

Facteur de Boltzmann

Niveau : L3

Prérequis : Hydrostatique, Ensemble microcanonique, thermodynamique, bases de mécanique quantique (oscillateur harmonique), notions de magnétisme (spin, moment magnétique)

Bibliographie : Diu, *Physique statistique* ; Texier, *Physique statistique*

Table des matières

Facteur de Boltzmann	1
1 Système en contact avec un thermostat	2
1.1 Notion de thermostat	2
1.2 Facteur de Boltzmann et distribution de probabilité	2
1.3 Probabilité d'un état macroscopique	3
2 Applications	4
2.1 N systèmes à deux niveaux : cristal paramagnétique	4
2.2 Capacité thermique des solides	5

Introduction : un peu de statique des fluides

Modèle de l'atmosphère isotherme : tranche d'atmosphère (GP) de surface S et de largeur h à T constante et densité de molécules $n(z)$:

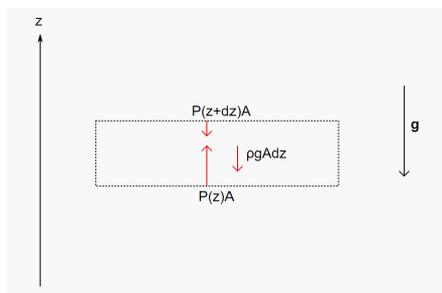


FIGURE 1 – Atmosphère isotherme

$$\frac{\partial P}{\partial z} = \rho(z)g$$

Or,

$$P = nk_B T$$

et

$$\rho = m \cdot n(z)$$

$$n(z) = n_0 e^{-\frac{mgz}{k_B T}}$$

On relie ça à la densité de proba d'une particule d'être à l'altitude z à dz près :

$$p(z) = n_0 e^{-\frac{mgz}{k_B T}} dz$$

Attention !

1. Ce n'est pas réellement le facteur de Boltzmann : il manque l'énergie cinétique (facteur de Maxwell)
2. On a traité l'énergie comme étant continue
3. Il s'agit de l'énergie à *une* particule (m est la masse d'une particule de gaz)

1 Système en contact avec un thermostat

Facteur de Boltzmann intervient en fait de manière beaucoup plus générale dans le cadre de systèmes en contact avec un thermostat.

1.1 Notion de thermostat

— Micro cano = Système isolé, énergie imposée. C'est une situation peu réaliste.

En réalité, dans beaucoup de système, approximation de l'ensemble canonique : l'énergie fluctue en fonction de la température maintenue constante grâce au contact avec un thermostat.

— **Définition (Thermostat)** Soit un système \mathcal{S} en contact avec un système \mathcal{T} . \mathcal{T} peut être considéré comme un thermostat si il est suffisamment grand pour que les échanges d'énergie avec \mathcal{S} n'affectent pas ses propriétés thermodynamiques. Cela se traduit en terme d'énergie par $E_{\mathcal{T}} \gg E_{\mathcal{S}}$ ou en terme de quantité de matière $n_{\mathcal{T}} \gg n_{\mathcal{S}}$.

Les paramètres fixés sont $N, V, T, B...$

— Exemple : une bouteille dans l'océan. Le but est que l'effet des fluctuations d'énergie de \mathcal{S} sur $T_{\mathcal{T}}^*$ soient négligeables.

— 3 systèmes importants : \mathcal{T}, \mathcal{S} et $\mathcal{T} \cup \mathcal{S}$ d'énergie E_{tot}

$$E_{tot} = E_L + E_l$$

$$T_{\mathcal{T}}^*(E_{tot} - E_l) = T_{\mathcal{T}}^*(E_{tot}) - \frac{\partial T_{\mathcal{T}}^*(E_{tot})}{\partial E_{tot}} E_l$$

Or,

$$\frac{\partial T_{\mathcal{T}}^*(E_{tot})}{\partial E_{tot}} E_l = \frac{E_l}{C_V} \propto \frac{N}{N_{\mathcal{T}}} \ll 1$$

— **Définition (Température canonique)**

$$T \equiv T_{\mathcal{T}}^*(E_{tot})$$

1.2 Facteur de Boltzmann et distribution de probabilité

$$P_l = \frac{\text{Nombre d'états accessibles pour } \mathcal{S}}{\text{Nombre d'états total pour } Tot}$$

$$P_l = \frac{\Omega_{\mathcal{T}}(E_{tot} - E_l)}{\Omega_{tot}(E_{tot})}$$

$$S_{\mathcal{T}}^*(E_{tot} - E_l) = k_B \ln \Omega_{\mathcal{T}}(E_{tot} - E_l) \simeq S_{\mathcal{T}}^*(E_{tot}) - \frac{E_l}{T}$$

Enfin

$$P_l = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E_l}{k_B T}}$$

Où

$$\frac{1}{Z} \equiv \frac{e^{\frac{S_{\mathcal{T}}^*}{k_B}}}{\Omega_{tot}(E_{tot})}$$

Aussi, Z normalise :

$$Z(T, V, N, B...) = \sum_l e^{-\frac{E_l}{k_B T}}$$

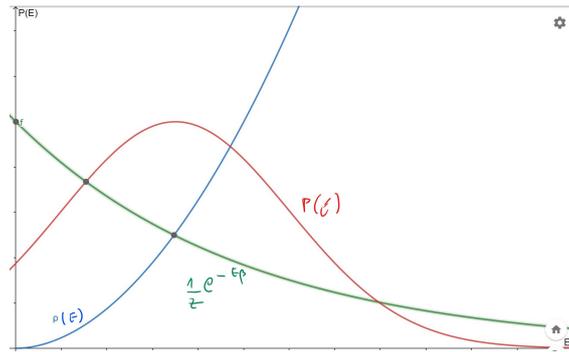
Le fait qu'un microétat soit plus probable qu'un autre est gouverné par :

$$\frac{P_l}{P_m} = e^{\frac{(E_l - E_m)}{k_B T}}$$

C'est la compétition entre l'écart d'énergie et l'énergie thermique qui détermine le régime. En général,

$$E_l - E_m \ll k_B T$$

1.3 Probabilité d'un état macroscopique



- Ordre de grandeur de $k_B T$: 12000 K \rightarrow 1eV (Première excitation atome d'hélium) ; 300K \rightarrow 0,01 eV
- Dès que l'énergie thermique caractéristique devient grande devant l'échelle d'énergie, la contribution devient minime. Mais contrebalancé par la dégénérescence

$$P(E_l) = \frac{\Omega(E_l)}{Z} e^{-\beta E_l}$$

- Si le système devient macro : $\delta E \ll 1$, on peut définir la densité d'états :

$$\rho(E) \equiv \frac{\partial \Omega}{\partial E}$$

Alors la densité de proba :

$$p(E) \equiv \frac{1}{Z} \rho(E) e^{-\frac{E}{k_B T}}$$

- Compétition entre ρ très fortement croissante pour un système macro (grande énergie favorisée) et le facteur de Boltzmann qui favorise les niveaux tels que l'énergie est petite devant la température. D'où l'approximation gaussienne autour d'une énergie telle que

$$T^*(E_m) = T$$

Attention !

L'état microscopique le plus probable est celui de plus basse énergie. L'état macroscopique le plus probable est le max de la gaussienne (à cause de la croissance rapide de ρ)

2 Applications

2.1 N systèmes à deux niveaux : cristal paramagnétique

Ensemble de N spins 1/2 indépendants et discernables orientés haut ou bas dans un champ $\vec{B} = B\vec{u}_z$.

— Les spins sont discernables donc

$$l = (\lambda_1, \dots, \lambda_N)$$

Et indépendants donc

$$E_l = \sum_i \varepsilon_{\lambda_i}$$

— Moment magnétique : $\vec{m}_i = \gamma \vec{S}^{(i)}$ où $\gamma \equiv \frac{-e}{2m} < 0$ est le facteur gyromagnétique.

— Ce qu'on cherche ? L'**aimantation moyenne**

$$\langle M_z \rangle = \sum_i \langle m_z^{(i)} \rangle$$

$$\langle m_z^{(i)} \rangle = \frac{\sum_{\lambda_1} \dots \sum_{\lambda_N} m_z^{(i)} e^{-\beta \sum_j \varepsilon_j}}{\sum_{\lambda_1} \dots \sum_{\lambda_N} e^{-\beta \sum_j \varepsilon_j}} = \frac{\sum_{\lambda_i} m_z^{(i)} e^{-\beta \varepsilon_i}}{\sum_{\lambda_i} e^{-\beta \varepsilon_i}}$$

— le moment magnétique de chaque spin :

$$m_z = \pm \frac{\gamma \hbar}{2} \equiv \pm m_0$$

— l'énergie de chaque spin :

$$\varepsilon = -\vec{B} \cdot \vec{m} = \mp B m_0 \equiv \mp \varepsilon_B$$

Alors

$$\langle m_z \rangle = \frac{e^{\beta \varepsilon_B} m_0 + e^{-\beta \varepsilon_B} (-m_0)}{2 \cosh \beta \varepsilon_B}$$

$$\langle m_z \rangle = m_0 \tanh \beta \varepsilon_B$$

$$\langle M_z \rangle = N \langle m_z \rangle = N m_0 \tanh \beta \varepsilon_B$$

— Capacité thermique \implies Maximum : défauts de Schottky

— **Loi de Curie à haute température**

$$\tanh(x) \sim x$$

$$M = \chi B$$

$$\chi = \frac{m_0^2}{2k_B T} \propto T^{-1}$$

Attention !

— Il y a double inversion du signe dans l'énergie : anti-alignement avec le champ B et $\gamma < 0$ donc les moments magnétiques sont *parallèles* à B !

— Ce qu'on maîtrise réellement en laboratoire est l'excitation magnétique H :

$$H \equiv \frac{B}{\mu_0} - M$$

Pour $k_B T \ll \epsilon_B$, l'agitation thermique est négligeable, $\overline{m_z^C} \simeq m_0$. Pour $k_B T \gg \epsilon_B$, l'agitation thermique domine, $\overline{m_z^C} \simeq m_0 (\epsilon_B/k_B T) \ll m_0$ (cf. figure 6.2).

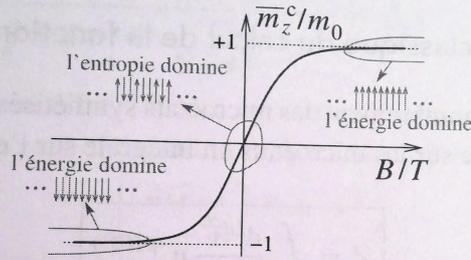


Figure 6.2

Aimantation du cristal de spins 1/2 en fonction du rapport B/T . À fort champ magnétique/basse température ($|\epsilon_B| \gg k_B T$), l'énergie domine et le cristal se trouve dans l'état d'énergie minimale (spins alignés sur le champ). À faible champ/haute température ($|\epsilon_B| \ll k_B T$), l'entropie domine et le cristal explore un grand nombre de microétats d'énergie ~ 0 (les spins fluctuent).

2.2 Capacité thermique des solides

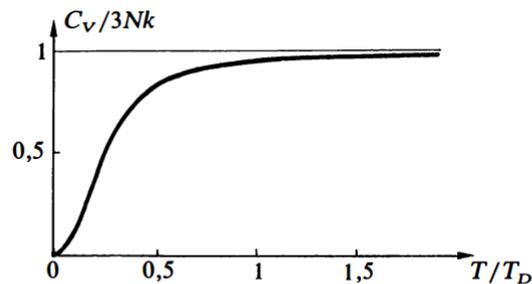


FIGURE 5
Variation avec la température de la capacité calorifique d'un solide dans l'approximation de Debye.

Modèle d'Einstein

Ensemble de N oscillateurs harmoniques quantiques considérés comme indépendants :
Indépendance \implies une seule fréquence ω

$$\epsilon_{n_x, n_y, n_z} = \hbar\omega \left[\left(n_x + \frac{1}{2} \right) + \left(n_y + \frac{1}{2} \right) + \left(n_z + \frac{1}{2} \right) \right] = \epsilon_{n_x} + \epsilon_{n_y} + \epsilon_{n_z}$$

$$z_x = \sum_{n=0}^{+\infty} e^{-\frac{\epsilon_n}{k_B T}} = e^{-\frac{\hbar\omega}{2k_B T}} \sum_{n=0}^{+\infty} \left(e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}} \right)^n = \frac{1}{2 \sinh \frac{\hbar\omega}{2k_B T}}$$

$$Z = \left(\frac{1}{2 \sinh \frac{\hbar\omega}{2k_B T}} \right)^{3N}$$

Alors :

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{3N\hbar\omega}{2} \coth \frac{\hbar\omega}{2k_B T}$$

Et la capacité thermique :

$$C_{V,Einstein} = 3Nk_B \left(\frac{T_E}{2T} \right)^2 \frac{1}{\sinh^2 \left(\frac{T_E}{2T} \right)}$$

— Haute température :

$$C_{V,Einstein} \simeq 3Nk_B$$

(Dulong et Petit)

— Basse température :

$$C_{V,Einstein} \simeq 3Nk_B \left(\frac{T_E}{2T} \right)^2 e^{-\frac{T_E}{2T}}$$

où $k_B T_E \equiv \hbar \omega$ Facteur exponentiel car gel quantique de la vibration : il y a un gap dans le spectre énergétique donc l'énergie thermique $k_B T$ donnée par le thermostat ne suffit plus à passer au niveau suivant qui est loin au dessus. L'oscillateur est bloqué dans son état fondamental.

Pour avoir une loi de puissance, il faudrait avoir un spectre continu pour les très basses énergies

Modèle de Debye

Les oscillateurs sont maintenant couplés et donnent lieu à des modes de vibrations \vec{k} .

$$z_{\vec{k}} = \frac{1}{2 \sinh \frac{\hbar \omega(\vec{k})}{2k_B T}}$$

$$Z = \prod_{\vec{k}} z_{\vec{k}}$$

$$E = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \sum_{\vec{k}} \ln \frac{1}{2 \sinh \frac{\beta \hbar \omega(\vec{k})}{2}} = \sum_{\vec{k}} \hbar \omega(\vec{k}) \left\{ \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega(\vec{k})} - 1} + \frac{1}{2} \right\}$$

Or on admet :

$$\sum_{\text{Modes } \vec{k}} = 3N \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{3\omega^2}{\omega_D^3}$$

— On a utilisé l'approximation linéaire pour ω faible (de Debye) : $\omega = c_s |\vec{k}|$

— En sphérique on a k^2 dans l'élément de volume donc ω^2 dans $\rho(\omega) \equiv \frac{3\omega^2}{\omega_D^3}$ En réalité, ρ est bien plus complexe.

— On a défini la pulsation de Debye $\omega_D \equiv c_s \left(\frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{1/3}$: c'est une pulsation de coupure, car il y a un nombre fini de modes (nombre fini de particules)

Alors :

$$C_V = 9Nk_B \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T_D/T} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2}$$

où : $k_B T_D \equiv \hbar \omega_D$ et $x \equiv \beta \hbar \omega$

— Haute Température : on développe autour de $x = 0$:

$$\frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} \sim x^2$$

$$\int = \frac{1}{3} \left(\frac{T_D}{T} \right)^3$$

et

$$C_V \simeq 3Nk_B$$

— Basse température : approximation de Debye très pertinente!

$$\int = \frac{\pi^4}{15}$$
$$C_{V,Debye} \simeq \frac{12\pi^4 N k_B}{5} \left(\frac{T}{T_D} \right)^3$$

T_D est la température marquant la séparation entre régimes quantiques et classiques. Ordre de grandeur : pour $a \sim 10^{-10}$ m , $c_s \sim 5 \cdot 10^3$ m.s⁻¹ $\omega_D \sim 10^{14}$ Hz et $T_D \sim 700$ K.

Pour des solides réels, Plomb : 88 K , Diamant 1860 K

Conclusion : importance du thermostat et ouverture sur l'équipartition

- on arrive à des résultats riches et profonds avec la simple hypothèse du thermostat mais qui est essentielle!
- La leçon suivante serait de faire le lien avec la cinétique des gaz et le théorème d'équipartition