans les culs-de-sacs ! C'est le problème de la fourmi dans un labyrinthe.

$d$	$D_f$	$d_w$
2	91/48	2.87
3	2.53	3.80
4	3.06	
5	3.54	
6	4	4

## 14.8 Plusieurs marcheurs

### 14.8.1 Diffusion-Limited Aggregation (DLA)

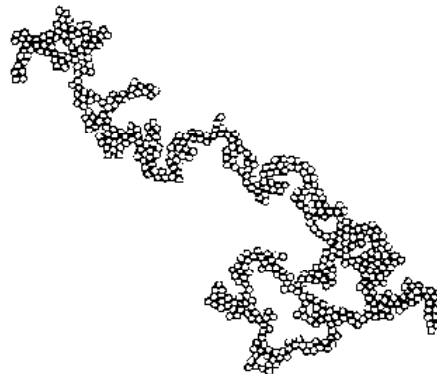
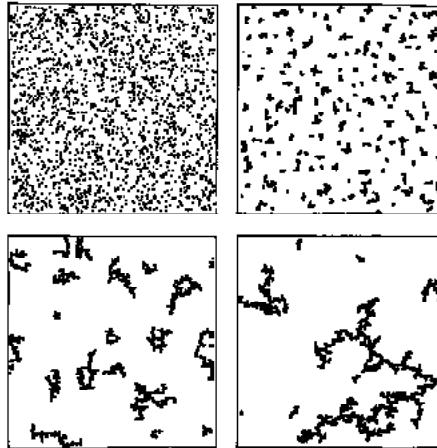


$d$	$D_f$
2	1.71
3	2.53
4	3.31
5	4.20
6	5.3

croissance des dendrites due à un effet d'écrantage



## 14.8.2 Cluster-Cluster Aggregation (CCA)



$d$	$D_f$
2	1.43
3	1.75
4	2.03
5	2.21
6	2.38

Il n'y a pas de dimension critique  $d_c$  en DLA !

## 14.9 Exercices

1. Considérez une *Self-Avoiding Walk* sur un réseau triangulaire (6 voisins). Dénombrez toutes les configurations possibles de la trajectoire de  $N = 1$  à  $N = 3$ . Pour les différentes étapes, calculez l'excursion moyenne  $R_N$ . Déterminez l'exposant de cette marche  $d_w$  en calculant  $d_w = \frac{\ln 3}{\ln R_3}$  et comparez cette valeur estimée avec la valeur officielle  $d_w = 4/3$ .
2. Quelle est la longueur et la probabilité de la plus petite chaîne qui présente un piège sur un réseau triangulaire ?
3. Considérez une *Self-Avoiding Walk* sur un réseau en nid d'abeille ( $z = 3$ ). Dénombrez toutes les configurations possibles de la trajectoire de  $N = 1$  à  $N = 5$ . Pour les différentes étapes, calculez l'excursion moyenne  $R_N$ . Déterminez l'exposant de cette marche  $d_w$  en calculant  $d_w = \frac{\ln 5}{\ln R_5}$  et comparez cette valeur estimée avec la valeur officielle  $d_w = 4/3$ .
4. RNG de DLA
5. RNG de SAW



## Chapitre 15

# Bibliographie

- K.Huang, *Statistical Mechanics*, 2nd edition, (John Wiley & Sons, Singapore, 1987)
- M.Plischke and B.Bergersen, *Equilibrium Statistical Physics*, 2nd edition, (World Scientific, Singapore, 1999)
- K.Binder and D.W.Heermann, *Monte Carlo simulation in statistical physics*, 3rd edition, (Springer, Heidelberg, 1997)
- D.Stauffer and A.Aharony, *Introduction to percolation theory*, 2nd edition, ()
- H.E.Stanley, *Introduction to phase transitions and critical phenomena*, (Clarendon press, Oxford, 1971)
- L.P.Kadanoff, *Statistical Physics : statics, dynamics and renormalization*, (World Scientific, Singapore, 2000)
- S.K.Ma, *Modern theory of critical phenomena*, (Benjamin, 1976)