

Examen du 20 mai 2008

Durée 3 heures.

Documents, calculatrices et téléphones sont prohibés.

Barème indicatif :

Exercice 1 : 10/20 ; Exercice 2 : 10/20

1 Polarisation d'un diélectrique

Un gaz parfait, constitué de N molécules indiscernables sans interaction, est contenu dans un récipient de volume V à l'équilibre à la température T . Le gaz est soumis à un champ électrique \mathbf{E}_0 uniforme et constant, de module E_0 et direction l'axe \hat{z} . Chaque molécule possède un moment dipolaire diélectrique \mathbf{d} de module d constant donné. L'état d'un dipôle \mathbf{d} est donc défini par son orientation dans l'espace, c'est-à-dire par les angles zénithal θ et azimutal φ . On décrit le gaz par l'ensemble canonique.

1. Donner, sans démonstration, l'expression de la probabilité canonique \mathcal{P}_ℓ pour qu'un système, à l'équilibre thermique avec un thermostat à la température T , se trouve dans un état discret $|\ell\rangle$. On posera, comme d'habitude, $\beta = 1/(k_B T)$ et on définira la fonction de partition Z .
2. Soit E est l'énergie du système et S son entropie ; on rappelle que l'énergie libre $F = \bar{E} - TS$ est égale à $-k_B T \log Z$. À partir du premier et du deuxième principe de la thermodynamique appliqués à un fluide de N particules, qui occupe le volume V à la pression P et au potentiel chimique μ , démontrer les relations :

$$S = - \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{V,N} ; P = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T,N} ; \mu = \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{T,V} .$$

3. On rappelle que l'énergie potentielle d'un dipôle \mathbf{d} dans un champ électrique \mathbf{E}_0 est donnée par $-\mathbf{d} \cdot \mathbf{E}_0$. Donner l'énergie totale d'une molécule dont la fonction d'onde est l'onde plane $|\psi\rangle = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$, où \mathbf{r} est le vecteur position et \mathbf{k} le vecteur d'onde, et l'orientation du dipôle est caractérisée par les angles θ et φ .
4. Relier, dans l'approximation de Maxwell-Boltzmann, la fonction de partition Z du gaz à la fonction de partition z d'une molécule.

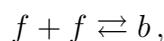
5. Montrer que la fonction de partition d'une molécule se factorise dans la fonction de partition z_c , associée à l'énergie cinétique, et z_d , associée à l'énergie du dipôle.
6. Déterminer la fonction de partition z_c .
7. Déterminer la fonction de partition z_d . À cet effet, on remplacera la somme \sum_ℓ sur les états discrets d'orientation ℓ d'un dipôle par l'intégrale $\int dn$, où le nombre d'états dn dans l'angle solide $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$ est égal à $d\Omega/\Omega_0$, où $\Omega_0 \ll 1$ est un angle élémentaire donné.
8. Déterminer la fonction de partition totale Z du gaz dans l'approximation de Maxwell-Boltzmann.
9. Déterminer l'énergie totale moyenne \bar{E} du gaz en fonction de la température T , du nombre de particules N , du moment dipolaire d et du champ électrique E_0 .
10. Déterminer le moment dipolaire moyen $\bar{\mathbf{d}}$ de chaque molécule. En déduire la polarisation moyenne $\mathbf{P} = N\bar{\mathbf{d}}/V$.
11. Déterminer, dans la limite de faibles champs $dE_0 \ll k_B T$, la constante diélectrique relative du gaz $\epsilon_r = 1 + |\mathbf{P}|/(\epsilon_0 E_0)$, où $|\mathbf{P}|$ est le module de la polarisation moyenne et ϵ_0 est la permittivité diélectrique du vide. À cet effet, on rappelle le développement limité $\coth(x) = 1/x + x/3 - x^3/45 + \dots$.

2 Condensation de paires

On considère un fluide parfait de N fermions identiques, de masse m et spin $s = 1/2$, contenu dans une enceinte de volume V que l'on schématise par des conditions aux limites périodiques sur une boîte cubique de côté L . Les particules, à l'équilibre thermique à la température T , peuvent se lier à deux à deux pour former des nouvelles particules : des "paires" indiscernables de masse $2m$ et de spin nul. On appelle $\epsilon_\ell > 0$ l'énergie de liaison d'une paire : une paire possède donc, en plus de son énergie cinétique, une énergie interne $-\epsilon_\ell$. On suppose que les particules et les paires forment deux gaz parfaits sans interactions.

2.1 Équilibre chimique des particules

1. À l'équilibre, on représente schématiquement la réaction de condensation par



où f est un fermion et b une paire (boson). On appelle N_f le nombre de fermions isolés et N_b le nombre de paires. On suppose d'abord que le nombre total de particules N est fixé : dans cette première partie on décrit donc le système par l'ensemble canonique. Exprimer le nombre total de particules N en fonction de N_f et N_b .

2. On appelle $F(T, V, N_f)$ l'énergie libre partielle du système avec la contrainte que N_f est fixé, $F_f(T, V, N_f)$ l'énergie libre des N_f fermions et $F_b(T, V, N_b)$ l'énergie libre des N_b paires. Exprimer F en fonction de F_f et F_b en justifiant rapidement la réponse.
3. Exprimer le potentiel chimique μ_f des fermions en termes de F_f et le potentiel chimique μ_b des paires en fonction de F_b .
4. Sachant que, pour un système macroscopique, l'énergie libre partielle par rapport à une variable macroscopique libre de fluctuer est minimum à l'équilibre, exprimer le potentiel chimique μ_b des paires en fonction du potentiel chimique μ_f des fermions.

2.2 Condensation de Bose des paires

On suppose maintenant d'avoir un réservoir de fermions et de paires : le nombre de fermions N_f et de paires N_b sont libres de fluctuer. On décrit donc le système par l'ensemble grand-canonique, qui nous permet de tenir compte exactement de l'indiscernabilité des particules. À l'équilibre, les potentiels chimiques μ_b et μ_f sont liés par la relation déterminée précédemment.

1. Donner l'expression de la probabilité grand-canonique \mathcal{P}_ℓ d'un état discret $|\ell\rangle$, caractérisé par l'énergie E_ℓ et le nombre de particules N_ℓ . L'exprimer en termes de la fonction de partition grand-canonique Ξ , que l'on définira.
2. Déterminer le nombre moyen de particules \bar{N} en termes de la fonction de partition grand-canonique Ξ .
3. On considère, pour un état de spin donné, des états à une particule de type onde plane

$$|\psi_{\mathbf{k}}\rangle = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}),$$

où \mathbf{r} est le vecteur position et \mathbf{k} est le vecteur d'onde de l'état. Déterminer les valeurs possibles de \mathbf{k} en supposant que le confinement dans le volume V puisse être décrit par des conditions aux limites périodiques sur une boîte cubique de côté L .

4. Écrire, pour un fermion de masse m , l'énergie $\epsilon_f(\mathbf{k})$ d'un état à une particule (case quantique), état caractérisé par le vecteur d'onde \mathbf{k} et le spin m_z (avec $m_z = \pm\hbar/2$). Quel est l'intervalle de variation de $\epsilon_f(\mathbf{k})$?

5. Écrire, pour une paire de masse $2m$ et spin nul, l'énergie $\epsilon_b(\mathbf{k})$ d'une case quantique caractérisée par le vecteur d'onde \mathbf{k} . On rappelle que chaque paire possède, en plus de l'énergie cinétique, l'énergie interne $-\epsilon_\ell$. Quel est l'intervalle de variation de $\epsilon_b(\mathbf{k})$?
6. Déterminer la fonction de partition grand-canonique $\xi_f(\mathbf{k}, m_z)$ d'une case quantique $\{\mathbf{k}, m_z\}$ d'un fermion en termes de son énergie $\epsilon_f(\mathbf{k})$, de la température inverse normalisée β et du potentiel chimique μ_f des fermions.
7. Déterminer la fonction de partition grand-canonique $\xi_b(\mathbf{k})$ d'une case quantique $\{\mathbf{k}\}$ d'une paire en termes de son énergie $\epsilon_b(\mathbf{k})$, de β et du potentiel chimique μ_b des paires. Expliquer quel est l'intervalle de variation de μ_b .
8. Déterminer le nombre moyen $\bar{n}_f(\mathbf{k}, m_z)$ de fermions dans une case quantique et le nombre moyen $\bar{n}_b(\mathbf{k})$ de paires dans une case quantique.
9. Montrer que la densité d'états à une particule d'un fermion, en tenant compte des deux états possibles de spin, peut s'écrire sous la forme

$$\rho_f(\epsilon) = 2 \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{V}{(2\pi)^2} \epsilon^{1/2},$$

où ϵ est l'énergie de l'état.

10. Montrer que la densité d'états à une particule d'une paire peut s'écrire sous la forme

$$\rho_b(\epsilon) = \left(\frac{4m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{V}{(2\pi)^2} (\epsilon + \epsilon_\ell)^{1/2},$$

où ϵ est l'énergie de l'état.

11. Montrer que, dans la limite thermodynamique, en supposant que la somme sur les états discrets puisse être remplacée par une intégrale sur les densités d'états, le potentiel chimique μ_b des paires peut être déterminé implicitement par la relation

$$N = \frac{V}{\lambda^3(T)} \left[2 \text{Li}_{3/2}(e^{\beta\epsilon_\ell} \phi) - \frac{1}{\sqrt{2}} \text{Li}_{3/2}(-\phi^{1/2}) \right], \quad (1)$$

où $\lambda(T)$ est la longueur thermique de de Broglie des paires, dont on donnera l'expression, $\phi = \exp(\beta\mu_b)$ est la fugacité des paires et $\text{Li}_\nu(x)$ est la fonction polylogarithme, définie comme

$$\text{Li}_\nu(x) = \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^\infty \frac{t^{\nu-1} dt}{x^{-1}e^t - 1} = \sum_{n=1}^\infty \frac{x^n}{n^\nu},$$

où $\Gamma(\nu)$ est la fonction Gamma d'Euler

$$\Gamma(\nu) = \int_0^{\infty} e^{-t} t^{\nu-1} dt.$$

On rappelle que $\text{Li}_{3/2}(x)$ pour $-\infty < x \leq 1$ est une fonction croissante de x et que $\text{Li}_{3/2}(0) = 0$ et $\text{Li}_{3/2}(1) = \zeta(3/2) \simeq 2.612$. On rappelle aussi que $\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}$ et que $\Gamma(x+1) = x\Gamma(x)$.

12. Selon l'expression précédente (1), pour une température T donnée le nombre total de particules augmente à l'augmenter de la fugacité. Quelle est la valeur maximum ϕ_m de la fugacité ϕ ?
13. Montrer que pour $\phi = \phi_m$ le nombre total de particules (1) atteint une valeur maximale *finie*. Ceci implique que, pour N fixé, il existe une température critique T_c en dessous de laquelle le niveau fondamental des paires acquiert une population macroscopique : cette température correspond à la température de condensation de Bose des paires. Montrer que, dans la limite $\epsilon_\ell \gg k_B T_c$, cette température est donnée par

$$T_c = \frac{\pi \hbar^2}{m k_B} \left[\frac{N}{2 \zeta(3/2) V} \right]^{2/3}.$$