



UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

# TD2 - Outils de la physique statistique

*Jérôme Tribollet*

Transcrit par  
PIERRE GUICHARD

L3 Semestre 5 2020

## Calculs important dans ce TD

Moyenne

$$\langle n \rangle = \sum_{n=0}^N nP(n)$$

où  $P(n)$  :

$$P(n) = C_N^n p^n q^{N-n}$$

Variance de  $n$

$$V_n = \langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2$$

Dans le cas d'une loi binomiale, on peut trouver la moyenne de  $n$  de cette façon :

$$\frac{\partial}{\partial p} \left( \sum C_N^n p^n q^{N-n} \right) = \left( \sum n C_N^n p^{n-1} q^{N-n} \right) = \frac{1}{p} \left( \sum C_N^n n p^n q^{N-n} \right) = \frac{1}{p} \langle n \rangle = N$$

D'où on trouve la valeur de la moyenne de  $n$  :

$$\langle n \rangle = Np$$

On cherche à calculer la variance de  $n$  :

$$\frac{\partial^2}{\partial p^2} (p+q)^N = N(N-1)(p+q)^{N-2} = N(N-1)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial p^2} \left( \sum C_N^n p^n q^{N-n} \right) = \sum C_N^n (n^2 - n) p^{n-2} q^{N-n}$$

On peut multiplier cette dernière équation par  $p^2$

$$\langle n^2 \rangle = N(N-1)p^2 + Np$$

D'où on peut trouver l'écart-type, qui est la racine carrée de la variance :

$$\sigma = \sqrt{Np(1-p)} = \sqrt{Npq}$$

# 1 Micro-états et macroétats

## 1.1 Oscillateur harmonique quantique

En mécanique quantique on peut montrer que les niveaux d'énergie d'un oscillateur harmonique isotrope à 3D sont donnés par :

$$\epsilon_{n_x, n_y, n_z} = (n_x + n_y + n_z + \frac{3}{2})\hbar\omega$$

1. Montrer que les niveaux d'énergie satisfont la loi générale :

$$\epsilon_n = (n + \frac{3}{2})\hbar\omega$$

Les quanta de vibrations  $n_x$ ,  $n_y$  et  $n_z$  sont des entiers, d'où on pose le nombre total de quanta de vibrations à répartir sur 3 axes :

$$n = n_x + n_y + n_z$$

d'où

$$\epsilon_n = (n + \frac{3}{2})\hbar\omega$$

2. Calculer la dégénérescence des 5 premiers niveaux

•  $n = 0$  :

$$E(0) = \hbar\omega \left( \frac{3}{2} \right) \rightarrow g(n = 0) = g(0) = 1$$

$$|0, 0, 0\rangle$$

•  $n = 1$  :

$$E(1) = \hbar\omega \left( 1 + \frac{3}{2} \right) \rightarrow g(n = 1) = g(1) = 3$$

$$|1, 0, 0\rangle$$

$$|0, 1, 0\rangle$$

$$|0, 0, 1\rangle$$

•  $n = 2$  :

$$E(2) = \hbar\omega \left( 2 + \frac{3}{2} \right) \rightarrow g(n = 2) = g(2) = 6$$

$$|2, 0, 0\rangle \quad |0, 2, 0\rangle$$

$$|0, 0, 2\rangle \quad |1, 1, 0\rangle$$

$$|1, 0, 1\rangle \quad |0, 1, 1\rangle$$

- $n = 3$  :

$$E(3) = \hbar\omega \left( 3 + \frac{3}{2} \right) \rightarrow g(n = 3) = g(3) = 10$$

$$\begin{array}{ll} |3, 0, 0\rangle & |0, 3, 0\rangle \\ |0, 0, 3\rangle & |2, 1, 0\rangle \\ |2, 0, 1\rangle & |0, 2, 1\rangle \\ |1, 1, 1\rangle & |0, 1, 2\rangle \\ |1, 0, 2\rangle & |1, 2, 0\rangle \end{array}$$

- $n = 4$  :

$$E(4) = \hbar\omega \left( 4 + \frac{3}{2} \right) \rightarrow g(n = 4) = g(4) = 15$$

$$\begin{array}{ll} |4, 0, 0\rangle & |0, 4, 0\rangle \\ |0, 0, 4\rangle & |3, 1, 0\rangle \\ |3, 0, 1\rangle & |0, 3, 1\rangle \\ |2, 1, 1\rangle & |1, 2, 1\rangle \\ |1, 1, 2\rangle & |0, 1, 3\rangle \\ |1, 0, 3\rangle & |1, 3, 0\rangle \\ |2, 2, 0\rangle & |2, 0, 2\rangle \\ |0, 2, 2\rangle & \end{array}$$

- $n = 5$  :

$$E(5) = \hbar\omega \left( 5 + \frac{3}{2} \right) \rightarrow g(n = 5) = g(5) = 21$$

$$\begin{array}{ll} |5, 0, 0\rangle & |0, 5, 0\rangle \\ |0, 0, 5\rangle & |4, 1, 0\rangle \\ |4, 0, 1\rangle & |1, 4, 0\rangle \\ |0, 4, 1\rangle & |1, 0, 4\rangle \\ |0, 1, 4\rangle & |3, 2, 0\rangle \\ |3, 0, 2\rangle & |3, 1, 1\rangle \\ |2, 3, 0\rangle & |0, 3, 2\rangle \\ |1, 3, 1\rangle & |2, 0, 3\rangle \\ |0, 2, 3\rangle & |1, 1, 3\rangle \\ |2, 2, 1\rangle & |2, 1, 2\rangle \\ |1, 2, 2\rangle & \end{array}$$

On trouve alors la relation suivante :

$$g(n) = g(n-1) + (n+1) = \sum_{k=1}^{n+1} k$$

Alors

$$g(n) = \frac{(n+1)(n+2)}{2}$$

## 1.2 Chaîne d'atome

Une chaîne d'atome est formée avec 6 atomes de type A et 2 de type B. L'énergie de liaison de deux atomes identiques est  $\epsilon_{A,A} = \epsilon_{B,B} = 0$ . L'énergie de liaison de deux atomes différents est  $\epsilon_{A,B} = \epsilon_{B,A} = U_0 > 0$ . Dans cet exercice, nous nous intéressons à savoir quelle est la structure atomique la plus stable en fonction de la température.

### 1. Déterminer l'ensemble des micro-états existant pour réaliser la chaîne

AAAAAABB	: $E = U_0$
AAAAABBA	: $E = 2U_0$
AAAABBAA	: $E = 2U_0$
AAABBAAA	: $E = 2U_0$
AABBAAAA	: $E = 2U_0$
ABBAAAAA	: $E = 2U_0$
BBAAAAAA	: $E = U_0$
AAAAABAB	: $E = 3U_0$
AAAABAAB	: $E = 3U_0$
AAABAAAB	: $E = 3U_0$
AABAAAAAB	: $E = 3U_0$
ABAAAAAAB	: $E = 3U_0$
BAAAAAAB	: $E = 2U_0$
AAAABABA	: $E = 4U_0$
AAABABAB	: $E = 4U_0$
AABABABA	: $E = 4U_0$
ABABABAB	: $E = 4U_0$
BAAAAABA	: $E = 3U_0$
AAABABAA	: $E = 4U_0$
AABAABAA	: $E = 4U_0$
ABAAABAA	: $E = 4U_0$
BAAAABAA	: $E = 3U_0$
AABABAAA	: $E = 4U_0$
ABAABAAA	: $E = 4U_0$
BAAABAAA	: $E = 3U_0$
ABABAAAA	: $E = 4U_0$
BAABAAAA	: $E = 3U_0$
BABAAAAA	: $E = 3U_0$

On retrouve bien  $C_8^2 = 28$  configurations possibles.

**2. Déterminer les différents macro-états (différentes énergies internes  $U$  accessibles) et leur dégénérescences correspondantes**

Il y a 4 macro-états différent :  $U_0$ ,  $2U_0$ ,  $3U_0$  et  $4U_0$

$$\begin{aligned}g(U_0) &= 2 \\g(2U_0) &= 6 \\g(3U_0) &= 10 \\g(4U_0) &= 10\end{aligned}$$

On retrouve bien  $\sum g = 28$ .

**3. D'après la thermodynamique, un système atteint son équilibre thermodynamique lorsque son énergie libre  $F$  atteint un minimum. Dans ce cas, parmi les configurations précédentes dans quel état sera le système  $T = 0$ .**

Énergie libre :

$$F \equiv U - TS$$

C'est aussi vrai en canonique :

$$F^c \equiv U^c - TS^c$$

Mais on sait que tout les ensembles sont équivalent à la limite thermodynamique ( $V \rightarrow \infty$ ,  $N \rightarrow \infty$  et  $\frac{N}{V} = \rho = \text{constante}$ ) donc on peut travaillé en microcanonique :

$$F^* = E - TS^*(E)$$

Avec :

$$S^*(E) = +k_B \ln(g(E))$$

où  $g(E)$  représente la dégénérescence de l'état macroscopique d'énergie  $E$  fixée, c'est donc le nombre d'états microscopique d'énergie  $E$ .

$$F^*(E) = E - (k_B T)(\ln g(E))$$

Si on se place à  $T = 0$  :

$$F = U - TS = U$$

Et dans l'ensemble microcanonique on a

$$F^* = E$$

Donc l'état d'équilibre thermodynamique à  $T = 0$  est celui qui minimise l'énergie  $E$ , c'est donc l'état macroscopique  $E = U_0$ .

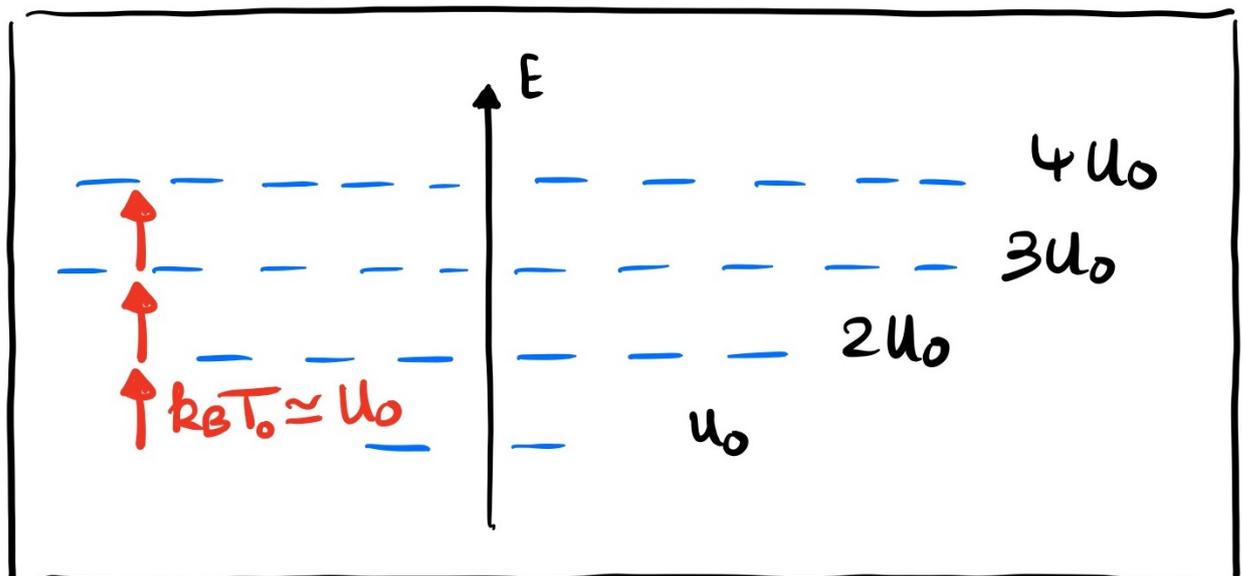
4. (cf TD microcanonique) : Calculer l'entropie  $S$  pour chacune des configurations et déterminer l'état d'équilibre pris par le système pour une température  $T = 293K$ , avec  $U_0 = 4 \times 10^{-21}$  et  $k_B = 1.38 \times 10^{-23} J.K^{-1}$ .

Si le système est isolé, on est alors dans l'ensemble microcanonique, la condition d'équilibre est que  $S^*$  soit maximum.

$$k_B T_0 \simeq U_0$$

$$\begin{aligned} F^*(U_0) &= U_0 - U_0 \ln(2) && = 0.307U_0 \\ F^*(2U_0) &= 2U_0 - U_0 \ln(6) && = 0.208U_0 \\ F^*(3U_0) &= 3U_0 - U_0 \ln(10) && = 0.797U_0 \\ F^*(4U_0) &= 4U_0 - U_0 \ln(10) && = 1.68U_0 \end{aligned}$$

On remarque que l'état d'équilibre est celui à l'énergie  $E = 2U_0$  : au sens de la physique statistique l'état d'équilibre est l'état le plus probable.



## 5. Conclure

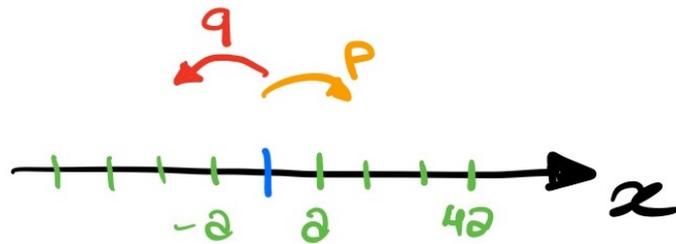
On remarque que l'état d'équilibre est celui à l'énergie  $E = 2U_0$  : au sens de la physique statistique l'état d'équilibre est l'état le plus probable.

## 2 Variables aléatoires et lois de probabilité

### 2.1 Marche aléatoire à une dimension

Soit un réseau à une dimension avec une constante de réseau  $a$ . Un atome initialement posé à l'origine d'un axe  $Ox$  peut sauter d'un site à un site voisin toutes les secondes. La probabilité de saut vers la droite est de  $p$  et vers la gauche de  $q = 1 - p$ .

1. Si  $N$  est le nombre de sauts total, calculer la probabilité  $P_N(n)$  d'avoir  $n$  saut vers la droite.



$$P_N(n) C_N^n p^n q^{N-n}$$

où  $C_N^n$  correspond à la dégénérescence des états.

2. Calculer la probabilité pour que le déplacement après  $N$  sauts soit égale à  $ma$ .

$$\begin{aligned} x &= na - n'a \\ &= na - (N - n)a \\ &= a(n - N + n) \\ &= a(2n - N) \end{aligned}$$

On peut alors écrire  $m = 2n - N$ .

$$n = \frac{m + N}{2}$$

Alors,

$$P_m = C_N^{\frac{m+N}{2}} p^{\frac{m+N}{2}} + q^{N - \frac{m+N}{2}}$$

3.  $\langle x \rangle$  ?

$$\begin{aligned}\langle n \rangle &= \sum_n nP(n) \\ &= Np\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\langle x \rangle &= \langle 2n - N \rangle a \\ &= (2\langle n \rangle - N)a \\ &= a(2Np - N)\end{aligned}$$

Si  $p = q = \frac{1}{2}$  :  $\langle x \rangle = 0$  Cela semble correct.

#### 4. On cherche l'écart type $\sigma = \sqrt{V}$

$$\sigma_x = \sqrt{V_x}$$

où

$$V_x = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$$

et  $x = (2n - N)a$

On sait déjà que

$$\begin{aligned}\sigma_n &= \sqrt{V_n} \\ &= \sqrt{\langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2} \\ &= \sqrt{Npq}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}V_x &= \langle (2n - N)^2 \rangle a^2 - \langle (2n - N) \rangle^2 a^2 \\ &= a^2 \langle 4n^2 - 4nN + N^2 \rangle - a^2 \langle 2n - N \rangle^2 \\ &= a^2 (4\langle n^2 \rangle - 4N\langle n \rangle + N^2) - a^2 (2\langle n \rangle - N)^2 \\ &= a^2 (4\langle n^2 \rangle - 4N\langle n \rangle + N^2) - a^2 (4\langle n \rangle^2 - 4\langle n \rangle N + N^2) \\ &= 4a^2 (\langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2) \\ &= 4a^2 V_n \\ &= 4a^2 Npq\end{aligned}$$

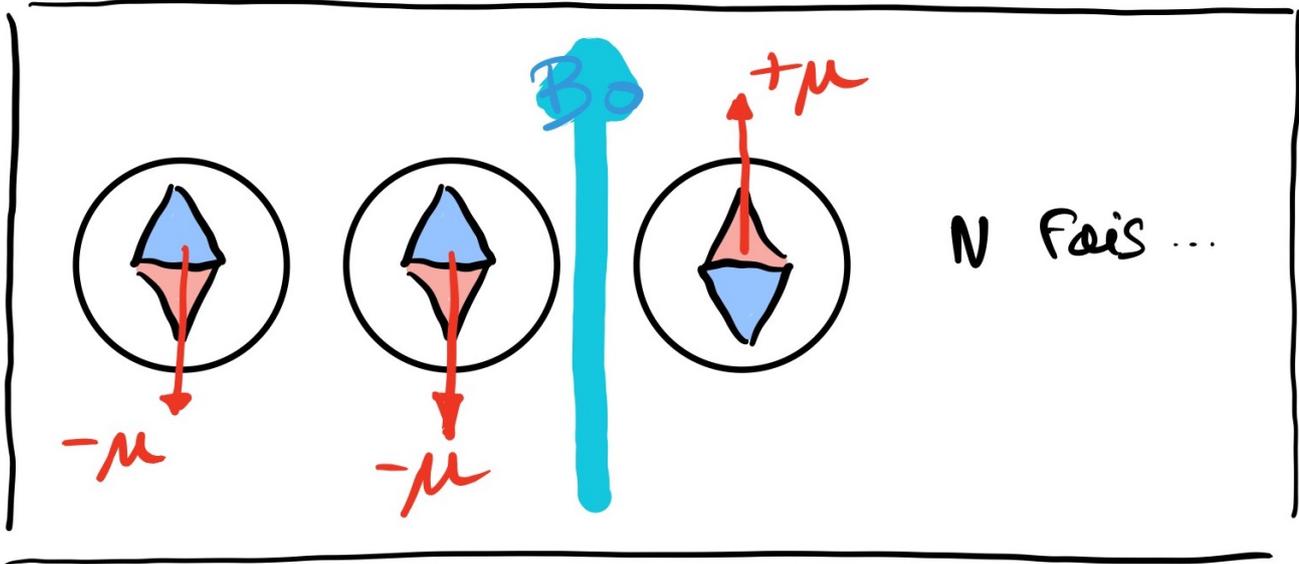
d'où on trouve  $\sigma_x$  :

$$\begin{aligned}\sigma_x &= 2a\sqrt{Npq} \\ &= 2a\sigma_n\end{aligned}$$

Dans le cas  $p = q = \frac{1}{2}$  :

$$\sigma_x = a\sqrt{N}$$

## 2.2 Système de spins



Un système de  $N$  spin  $1/2$  chacun de moment magnétique  $\mu_0$ , est placé dans un champ magnétique  $\vec{B}$ .

Soit  $P$  la probabilité pour qu'un spin pointe vers le haut et  $q$  vers le bas. Soit  $n$  le nombre de moment magnétique orienté vers le haut et  $n'$  ceux orientés vers le bas.

1. Calculer la distribution de probabilité  $P_N(n)$  de  $n$ .

$$P_N(n) = C_N^n p^n q^{N-n}$$

2. Calculer la valeur moyenne  $\langle n \rangle$  de  $n$  et la variance  $\sigma_n^2$

$$\langle n \rangle = Np$$

$$\sigma_n = \sqrt{Npq}$$

3. Montrer que lorsque  $N \gg n$  et  $p$  petit alors la loi  $P_n(n)$  tend vers une loi de distribution poissonnienne de la forme :

$$P_N(n) = \frac{\langle n \rangle^n}{n!} \exp^{-\langle n \rangle}$$

Limite  $p \ll 1$  et  $n \ll N$  des événements rares, la binomiale devient une loi de Poisson des événements rares :

$$\begin{aligned} q^{N-n} &= \exp[(N-n) \ln q] \\ &= \exp[N \ln(1-p)] \\ &= \exp[-Np] \\ &= \exp[-\langle n \rangle] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{N!}{n!(N-n)!} &= \frac{1}{n!} \frac{N!}{(N-n)!} \\
&= \frac{1}{n!} \frac{N(N-1)(N-2) \cdots (N-n)!}{(N-n)!} \\
&= \frac{1}{n!} \underbrace{N(N-1)(N-2) \cdots (N-n+1)}_{n \text{ termes}} \\
&= \frac{1}{n!} N^n
\end{aligned}$$

D'où on trouve bien une loi de distribution Poissonienne :

$$P_N(n) = \frac{\langle n \rangle^n}{n!} \exp^{-\langle n \rangle}$$

### 3 Densité d'état et espace de phases

#### 3.1 Densité d'état pour une particule libre à 3 dimensions

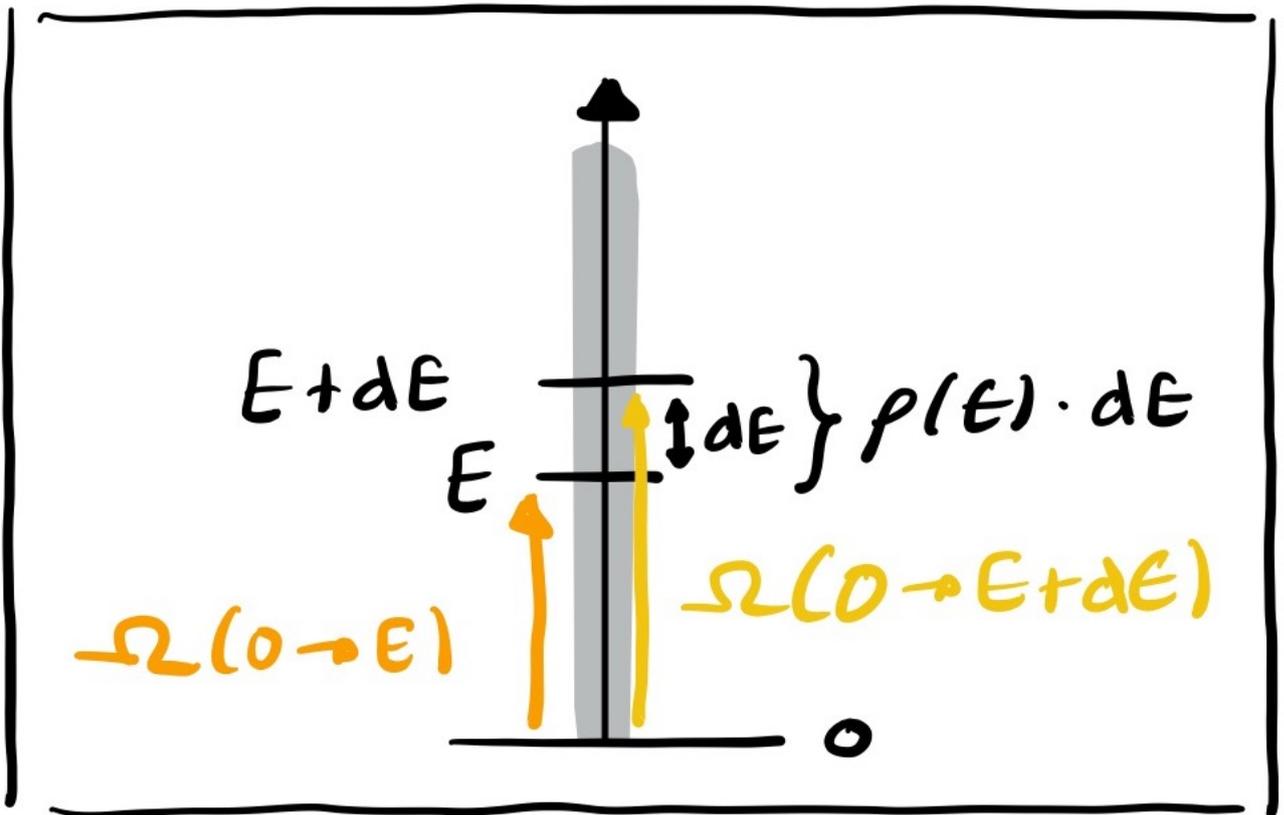
On considère une particule sans spin enfermée dans un boîte cubique de volume  $V = L^3$  où  $L$  désigne la longueur de chaque arête. La particule, de masse  $m$ , vérifie l'équation de Schrödinger.

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi = E\Psi$$

où  $E$  est l'énergie cinétique de la particule et vaut :  $E = p^2/2m = \hbar^2\vec{k}^2/2m$ .

Hypothèse : on impose des conditions aux bords de type sphères dures (i.e. potentiel infini).

1. Écrire l'équation de Schrödinger



Équation de Schrödinger

$$i\hbar\frac{\partial\psi(\vec{r},t)}{\partial t} = \hat{H}\psi(\vec{r},t)$$

Ici, l'opérateur Hamiltonien correspond à l'énergie totale du système, c'est à dire :

$$\hat{H} = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r})$$

Un électron de masse  $m_{e^-}$  dans une boîte cubique de volume  $V = L^3$   $V(\vec{r}) = 0$  pour tout  $\vec{r}$  dans la boîte, et c'est  $+\infty$  sur la boîte et à l'extérieur.

Opérateur impulsion :

$$\vec{p} = -i\hbar\nabla$$

Donc dans la boîte :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta$$

où  $\Delta$  représente le laplacien.

On aimerait se simplifier l'équation, donc on procède à une séparation des variables, le Hamiltonien ne dépend pas explicitement du temps :

$$\psi(\vec{r}, t) = \varphi(\vec{r}) \exp^{-i\frac{Et}{\hbar}}$$

On injecte ça dans l'équation de Schrödinger :

$$(i\hbar)\left(-\frac{iE}{\hbar}\right)\varphi(\vec{r}) \exp^{-i\frac{Et}{\hbar}} = \left(\hat{H}\varphi(\vec{r})\right) \exp^{-i\frac{Et}{\hbar}}$$

D'où on peut simplifier le temps : et on obtient l'équation de Schrödinger stationnaire (indépendante du temps) :

$$\hat{H}\varphi(\vec{r}) = E\varphi(\vec{r})$$

Cela revient à résoudre

$$\hat{H}|\varphi_j\rangle = E_j|\varphi_j\rangle$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\varphi(\vec{r}) = E\varphi(\vec{r})$$

On définit le laplacien :

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

Donc on peut écrire  $\varphi$  comme étant la superposition de fonctions dépendants uniquement de  $x$ ,  $y$  et  $z$ .

$$\varphi(\vec{r}) = f(x)g(y)h(z)$$



On peut alors réécrire l'équation de Schrödinger avec cette nouvelle écriture de  $\varphi(\vec{r})$  :

$$\begin{aligned}\Delta\varphi(\vec{r}) &= \left(-\frac{2mE}{\hbar^2}\right)\varphi(\vec{r}) \\ \Delta\varphi(\vec{r}) &= -K^2\varphi(\vec{r}) \\ \frac{\partial^2 f(x)}{\partial x^2}g(y)h(z) + f(x)\frac{\partial^2 g(y)}{\partial y^2}h(z) + f(x)g(y)\frac{\partial^2 h(z)}{\partial z^2} &= -K^2f(x)g(y)h(z) \\ \frac{f''(x)}{f(x)} + \frac{g''(y)}{g(y)} + \frac{h''(z)}{h(z)} &= -K^2 \\ \frac{f''(x)}{f(x)} &= -K^2 - \frac{g''(y)}{g(y)} - \frac{h''(z)}{h(z)}\end{aligned}$$

La fonction d'onde ne peut pas être multivaluée. Donc l'équation ci-dessus est forcément égale à une constante.

$$\frac{f''(x)}{f(x)} = -K_x^2$$

On retrouve l'équation de l'oscillateur harmonique classique :

$$f''(x) + K_x^2 f(x) = 0$$

Cas classique :

$$\begin{aligned}\ddot{y}(t) + \omega^2 y &= 0 \\ y(t) &= r \exp^{i\alpha t} \\ (i\alpha)^2 + \omega_0^2 &= 0 \\ \omega_0^2 - \alpha^2 &= 0 \\ \alpha^2 &= \omega_0^2 \\ \alpha &= \pm\omega_0\end{aligned}$$

D'où

$$y(t) = \tilde{A} \cos(\omega_0 t) + \tilde{B} \sin(\omega_0 t)$$

Donc dans notre cas :

$$f(x) = A \cos(K_x x) + B \sin(K_x x)$$

**2. Trouver les valeurs prises par  $k_x$ ,  $k_y$  et  $k_z$  dans ce cas précis et montrer que le spectre de l'énergie est discret et déterminer le.**

On a la forme, maintenant on va utiliser les conditions limite de type sphère dure (hard wall) :

$$|\psi|^2 = 0 \text{ sur les bords}$$

Donc

$$\begin{aligned} f(x=0) &= 0 \\ f(x=L) &= 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} f(x) &= 0 \\ \rightarrow A &= 0 \end{aligned}$$

$$f(x) = B \sin(K_x x)$$

$$\begin{aligned} f(x=L) &= 0 \\ B \sin(K_x L) &= 0 \end{aligned}$$

Soit  $B = 0$ , mais alors  $f(x) = 0$  pour tout  $x$  mais ça voudrais dire alors que  $\varphi(\vec{r}) = 0$  ça voudrais dire qu'il n'y a pas de particules dans la boîte.

Donc forcément  $B \neq 0$  alors le sinus doit s'annulé

$$\begin{aligned} \sin(K_x L) &= 0 \\ K_x L &= n_x \pi \end{aligned}$$

Avec  $n_x \in \mathbb{N}^*$ .

- $n_x = 0$

Dans cette situation cela voudrais dire qu'il n'y a pas de particule dans la boîte, alors on impose que  $n_x \neq 0$ .

- $n_x < 0$

$$f(x)_{-K_x} = -B \sin(K_x x)$$

Ce qui compte en mécanique quantique c'est

$$|f(x)|^2$$

On remarque que la solution en  $-K_x$  c'est la même qu'en  $K_x$ .

Les  $n_x$  négatifs sont redondant, donc exclus!

- $n_x > 0$

$$K_x = n_x \frac{\pi}{L}$$

Avec  $n_x \in \mathbb{N}^*$ .

On peut faire exactement le même raisonnement sur  $y$  et  $z$ , et on trouve alors la même chose :

$$K_y = n_y \frac{\pi}{L}$$

$$K_z = n_z \frac{\pi}{L}$$

Donc la fonction d'onde  $\varphi$  :

$$\varphi_{n_x, n_y, n_z}(x, y, z) = B_x B_y B_z \sin\left(n_x \frac{\pi}{L} x\right) \sin\left(n_y \frac{\pi}{L} y\right) \sin\left(n_z \frac{\pi}{L} z\right)$$

Désormais on veut retrouver les énergies associées

$$\frac{f''}{f} + \frac{g''}{g} + \frac{h''}{h} = -K^2$$

$$-K_x^2 - K_y^2 - K_z^2 = -\left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)$$

$$E = \frac{\hbar^2}{2m}(K^2)$$

$$= \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

- 3. Comparer la différence en énergie de deux niveaux successifs en fonction de  $k_B T$ . Évaluer cette différence sachant que :  $h = 6.6 \cdot 10^{-34} \text{J}\cdot\text{s}$   $m = 9.1 \cdot 10^{-31} \text{kg}$ ,  $L = 1 \text{mm}$  et  $k_B T = 1 \text{eV}$ .**

On compare  $k_B T$  avec

$$\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 \simeq \Delta E$$

$$\Delta E = \frac{(10^{-34})^2}{10^{-30}} \times \frac{10}{(10^{-3})^2} \text{ J}$$

$$= \boxed{10^{-31} \text{ J}}$$

$$k_B T \simeq 25 \text{ meV a } T = 300 \text{K (température ambiante)}$$

$$= 0.025 \text{ eV}$$

$$= 0.025 \times 1.6^{-19} \text{ J}$$

Quand on y compare à  $\Delta E$ ,

$$\Delta E \ll k_B T$$

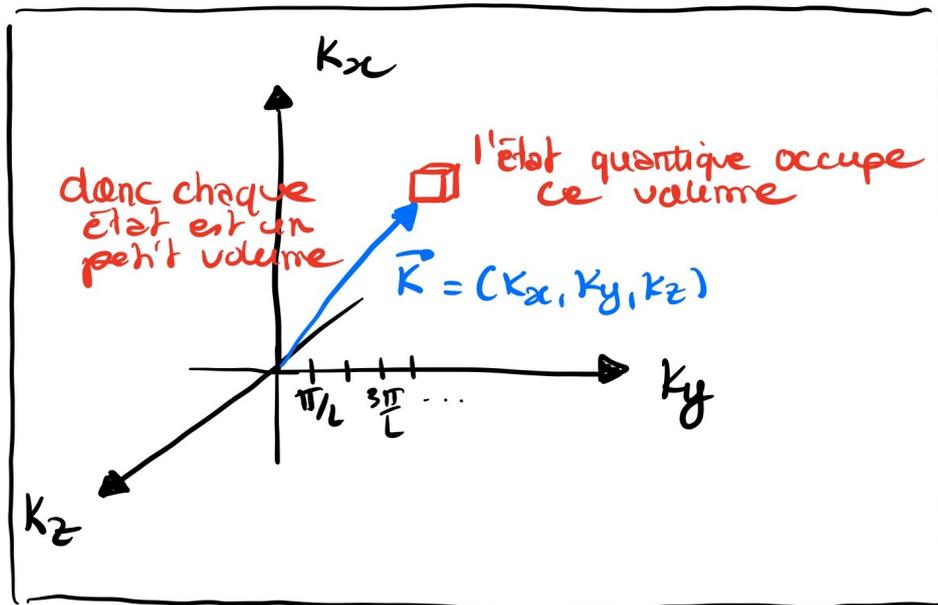
On remarque bien que ça forme un continuum d'énergie pour  $L = 1\text{mm}$  macroscopique : on a alors besoin de la densité d'état  $\rho(E)$ .

Mais si on devait changer la dimension de  $L$  et passer au microscopique, on aurait alors

$$\Delta E \simeq k_B T$$

Et donc on aurait une discrétisation des énergie.

4. Montrer alors que le vecteur  $\vec{k}$  peut être représenté par un réseau discret dans l'espace des phases. Calculer alors le volume d'une cellule élémentaire.



On remarque que il peut avoir un état que tout les  $\pi/L$ , ainsi le volume d'une cellule élémentaire est

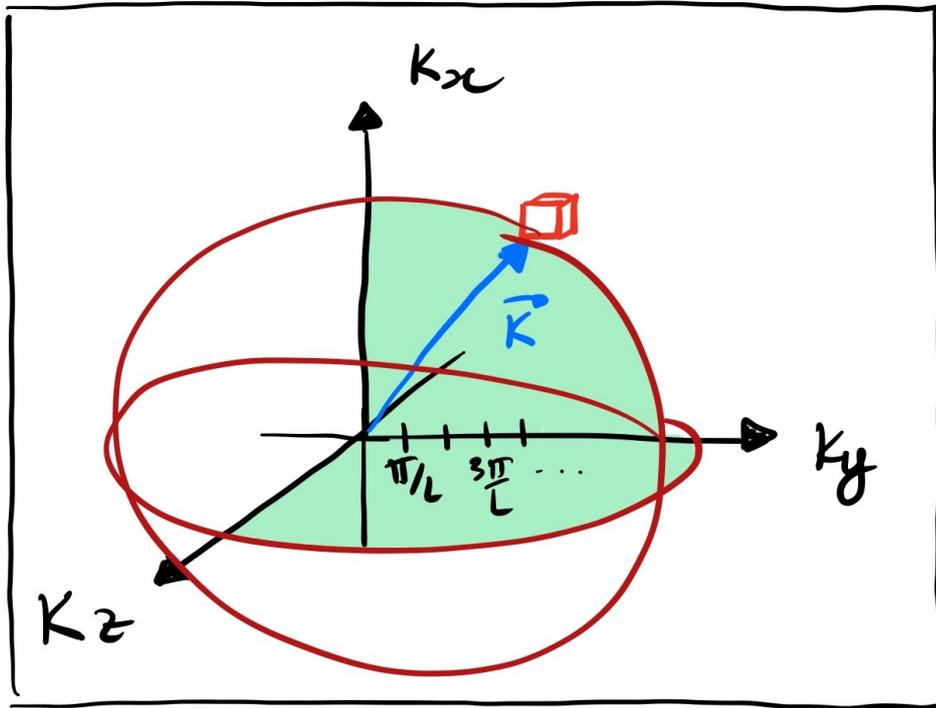
$$V_{\text{cell}} = \left(\frac{\pi}{L}\right)^3$$

5. Déterminer le nombre d'états accessibles à la particule de masse  $m$  dans l'intervalle  $[0, E]$ , on le notera  $\Omega(0 \rightarrow E)$ .

On se propose de calculer  $\Omega(0 \rightarrow E)$  : le nombre d'états microscopique/quantiques qui ont une énergie comprise dans l'intervalle  $[0, E]$ .

$$\begin{aligned} E &= \frac{\hbar^2 \vec{K}^2}{2m} \\ &= \frac{\hbar^2 |\vec{K}|^2}{2m} \end{aligned}$$

Donc si  $E$  est fixé, alors  $|\vec{K}|$  fixée, donc  $\Omega(0 \rightarrow E)$  c'est une sphère.



Comme définit  $n_x$ ,  $n_y$  et  $n_z$  précédemment, nous avons le droit uniquement au huitième positif de cette sphère,

$$\Omega(0 \rightarrow E) = \frac{1}{8} \frac{\text{Volume de sphère de rayon } |\vec{K}|}{V_{\text{cell}}}$$

6. Dédire alors la densité d'état  $\rho(E)$ , conclure.

On connaît le volume d'une sphère de rayon  $R$  :  $V = 4/3\pi R^3$

$$\begin{aligned} V &= \frac{4}{3}\pi |\vec{K}|^3 \\ &= \frac{4}{3}\pi \frac{\sqrt{2mE}^3}{\hbar^3} \end{aligned}$$

$$V_{\text{cell}} = \left(\frac{\pi}{L}\right)^3$$

$$\begin{aligned} \Omega(0 \rightarrow E) &= \frac{1}{8} \left(\frac{L^3}{\pi^3}\right) \frac{4}{3}\pi \frac{\sqrt{2mE}^3}{\hbar^3} \\ &= \frac{1}{6} \left(\frac{L^3}{\pi^2}\right) \frac{\sqrt{2mE}^3}{\hbar^3} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\rho(E) &= \frac{\partial \Omega(0 \rightarrow E)}{\partial E} \\ &= \frac{1}{6} \left( \frac{L^3}{\pi^2} \right) \frac{3}{2} \frac{2\sqrt{2}m^{3/2}\sqrt{E}}{\hbar^3} \\ &= \boxed{\frac{\sqrt{2}}{2} \left( \frac{L^3}{\pi^2} \right) \frac{m^{3/2}\sqrt{E}}{\hbar^2}}\end{aligned}$$

### 3.2 Densité d'état à 2 et 1 dimensions

Reprendre l'exercice 1 (Densité d'état pour une particule libre à 3 dimensions) et calculer la densité d'états en considérant une particule de masse  $m$  sans spin enfermée :

1. Dans une boîte bidimensionnelles de surface  $S$ . On imposera à la particule des conditions aux limites périodique.

On va plutôt se placer sur les conditions limite type sphère dure dans un premier temps :

$$\hat{H}\varphi = E\varphi$$

Sauf que maintenant on est en 2D :  $\varphi(x, y)$ .

Donc on cherche  $\varphi(x, y) = f(x)g(y)$

Donc on retrouve comme précédemment :

$$\frac{\partial^2 f(x)}{\partial x^2} + K_x^2 f(x) = 0$$

d'où

$$f(x) = A \cos(K_x x) + B \sin(K_x x)$$

Condition sphère dure :

$$f(x=0) = f(x=L) = 0$$

D'où on trouve

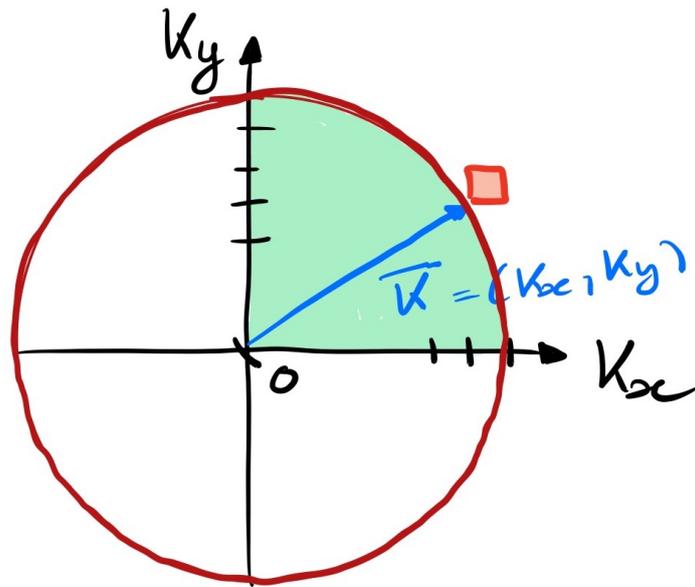
$$K_x = n_x \frac{\pi}{L} \quad n_x \in \mathbb{N}^*$$

D'où on trouve :

$$E(K_x, K_y) = E(n_x, n_y) = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 (n_x^2 + n_y^2)$$

D'où

$$E = \frac{\hbar^2 \vec{K}^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (K_x^2 + K_y^2)$$



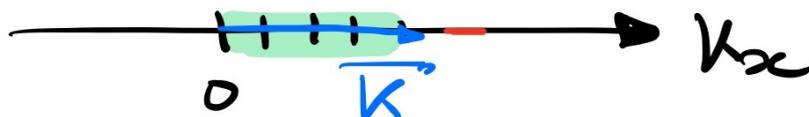
$$\begin{aligned}\Omega(0 \rightarrow E) &= \frac{1}{4} \frac{\text{sphère de rayon } K}{V_{\text{cell}}} \\ &= \frac{1}{4} \frac{\pi K^2}{\left(\frac{\pi}{L}\right)^2} \\ &= \frac{L^2 m E}{2\pi \hbar^2}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\rho(E) &= \frac{\partial \Omega(0 \rightarrow E)}{\partial E} \\ &= \frac{L^2 m}{2\pi \hbar^2} = \text{constante}\end{aligned}$$

2. Dans une boîte unidimensionnelle de longueur  $L$ . On imposera également à la particule des conditions aux limites périodique.

On vas plutôt se placer sur les conditions limite type sphère dure dans un premier temps :  
D'où

$$E(K_x) = \frac{\hbar^2 |K_x|^2}{2m}$$



$$\Omega(0 \rightarrow E) = \frac{1}{2} \frac{2|K|}{\frac{\pi}{L}} = \frac{L\sqrt{E}\sqrt{2m}}{\hbar\pi}$$

D'où

$$\rho(E) = \frac{L\sqrt{2m}}{2\hbar\pi} \frac{1}{\sqrt{E}}$$

On refait la particule dans une boîte 3D mais cette fois avec d'autres conditions limites :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\varphi(x, y, z) = E\varphi(x, y, z)$$

On cherche  $\varphi$  sous une forme séparable :

$$\varphi(x, y, z) = f(x)g(y)h(z)$$

Et on fait comme précédemment et on trouve alors

$$\frac{f''(x)}{f(x)} + \frac{g''(y)}{g(y)} + \frac{h''(z)}{h(z)} = -K^2 = -\frac{2mE}{\hbar^2}$$

D'où

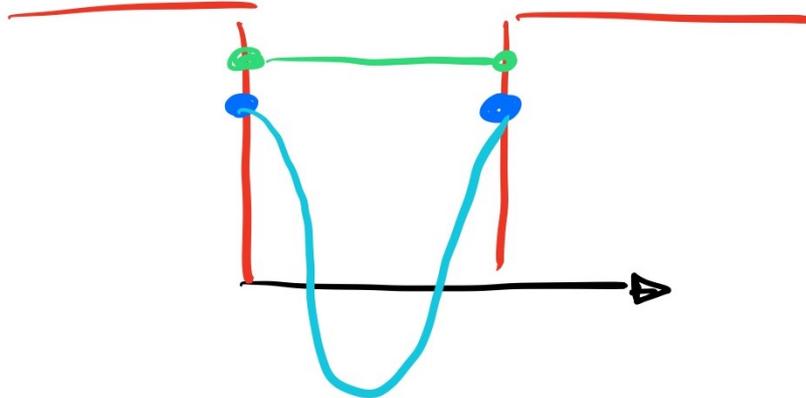
$$\frac{f''(x)}{f(x)} = -K_x^2 \Rightarrow f''(x) + K_x^2 f(x) = 0$$

On cherche des solutions du type onde plane périodique monochromatique :

$$f(x) = Ae^{iK_x x}$$

On se place dans les conditions limite périodique, c'est à dire

$$f(0) = f(L) \rightarrow Ae^{i0} = Ae^{iK_x L}$$



$$A \neq 0 \rightarrow e^{i0} = e^{iK_x L}$$

D'où ça veut dire :

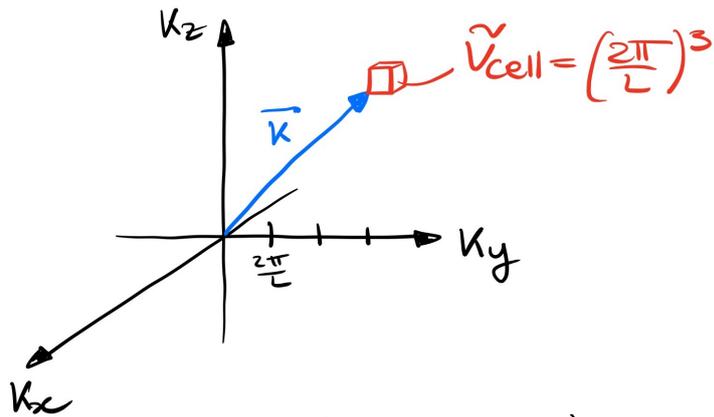
$$K_x L = 0[2\pi]K_x = \left(\frac{2\pi}{L}\right) n_x \quad n_x \in \mathbb{Z}$$

$n_x \in \mathbb{Z}$  car le cas  $n_x = 0$  donne la distribution uniforme, et dans les négatifs l'onde se déplace dans un sens opposé au positif.

D'où on trouve :

$$\varphi(x, y, z) = \tilde{A} \exp^{iK_x x} \exp^{iK_y y} \exp^{iK_z z}$$

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} (K_x^2 + K_y^2 + K_z^2)$$



$$\Omega(0 \rightarrow E) = \frac{8 V_{\text{sphère}}(|\vec{K}|)}{8 \tilde{V}_{\text{cell}}}$$

Et on retrouve bien la même chose que précédemment sur les conditions sphère dure.

## 4 Densité d'état d'un champ électro-magnétique

On considère un champ électrique  $\vec{E}$  qui vérifie l'équation de Helmholtz :

$$\Delta \vec{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0$$

La solution onde plane est donnée par :  $\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{A} \exp(i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t))$  où  $\vec{A}$  est une constante. Le vecteur d'onde vérifie la loi de dispersion :  $k = \omega/c$ . L'énergie et le moment sont données respectivement par :  $E = \hbar\omega$  et  $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ .

On peut vérifier que  $k = \omega/c$  :

$$\frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial x^2} = (ik_x)^2 \vec{E} \rightarrow \Delta E = -(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \vec{E}$$

$$\frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = -\omega^2 \vec{E}$$

D'où

$$-\vec{k}^2 \vec{E} + \frac{\omega^2}{c^2} \vec{E} = 0$$

D'où on retrouve la relation de dispersion :

$$\omega = |k|c$$

Donc

$$E = \hbar\omega = \hbar c \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2}$$

1. Le photon est enfermé dans une boîte cubique d'arête  $L$ . En considérant les conditions aux bords de type périodiques, déterminer les valeurs prises par  $k_x$ ,  $k_y$  et  $k_z$ .

Condition limite périodiques :

$$\vec{E}(x=0) = \vec{E}(x=L)$$

$$\vec{E}(y=0) = \vec{E}(y=L)$$

$$\vec{E}(z=0) = \vec{E}(z=L)$$

On se place selon  $x$  :

$$\vec{A} \exp^{ik_x 0} = \vec{A} \exp^{ik_x L}$$

D'où on trouve que

$$k_x = \frac{2\pi}{L} n_x \quad n_x \in \mathbb{Z}$$

2. Déterminer le nombre d'états accessibles à la particule de masse  $m = 0$  dans l'intervalle  $[0, E]$ , on le notera  $\Omega(0 \rightarrow E)$ .

$$\begin{aligned}
 \Omega(0 \rightarrow E) &= \frac{\text{sphère de rayon } |K|}{V_{\text{cell}}} \\
 &= \frac{4}{3} \pi (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)^{3/2} \frac{1}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} \\
 &= \frac{4}{3} \pi \frac{E^3}{\hbar^3 c^3} \frac{L^3}{8\pi^3} \\
 &= \frac{1}{6\pi^2} \frac{E^3 L^3}{\hbar^3 c^3}
 \end{aligned}$$

3. Dédire alors la densité d'état  $\rho(E)$ , et comparer le résultat obtenu au cas précédent de la particule de masse  $m$ . Conclure

$$\begin{aligned}
 \rho(E) &= \frac{\partial \Omega(0 \rightarrow E)}{\partial E} \\
 &= \frac{1}{2\pi^2} \frac{E^2 L^3}{\hbar^3 c^3} \\
 &= \text{Constante} \times V \times E^2
 \end{aligned}$$

## Introduction à la description semi-classique

Quand on parle de description semi-classique, c'est à dire qu'on fait une description essentiellement classique mais avec un peu de quantique. La description semi-classique est la limite haute-température de la mécanique, c'est à dire que  $k_B T \gg \Delta = \hbar\omega$ .

$$\begin{aligned} \varphi &\longrightarrow E && \text{(description quantique)} \\ (x, p_x) &\longrightarrow E(x, p_x) && \text{(description classique)} \end{aligned}$$

On cherche le volume de la cellule élémentaire, on cherche donc à se rapproché de quelque chose que l'ont connaît

$$[V_{\text{cell}}] = [dx dp_x] = [h]$$

D'après la relation d'incertitude de Heisenberg, on sait que  $[dx dp_x] = [h]$ .

Ainsi, on sait que  $V_{\text{cell}} = \alpha h$ . Pour la suite, on posera que  $\alpha = 1$  mais c'est faisable de faire tout le calcul avec  $\alpha h$  plutôt que  $h$  et ainsi au final, si on fait la description quantique on obtient que  $\alpha h = \alpha$ , ce qui justifie qu'on pose  $\alpha = 1$ .

Dans le cas d'une ellipse, pour calculer son aire :

$$\left( \int dx \int dp_x \right)_{\left\{ \frac{p_x^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} x^2 \leq E \right\}}$$

On peut faire le changement de variable :

$$\begin{aligned} \frac{p_x^2}{2m} &\equiv Y^2 \\ \frac{m\omega^2}{2} x^2 &\equiv X^2 \end{aligned}$$

$$Y = \frac{p_x}{\sqrt{2m}} \rightarrow dY = \frac{dp_x}{\sqrt{2m}} \rightarrow \boxed{dp_x = \sqrt{2m} dY}$$

$$X = \sqrt{\frac{m\omega^2}{2}} x \rightarrow dX = \sqrt{\frac{m\omega^2}{2}} dx \rightarrow \boxed{dx = \sqrt{\frac{2}{m\omega^2}} dX}$$

$$R_0^2 = E$$

On peut ainsi calculer l'aire de l'ellipse

$$\begin{aligned} \mathcal{A} &= \left( \int \sqrt{\frac{2}{m\omega^2}} dX \int \sqrt{2m} dY \right)_{\{Y^2 + X^2 \leq R_0^2\}} \\ &= \left( \frac{2}{\omega} \right) \times \pi R_0^2 \end{aligned}$$

Étude en mécanique quantique :

$$E \rightarrow \hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{m\omega^2 \hat{x}^2}{2}$$

Dans le cas de l'oscillateur harmonique, on obtient

$$\hat{H} = \hbar\omega \left( n_x + \frac{1}{2} \right)$$

$\rho(E)dE$  est le nombre d'état qui ont une énergie entre  $E$  et  $E + dE$ .

$$\rho(E)dE = \frac{dE}{\hbar\omega}$$

Ce qui justifie bien que  $V_{\text{cell}} = h$

## 5 Oscillateurs harmonique à une dimension- description classique

On considère un système isolé de  $N$  oscillateurs harmoniques indépendants et discernables. L'énergie du système  $E$  est définie à  $\delta E$  près.

Chaque oscillateur, de masse  $m$  et de pulsation  $\omega$  a pour énergie :

$$\epsilon = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 q^2$$

où  $p$  est sa quantité de mouvement et  $q$  sa position.

1. Pour  $N = 1$ . Calculer  $\Omega(0 \rightarrow E)$  le nombre d'états microscopique accessibles lorsque le système à une énergie inférieure ou égale à  $E$  puis la densité d'état  $\rho(E)$ .

$$\begin{aligned} \Omega(0 \rightarrow E) &= \frac{\text{Aire de l'ellipse}}{\text{Volume de la cellule élémentaire}} = \frac{2/\omega \times \pi R_0^2}{h} = \frac{2/\omega \times \pi E}{h} \\ &= \frac{E}{\hbar\omega} \end{aligned}$$

$$\rho(E) = \frac{\partial}{\partial E}(\Omega(0 \rightarrow E)) = \frac{1}{\hbar\omega} = \text{constante}$$

On retrouve ainsi le même résultat que en mécanique quantique.

2. De même pour  $N$  oscillateurs. On rappelle qu'on pourra procéder à un changement de variable où on pourra utiliser la formule du volume d'une hypersphère dans un espace à  $d$  dimensions dont l'expression est :

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

où  $R$  représente le rayon de l'hypersphère dans l'espace considéré.

$$\Omega(0 \rightarrow E) = \frac{\prod_{j=1}^N \int dx_j \int dp_{x_j}}{h^N}$$

Le domaine d'intégration est

$$\sum_{j=1}^N \left( \frac{p_{x_j}^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} x_j^2 \right) \leq E_{\text{tot}}$$

$$\prod_{j=1}^N \int dx_j \int dp_{x_j} = \left(\frac{2}{\omega}\right)^N \prod_{j=1}^N \int dX_j \int dY_j$$

Et le domaine d'intégration est

$$\sum_{j=1}^N (Y_j^2 + X_j^2) \leq R^2$$

Où  $R_0 = \sqrt{E}$ .

D'où,

$$\begin{aligned} \Omega(0 \rightarrow E) &= \left(\frac{2}{\omega}\right)^N \frac{1}{h^N} V_{\text{hyper}} \\ &= \boxed{\left(\frac{E}{\hbar\omega}\right)^N \frac{1}{\Gamma(N+1)}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \rho(E) &= \frac{\partial}{\partial E} \Omega(0 \rightarrow E) \\ &= N E^{N-1} \frac{1}{(\hbar\omega)^N} \frac{1}{\Gamma(N+1)} \end{aligned}$$

### 3. Calculer l'entropie du système ainsi que sa température.

$$S^* = k_B \ln(\rho(E)dE) = k_B \ln\left(\frac{N E^{N-1}}{(\hbar\omega)^N} \frac{dE}{\Gamma(N+1)}\right)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{T^*} &= \frac{\partial S^*}{\partial E} = \frac{\partial}{\partial E} \left( k_B \ln(E^{N-1}) + k_B \ln\left(\frac{N dE}{(\hbar\omega)^N \Gamma(N+1)}\right) \right) \\ &= k_B (N-1) \frac{1}{E} \end{aligned}$$

D'où

$$T^* = \frac{E}{k_B(N-1)} \Rightarrow E \simeq N k_B T^*$$

Ici, on a  $N$  oscillateurs harmonique à une dimension,  $E = \sum_{j=1}^N \left( \frac{p_{x_j}^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 x_j^2 \right)$ . Il y a  $2N$  termes quadratique d'énergie. On aurais pu retrouvé le résultat  $E = N k_B T^*$  directement en canonique via le théorème semi-classique canonique d'équipartition de l'énergie !

## 6 Gaz classique parfait

On considère un gaz classique formé de  $N$  particules de masse  $m$  enfermés dans une colonne cylindrique de hauteur  $h$  et de rayon  $R$ . Pour mémoire, l'énergie totale  $E$  est donnée par :

$$E = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m}$$

où  $\vec{p}_i$  est le vecteur quantité de mouvement de la particule  $i$ . Retrouver l'expression de la densité d'état et l'expression de l'entropie pour le cas du gaz parfait.

$$\Omega(0 \rightarrow E_{\text{tot}}) = \frac{\prod_{j=1}^N \int d^3\vec{r}_j \int d^3\vec{p}_j}{V_{\text{cell}}} = \frac{\prod_{j=1}^N \int d^3\vec{r}_j \int d^3\vec{p}_j}{h^{3N}} \frac{1}{N!}$$

Où le domaine d'intégration est

$$\sum_{j=1}^N \frac{\vec{p}_j^2}{2m} \leq E_{\text{tot}}$$

$$\forall j \vec{r}_j \in V_{\text{boîte}}$$

Le facteur  $\frac{1}{N!}$  est à cause de l'indiscernabilité

$$\iiint d^3\vec{r}_1 = V_{\text{boîte}} = \pi R^2 h$$

$$\Omega(0 \rightarrow E) = \frac{(V_{\text{boîte}})^N}{h^{3N}} \prod_{i=1}^N \int d^3\vec{p}_j$$

$$\sum \vec{p}_j^2 \leq 2mE = R_0^2$$

Donc  $d = 3N$  car pour chaque impulsion on en a trois.

Donc, on calcul  $V_{3N}$  avec  $R_0 = \sqrt{2mE}$ .

$$\Omega(0 \rightarrow E) = \frac{1}{N!} \frac{V^N}{h^{3N}} \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(3N/2 + 1)} (\sqrt{2mE_{\text{tot}}})^{3N} = f(N) V^N E^{3N/2}$$

$$\rho(E) = \frac{3N}{2} f(N) V^N E^{3N/2-1} = \boxed{g(N) V^N E^{3N/2-1}}$$

$$S^* = k_B \ln(g(N)V^N E^{3N/2-1} dE)$$

$$\frac{1}{T^*} = \frac{\partial S^*}{\partial E} = \frac{k_B(\frac{3N}{2} - 1)}{E}$$

$$E = \frac{3}{2} N k_B T^*$$

$$\frac{P^*}{T^*} = \frac{\partial S^*}{\partial V} = \frac{k_B N}{V}$$

$$P^* V = N k_B T^*$$