

## Statistique de Bose-Einstein

### 1 Fonction de partition

L'opérateur densité  $\hat{\rho}$  décrit l'état du système à grand nombre de particules. Si  $\{|\varphi_m\rangle\}$  est une base des états à une particule, telle que  $\langle\varphi_m|\varphi_n\rangle = \delta_{mn}$ ,  $\hat{\rho}$  s'écrit

$$\hat{\rho} = \sum_m p_m |\varphi_m\rangle\langle\varphi_m|, \quad \text{avec} \quad \sum_m p_m = 1, \quad (1)$$

$p_m$  étant la population de l'état  $|\varphi_m\rangle$ . L'entropie statistique est alors donnée par

$$S(\hat{\rho}) = -k_B \text{Tr}(\hat{\rho} \ln \hat{\rho}) = -k_B \sum_m p_m \ln p_m. \quad (2)$$

La valeur moyenne d'une observable  $\hat{A}$  dans l'état  $\hat{\rho}$  vaut

$$\langle\hat{A}\rangle = \text{Tr}(\hat{\rho}\hat{A}). \quad (3)$$

Si la valeur moyenne de certaines observables  $\hat{A}_i$  est connue,  $\hat{\rho}$  décrit un état qui, à l'équilibre, ne contient pas plus d'information que celles fournies par ces contraintes. Cet état maximise l'entropie sous contrainte. Montrons, en utilisant la méthode des multiplicateurs de Lagrange, que l'opérateur densité est alors de la forme

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Z} \exp\left(-\sum_i \lambda_i \hat{A}_i\right) \quad (4)$$

où la fonction de partition  $Z$  et les multiplicateurs de Lagrange  $\lambda_i$  vérifient :

$$Z = \text{Tr}\left[\exp\left(-\sum_i \lambda_i \hat{A}_i\right)\right] \quad \text{et pour tout } i \quad \frac{\partial \ln Z}{\partial \lambda_i} = -\langle\hat{A}_i\rangle. \quad (5)$$

**Démonstration** L'expression (5) de  $Z$  découle de la normalisation à 1 de la trace de  $\hat{\rho}$ . Avec le choix de  $\hat{\rho}$  donné à l'équation (4), on peut calculer l'expression de l'entropie. Commençons par écrire le logarithme de l'opérateur densité :

$$\ln \hat{\rho} = -\ln Z + \ln\left[\exp\left(-\sum_i \lambda_i \hat{A}_i\right)\right] = -\ln Z - \sum_i \lambda_i \hat{A}_i. \quad (6)$$

On a donc :

$$S = -k_B \text{Tr}(\hat{\rho} \ln \hat{\rho}) = k_B \text{Tr}\left(\rho \ln Z + \rho \sum_i \lambda_i \hat{A}_i\right) = k_B \ln Z + k_B \sum_i \lambda_i \langle\hat{A}_i\rangle. \quad (7)$$

Pour que l'entropie soit maximale, il faut que  $\partial_{\lambda_i} S = 0$ , ce qui donne pour chaque  $i$  la condition mentionnée à l'équation (5).

Calculons maintenant  $\partial_{\lambda_i} Z$  :

$$\begin{aligned} \frac{\partial Z}{\partial \lambda_i} &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\varepsilon} \left\{ \text{Tr} \left[ \exp \left( - \sum_{j \neq i} \lambda_j \hat{A}_j - (\lambda_i + \varepsilon) \hat{A}_i \right) \right] - \text{Tr} \left[ \exp \left( - \sum_j \lambda_j \hat{A}_j \right) \right] \right\} \\ &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\varepsilon} \left\{ \text{Tr} \left[ \exp \left( \hat{M} - \varepsilon \hat{A}_i \right) \right] - \text{Tr} \left[ \exp \left( \hat{M} \right) \right] \right\} \\ &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\varepsilon} \left\{ \text{Tr} \left[ \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} (\hat{M} - \varepsilon \hat{A}_i)^n - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\hat{M}^n}{n!} \right] \right\}. \end{aligned}$$

En utilisant la linéarité de la trace, et la propriété  $\text{Tr}(\hat{M}\hat{N}) = \text{Tr}(\hat{N}\hat{M})$  on peut écrire

$$\begin{aligned} \text{Tr}(\hat{M} - \varepsilon \hat{A}_i)^n &= \text{Tr}(\hat{M}^n) - \varepsilon \sum_{p=0}^{n-1} \text{Tr}(\hat{M}^p \hat{A}_i \hat{M}^{n-1-p}) + \mathcal{O}(\varepsilon^2) \\ &= \text{Tr}(\hat{M}^n) - \varepsilon n \text{Tr}(\hat{M}^{n-1} \hat{A}_i) + \mathcal{O}(\varepsilon^2). \end{aligned} \quad (8)$$

On en déduit la relation annoncée entre les valeurs moyennes et les multiplicateurs de Lagrange :

$$\frac{\partial Z}{\partial \lambda_i} = - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{n}{n!} \text{Tr}(\hat{M}^{n-1} \hat{A}_i) = - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \text{Tr}(\hat{M}^n \hat{A}_i) = - \text{Tr}(Z \hat{\rho} \hat{A}_i) = -Z \langle \hat{A}_i \rangle. \quad (9)$$

Cela signifie que la donnée de  $Z(\lambda_1, \lambda_2, \dots)$  suffit à décrire le système, la condition sur les  $\lambda_i$  pouvant se déduire de l'expression de  $Z$ .

## 2 Potentiel chimique

Dans l'ensemble canonique, le nombre de particules est fixé et le système peut échanger de l'énergie avec un thermostat, de sorte que l'énergie  $E = \langle \hat{H} \rangle$  est fixée en valeur moyenne, ce qui revient à dire que  $N$ ,  $V$  et  $T$  sont fixés. Dans l'ensemble grand canonique, le système peut échanger de l'énergie et des particules avec un réservoir : l'énergie et le nombre de particules  $N = \langle \hat{N} \rangle$  sont fixés en valeur moyenne, ce qui revient à fixer  $\mu$ ,  $V$  et  $T$ .

La fonction de partition dans l'ensemble grand canonique vaut

$$Z_{GC} = \text{Tr} \left[ \exp \left( -\alpha \hat{N} - \beta \hat{H} \right) \right]. \quad (10)$$

Les multiplicateurs de Lagrange  $\alpha$  et  $\beta$  servent à définir deux quantités,  $T = 1/(k_B \beta)$  et  $\mu = -\alpha/\beta$ , appelées respectivement température et potentiel chimique.

L'entropie vaut alors d'après (7)

$$S = k_B \ln Z_{GC} + \frac{E}{T} - \frac{\mu N}{T}. \quad (11)$$

L'énergie moyenne et le nombre de particules moyens s'expriment d'après (5) selon

$$N = - \left( \frac{\partial \ln Z_{GC}}{\partial \alpha} \right)_{\beta, V} = k_B T \left( \frac{\partial \ln Z_{GC}}{\partial \mu} \right)_{T, V} \quad (12)$$

$$E = - \left( \frac{\partial \ln Z_{GC}}{\partial \beta} \right)_{\alpha, V} = - \left( \frac{\partial \ln Z_{GC}}{\partial \beta} \right)_{\mu, V}. \quad (13)$$

La pression est liée au grand potentiel  $\Omega$ , qui est directement donné par la fonction de partition :

$$\Omega(\mu, T, V) = -PV = -k_B T \ln Z_{GC} = E - TS - \mu N. \quad (14)$$

L'énergie libre de Helmholtz  $F = E - TS$  vaut

$$F = -k_B T \ln Z_{GC} + \mu N. \quad (15)$$

Le potentiel chimique  $\mu$  apparaît bien selon sa définition thermodynamique usuelle, relié à  $F$  par la relation

$$\mu = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V} = \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_{T, V} - T \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{T, V}. \quad (16)$$

L'énergie vaut typiquement  $Nk_B T$ , à un facteur constant près :  $E = \eta Nk_B T$ . On a donc  $\mu = k_B T \left( \eta - \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{T, V} \right)$ . On comprend que cette expression du potentiel chimique peut être très grande et négative à température élevée, où l'entropie augmente beaucoup lorsque l'on ajoute une particule, le nombre d'états disponibles étant considérable à température élevée. Par exemple, dans le cas du gaz parfait, on peut calculer  $Z_{GC}$ ,  $F$  et  $\mu$ . On trouve :

$$\mu = k_B T \ln \left[ \frac{N}{V} \left( \frac{2\pi\hbar^2}{Mk_B T} \right)^{3/2} \right] = k_B T \ln (n\lambda_{\text{dB}}^3).$$

La limite classique  $n\lambda_{\text{dB}}^3 \ll 1$  correspond donc à  $\mu < 0$  et  $|\mu| \gg k_B T$ .

### 3 Distribution de Bose-Einstein et de Fermi-Dirac

Pour des particules sans interaction (gaz parfait) dont l'hamiltonien à une particule  $\hat{h}$  a pour spectre  $\{\epsilon_i\}$ , la fonction de partition est le produit des fonctions de partition pour chaque état  $i$  :

$$Z_{GC} = \prod_i \zeta_i \quad \text{avec} \quad \zeta_i = \sum_{N_i} e^{-(\alpha + \beta\epsilon_i)N_i}, \quad (17)$$

soit  $\ln Z_{GC} = \sum_i \ln \zeta_i$ . On a en particulier :

$$N = - \sum_i \left( \frac{\partial \ln \zeta_i}{\partial \alpha} \right)_{\beta, V} = \sum_i n_i \quad \text{avec} \quad n_i = - \left( \frac{\partial \ln \zeta_i}{\partial \alpha} \right)_{\beta, V}. \quad (18)$$

$n_i$  est le nombre d'occupation moyen de l'état  $i$  d'énergie  $\epsilon_i$ .

**Fermions** La somme porte sur  $N_i = 0$  et  $N_i = 1$ , seules valeurs autorisées. On a alors  $\zeta_i = 1 + e^{-(\alpha+\beta\epsilon_i)}$ , soit

$$n_i = \frac{e^{-(\alpha+\beta\epsilon_i)}}{1 + e^{-(\alpha+\beta\epsilon_i)}} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i-\mu)} + 1} \quad (19)$$

où on a utilisé  $\alpha = -\beta\mu$ . C'est la distribution de Fermi-Dirac. On remarque que  $n_i$  est compris entre 0 et 1, quelle que soit les valeurs de  $T$  et  $\mu$ .  $\mu$  peut prendre toutes les valeurs entre  $-\infty$  et  $+\infty$ .

Pour  $T > 0$ , la limite  $\mu \rightarrow -\infty$  correspond à la limite classique où  $n_i \simeq \mathcal{N}e^{-\beta\epsilon_i} \ll 1$ . C'est l'entropie par particule augmente avec  $N$  et qui rend  $\mu$  négatif.

Pour  $\mu \gg k_B T$ , la fonction de Fermi passe brutalement de 1 à 0 lorsque  $\epsilon$  dépasse  $\mu$ , sur une plage de largeur  $k_B T$ . À  $T = 0$ , la fonction de Fermi est une marche en  $\epsilon = \mu$ .

**Bosons** La somme porte sur toutes les valeurs de  $N_i \in \mathbb{N}$ . On a alors

$$\zeta_i = \sum_{N=0}^{\infty} e^{-N(\alpha+\beta\epsilon_i)} = \frac{1}{1 - e^{-(\alpha+\beta\epsilon_i)}}, \quad \text{soit} \quad \ln \zeta_i = -\ln \left( 1 - e^{-(\alpha+\beta\epsilon_i)} \right).$$

On en déduit

$$n_i = \frac{e^{-(\alpha+\beta\epsilon_i)}}{1 - e^{-(\alpha+\beta\epsilon_i)}} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i-\mu)} - 1}. \quad (20)$$

C'est la distribution de Bose-Einstein. Cette fois, pour que  $n_i > 0$ , il faut imposer  $\mu < \epsilon_i$ , pour tout  $i$ .  $\mu$  est donc borné supérieurement par l'énergie minimale  $\epsilon_{\min}$ . On supposera que cette énergie correspond à l'état d'indice  $i = 0$ , par convention. On a donc  $\epsilon_{\min} = \epsilon_0$ .

La limite  $\mu \rightarrow -\infty$  correspond comme pour les fermions à la limite classique. Les états étant très faiblement occupés, la nature bosonique ou fermionique des particules ne joue pas.

À la limite  $\mu \rightarrow \epsilon_0$ ,  $n_0$  diverge. C'est le signe de la transition de phase vers la condensation. Si le nombre de particule est fini, toutes les particules peuplent alors l'état fondamental. En effet, le nombre de particule dans un état  $n'_i$  excité est borné par

$$n'_i = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i-\mu)} - 1} < \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i-\epsilon_0)} - 1}.$$

Si la somme sur tout les états excités de ce majorant est finie, le nombre total d'atomes dans les états excités est borné :

$$N' < N'_{\max}(T) = \sum_{i>0} \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i-\epsilon_0)} - 1}.$$

Si le nombre total d'atomes excède  $N'_{\max}(T)$ , dont la valeur décroît quand on réduit la température, tous les atomes supplémentaires s'accumulent dans l'état fondamental, dont la population devient macroscopique.