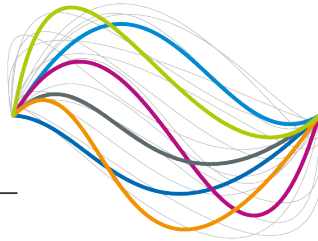


UBFC

UNIVERSITÉ
BOURGOGNE FRANCHE-COMTÉ



PHYSIQUE STATISTIQUE

UNIVERSITÉ DE BOURGOGNE

DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE – L3PFA

Application de la statistique de Bose-Einstein

Auteur :
THEODON Léo

Date : 17 mai 2019

Notations

Dans toute la suite, on note :

- \mathbb{N} l'ensemble des entiers naturels,
- \mathbb{Z} l'ensemble des entiers relatifs,
- \mathbb{R} l'ensemble des nombres réels,
- \mathbb{C} l'ensemble des nombres complexes,
- \mathbf{a} un vecteur de l'espace de norme a et de composantes a_i ,
- $\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}$ désigne le produit scalaire euclidien entre deux vecteurs,
- $\mathbf{a} \times \mathbf{b}$ désigne le produit vectoriel,
- $a = |\mathbf{a}| = \|\mathbf{a}\|$ désigne indifféremment la norme du vecteur \mathbf{a} ,
- \sum_i désigne la somme sur tous les indices i ,
- μ désigne le potentiel chimique,
- k_B désigne la constante de Boltzmann,
- R désigne la constante des gaz parfaits,
- $\beta = 1/k_B T$ où T est la température.

Avant-propos

La physique statistique est un pan de la physique qui a émergé au XIX^e siècle, notamment sous l'impulsion de physiciens tels que Boltzmann. Cette discipline, qui se révélera cruciale en particulier pour l'étude de la matière condensée, n'a pas immédiatement fait des émules. En effet, les calculs sont nombreux, complexes, et on doutait de la capacité de cette théorie à produire des résultats pertinents.

Une des avancées majeures fût la théorie cinétique des gaz proposée par Boltzmann afin d'étudier l'énergie interne et de décrire la vitesse moyenne des particules d'un gaz parfait. Il parvint par la suite à établir de nombreux résultats, et en particulier valider la loi empirique de Dulong-Petit (vers laquelle nous reviendrons ultérieurement) concernant la chaleur spécifique des solides.

Malgré ces avancées, certains phénomènes restaient inexpliqués, comme par exemple le rayonnement du corps noir ou encore le fait que la loi de Dulong-Petit ne soit pas toujours vraie. Comme nous allons le constater, la théorie classique ne pouvait répondre à ces questions car ces phénomènes mettent tous en jeu des mécanismes quantiques. Hors la théorie quantique ne fut développée que bien plus tard au XX^e siècle.

Nous verrons que par conséquent, les physiciens s'attaquant à ces problèmes, que ce soit Planck, Einstein ou encore Debye pour ne citer qu'eux, durent faire preuve de beaucoup de subtilité afin de trouver des modèles capables d'expliquer les données expérimentales, et inventer des concepts qui serviraient plus tard de fondement à une physique nouvelle.

Table des matières

I	Autour du rayonnement du corps noir	6
1	Le problème du corps noir	7
1.1	Contexte historique et définition	7
1.2	La catastrophe ultraviolette	8
1.2.1	Loi de Wien	8
1.2.2	Loi de Rayleigh-Jeans	9
1.3	Utilisation du modèle du corps noir	10
2	Loi de distribution de Bose-Einstein	11
2.1	Dans l'ensemble canonique	11
2.1.1	Fonction de partition des bosons	11
2.1.2	Expression de la loi de distribution	12
2.2	Dans l'ensemble grand canonique	14
2.2.1	Grande fonction de partition	14
2.2.2	Expression de la loi de distribution	15
3	Rayonnement du corps noir	17
3.1	Description du problème	17
3.2	Loi de Planck	18
3.3	Dérivation des résultats classiques	20
3.3.1	Loi du déplacement de Wien	20
3.3.2	Loi de Wien	20
3.3.3	Loi de Rayleigh-jeans	20
3.3.4	Loi de Stefan-Boltzmann	20
II	Autour de la chaleur spécifique	22
4	Le modèle classique	23
4.1	Définition	23
4.2	Modes de vibration d'un cristal	24
4.2.1	Chaîne monoatomique à une dimension	24
4.2.2	Modes propres de vibration	25
4.2.3	Énergie interne	26
4.3	Le calcul de Boltzmann	27
5	L'explication quantique	30
5.1	Le calcul d'Einstein	30
5.1.1	Description des hypothèses	30

5.1.2	Dérivation du modèle	31
5.2	Le calcul de Debye	33
5.2.1	L'idée de Debye	33
5.2.2	Conditions de périodicité	33
5.2.3	Dérivation du modèle	34
5.2.4	La solution de Debye	37
5.3	Analogie entre photons et phonons	40
III	Autour de la condensation de Bose-Einstein	42
6	Phénomène de condensation	43
6.1	Contexte historique et définition	43
6.2	Apparition de la température critique	44
6.3	Phénomène de condensation	46
	Références	49
	Annexes	50
A	Compléments sur l'ensemble canonique	51
A.1	Entropie statistique et fonction de partition	51
A.2	Énergie interne	51
A.3	Énergie libre de Helmholtz	52
B	Compléments de mathématiques	53
B.1	Intégrale numérique	53
B.2	Calcul de $\zeta(4)$	54

Première partie

Autour du rayonnement du corps noir

1	Le problème du corps noir	7
1.1	Contexte historique et définition	7
1.2	La catastrophe ultraviolette	8
1.2.1	Loi de Wien	8
1.2.2	Loi de Rayleigh-Jeans	9
1.3	Utilisation du modèle du corps noir	10
2	Loi de distribution de Bose-Einstein	11
2.1	Dans l'ensemble canonique	11
2.1.1	Fonction de partition des bosons	11
2.1.2	Expression de la loi de distribution	12
2.2	Dans l'ensemble grand canonique	14
2.2.1	Grande fonction de partition	14
2.2.2	Expression de la loi de distribution	15
3	Rayonnement du corps noir	17
3.1	Description du problème	17
3.2	Loi de Planck	18
3.3	Dérivation des résultats classiques	20
3.3.1	Loi du déplacement de Wien	20
3.3.2	Loi de Wien	20
3.3.3	Loi de Rayleigh-jeans	20
3.3.4	Loi de Stefan-Boltzmann	20

1 Le problème du corps noir

1.1 Contexte historique et définition

Le concept de corps noir¹ est apparu en Physique au XIX^e siècle pour décrire un objet idéal absorbant l'intégralité de l'énergie électromagnétique qui lui est transmise. Comme le corps noir absorbe de l'énergie, sa température augmente et il émet lui-même en retour un rayonnement électromagnétique appelé rayonnement du corps noir.

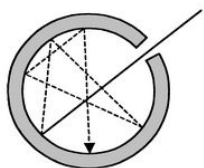


FIGURE 1: Cavité du corps noir.

Le rayonnement du corps noir et en particulier la distribution de l'énergie en fonction de la longueur d'onde dépend directement de sa température et son étude au cours du XIX^e siècle par des physiciens tels que Boltzmann, Kirchoff, Rayleigh ou encore Wien ont permis de mettre en évidence une lacune fondamentale de la physique classique, décrite sous le nom de catastrophe ultra-violette. Ce n'est que grâce aux travaux de Planck et sa loi éponyme énoncée en 1900 que le rayonnement du corps noir pu être expliqué, en sortant toutefois du cadre classique et en posant les premières pierres de l'édifice que deviendrait plus tard la théorie quantique. Un corps noir peut être modélisé par une cavité² (Fig. 1), un rayon incident ayant une chance tellement élevée d'être absorbé suite aux nombreuses réflexions diffuses successives qu'il ne peut ressortir.

On parle de corps noir principalement du fait que, comme la totalité du spectre électromagnétique est absorbée, c'est en particulier le cas de la lumière visible. Par conséquent, la couleur du corps noir idéal est noire. Néanmoins, ce dernier émettant lui-même un rayonnement, et ce rayonnement dépendant quant à lui de la température du corps noir, il peut se révéler visible à l'œil à partir du moment où sa température est suffisante pour émettre dans le domaine adéquat.

On peut voir (Fig. 2) qu'un corps noir chauffé à 3000 K émettra principalement dans le rouge et infra-rouge quand un objet chauffé à 4000 K émettra plutôt dans le

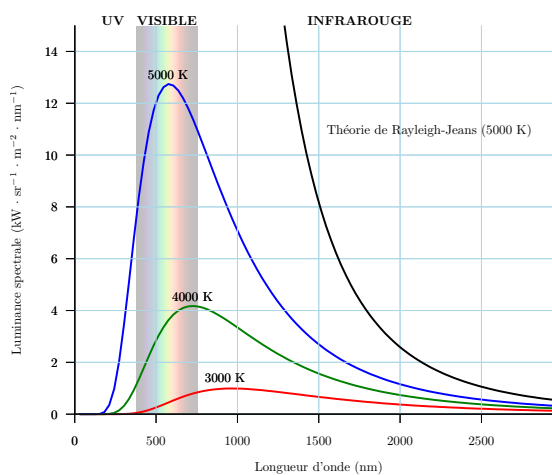


FIGURE 2: Loi de Planck décrivant le spectre d'émission du corps noir en fonction de la température. (Source : Wikipédia)

¹Le terme même de corps noir est à attribuer à Gustav Kirchoff qui l'introduit en 1862.

²Wien utilisait un four en guise de corps noir pour ses premières expériences.

rouge-orangé, voir dans le jaune-vert s'il est chauffé à 5000 K, selon la loi de Planck.

1.2 La catastrophe ultraviolette

Pour modéliser le rayonnement du corps noir, plusieurs lois empiriques furent proposées, et en particulier, celle de Rayleigh-Jeans et celle de Wien reliant notamment la longueur d'onde à la température. Néanmoins, ces lois présentaient toutes des défauts en prédisant notamment des résultats limites non-seulement aberrants mais également en contradiction avec les observations de l'époque (de 1880 à 1900). C'est ainsi que le physicien autrichien Paul Ehrenfest³ parlera de catastrophe ultraviolette pour qualifier ce problème auquel Max Planck ne tarderait pas à apporter une solution à la fin de l'année 1900.

1.2.1 Loi de Wien

La loi de Wien énoncée en 1896 permet de rendre compte de la loi de déplacement de Wien qui indique que la radiance spectrale d'un rayonnement de corps noir par unité de longueur d'onde atteint un pic à une longueur d'onde λ_{max} selon l'expression suivante :

$$\lambda_{max} = \frac{b}{T} \quad (1.1)$$

Loi de déplacement de Wien

où T est la température en kelvins du corps noir et b est une constante appelée constante du déplacement de Wien.

Pour rendre compte de ce résultat, Wien propose en 1896 sa loi éponyme sous la forme suivante :

$$\phi_{\lambda} = \frac{C}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{c}{\lambda T}}} \quad (1.2)$$

Loi de Wien

où ϕ_{λ} est l'exitance énergétique monochromatique, λ est la longueur d'onde, T la température en kelvins, et où c et C sont deux constantes appelées constantes de rayonnement déterminées de manière empirique.

³Paul Ehrenfest suivra les cours de Boltzmann sur la *théorie mécanique de la chaleur* et sera l'un des fondateurs de la mécanique statistique de part son article de 1911 : *The Conceptual Foundations of the Statistical Approach in Mechanics*.

La loi de Wien montre ses limites notamment pour les grandes longueur d'onde où ses prédictions divergent des résultats expérimentaux. De plus, elle prédit également que l'intensité de rayonnement est bornée, ce qui est encore une fois en contradiction avec les observations de l'époque.

Elle peut néanmoins être déduite de la loi de Planck et reste encore à ce jour utilisée dans son domaine de validité.

1.2.2 Loi de Rayleigh-Jeans

La loi de Rayleigh-Jeans fut proposée par le physicien britannique John Rayleigh⁴ en 1900 puis corrigée par James Jeans en 1905, alors professeur à l'université de Princeton (New Jersey) quelques années plus tard. Elle permet en particulier de relier la luminance spectrale énergétique du rayonnement du corps noir à la longueur d'onde et à sa température de la façon suivante :

$$L_{\lambda}(T) = \frac{2ckT}{\lambda^4} \quad (1.3)$$

Loi de Rayleigh-Jeans

où k est la constante de Boltzmann et c la vitesse de la lumière. Il est également possible d'écrire cette loi en fonction de la fréquence $\nu = c/\lambda$ de la façon suivante :

$$L_{\nu}(T) = \frac{2kT}{c^2} \nu^2 \quad (1.4)$$

Cette expression donne de bons résultats et peut d'ailleurs être dérivée depuis la loi de Planck pour les basses fréquences, c'est à dire les rayonnements de faible énergie. Néanmoins, ils se révèlent faux pour les hautes énergies, c'est-à-dire pour les hautes fréquences. En effet, à température constante, l'énergie du rayonnement tendrait vers l'infini avec la fréquence.

C'est en particulier de là que vient l'expression de catastrophe ultraviolette. En effet, selon cette loi, n'importe quel corps noir émettrait un rayonnement d'énergie quasi-infini dans les hautes fréquences, et notamment l'ultra-violet, ce qui n'est manifestement pas en accord avec la réalité.

⁴John Rayleigh obtiendra le prix Nobel de Physique en 1904 pour ses études de la densité des gaz les plus importants et pour la découverte de l'argon en lien avec ces études, études qu'il aura mené en 1892 avec le chimiste britannique William Ramsay qui obtiendra quant à lui le prix Nobel de chimie la même année.

1.3 Utilisation du modèle du corps noir

Bien que le corps noir soit une construction abstraite idéale, ce modèle est utilisé couramment dans de nombreux domaines de la physique et de l'industrie. En effet, d'après le modèle de Max Planck que nous verrons plus tard, chaque matériaux, chaque élément, s'il est modélisé par un corps noir, émet à une longueur d'onde particulière selon sa température. On peut ainsi facilement déterminer la température d'un objet en fonction de la longueur d'onde de son rayonnement thermique à l'aide des lois classiques (Loi de Wien, Loi de Rayleigh). Cette technique est très souvent utilisée dans l'industrie pour contrôler la température, notamment lors de la fusion de métaux.

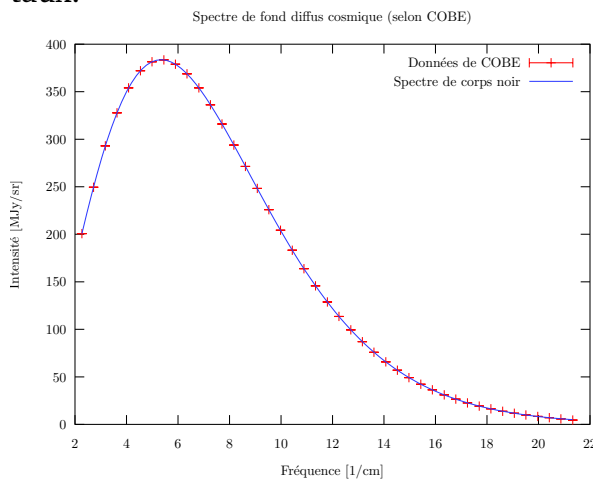


FIGURE 4: Spectre du fond diffus cosmique mesuré par le satellite COBE [1] en 1999.

Un rayonnement de corps noir se retrouve également dans les données du fond diffus cosmique (Fig. 4) correspondant à un rayonnement de corps noir à 2,73 kelvins, soit la température du vide intersidéral. On peut constater que les données expérimentales mesurées par l'instrument FIRAS[1] du satellite COBE⁵ correspondent en tout point à la courbe théorique.

⁵Le satellite COBE (Cosmic background Explorer) a été lancé en 1989 avec pour objectif l'étude du fond diffus cosmologique. Les instruments de mesure ont été peu à peu mis en service et dès 1990, les données confirmaient la nature du rayonnement, analogue à celle d'un corps noir. Cette aventure se conclut par la remise du prix Nobel de physique en 2006 pour deux membres de l'équipe.

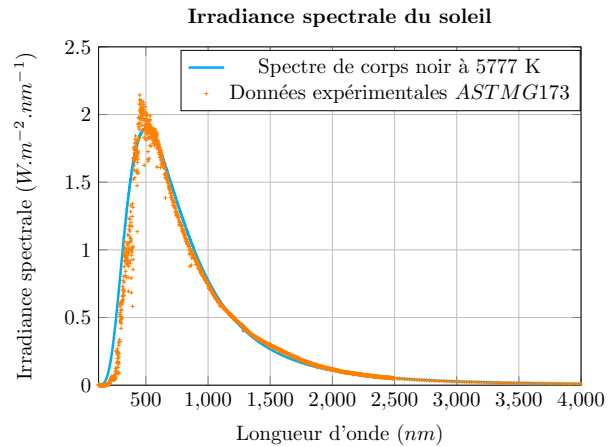


FIGURE 3: Spectre d'émission du soleil et rayonnement de corps noir à 5777 kelvins. (Source : National Renewable Energy Laboratory. [7])

En astronomie, les astres (étoiles, planètes, galaxies, etc...) sont généralement modélisés par des corps noirs. En prenant l'exemple de notre soleil (Fig. 3) et en utilisant les données du NREL [7], on peut voir que le spectre de ce dernier correspond à un rayonnement de corps noir chauffé à 5777 kelvins.

Cette technique est constamment utilisée afin de déterminer la température d'étoiles ou d'autres objets stellaires avec une bonne précision.

2 Loi de distribution de Bose-Einstein

Afin d'étudier la distribution énergétique du rayonnement d'un corps noir, nous allons introduire la distribution de probabilité de Bose-Einstein qui s'applique en particulier aux bosons. En effet, le rayonnement électromagnétique émis par un corps noir n'est rien d'autre qu'un gaz de photons, qui sont eux-mêmes des bosons.

2.1 Dans l'ensemble canonique

L'ensemble canonique (aussi appelé ensemble NVT) correspond à un système fermé (le nombre de particules N est constant), de volume constant (V est constant) et entouré d'un thermostat (la température T est constante).

2.1.1 Fonction de partition des bosons

On rappelle la distribution de probabilité d'un micro-état l à la température T dans l'ensemble canonique

$$P_l = C \cdot e^{-E_l/k_B T}$$

où C est une constante de normalisation et où E_l est l'énergie du micro-état l . En posant $\beta = 1/k_B T$, on obtient alors

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

et avec Z la fonction de partition étant alors par définition⁶ égale à

$$\boxed{Z = \sum_l P_l = \sum_l e^{-\beta E_l}.} \quad (2.1)$$

Cas des bosons :

On note $n_k \in \mathbb{N}$ le nombre de particules (bosons) dans l'état k en faisant l'hypothèse que ces particules sont identiques et indiscernables. Le nombre total de particules N étant fixé, on peut écrire que

$$\sum_k n_k = N. \quad (2.2)$$

Comme ces particules sont des bosons identiques et indiscernables et que plusieurs particules peuvent donc être dans le même état, il convient de considérer toutes les combinaisons de $(n_i)_{i \in \mathbb{N}}$ vérifiant (2.2) lors de l'écriture de la fonction de partition.

⁶Cette condition est nécessaire pour que la somme des probabilités soit bien égale à 1.

Ainsi, on a

$$Z_{bosons} = \sum_l e^{-\beta E_l} \quad \text{avec} \quad E_l = \sum_k n_k \epsilon_k$$

et ce pour tout N -uplet (n_1, \dots, n_N) vérifiant (2.2) correspondant à un état d'énergie E_l du système. On en déduit alors l'expression de la fonction de partition pour les bosons ci-dessous :

$$Z_{bosons} = \sum_{\substack{n_1, n_2, \dots \\ \sum_i n_i = N}} e^{-\beta \sum_j n_j \epsilon_j}. \quad (2.3)$$

2.1.2 Expression de la loi de distribution

On rappelle l'expression de la population moyenne des états

$$\langle n_k \rangle = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln(Z)}{\partial \epsilon_k}. \quad (2.4)$$

Il vient alors la relation suivante

$$\begin{aligned} \langle n_k \rangle &= -\frac{1}{\beta} \frac{1}{Z_{bosons}} \sum_{\substack{n_1, n_2, \dots \\ \sum_i n_i = N}} -\beta n_k e^{-\beta \sum_j n_j \epsilon_j} \\ \langle n_k \rangle &= \frac{Z_k \sum_{n_{k'}} n_{k'} e^{-\beta n_{k'} \epsilon_k}}{Z_k \sum_{n_{k'}} e^{-\beta n_{k'} \epsilon_k}} \end{aligned}$$

avec

$$Z_k \equiv \sum_{n_i} e^{-\beta \sum_m n_m \epsilon_m}. \quad (2.5)$$

En particulier, Z_k est une fonction de $N - n_k$, et l'on a donc $Z_k = Z_k(N - n_k)$.

La forme exacte de $\langle n_k \rangle$ est alors

$$\langle n_k \rangle = \frac{0 + e^{-\beta \epsilon_k} Z_k(N-1) + 2e^{-2\beta \epsilon_k} Z_k(N-2) + \dots}{Z_k(N) + e^{-\beta \epsilon_k} Z_k(N-1) + e^{-2\beta \epsilon_k} Z_k(N-2) + \dots} \quad (2.6)$$

Sauf cas très particuliers (cf condensat de Bose-Einstein), on peut effectuer certaines approximations qui vont nous permettre d'obtenir une forme plus simple à manipuler à savoir la distribution dite de Bose-Einstein.

Premièrement, on peut supposer que $n_k \ll N$, les particules n'étant pas toutes dans le même état, et N étant de l'ordre du nombre d'Avogadro.

Ainsi, on peut effectuer un développement de Taylor en N de la fonction $\ln(Z_k(N - n_k))$ au premier ordre, ce qui nous donne

$$\ln(Z_k(N - n_k)) \approx \ln(Z_k(N)) - \left(\frac{\partial \ln(Z_k(N))}{\partial N} \right) n_k. \quad (2.7)$$

En posant $\alpha_k = \frac{\partial \ln Z_k(N)}{\partial N}$, et en élevant l'expression précédente à l'exponentielle, on obtient

$$Z_k(N - n_k) \approx Z_k(N) e^{-\alpha_k n_k}. \quad (2.8)$$

Comme N est de l'ordre du nombre d'Avogadro, c'est-à-dire que $N \gg 1$, on peut également écrire que

$$\frac{\partial \ln Z_k(N)}{\partial N} \approx \frac{\partial \ln Z(N)}{\partial N} = -\beta \frac{\partial F}{\partial N} = -\beta \mu \quad (2.9)$$

où F est l'énergie libre d'Helmholtz dont l'expression dans l'ensemble canonique est donnée par $F = \langle E \rangle - TS$ avec S l'entropie, et μ la force généralisée ou potentiel chimique dont la valeur est ici fixée pour β donné du fait de la condition (2.2).

Ainsi, on a l'égalité $\alpha_k \approx -\beta \mu$ et on peut ré-écrire la relation (2.6) dans le cadre de cette approximation sous la forme suivante

$$\langle n_k \rangle = \frac{Z_k(N) (0 + e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)} + 2e^{-2\beta(\epsilon_k - \mu)} + \dots)}{Z_k(N) (1 + e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)} + e^{-2\beta(\epsilon_k - \mu)} + \dots)} = \frac{\sum_{k'} n_{k'} e^{-\beta n_{k'} (\epsilon_k - \mu)}}{\sum_{k'} e^{-\beta n_{k'} (\epsilon_k - \mu)}} \quad (2.10)$$

On en déduit alors l'expression suivante en faisant apparaître une série géométrique et sa dérivée

$$\langle n_k \rangle = \frac{e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)}}{1 - e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)}} \quad (2.11)$$

ce qui nous conduit immédiatement à l'expression de la distribution de Bose-Einstein :

$$\boxed{\langle n_k \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_k - \mu)} - 1}} \quad (2.12)$$

Distribution de Bose-Einstein

On notera que cela implique que l'on a forcément $\epsilon_k > \mu$.

2.2 Dans l'ensemble grand canonique

L'ensemble grand canonique (aussi appelé ensemble $VT\mu$) correspond à un système ouvert qui peut s'apparenter à une généralisation de l'ensemble canonique pour lequel les échanges de particules avec le méta-système le contenant et servant de thermostat sont autorisés. Par conséquent, le nombre de particules N n'est plus constant.

En revanche, on fixe toujours la température T , régulée par un thermostat et le volume V . La troisième variable thermodynamique que l'on fixe est le potentiel chimique μ qui correspond simplement à la variation d'énergie du système liée à la variation du nombre de particules N .

2.2.1 Grande fonction de partition

On considère la probabilité d'occupation P_l d'un micro-état l d'énergie E_l et ayant N_l particules dans le méta système isolé servant de thermostat contenant notre ensemble grand canonique d'énergie totale E_{tot} pour un nombre de particules N_{tot} . On peut alors écrire

$$P_l \propto e^{\frac{1}{k_B} S(E_{tot}-E_l, N_{tot}-N_l)} \quad (2.13)$$

où $S(E_{tot} - E_l, N_{tot} - N_l)$ est l'entropie micro-canonique du micro-état l .

En supposant que le méta système est bien plus grand que l'ensemble grand canonique considéré, on peut supposer $E_{tot} \gg E_l$ et $N_{tot} \gg N_l$, ce qui conduit au développement suivant

$$\begin{aligned} S(E_{tot} - E_l, N_{tot} - N_l) &\approx S(E_{tot}, N_{tot}) - E_l \frac{\partial S}{\partial E}(E_{tot}, N_{tot}) - N_l \frac{\partial S}{\partial N}(E_{tot}, N_{tot}) \\ &\approx S(E_{tot}, N_{tot}) - \frac{E_l}{T} + \frac{\mu N_l}{T}. \end{aligned}$$

Ainsi, il vient que

$$P_l \propto e^{-\beta(E_l - \mu N_l)}. \quad (2.14)$$

La condition de normalisation $\sum_l P_l = 1$ nous donne alors directement le facteur de proportionnalité et la grande fonction de partition, à savoir

$$\boxed{Z^G \equiv \sum_l e^{-\beta(E_l - \mu N_l)}} \quad (2.15)$$

La grande fonction de partition fait bien intervenir le potentiel chimique μ .

En particulier, on peut remarquer que l'on a

$$Z^G = \sum_N \sum_{l, N_l=N} e^{-\beta(E_l - \mu N_l)} = \sum_N e^{\beta \mu N} \sum_{l, N_l=N} e^{-\beta E_l} = \sum_N e^{\beta \mu N} Z(N, V, T) \quad (2.16)$$

où $Z(N, V, T)$ est la fonction de partition de l'ensemble canonique.

2.2.2 Expression de la loi de distribution

Dans le cas d'un ensemble de particules identiques et indiscernables, on peut étiqueter les états par $\{n_k\} = (n_0, n_1, \dots, n_k)$ où n_k est le nombre de particules dans l'état k avec l'énergie ϵ_k . La grande fonction de partition s'écrit alors

$$\begin{aligned} Z^G &= \sum_N e^{\beta \mu N} Z(N, V, T) \\ &= \sum_N \sum_{\substack{n_1, n_2, \dots \\ \sum_k n_k = N}} e^{-\beta \sum_k n_k (\epsilon_k - \mu)} \\ &= \sum_{\{n_k\}} e^{-\beta \sum_k n_k (\epsilon_k - \mu)}. \end{aligned}$$

Une conséquence immédiate est la factorisation de la grande fonction de partition sous la forme

$$Z^G = \prod_k Z_k \quad (2.17)$$

où k représente les états individuels et telle que

$$\boxed{Z_k = \sum_{n_k} e^{-\beta n_k (\epsilon_k - \mu)}} \quad (2.18)$$

En se rappelant que pour des bosons, n_k peut prendre n'importe quelle valeur de 0 à $+\infty$, il vient alors que

$$Z_{k, boson} = \sum_{n_k=0}^{+\infty} (e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)})^{n_k} = \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)}}. \quad (2.19)$$

En effet, il s'agit de la somme des termes d'une suite géométrique de raison inférieure à 1, ce qui implique de fait une fois encore que $E_k > \mu$. On peut à présent décrire le nombre moyen de particules dans l'état k en utilisant le fait que

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln(Z_k)}{\partial \mu} \quad (2.20)$$

On obtient alors immédiatement le résultat en dérivant l'expression (2.19), ce qui nous donne

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_k - \mu)} - 1} \quad (2.21)$$

Distribution de Bose-Einstein

On retrouve alors, et c'est heureux, l'expression (2.12) obtenue à partir de calculs dans l'ensemble canonique.

Note:

On pourra remarquer que l'on a forcément le potentiel chimique $\mu < 0$ dans le cas $\epsilon_0 = 0$. De plus, il faut noter que pour des niveaux d'énergie élevés, les états sont dépeuplés, le nombre moyen de particules tendant rapidement vers 0.

Inversement, pour des niveaux d'énergie proches de μ , le nombre moyen de particules $\langle n_k \rangle$ tend vers l'infini. C'est cette dernière propriété qui est à l'origine de phénomène de condensation de Bose-Einstein que nous discuterons de manière succincte dans un prochaine partie.

3 Rayonnement du corps noir

3.1 Description du problème

Dans la partie précédente, nous avons explicité le nombre moyen d'occupation des états pour des bosons, appelé également distribution ou statistique de Bose-Einstein (2.12). Nous avons vu également dans la première partie le problème posé par le rayonnement du corps noir, notamment dans la théorie classique de part la catastrophe ultraviolette.

Le rayonnement du corps noir étant de nature électromagnétique, il s'agit de fait d'une émission de photons qui sont des particules de spin entier, ce qui est la caractéristique même des bosons. Par conséquent, il convient d'appliquer la statistique de Bose-Einstein au rayonnement du corps noir afin d'en extraire la distribution énergétique du rayonnement, nous conduisant directement à la loi de Planck que nous avons déjà mentionnée dans la première partie.

Pour modéliser un corps noir, nous allons considérer une enceinte fermée (**Fig. 5**) maintenue à la température T percée d'un trou et à l'intérieur de laquelle se trouve une cavité de volume $V = L^3$. L'étude du rayonnement émanant du trou permet de déterminer l'énergie présente à l'intérieur de l'enceinte, la distribution d'énergie ne dépendant que de la température T et de la fréquence ν (ou pulsation ω) des particules.

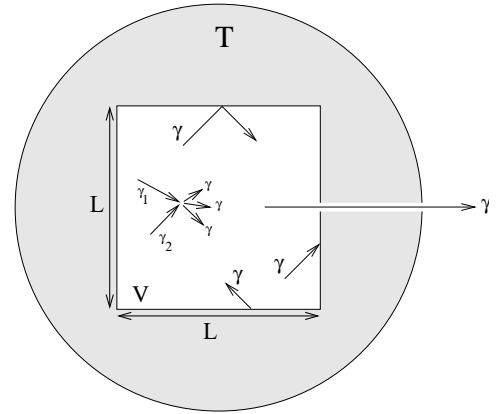
Il convient dès lors de faire plusieurs remarques.

- Comme nous l'avons déjà mentionné, le rayonnement est constitué de photons qui sont des bosons.
- Le nombre N de photons n'est pas constant. Ce sont des particules qui peuvent être émises de manière spontanée ou bien absorbées. Il n'existe pas non-plus de réservoir de photons épuisable.
- On a comme conséquence directe, comme les photons ne représentent qu'une quantité d'énergie et que leur nombre n'obéit pas à une loi de conservation, que l'énergie libre F correspondante ne dépend pas du nombre N de photons.

Hors, comme on a

$$\mu_{\text{photons}} = \frac{\partial F}{\partial N} \quad (3.1)$$

FIGURE 5: Représentation schématique de l'enceinte d'un corps noir.



on peut en déduire immédiatement que

$$\boxed{\mu_{photons} = 0} \quad (3.2)$$

ce qui signifie que l'on peut se placer dans l'ensemble grand canonique avec $\mu = 0$ et appliquer la statistique de Bose-Einstein correspondante.

$$\boxed{\langle n_k \rangle = \frac{1}{e^{\beta\epsilon_k} - 1}} \quad (3.3)$$

3.2 Loi de Planck

On souhaite déterminer la densité d'énergie du rayonnement du corps noir par unité de volume en fonction de la fréquence. On rappelle en premier lieu que les photons sont des particules relativistes de vitesse c . En outre, leurs modes propres sont caractérisés par un vecteur propre \mathbf{k} , une pulsation ω et une énergie ϵ tels que

$$\epsilon = \hbar\omega, \quad k = |\mathbf{k}| = \frac{\omega}{c}. \quad (3.4)$$

De plus, du fait de la structure de la cavité, on aura

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L} \begin{pmatrix} n \\ m \\ l \end{pmatrix}, \quad (n, m, l) \in \mathbb{Z}^3. \quad (3.5)$$

Ce choix ne restreint en rien la généralité des résultats et n'est qu'une commodité afin de simplifier les calculs.

On note à présent $\langle n_{k,s} \rangle$ le nombre moyen de photons dans l'état de vecteur d'onde \mathbf{k} et de spin $s = \pm 1$. On a donc

$$\langle n_{k,s} \rangle = \frac{1}{e^{\beta\epsilon_k} - 1}. \quad (3.6)$$

On souhaite ensuite compter le nombre dn_s de modes présents par spin dans l'intervalle $[k, k + dk]$. Pour ce faire, on effectue la différence de volume des sphères de rayon k et $k + dk$, ce qui donne

$$\begin{aligned} dn_s &= \frac{4}{3}\pi \left(\frac{k+dk}{2\pi/L} \right)^3 - \frac{4}{3}\pi \left(\frac{k}{2\pi/L} \right)^3 \\ &= \frac{4}{3}\pi \frac{1}{(2\pi/L)^3} (k^3 + 3k^2 dk + 3k(dk)^2 + (dk)^3 - k^3) \\ &\approx \frac{4}{3}\pi \frac{3k^2 dk}{(2\pi/L)^3}. \end{aligned}$$

On néglige en effet les termes au moins quadratiques de dk et on en déduit la relation suivante

$$dn = \frac{8\pi k^2 dk}{(2\pi/L)^3} = \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega \quad (3.7)$$

Ainsi, la densité de modes de pulsation ω est

$$\rho(\omega) = \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2. \quad (3.8)$$

Enfin, l'énergie moyenne du gaz de photons à l'intérieur de l'enceinte du corps noir à la température T s'obtient en exprimant la statistique de Bose-Einstein en fonction de la pulsation de la façon suivante

$$\langle n_\omega \rangle = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \quad (3.9)$$

ce qui nous donne

$$\langle E \rangle = \int_0^{+\infty} \hbar\omega \rho(\omega) \langle n_\omega \rangle d\omega = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \int_0^{+\infty} \frac{\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} d\omega. \quad (3.10)$$

La densité d'énergie associée aux modes de pulsation ω par unité de volume est donc

$$u(\omega) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}. \quad (3.11)$$

Loi de Planck

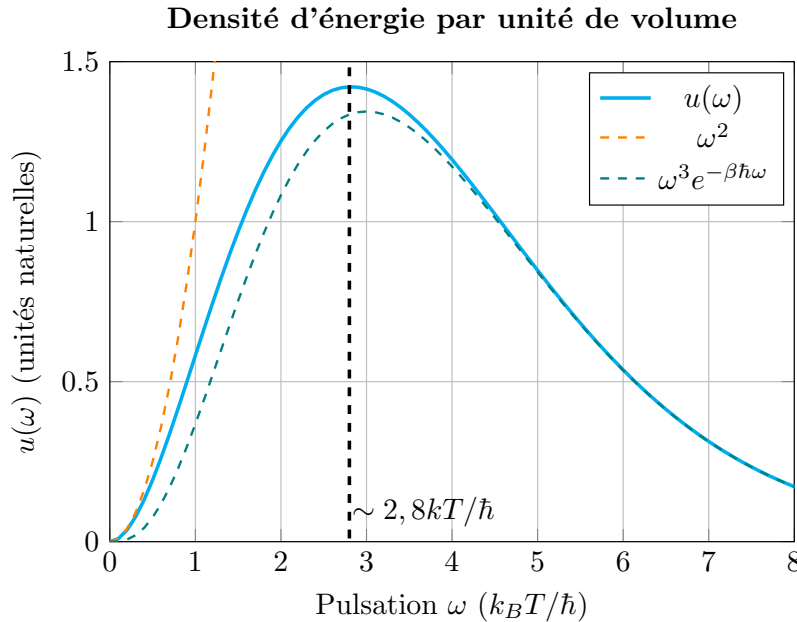


FIGURE 6: Évolution de la densité d'énergie associée aux modes de pulsation ω par unité de volume en unités naturelles.

3.3 Dérivation des résultats classiques

3.3.1 Loi du déplacement de Wien

A partir de l'expression (3.11), on peut constater (**Fig. 6**) que le rayonnement du corps noir atteint un maximum énergétique pour $\omega \approx k_B T / \hbar$, c'est-à-dire que la pulsation d'énergie maximale est proportionnelle à la température. En d'autres termes, on a

$$\omega_{max} \propto T \quad \text{ou encore} \quad \lambda_{max} \propto \frac{1}{T} \quad (3.12)$$

où ω_{max} et λ_{max} représentent respectivement la pulsation et la longueur d'onde pour lesquelles l'énergie du rayonnement est maximale.

Ce résultat n'est autre que la loi de déplacement de Wien (1.1).

3.3.2 Loi de Wien

Lorsque ω est grand, et que par conséquent λ est petit, on peut approximer la loi de Planck négligeant le terme constant -1 au numérateur par rapport à l'exponentielle, ce qui nous donne

$$u(\omega) \propto \frac{\omega^3}{e^{\beta \hbar \omega}} = \omega^3 e^{-\beta \hbar \omega}. \quad (3.13)$$

De la même manière que précédemment, on retrouve la loi de Wien (1.2) en utilisant le fait que $\omega = 2\pi c / \lambda$.

3.3.3 Loi de Rayleigh-jeans

Lorsque ω est petit et λ grand, on peut approximer la loi de Planck en développant l'exponentielle au premier ordre, ce qui nous donne

$$u(\omega) \propto \frac{\omega^3}{\beta \hbar \omega} \propto \omega^2. \quad (3.14)$$

On retrouve cette fois la loi de Rayleigh-Jeans en fréquence (1.4) en utilisant $\omega = 2\pi\nu$.

3.3.4 Loi de Stefan-Boltzmann

Un résultat toujours intéressant à dériver de la loi de Planck est la loi de Stefan-Boltzmann qui relie la densité d'énergie de rayonnement thermique à la température. Pour ce faire, on intègre $u(\omega)$ pour calculer l'énergie moyenne totale.

$$\langle E \rangle = \int_0^{+\infty} u(\omega) d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3 \beta^4 \hbar^3} \int_0^{+\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (3.15)$$

L'intégrale dans le membre de droite se calcule facilement en faisant intervenir une série géométrique et en intégrant par partie, ce qui nous donne $\pi^4/15$. La densité d'énergie de rayonnement thermique du corps noir est alors proportionnelle à T^4 , ce qui constitue la loi de Stefan-Boltzmann :

$$\frac{\langle E \rangle}{V} = \frac{\pi^2 k_B^4}{15(\hbar c)^3} T^4. \quad (3.16)$$

Loi de Stefan-Boltzmann

Cette expression de la densité d'énergie a été obtenue en calculant l'énergie moyenne d'un gaz de photons à l'aide de la statistique de Bose-Einstein. Sans gâcher la surprise, nous verrons que nous retrouverons une expression similaire, avec la même dépendance en T^4 lorsque nous calculerons l'énergie moyenne d'un gaz de phonons lors de l'étude des modes de vibrations d'un solide.

Note:

La chaleur spécifique à volume constant C_v d'un solide dont nous allons parler dans la partie suivante s'obtient en dérivant l'expression de l'énergie par rapport à la température. Comme l'énergie de rayonnement du corps noir dépend directement de l'énergie du solide qui le constitue, on peut voir que ce résultat nous indique que la chaleur spécifique d'un corps noir varie en T^3 .

Malheureusement, nous verrons que ce résultat est en contradiction avec les mesures et notamment la loi de Dulong-Petit qui stipule que la chaleur spécifique d'un solide à haute température est bornée et constante, égale à $3k_B$ par atome.

Deuxième partie

Autour de la chaleur spécifique

4	Le modèle classique	23
4.1	Définition	23
4.2	Modes de vibration d'un cristal	24
4.2.1	Chaîne monoatomique à une dimension	24
4.2.2	Modes propres de vibration	25
4.2.3	Énergie interne	26
4.3	Le calcul de Boltzmann	27
5	L'explication quantique	30
5.1	Le calcul d'Einstein	30
5.1.1	Description des hypothèses	30
5.1.2	Dérivation du modèle	31
5.2	Le calcul de Debye	33
5.2.1	L'idée de Debye	33
5.2.2	Conditions de périodicité	33
5.2.3	Dérivation du modèle	34
5.2.4	La solution de Debye	37
5.3	Analogie entre photons et phonons	40

4 Le modèle classique

4.1 Définition

La chaleur spécifique à volume constant C_v ou à pression constante C_p d'un système (d'un corps) représente la quantité d'énergie qu'il convient d'apporter au système afin d'augmenter sa température T d'un degré kelvin.

On peut la définir comme la dérivée partielle de l'énergie interne U du système par rapport à la température à volume constant (respectivement à pression constante) de la façon suivante :

$$\boxed{C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V} \quad \text{et} \quad \boxed{C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P}. \quad (4.1)$$

Pour un gaz parfait monoatomique, on a $C_v = 3k_B/2$ par atome. En revanche pour les solide, l'histoire est plus compliquée. En effet, au XIX^e siècle, la loi empirique de Dulong-Petit⁷ (1819) est utilisée sans pour autant se révéler infaillible.

$$\boxed{C_v = 3k_B / \text{atome}} \quad (4.2)$$

Loi de Dulong-Petit

Un des problèmes principaux de cette loi est qu'elle n'est pas toujours vérifiée, en particulier pour de faibles températures, et même à température ambiante pour certains matériaux comme le diamant.

En effet, si l'on considère les données expérimentales du tableau 1, on peut constater que les prédictions de la loi de Dulong-Petit à température ambiante sont très bonnes avec un rapport mesuré C_v/k_B très proche de 3 sauf pour le diamant où le facteur d'erreur est de l'ordre de 300%. De plus, la valeur mesurée de C_v chute très rapidement en deçà d'une température seuil propre à chaque matériau, ce que la loi de Dulong-Petit est incapable d'expliquer.

TABLE 1: Capacité calorifique de solides à pression et température ambiantes. [8]

Matériau	C_v/k_B
Aluminium (Al)	2,91
Antimoine (Sb)	3,03
Cuivre (Cu)	2,94
Or (Au)	3,05
Argent (Ag)	2,88
Diamant (C)	0,735

⁷La loi proposée par les physiciens français Dulong et Petit peut aussi s'écrire $C_v = 3R$ où C_v est cette fois la capacité thermique isochore molaire. Cette loi concernant les corps purs sera complétée par le chimiste allemand Kopp en 1865 pour les composés chimiques solides sous la forme $C_v = 3nR$ où n est le nombre d'atomes constituant le composé chimique considéré.

La loi de Dulong-Petit utilisée au XIX^e siècle n'est donc pas entièrement satisfaisante puisqu'elle n'est pas toujours vraie, et que de surcroît, elle est empirique. C'est cette seconde raison qui poussera Boltzmann en 1896 à utiliser sa théorie de la physique statistique pour proposer un modèle afin de l'expliquer.

4.2 Modes de vibration d'un cristal

4.2.1 Chaîne monoatomique à une dimension

Une chaîne monoatomique à une dimension (**Fig. 7**) peut être modélisée par des masses m identiques reliées par des ressorts de constante de raideur K et dont les positions au repos sont espacées d'une même distance a .

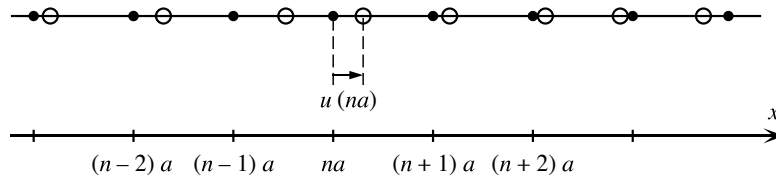


FIGURE 7: Chaîne linéaire monoatomique. • correspond à la position d'équilibre et ⊙ à la position en prenant en compte les vibrations.

Si l'on note $u_n(t)$ la position du n -ième atome de la chaîne à l'instant t , l'équation du mouvement dérivant du Principe Fondamental de la Dynamique s'écrit

$$\ddot{u}_n = \frac{K}{m}(u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n). \quad (4.3)$$

En cherchant une solution de type onde plane de la forme $u_n(t) = Ae^{i(kna - \omega t)}$, on peut écrire

$$-\omega^2 Ae^{i(kna - \omega t)} = \frac{K}{m} e^{i\omega t} (Ae^{ik(n+1)a} + Ae^{ik(n-1)a} - 2Ae^{ikna})$$

ce qui nous donne

$$\omega^2 = 2\frac{K}{m}[1 - \cos(ka)] = 4\frac{K}{m}\sin^2(ka/2).$$

On obtient alors la relation de dispersion suivante :

$$\omega(k) = 2\sqrt{\frac{K}{m}} \left| \sin\left(\frac{ka}{2}\right) \right| \quad (4.4)$$

Relation de dispersion

où k est le vecteur d'onde et ω la pulsation. Cette dernière relation laisse apparaître une pulsation de coupure $\omega_c = 2\sqrt{K/m}$.

On peut remarquer que l'étude de la fonction $\omega(k)$ peut se limiter à la demi zone de Brillouin, autrement dit à des valeurs de k dans l'intervalle $[0; \pi/a]$. On peut également noter que pour de faibles valeurs de k , c'est à dire aux grandes longueurs d'onde, la courbe de dispersion (Fig. 8) a un comportement linéaire.

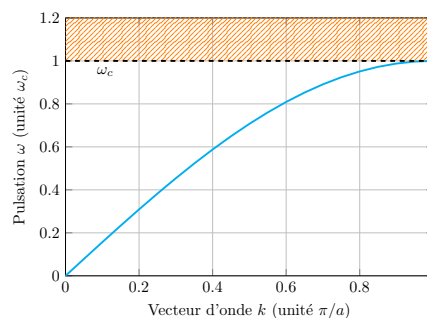


FIGURE 8: Courbe de dispersion.

On peut enfin noter que, comme prévu, l'onde ne se propage pas au-delà de la pulsation de coupure ω_c , la vitesse de groupe (coefficient directeur de la tangente à la courbe) devenant nulle pour des pulsations $\omega \approx \omega_c$. L'onde est alors évanescence.

4.2.2 Modes propres de vibration

On rappelle que nous avons défini les modes de vibration de chaque atome sous la forme

$$u_n(t) = Ae^{i(kna - \omega t)}. \quad (4.5)$$

Comme nous l'avons déjà suggéré, ces modes sont invariants par translation de $2\pi/a$, c'est-à-dire pour $k \rightarrow k + 2\pi/a$.

De la même manière, pour tout entier $p \in \mathbb{N}$, on retrouve une invariance par translation de $2\pi p/a$.

Si l'on considère à présent que notre chaîne est constituée de N masses, c'est-à-dire de N atomes et que l'on impose des conditions aux limites périodiques, cela signifie que l'on a nécessairement

$$u_n(t) = u_{n+N}(t)$$

ce qui peut encore s'écrire

$$Ae^{i(kna - \omega t)} = Ae^{i(k(n+N)a - \omega t)}.$$

On en déduit alors immédiatement que

$$Ae^{ikNa} = 1$$

ou encore

$$\boxed{k = \frac{2\pi p}{Na}}. \quad (4.6)$$

Cette dernière relation a de grande implications puisqu'elle signifie que la valeur de k est quantifiée, et que la distance entre deux vecteurs d'onde consécutifs est $2\pi/Na$.

Comme on a $k \in [-\pi/a; \pi/a]$ ⁸, on peut en déduire le nombre total de modes qui est

$$\begin{aligned} N_{\text{modes}} &= \frac{\text{Étendue de } k}{\text{Distance entre deux vecteurs } k \text{ consécutifs}} \\ &= \frac{2\pi/a}{2\pi/(Na)} \\ &= N. \end{aligned} \quad (4.7)$$

Il y a donc autant de modes normaux ou modes propres de vibration que d'atomes dans la chaîne.

4.2.3 Énergie interne

Si l'on s'intéresse à l'énergie interne U de notre cristal, on peut la décrire par l'hamiltonien suivant

$$\mathcal{H} = \sum_{n=1}^N \left(\frac{1}{2} m \dot{u}_n^2 + \frac{1}{2} K (u_n - u_{n-1})^2 \right) \quad (4.8)$$

avec K la constante de raideur, m la masse des atomes, et en appliquant la condition aux limites de périodicité $u_0 = u_N$.

Notre hamiltonien peut alors naturellement être écrit comme somme de deux composantes, l'énergie cinétique d'une part et l'énergie potentielle harmonique d'autre part. Ainsi, on a

$$U_{\text{pot}} = \sum_{n=1}^N \frac{1}{2} K (u_n - u_{n-1})^2 \quad (4.9)$$

ce qui peut encore s'écrire

$$U_{\text{pot}} = \frac{1}{2} \mathbf{u}^t D \mathbf{u} \quad \text{avec} \quad \mathbf{u} = \begin{pmatrix} u_1 \\ \vdots \\ u_N \end{pmatrix} \quad (4.10)$$

où D est la matrice dynamique du système.

⁸L'étude de la relation de dispersion s'effectue pour $k \in [0; \pi/a]$. Néanmoins, cette restriction ne peut s'obtenir que parce que la fonction $\omega(k)$ est paire. On a bien une périodicité de $2\pi/a$ pour $\omega(k)$ et donc $k \in [-\pi/a; \pi/a]$, ce qui correspond à la première zone de Brillouin.

L'hamiltonien peut alors s'écrire

$$\mathcal{H} = \frac{\mathbf{p}^t \cdot \mathbf{p}}{2m} + \frac{1}{2} \mathbf{u}^t D \mathbf{u} \quad (4.11)$$

avec $\mathbf{p} = m\dot{\mathbf{u}}$.

L'idée est de faire intervenir les modes normaux afin de découpler les équations de Hamilton qui conduisent au système d'équations du mouvement résolues précédemment

$$m\ddot{\mathbf{u}} = -D\mathbf{u}. \quad (4.12)$$

Pour ce faire, il s'agira d'introduire les variables normales

$$x_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=1}^N u_n e^{-ikan} \quad (4.13)$$

où k appartient à la première zone de Brillouin, à savoir $[-\pi/a; \pi/a]$, et pouvant prendre N valeurs distinctes comme nous l'avons vu précédemment. En notant $\bar{p}_k = mx_k$, on a alors

$$\mathcal{H} = \sum_k \frac{|\bar{p}_k|^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega_k^2 |x_k|^2 \quad (4.14)$$

où $\omega_k = \omega(k)$ est obtenu à partir de la relation de dispersion (4.4).

On obtient ainsi un système de N équations linéaires indépendantes.

4.3 Le calcul de Boltzmann

Comme nous l'avons déjà mentionné, la capacité calorifique pour un gaz parfait monoatomique est $C_v = 3k_B/2$ où k_B est la constante de Boltzmann. Ce résultat peut être démontré à l'aide de la théorie cinétique des gaz. Néanmoins, pour la loi de Dulong-Petit qui s'applique aux solides, il n'existe pas au XIX^e siècle de démonstration sur laquelle s'appuyer pour l'expliquer.

C'est la raison pour laquelle Boltzmann décide en 1896 de s'attaquer au problème de la démonstration de la loi de Dulong-Petit en utilisant la théorie de la physique statistique dont il est l'un des fondateurs et qui peine à convaincre la communauté scientifique de l'époque quant à son utilité et sa pertinence.

Pour construire son modèle, Boltzmann fait l'hypothèse (que nous avons également faite jusqu'à présent sans le mentionner) que chaque atome n'est lié qu'à ses plus proches voisins. Il fait de plus l'hypothèse, que nous avons également faite, que chaque atome est

dans un puits de potentiel harmonique du fait de l'interaction avec ses voisins.

Dans une telle configuration classique, l'hamiltonien de chaque atome peut s'écrire

$$\mathcal{H}_{\text{atome}} = \sum_{k=1}^3 \frac{p_k^2}{2m} + \sum_{k=1}^3 \frac{1}{2} m \omega_k^2 x_k^2 \quad (4.15)$$

où x_k représente l'écart à la position d'équilibre et p_k représente l'impulsion dans la k -ième coordonnée.

En utilisant alors le théorème d'équipartition de l'énergie qui stipule qu'à l'équilibre thermodynamique⁹, l'énergie moyenne du système $\langle \mathcal{H}_{\text{atome}} \rangle$ est

$$\boxed{\langle \mathcal{H}_{\text{atome}} \rangle = \frac{1}{2} n k_B T} \quad (4.16)$$

où n représente le nombre de termes quadratiques de x_k et p_k dans l'expression de l'hamiltonien, on obtient directement le résultat escompté, à savoir

$$\langle \mathcal{H}_{\text{atome}} \rangle = \frac{6}{2} k_B T = 3 k_B T. \quad (4.17)$$

Dériver cette expression nous donne $3k_B$ par atome pour la capacité thermique, soit la loi de Dulong-Petit, considérant que chaque atome vibre de la même façon dans le cristal, hypothèse faite par Boltzmann.

Note: Pour un hamiltonien \mathcal{H} de la forme

$$\mathcal{H} = \sum_{k=0}^n a_k x_k^2,$$

la fonction de partition canonique (2.1) s'écrit alors

$$Z = \prod_{k=0}^n \int e^{-\beta a_k x_k^2} dx_k = \prod_{k=0}^n \sqrt{\frac{\pi}{\beta a_k}}.$$

Or, dans l'ensemble canonique, l'énergie moyenne du système est donnée par

$$\langle \mathcal{H} \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\sum_{k=0}^n \ln(\pi) - \ln(\beta) - \ln(a_k) \right) = \frac{n}{2\beta} = \frac{1}{2} n k_B T$$

d'où le théorème d'équipartition de l'énergie.

⁹Une des raisons pour laquelle la capacité thermique du diamant à température ambiante n'est pas

On notera par ailleurs que la démonstration de la valeur de la capacité calorifique pour un gaz parfait repose sur le même principe. On utilise le théorème d'équipartition de l'énergie, notre hamiltonien n'ayant cette fois que trois termes quadratiques. En effet, on oublie la contrainte selon laquelle les atomes sont dans des puits de potentiels puisque les particules sont supposées être suffisamment distantes pour ne pas interagir. Seuls les termes de l'énergie cinétique sont conservés, d'où le résultat.

Enfin, on pourra noter que, bien que le calcul de Boltzmann fut un incroyable succès, permettant d'expliquer la loi de Dulong-Petit, ce dernier ne parvient pas à donner une explication au fait que cette même loi n'est pas toujours vérifiée, et se révèle complètement fautive aux basses températures. C'est Einstein qui propose le premier une solution en 1907, avant que cette dernière ne soit complétée en 1912 par Debye, comme nous allons le voir par la suite.

$C_v = 3k_B$ est justement que ce dernier n'est pas à l'équilibre thermodynamique à température ambiante, contrairement au graphite par exemple.

5 L'explication quantique

Le problème de la capacité thermique des solides au XIX^e siècle demeure un des problèmes majeurs qui empêche le triomphe de la théorie classique, de même que le phénomène de rayonnement du corps noir avec la catastrophe ultraviolette que nous avons par ailleurs étudié précédemment.

Et pour cause car en réalité, ni l'un, ni l'autre ne peuvent être expliqués à travers le prisme des théories classiques puisqu'ils mettent tous deux en œuvre des phénomènes quantiques.

Ce n'est d'ailleurs pas un hasard si tant Planck, qui parvint à expliquer le rayonnement du corps noir, qu'Einstein, qui proposa un modèle pour expliquer le comportement de la capacité thermique des solides, font parti des pères fondateurs de ce qui deviendra au cours du XX^e siècle la théorie quantique.

5.1 Le calcul d'Einstein

5.1.1 Description des hypothèses

Près de dix ans après le calcul de Boltzmann, c'est au tour d'Einstein de s'attaquer au problème de la capacité thermique des solides et des anomalies expérimentales par rapport à la loi de Dulong-Petit.

Ce dernier va émettre plusieurs hypothèses, identiques à celles de Boltzmann. En effet, il suppose que chaque atome du cristal se trouve dans un puits de potentiel harmonique créé par l'interaction avec ses voisins.

Néanmoins, la démarche d'Einstein diffère de celle de Boltzmann puisqu'il va également supposer que l'intégralité des atomes est dans un puits de potentiel identique, vibrant avec une pulsation ω_E que nous appelons aujourd'hui à fréquence d'Einstein.

Un des rares avantages que nous possédons par rapport au physicien de 1907 que fut Einstein est que nous connaissons la forme des solutions d'un oscillateur harmonique quantique à une dimension. Par conséquent, le calcul que nous allons exposer est quelque peu anachronique étant donné qu'Einstein dû passer par des chemins bien plus sinueux afin d'arriver au même résultat, faisant par ailleurs l'hypothèse de quantification des modes de vibration. Ainsi, pour un oscillateur harmonique à une dimension, nous savons que les états propres ont une énergie de la forme

$$E_n = \hbar\omega_E(n + 1/2) \tag{5.1}$$

ce qui marque le point de départ du calcul d'Einstein.

5.1.2 Dérivation du modèle

On se place dans l'ensemble canonique dont on rappelle la fonction de partition

$$Z_{1D} = \sum_{n \geq 0} e^{-\beta E_n} \quad (5.2)$$

ce qui nous donne dans ce cas

$$\begin{aligned} Z_{1D} &= \sum_{n \geq 0} e^{-\beta \hbar \omega_E (n+1/2)} \\ &= \frac{e^{-\beta \hbar \omega_E / 2}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_E}} = \frac{1}{2 \sinh(\beta \hbar \omega_E / 2)}. \end{aligned} \quad (5.3)$$

L'énergie moyenne s'écrit alors simplement

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{\hbar \omega_E}{2} \coth\left(\frac{\beta \hbar \omega_E}{2}\right) = \hbar \omega_E \left(n_B(\beta \hbar \omega_E) + \frac{1}{2} \right) \quad (5.4)$$

où n_B n'est autre que le nombre de Bose¹⁰.

Ce résultat signifie que le mode ω_E est une excitation que l'on retrouve en moyenne jusqu'au n_B -ième niveau. Si l'on cherche la capacité thermique du cristal, il convient alors de dériver cette dernière expression par rapport à la température, ce qui nous donne

$$C_v = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = k_B (\beta \hbar \omega_E)^2 \frac{e^{\beta \hbar \omega_E}}{(e^{\beta \hbar \omega_E} - 1)^2}. \quad (5.5)$$

On peut constater avec satisfaction que pour les hautes températures, on a $C_v = k_B$.

Dans le cas d'un oscillateur à trois dimensions, l'énergie s'écrit alors

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \hbar \omega_E (n_x + 1/2 + n_y + 1/2 + n_z + 1/2) \quad (5.6)$$

et la fonction de partition peut alors se factoriser puisque

$$Z_{3D} = \sum_{n_x, n_y, n_z \geq 0} e^{-\beta E_{n_x, n_y, n_z}} = \left(\sum_{n \geq 0} e^{-\beta \hbar \omega_E (n+1/2)} \right)^3 = (Z_{1D})^3 \quad (5.7)$$

ce qui implique que $\langle E_{3D} \rangle = 3 \langle E_{1D} \rangle$.

¹⁰Le nombre de Bose $n_B(x) = \frac{1}{e^x - 1}$ est la fonction de densité aussi appelée statistique de Bose-Einstein.

On obtient alors directement l'expression de la capacité thermique d'un solide

$$C_v = 3k_B(\beta\hbar\omega_E)^2 \frac{e^{\beta\hbar\omega_E}}{(e^{\beta\hbar\omega_E} - 1)^2}. \quad (5.8)$$

Modèle d'Einstein

On peut par ailleurs définir la température d'Einstein $T_E = \hbar\omega_E/k_B$ qui est un paramètre dépendant intégralement de la nature du solide considéré.

Lorsque l'on trace la courbe correspondante en fonction de la température (**Fig. 9**), on obtient un courbe qui montre bien la chute de la capacité calorifique aux faibles températures et met en évidence une asymptote horizontale pour les hautes températures. Plus précisément, pour $T \gg T_E$, on retrouve la loi de Dulong-Petit, à savoir une capacité thermique de $3k_B$ par atome.

La décroissance rapide de la capacité thermique aux basses températures peut s'expliquer par le fait que les états propres se trouvent dans des états d'énergie de plus en plus proches de l'état de base dont l'énergie est $E_0 = 3\hbar\omega_E/2$.

Le modèle d'Einstein permet d'expliquer le comportement de la capacité thermique des solides en fonction de la température à l'aide d'un seul paramètre T_E ou ω_E qui dépend uniquement de la nature du solide et doit être déterminé de manière expérimentale.

Pour la plupart des solides, la température d'Einstein T_E est suffisamment faible pour être très inférieure à la température ambiante, ce qui explique le fait que la loi de Dulong-Petit soit si souvent vérifiée. Néanmoins, pour le diamant, on a $T_E \approx 1320$ K, ce qui est très supérieur à la température ambiante et ce qui explique les valeurs expérimentales concernant ce matériau.

On peut observer (**Fig. 10**) la façon dont les données expérimentales¹¹ correspondent au modèle d'Einstein pour la capacité thermique du diamant ($T_{\text{ambiante}} \approx 0,22T_E$).

¹¹Les valeurs de ce graphique sont directement issues de son article de 1907 [5] (*Planck's theory of Radiation and the theory of specific heat* en anglais).

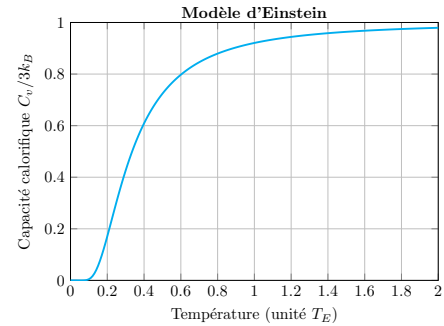


FIGURE 9: Capacité thermique par atome pour le modèle d'Einstein.

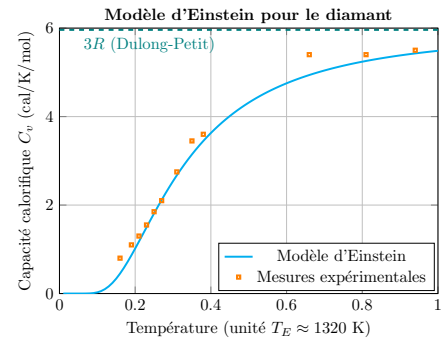


FIGURE 10: Capacité thermique molaire du diamant (Source : *article original d'Einstein de 1907*[5]).

5.2 Le calcul de Debye

5.2.1 L'idée de Debye

Bien que le modèle d'Einstein constitue une avancée considérable dans la compréhension du comportement de la capacité thermique des solides, ce dernier n'était toujours pas entièrement satisfaisant et déviait parfois sensiblement des valeurs expérimentales. Même pour le diamant (**Fig. 10**), on peut noter que les données expérimentales sont souvent légèrement au dessus de la courbe du modèle d'Einstein, et on peut d'ailleurs remarquer que les données pour les températures les plus faibles tendent à s'en éloigner.

Cette dernière observation est importante car en réalité, il était déjà connu de manière empirique que la capacité thermique évoluait de manière proportionnelle à T^3 aux très faibles températures, alors que le modèle d'Einstein prédit une évolution exponentielle.

En 1912, Peter Debye¹² réalise qu'il peut assimiler les vibrations dans les solides à des ondes acoustiques et qu'il peut les quantifier de la même manière que Planck a quantifié les ondes lumineuses en 1900.

Une différence majeure entre les ondes lumineuses et acoustiques tient à leurs modes de polarisation. En effet, la lumière peut être polarisée de deux manières (les photons étant de spin +1 ou -1) qui sont toutes deux transversales. En revanche, pour les ondes acoustiques, il faut ajouter un troisième mode qui correspond aux ondes longitudinales. Pour simplifier les calculs, on supposera que les trois modes se propagent à la même vitesse (bien que l'on puisse réaliser les mêmes calculs en posant $v = v_x e_x + v_y e_y + v_z e_z$.)

5.2.2 Conditions de périodicité

Comme nous l'avons suggéré lors de l'étude des modes de vibration, dans un solide de longueur L , toute onde de la forme $u(r, t) = Ae^{i(kr - \omega t)}$ doit obéir à des conditions de périodicité. En particulier, on impose

$$u(r, t) = u(r + L, t) \quad (5.9)$$

c'est-à-dire

$$e^{ikr} = e^{ik(r+L)} \quad (5.10)$$

dont on déduit immédiatement la quantification du vecteur d'onde

$$k = \frac{2\pi p}{L}, \quad p \in \mathbb{Z}. \quad (5.11)$$

¹²Debye était un physicien et chimiste Néerlandais qui obtint le prix Nobel de chimie en 1936 pour ses contributions à nos connaissances de la structure moléculaire par ses recherches sur les moments dipolaires et sur la diffraction de rayons X et des électrons dans les gaz.

De plus, si l'on doit sommer sur l'ensemble des valeurs de k , on peut faire l'hypothèse des milieux continus, c'est-à-dire

$$\sum_k \rightarrow \int \frac{L}{2\pi} dk. \quad (5.12)$$

De plus, lorsque l'on se place dans un espace à trois dimension, on retrouve l'équation (3.5), à savoir

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L} \begin{pmatrix} n \\ m \\ l \end{pmatrix}, \quad (n, m, l) \in \mathbb{Z}^3. \quad (5.13)$$

De fait, le volume occupé par les vecteurs d'onde dans l'espace réciproque est $V = (2\pi/L)^3$. On retrouve donc le même calcul que pour la loi de Planck. L'hypothèse des milieux continus nous donnant alors

$$\sum_k \rightarrow \frac{L^3}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} \quad (5.14)$$

où l'on intègre bien entendu sur tout l'espace ($d\mathbf{k}$ étant une quantité vectorielle, contrairement à dk).

5.2.3 Dérivation du modèle

Lorsque Planck quantifiait l'énergie lumineuse, la vitesse des photons était c , la vitesse de la lumière. Comme Debye fait l'hypothèse selon laquelle les modes de vibrations d'un solides sont des ondes acoustiques, il suppose que ces dernières se propagent à la vitesse du son v , et avec une pulsation définie par

$$\omega(\mathbf{k}) = v|\mathbf{k}| \quad (5.15)$$

sachant que pour tout vecteur d'onde \mathbf{k} , il doit y avoir trois polarisations possibles, une pour chaque direction.

L'énergie moyenne du système est alors

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= 3 \sum_k \hbar\omega(\mathbf{k}) \left(n_B(\beta\hbar\omega(\mathbf{k})) + \frac{1}{2} \right) \\ &= 3 \frac{L^3}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} \hbar\omega(\mathbf{k}) \left(n_B(\beta\hbar\omega(\mathbf{k})) + \frac{1}{2} \right) \end{aligned}$$

ce qui est similaire à ce qu'avait obtenu Einstein (5.4), en considérant cette fois qu'il existe plusieurs modes de vibration suivant les différents vecteurs d'onde \mathbf{k} .

Considérant l'espace invariant par symétrie sphérique, on peut convertir notre intégrale spatiale en une intégrale simple¹³ de la façon suivante :

$$\int d\mathbf{k} \rightarrow 4\pi \int_0^{+\infty} k^2 dk. \quad (5.16)$$

Ainsi, comme $k = \omega/v$, il vient que

$$\langle E \rangle = 3 \frac{4\pi L^3}{(2\pi)^3} \int_0^{+\infty} \omega^2 d\omega (1/v^3) (\hbar\omega) \left(n_B(\beta\hbar\omega) + \frac{1}{2} \right). \quad (5.17)$$

En notant $n = N/L^3$ la densité atomique, L^3 étant le volume du solide et N le nombre d'atomes, on peut écrire

$$\langle E \rangle = \int_0^{+\infty} d\omega g(\omega) (\hbar\omega) \left(n_B(\beta\hbar\omega) + \frac{1}{2} \right) \quad (5.18)$$

où la densité d'états $g(\omega)$, homogène à un temps, est égale à

$$g(\omega) = L^3 \left[\frac{12\pi\omega^2}{(2\pi)^3 v^3} \right] = N \frac{9\omega^2}{\omega_d^3} \quad (5.19)$$

avec

$$\boxed{\omega_d^3 = 6\pi^2 n v^3}. \quad (5.20)$$

Fréquence de Debye

On peut constater que, contrairement à la fréquence d'Einstein qui est un paramètre empirique, la fréquence de Debye est entièrement déterminée par les caractéristiques du solide, et en particulier la densité atomique n . En ce qui concerne la densité d'états $g(\omega)$, il s'agit de compter le nombre de modes dont la pulsation est comprise entre ω et $\omega + d\omega$, ce qui est donné par $g(\omega)d\omega$.

Le résultat est similaire à ce que l'on a obtenu en établissant la loi de Planck pour le rayonnement du corps noir, avec $c \rightarrow v$ et le terme d'énergie $\hbar\omega/2$ qui correspond à l'énergie de l'état fondamental.

Ce dernier point pourrait être inquiétant. En effet, du fait de ce terme 1/2 dans l'intégrale, cette dernière est grossièrement divergente. Néanmoins, ceci ne constituera pas un problème pour deux raisons. La première est que l'on cherche à obtenir C_v , la capacité thermique, et que cette dernière est obtenue en dérivant l'expression de l'énergie par rapport au temps. Or, ce terme 1/2 ne correspond qu'à un terme d'énergie E_0 indépendant du temps, calculé à une température nulle. Par conséquent, il ne viendra

¹³Il suffit de considérer $\int d\mathbf{k} \rightarrow \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin(\theta) d\theta \int_0^{+\infty} k^2 dk = 4\pi \int_0^{+\infty} k^2 dk$.

pas perturber le calcul de C_v . La seconde raison, bien meilleure, est que l'on ne va en réalité pas intégrer l'expression (5.18) à l'infini. Par conséquent, l'intégrale n'aura plus rien d'impropre et pourra être évaluée sans difficulté¹⁴.

On peut ainsi ré-écrire l'énergie sous la forme

$$\langle E \rangle = \frac{9N\hbar}{\omega_d^3} \int_0^{+\infty} d\omega \frac{\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} + E_0. \quad (5.21)$$

En effectuant le changement de variable $x = \beta\hbar\omega$, on obtient

$$\langle E \rangle = \frac{9N\hbar}{\omega_d^3(\beta\hbar)^4} \int_0^{+\infty} d\omega \frac{x^3}{e^x - 1} + E_0. \quad (5.22)$$

On retrouve alors une intégrale que nous avons déjà croisé lors de l'établissement de la loi de Stefan-Boltzmann, valant $\pi^4/15$, ce qui nous donne

$$\langle E \rangle = 9N \frac{(k_B T)^4}{(\hbar\omega_d)^3} \frac{\pi^4}{15} \quad (5.23)$$

où l'on retrouve, et ce n'est pas un hasard, le facteur en T^4 de la loi de Stefan-Boltzmann. Enfin, on peut obtenir la capacité thermique en dérivant cette expression, ce qui nous donne

$$C_v = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = Nk_B \frac{(k_B T)^3}{(\hbar\omega_d)^3} \frac{12\pi^4}{5} \sim T^3. \quad (5.24)$$

On peut par ailleurs introduire une nouvelle grandeur T_d , la température de Debye, sous la forme

$$T_d = \frac{\hbar\omega_d}{k_B} \quad (5.25)$$

ce qui nous donne

$$\boxed{C_v = Nk_B \frac{T^3}{T_d^3} \frac{12\pi^4}{5}}. \quad (5.26)$$

On peut donc expliquer le comportement de la capacité thermique des solides à très basses températures, qui évolue proportionnellement à T^3 et non de manière exponentielle, comme le modèle d'Einstein le suggérait.

Cependant, un nouveau problème se pose. En effet, la capacité thermique décrite par la relation (5.26) est proportionnelle à T^3 pour des valeurs arbitrairement grandes de T .

¹⁴Ou presque !

Or la loi de Dulong-Petit doit être retrouvée à température ambiante. Debye fait donc ici face à un nouvel écueil qu'il propose de surmonter de la façon que nous allons décrire maintenant.

5.2.4 La solution de Debye

En expliquant pourquoi la capacité thermique des solides évolue en T^3 au basses températures, le calcul de Debye ne permet pas, contrairement à celui d'Einstein, de retrouver la première loi empirique, celle de Dulong-Petit.

Néanmoins, Debye comprit rapidement que le problème venait du fait qu'il ne peut se propager un nombre infini de modes dans les solides et pour des valeurs de k arbitrairement grandes. C'est d'ailleurs ce que nous avons montré de part l'équation (4.7) en calculant le nombre de modes dans une chaîne monoatomique. Ainsi, il existe une pulsation maximale ω_{max} au-delà de laquelle les ondes ne se propagent plus. Il convient ainsi de déterminer ω_{max} pour faire en sorte qu'il existe au plus $3N$ modes, à savoir trois fois le nombre de particules, une fois pour chaque polarisation possible. On peut donc écrire

$$3N = \int_0^{\omega_{max}} d\omega g(\omega). \quad (5.27)$$

En effet, on rappelle que c'est précisément de cette façon que l'on a défini en (5.19) la densité d'état $g(\omega)$ qui permet de compter le nombre de modes normaux entre ω et $d\omega$.

On peut également ré-écrire l'énergie moyenne du solide sous la forme

$$\langle E \rangle = \int_0^{\omega_{max}} d\omega g(\omega) \hbar\omega n_B(\beta\hbar\omega). \quad (5.28)$$

En remarquant que pour les hautes températures, on a

$$n_B(\beta\hbar\omega) = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \rightarrow \frac{1}{\beta\hbar\omega} = \frac{k_B T}{\hbar\omega}$$

on peut vérifier que l'on retrouve bien la loi de Dulong-Petit en considérant de grandes valeurs de T dans l'expression de l'énergie moyenne.

TABLE 2: Quelques températures de Debye. [8]

Matériau	T_d (K)
Diamant (C)	1850
Béryllium (Be)	1000
Silicon (Si)	625
Cuivre (Cu)	315
Argent (Ag)	215
Plomb (Pb)	88

On peut remarquer que la température de Debye pour le diamant (1850° K) est supérieure à celle d'Einstein (1320° K). Cela explique en partie pourquoi les données expérimentales au delà des très basses températures sont toujours légèrement supérieures à ce que prédit le modèle d'Einstein.

On peut par ailleurs noter que les matériaux les plus durs, avec les liaisons atomiques les plus fortes, tels que le diamant, ont des températures de Debye supérieures aux matériaux plus ductiles, tels que le cuivre ou encore le plomb.

En effet, pour de grandes valeurs de T , on a

$$\langle E \rangle \rightarrow k_B T \int_0^{\omega_{max}} d\omega g(\omega) = 3k_B T N. \quad (5.29)$$

La loi de Dulong-Petit pour la capacité thermique aux hautes températures est donc bien retrouvée puisque si l'on dérive l'expression précédente par rapport à T , on a bien

$$C_v = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = \frac{\partial 3Nk_B T}{\partial T} = 3Nk_B T.$$

Ainsi, la pulsation maximale ω_{max} définie par la relation (5.27) correspond à nos critères.

On peut alors l'évaluer en écrivant

$$3N = \int_0^{\omega_{max}} d\omega g(\omega) = 9N \int_0^{\omega_{max}} d\omega \frac{\omega^2}{\omega_d^3} = 3N \frac{\omega_{max}^3}{\omega_d^3} \quad (5.30)$$

ce qui permet de conclure immédiatement par

$$\boxed{\omega_{max} = \omega_d.} \quad (5.31)$$

La pulsation maximale est donc égale à la pulsation de Debye.

On peut alors écrire l'expression de la capacité thermique du solide en dérivant l'expression de l'énergie par rapport à la température, ce qui donne

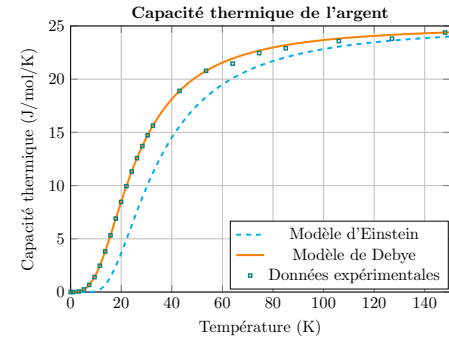
$$\boxed{C_v = 9k_B N \left(\frac{T}{T_d} \right)^3 \int_0^{T_d/T} e^x \frac{x^4}{(e^x - 1)^2} dx.} \quad (5.32)$$

Modèle de Debye

Cette nouvelle expression de la capacité thermique donne de bien meilleurs résultats que le modèle d'Einstein (**Fig. 11**) lorsque l'on la compare aux données expérimentales. En effet, le modèle d'Einstein est clairement erroné pour les basses températures, même s'il offre une bonne approximation en dehors de ce domaine.

On pourra enfin mentionner le fait que, contrairement à ce que l'on pourrait penser, le modèle de Debye n'est pas non-plus correct aux très basses températures. En effet, et bien qu'il soit difficile de s'en convaincre en observant la **Figure 11**, la capacité thermique est proportionnelle, non-plus à T^3 , mais à T pour les valeurs de températures

FIGURE 11: Modèles de Debye et d'Einstein de la capacité thermique de l'argent comparés aux données expérimentales (Source : C. Kittel, *Solid State Physics*, éd. 2005 [6]).



On peut constater que le modèle d'Einstein est incorrect pour les basses températures alors que celui de Debye interpole parfaitement les valeurs expérimentales. Pour l'argent, la température de Debye est d'environ 215 K alors que la température d'Einstein est d'environ 151 K.

extrêmement faibles pour les métaux. C'est Drude¹⁵ qui permettra de rendre compte le premier de ce phénomène en 1900 en appliquant la théorie cinétique des gaz de Boltzmann aux électrons dans les métaux.

Pour conclure, on peut affirmer que le modèle de Debye est une amélioration très nette de celui d'Einstein, bien que certains points puissent être améliorés.

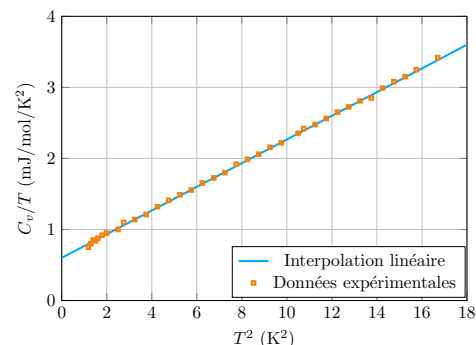
- Rappelons que l'on a supposé que les vibrations du cristal étaient des ondes acoustiques se propageant à la vitesse v du son avec $\omega = vk$. Néanmoins, les ondes sonores ont de grandes longueurs d'onde comparé à la dimension interatomique. Si la longueur d'onde diminue, et par conséquent que k augmente, la relation de dispersion (4.4) ne peut plus être approximée par une relation linéaire entre ω et k car le système est dispersif.
- Le modèle de Debye n'est toujours pas exact, notamment aux valeurs intermédiaires et pour les métaux aux très basses températures. Dans ce dernier cas, on a justement une relation de type $C_v = \gamma T + \alpha T^3$ quand la température est très faible. Le modèle de Debye ne permet d'expliquer que la composante en T^3 .

On pourrait aussi effectuer les calculs plus proprement en considérant une vitesse anisotrope (dépendant de la direction) et dépendant également du mode de polarisation.

Note:

- La plus grande partie de la capacité thermique des matériaux vient de la vibration des atomes.
- Les calculs de Boltzmann et d'Einstein postulent que l'on peut traiter les vibrations comme N oscillateurs harmoniques simples.
- Le modèle d'Einstein met en évidence une température devant être déterminée de manière empirique en-deçà de laquelle la capacité thermique décroît de manière exponentielle.
- Le modèle de Debye traite les oscillations comme des ondes sonores et effectue un calcul analogue à celui de Planck pour la quantification de la lumière, introduisant une pulsation maximale ω_{max} dépendant uniquement des paramètres du système.
- Le comportement de la capacité thermique des métaux aux basses températures ne trouve toujours pas d'explication.

FIGURE 12: Capacité thermique de l'argent divisée par la température en fonction de la température au carré (Source : W. S. Corak, *Atomic Heats of Copper, Silver, and Gold* [4]).



A basse température, on peut constater que la capacité thermique est de la forme $C_v = \gamma T + \alpha T^3$. Si cette dernière n'était que proportionnelle à T^3 , alors l'interpolation linéaire passerait par l'origine. L'article de Corak de 1954 montre deux autres graphiques similaires pour le cuivre et l'or.

¹⁵Le physicien Drude est non-seulement le premier à avoir traité simultanément optique et électricité,

5.3 Analogie entre photons et phonons

Dans ce rapport, nous avons traité du rayonnement du corps noir, en faisant intervenir un calcul sur l'énergie des *photons*, ces particules associées aux ondes électromagnétiques et dont l'énergie est nécessairement un multiple de $E_0 = h\nu = \hbar\omega$ où h est la constante de Planck et ν la fréquence de l'onde électromagnétique. Il s'agit donc d'un quanta d'énergie lumineuse, ou encore un quanta de vibration d'onde électromagnétique.

Les photons étant des particules de spin entier, ce sont des bosons et ils obéissent à la distribution de Bose-Einstein, c'est-à-dire que l'on peut trouver plusieurs photons dans le même état.

En ce qui concerne les phonons, on peut revenir au calcul d'Einstein pour l'énergie de vibration des solides. En effet, la mécanique quantique nous indique que l'énergie d'un état propre pour un oscillateur harmonique quantique à une dimension est

$$E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right) \quad (5.33)$$

ce qui signifie que l'état fondamental a pour énergie $E_0 = \hbar\omega/2$ et que chaque état propre a une énergie égale à $E_0 + n\hbar\omega$. De fait, l'excitation d'un mode propre ne peut se faire que par pallier d'énergie $\hbar\omega$.

Ainsi, on peut désigner par le terme *phonon* l'excitation d'un état propre par un quanta d'énergie $n\hbar\omega$. On peut le voir comme le penchant quantique corpusculaire des modes normaux de vibration classiques qui sont de fait de nature ondulatoire.

On peut ainsi voir se dessiner une correspondance entre quantum d'énergie pour une onde électromagnétique (*photon*) et pour une onde mécanique (*phonon*). Néanmoins, alors que le photon a une réalité physique, le phonon est quant à lui une quasi-particule, à savoir un objet abstrait mathématique qui se comporte dans les équations comme une particule.

Ainsi, comme il est possible d'avoir plusieurs phonons dans le même état, ces derniers peuvent être considérés comme des bosons de spin 0 (bien que parler du spin d'un phonon soit délicat [9]) et ils obéissent, tout comme les photons, à la statistique de Bose-Einstein avec un potentiel chimique $\mu = 0$.

Une différence notable néanmoins entre photons et phonon est le mode de polarisation. Les photons, tout comme la lumière, n'acceptent que deux polarisations transversales quand les phonons, liés aux vibrations des solides, peuvent être polarisés de trois façons

mais c'est également à lui que l'on doit la notation c pour la vitesse (ou célérité) de la lumière.

différentes, deux transversales et une longitudinale.

On retrouve ainsi les résultats développés dans les parties précédentes. En effet, le problème du corps noir a été traité à l'aide de la statistique de Bose-Einstein appliquée à un gaz de photons. Celui de la chaleur spécifique des solides a été traité, notamment de part le calcul d'Einstein, de la même manière et en appliquant la même statistique à ce que l'on pourrait appeler un gaz de phonons.

Troisième partie

Autour de la condensation de Bose-Einstein

6	Phénomène de condensation	43
6.1	Contexte historique et définition	43
6.2	Apparition de la température critique	44
6.3	Phénomène de condensation	46

6 Phénomène de condensation

6.1 Contexte historique et définition

Le condensat de Bose-Einstein est un état de la matière particulier de gaz de bosons obtenu à des températures extrêmement faibles et dans lequel toutes les particules se trouvent dans le même état, l'état fondamental.

En 1920, le physicien indien Satyendra Nath Bose envoie un article à Albert Einstein dans lequel il dérive la loi de Planck (3.11) sans utiliser le moindre concept de mécanique classique, mais en restant dans le cadre de la physique quantique statistique, et appliquant la distribution de Bose aux photons, distribution que l'on appellera plus tard distribution de Bose-Einstein :

$$n_{k,m_s} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_k - \mu)} - 1}. \quad (6.1)$$

On rappelle que $\beta = 1/k_B T$, μ est le potentiel chimique et m_s la valeur du spin.

Einstein se montre très enthousiaste et décide de proposer l'article à la publication. La version traduite en allemand [2] sera publiée en 1924 dans la revue *Zeitschrift für Physik*.

Les travaux de Bose portent alors sur les photons, des bosons de masse nulle, avec un potentiel chimique également nul. L'idée d'Einstein est alors d'appliquer la statistique de Bose à des bosons massifs, c'est-à-dire à de la matière. Par exemple, le noyau de l'atome d'hélium-4 (${}^4\text{He}$) possède un spin total de 0 ce qui fait que l'on peut le considérer comme un boson.

Ce que l'on peut remarquer (Fig. 14), c'est que plus la température diminue, plus on dépeuple les états de haute énergie. Ainsi, Einstein met en évidence une température critique T_c en dessous de laquelle toutes les particules se trouvent dans le même état quantique, l'état fondamental de plus basse énergie. Il s'agit d'un nouvel état de la matière dans lequel les particules n'interagissent pas les unes avec les autres tout en se

FIGURE 13: États d'énergie occupés en fonction de la température.

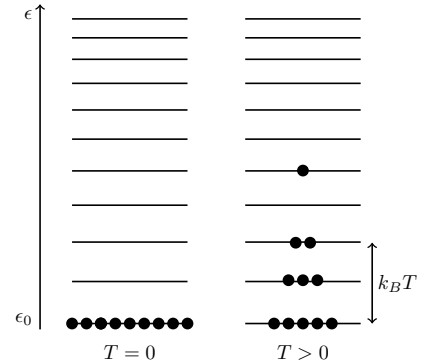
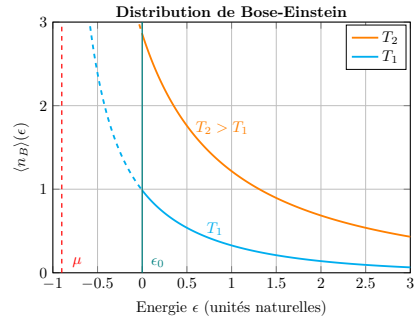


FIGURE 14: Distribution de Bose-Einstein en fonction de l'énergie.



On peut constater que plus la température diminue, plus la courbe de la distribution de Bose-Einstein s'écrase tandis que la population moyenne pour des états d'énergie proches du potentiel chimique μ explose. Pour une température théorique nulle, toutes les particules sont dans le même état d'énergie ϵ_0 . Si la température augmente, les particules peuplent les états d'énergie plus élevés.

trouvant dans le même état quantique et ce, à l'échelle macroscopique (c'est-à-dire pour un nombre N de particules de l'ordre du nombre d'Avogadro).

Par ailleurs, en 1938, le physicien Fritz London propose d'utiliser la condensation de Bose-Einstein comme un moyen pour parvenir à expliquer l'état de super-fluidité de l'hélium-4. En effet, c'est en cette année que trois Physiciens (Pyotr Kapitsa, John Allen et Don Misener) découvrirent les propriétés superfluides de l'isotope d'hélium-4 lorsque ce dernier était refroidi à des températures inférieures à 2,17 K. L'état de super-fluidité permet en particulier d'entraîner une viscosité nulle. Du fait du caractère bosonique des noyau de ${}^4_2\text{He}$, l'explication de London semblait vraisemblables. Néanmoins, il sera montré plus tard que près de 90% des particules continuent à interagir entre-elles ce qui est contradictoire avec la nature du condensat de Bose-Einstein et que seuls à peine 10% des atomes sont réellement en phase condensée.

Les travaux d'Einstein portaient par ailleurs principalement sur les condensats gazeux, et il fallu attendre 1995 pour qu'un résultat soit obtenu dans ce domaine à l'aide d'atomes de rubidium-87 refroidis en dessous de 170 nK par une équipe du JILA (*Joint Institute for Laboratory Astrophysics*, Colorado) dont Eric Cornell et Carl Wieman, et selon une méthode proposée par une équipe dont Claude Cohen-Tannoudji était membre et qui déboucha sur un prix Nobel en 1997. Parallèlement, et toujours la même année, une équipe du MIT menée par Wolfgang Ketterle parvint à condenser des atomes de sodium-23. Ces deux résultats expérimentaux furent également récompensés par un prix Nobel en 2001.

Enfin, plus récemment, des travaux sont menés afin de condenser des quasi-particules, à savoir des *polaritons*, qui sont composés d'un électron, d'un "trou" et d'un photon. Les photons ayant par définition une durée de vie limitée, il faut pouvoir être capable d'en envoyer constamment afin de stabiliser les polaritons. Ces quasi-particules présentent néanmoins l'avantage de condenser à des températures bien plus élevées, de l'ordre de 100 K pour certaines.

6.2 Apparition de la température critique

Dans cette section, nous ne développerons pas l'aspect mathématique du problème, nous admettrons l'expression de la densité des états individuels que nous introduirons ci-dessous et nous traiterons le cas d'un gaz parfait de bosons. Nous nous plaçons dans l'ensemble grand canonique, où le nombre moyen de bosons N dépend de la température T , du volume V et du potentiel chimique μ . On peut alors écrire

$$N = \int_0^{+\infty} d\epsilon \frac{\rho(\epsilon)}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} - 1} \quad \text{avec} \quad \boxed{\mu < 0} \quad (6.2)$$

et où $\rho(\epsilon)$ est la densité des états individuels.

Cette dernière peut s'écrire

$$\rho(\epsilon) = V \frac{(2s+1)}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{\epsilon} \quad (6.3)$$

où s est la valeur du spin.

Le calcul de cette intégrale peut se faire directement en posant par exemple $x = \beta\epsilon$ et conduit à l'équation

$$\boxed{n \left[2\pi\hbar^2 \beta/m \right]^{3/2} = \text{Li}_{3/2}(\varphi)} \quad \text{avec} \quad \varphi \equiv e^{\beta\mu} < 1 \quad (6.4)$$

où $n = N/V$ est la densité volumique moyenne, φ la fugacité et $\text{Li}_{3/2}(\varphi)$ est la fonction *polylogarithme* définie par

$$\text{Li}_\alpha(\varphi) = \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{\varphi^n}{n^\alpha}. \quad (6.5)$$

On peut par ailleurs remarquer que $\text{Li}_{3/2}(1) = \zeta(3/2) \approx 2,6124$ où ζ est la fonction Zeta de Riemann (voir annexe B.1).

A partir de l'équation (6.4), on peut écrire

$$\boxed{n\Lambda_T^3 = \text{Li}_{3/2}(\varphi)} \quad (6.6)$$

où $\Lambda_T = \sqrt{2\pi\hbar^2 \beta/m}$ est la longueur thermique.

Comme on a vu (**Fig. 15**) que $\text{Li}_{3/2}(\varphi)$ atteignait son maximum pour $\varphi = 1$ et que l'on a

$$\Lambda_T = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T}}, \quad (6.7)$$

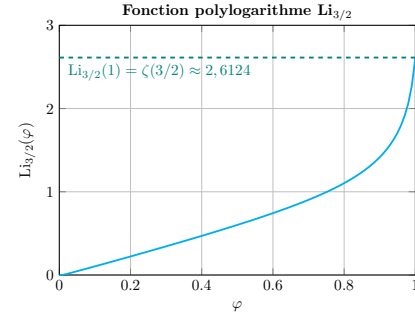
il vient alors que Λ_T^3 croît sans être bornée lorsque T diminue. Ainsi, il existe une valeur minimale de T qui vérifie l'équation (6.4), que l'on appelle température critique et définie par

$$n\Lambda_{T_c}^3 = \text{Li}_{3/2}(1) = \zeta(3/2) \quad (6.8)$$

ce qui nous donne

$$\boxed{T_c = \frac{2\pi}{\zeta(3/2)^{2/3}} \frac{\hbar^2 n^{2/3}}{m k_B}}. \quad (6.9)$$

FIGURE 15: Allure de la courbe de la fonction $\text{Li}_{3/2}(\varphi)$.



Par définition, la fonction $\text{Li}(\varphi)$ n'est pas définie pour $\varphi > 1$. On peut donc constater qu'elle atteint son maximum pour $\varphi = 1$ et vaut alors $\zeta(3/2)$.

Température critique

6.3 Phénomène de condensation

L'apparition de la température critique pose un problème mathématique. En effet, cela signifie qu'en dessous de cette température, l'équation (6.4) n'admet plus de solutions. Hors, il est physiquement possible de refroidir le système en dessous de cette valeur critique, et le nombre total de particules doit être conservé.

Le problème vient en réalité de la façon de compter le nombre de particules N . En effet, on a

$$N = \sum_k n_B(k) \quad (6.10)$$

où $n_B(k)$ est le facteur d'occupation de Bose de l'état k que nous avons déjà croisé. Hors, pour obtenir l'équation (6.2), nous passons d'une somme à une intégrale. Cette approximation est valable tant que les variations de $n_B(k)$ restent faible. Cependant, lorsque $\mu \rightarrow 0$, le nombre de bosons dans l'état fondamental noté

$$N_0(T) \equiv n_B(0) \quad (6.11)$$

est bien plus important que le nombre de photons dans les états excités. De fait, puisque $\mu \rightarrow 0$, on a

$$N_0(T) = \frac{1}{e^{-\mu\beta}-1} \underset{\mu \rightarrow 0^-}{\approx} -\frac{k_B T}{\mu} \rightarrow +\infty. \quad (6.12)$$

Bien entendu, si N est fixé, on continue forcément à avoir $N_0(T) \leq N$. Toujours est-il que dans ces conditions, il n'est plus pertinent de passer d'une somme à une intégrale.

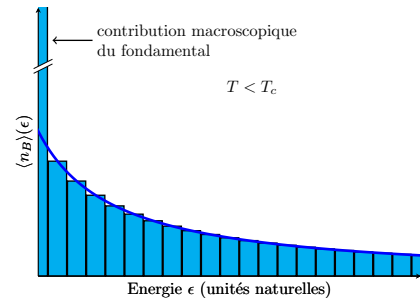
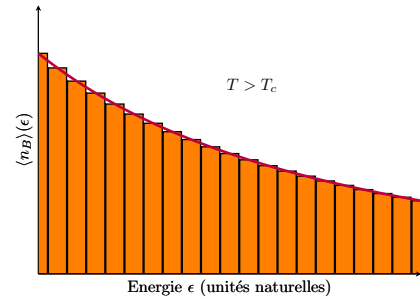
L'idée est alors de calculer le premier terme séparément de sorte à ce que l'on ait

$$N = N_0(T) + \sum_{k \neq 0} n_B(k). \quad (6.13)$$

Le premier terme de la somme devient macroscopique (de l'ordre de N) lorsque $T < T_c$ tandis que l'occupation des états excités demeure microscopique (très inférieurs à N). On peut dès lors remplacer la somme par une intégrale pour calculer le nombre de bosons en posant

$$\boxed{\mu = 0 \quad \text{pour} \quad T \leq T_c.} \quad (6.14)$$

FIGURE 16: Densité des états en fonction de l'énergie pour la statistique de Bose-Einstein. La contribution singulière du mode fondamental lorsque $T < T_c$ est très claire.



On a donc

$$N = N_0(T) + \int_0^{+\infty} d\epsilon \frac{\rho(\epsilon)}{e^{\beta(\epsilon)} - 1} = N_0(t) + \zeta(3/2) \frac{V}{\Lambda_T^3} = N_0(t) + N \times \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}. \quad (6.15)$$

Ainsi, le nombre de bosons dans un état de condensation de Bose-Einstein s'écrit

$$N_0(T) = N \left[1 - \frac{T}{T_c}\right]^{3/2} \quad \text{pour } T \leq T_c. \quad (6.16)$$

On retrouve bien le fait que pour une température *nulle*, tous les bosons sont dans un état condensé.

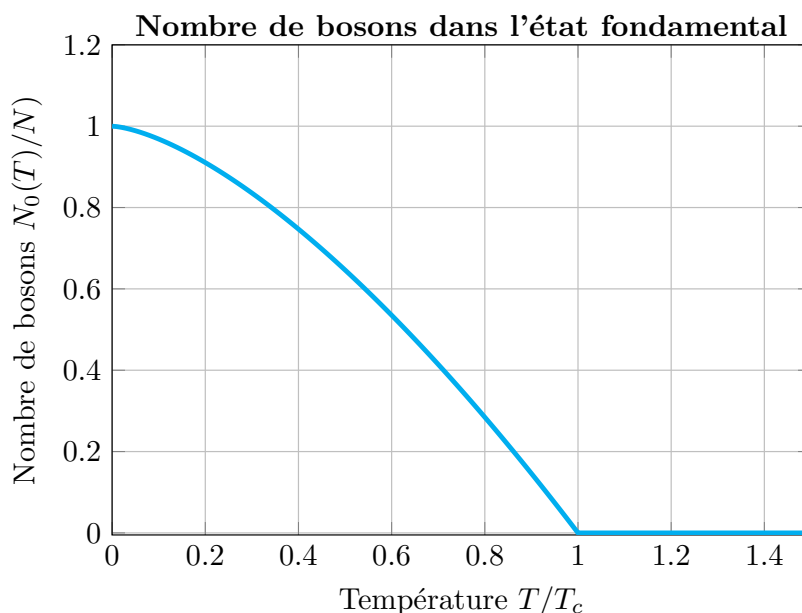


FIGURE 17: Le nombre de bosons dans un état condensé augmente lorsque la température diminue, tout en étant inférieure à la température critique T_c .

Une bonne idée serait d'étudier le comportement du potentiel chimique pour retrouver son évolution classique selon la loi de Maxwell-Boltzmann dans le domaine classique, c'est-à-dire pour $T \gg T_c$.

Il conviendrait également de s'intéresser aux propriétés thermodynamiques du condensat de Bose. Néanmoins, il s'agit d'un vaste sujet, et nous ne saurions le traiter de manière exhaustive en seulement quelques pages.

Conclusion

Lors de la rédaction de ce rapport, nous avons pu nous familiariser avec des concepts profonds de la physique statistique, mais surtout, nous avons pu aborder deux problèmes qui ont été au cœur des préoccupations des physiciens durant le XIX^e siècle, le rayonnement du corps noir et le comportement de la chaleur spécifique des solides, puisque dans les deux cas, la théorie classique se montrait incapable d'expliquer le résultat des observations et mesures expérimentales.

Il n'a pas fallu moins que le talent de Planck, Einstein, Debye mais aussi Bose, Boltzmann et tant d'autres pour proposer de nouveaux modèles afin d'apporter des réponses satisfaisantes et construire petit à petit, équation après équation, l'édifice qui deviendrait plus tard la théorie quantique, discipline majeure de la physique moderne.

Ainsi, nous avons pu étudier le raisonnement de Planck quant au rayonnement du corps noir, expliquant par ailleurs les lois empiriques classiques. Quant à la chaleur spécifique des solides, les calculs menés par Boltzmann, Einstein puis Debye sont extrêmement intéressants en ce sens qu'ils permettent de mieux comprendre la démarche d'un physicien, qui émet des hypothèses, crée un modèle, et met ce dernier à l'épreuve de l'expérience et du monde avant éventuellement d'apporter des corrections et des modifications.

Enfin, l'étude du phénomène de condensation de Bose-Einstein permet d'appréhender une autre facette du travail du physicien, car c'est en étudiant les équations, en se plaçant simplement du point de vue mathématique, que ce type d'idée peut émerger. Et l'on voit alors qu'une hypothèse émise dans les années 1920 devra attendre près de 70 ans avant d'être validée avec succès par l'expérience, ouvrant par la même occasion la porte à d'innombrables applications nouvelles.

Références

- [1] National Aeronautics and Space Administration. COBE Data Products. https://lambda.gsfc.nasa.gov/product/cobe/c_products_table.cfm. (Page 10.)
- [2] S. N. Bose. Plancks gesetz und lichtquantenhypothese. *Zeitschrift für Physik*, 26(1) :178–181, 1924. (Page 43.)
- [3] G. Roux C. Texier. *Physique Statistique, des processus élémentaires aux phénomènes collectifs*. Dunod edition, 2017. (Non cité.)
- [4] William S. Corak. Atomic heats of copper, silver, and gold from 1K to 5K. *Physical Review*, 98(6) :1699–1707, 1954. (Page 39.)
- [5] Albert Einstein. Die plancksche theorie der strahlung und die theorie derspezifischen wärme. *Ann. Phys.*, 22(180), 1907. (Page 32.)
- [6] Charles Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. Wiley, john wiley and sons, inc edition, 2005. (Page 38.)
- [7] NREL. National Renewable Energy Laboratory. <https://www.nrel.gov>. (Page 10.)
- [8] Steven H. Simon. *The Oxford Solid State Basics*. OXFORD, oxford university press edition, 2013. (Pages 23 and 37.)
- [9] S. C. Tiwari. Do phonons carry spin? Department of Physics, Institute of Science, Banaras Hindu University, 2017. (Page 40.)

Annexes

A Compléments sur l'ensemble canonique	51
A.1 Entropie statistique et fonction de partition	51
A.2 Énergie interne	51
A.3 Énergie libre de Helmholtz	52
B Compléments de mathématiques	53
B.1 Intégrale numérique	53
B.2 Calcul de $\zeta(4)$	54

A Compléments sur l'ensemble canonique

A.1 Entropie statistique et fonction de partition

On considère un micro-état d'énergie E_k et de probabilité P_k . On rappelle la distribution de probabilité des micro-états dans l'ensemble canonique (ensemble NVT) définie par

$$P_k = C e^{-\beta E_k} \quad (\text{A.1})$$

avec $\beta = 1/k_B T$ et C une constante à déterminer.

La contrainte de normalisation nous impose $\sum_k P_k = 1$, c'est-à-dire

$$\sum_k C e^{-\beta E_k} = C \sum_k e^{-\beta E_k} = 1. \quad (\text{A.2})$$

Il en découle immédiatement que

$$P_k = \frac{e^{-\beta E_k}}{Z} \quad (\text{A.3})$$

avec

$$Z = \sum_k e^{-\beta E_k}. \quad (\text{A.4})$$

Fonction de partition canonique

On appelle Z la fonction de partition de l'ensemble canonique.

On peut alors définir l'entropie statistique S par

$$S = -k_B \sum_k P_k \ln(P_k). \quad (\text{A.5})$$

Entropie statistique

A.2 Énergie interne

Comme l'ensemble canonique est l'ensemble NVT , nous allons pouvoir ici travailler à volume V constant et nombre de particules N constant. L'énergie interne sera définie comme la valeur moyenne de l'énergie avec une probabilité P_k d'obtenir une énergie E_k . L'expression de l'énergie moyenne est alors

$$\langle E \rangle = \sum_k E_k P_k = \sum_k E_k \frac{e^{-\beta E_k}}{Z} = \frac{1}{Z} \left(\sum_k E_k e^{-\beta E_k} \right). \quad (\text{A.6})$$

On a par ailleurs

$$-\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right)_{N,V} = -\frac{1}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta}\right)_{N,V} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\sum_k e^{-\beta E_k}\right)_{N,V} = \frac{1}{Z} \left(\sum_k E_k e^{-\beta E_k}\right). \quad (\text{A.7})$$

En combinant les équations (A.6) et (A.7), il vient

$$\boxed{\langle E \rangle = -\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right)_{N,V}}. \quad (\text{A.8})$$

Énergie interne

A.3 Énergie libre de Helmholtz

En utilisant l'expression de l'entropie statistique et de la probabilité d'un état P_k , on a

$$\begin{aligned} TS &= -Tk_B \sum_k P_k \ln(P_k) = -Tk_B \sum_k \frac{e^{-\beta E_k}}{Z} \ln\left(\frac{e^{-\beta E_k}}{Z}\right) \\ &= -Tk_B \sum_k \frac{e^{-\beta E_k}}{Z} \left[-E_k \frac{1}{k_B T} - \ln(Z)\right] \\ &= Tk_B \frac{1}{k_B T} \underbrace{\sum_k E_k \frac{e^{-\beta E_k}}{Z}}_{=\langle E \rangle} + Tk_B \ln(Z) \underbrace{\sum_k \frac{e^{-\beta E_k}}{Z}}_{=1} \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

$$= \langle E \rangle + Tk_B \ln(Z) \quad (\text{A.10})$$

Le second terme de cette égalité représente l'énergie libre de Helmholtz notée F et définie par

$$\boxed{F = -Tk_B \ln(Z)}. \quad (\text{A.11})$$

Énergie libre

On a également les relations suivantes

$$\boxed{F = \langle E \rangle - TS} \quad (\text{A.12})$$

et

$$\boxed{Z = e^{-\beta F}}. \quad (\text{A.13})$$

B Compléments de mathématiques

B.1 Intégrale numérique

A deux reprises lors de nos calculs, nous avons rencontré l'intégrale suivante :

$$\int_0^{+\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx. \quad (\text{B.1})$$

On peut calculer cette intégrale de manière exacte de la façon suivante (ce n'est d'ailleurs pas la seule manière de procéder) :

$$\int_0^{+\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \int_0^{+\infty} e^{-x} \frac{x^3 e^{-x}}{1 - e^{-x}} dx = \int_0^{+\infty} e^{-x} x^3 \sum_{n=0}^{+\infty} e^{-nx} dx = \sum_{n=1}^{+\infty} \int_0^{+\infty} x^3 e^{-nx} dx.$$

La permutation entre l'intégrale et la somme est licite car nous avons affaire à une série de fonctions qui converge normalement. On peut ensuite remarquer que l'on peut calculer les intégrales formant les termes de la série obtenue par intégration par parties successives. On obtient ainsi

$$\int_0^{+\infty} x^3 e^{-nx} dx = \frac{6}{n^4}, \quad \forall n \in \mathbb{N}^* \quad (\text{B.2})$$

ce qui conduit directement à

$$\int_0^{+\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = 6 \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{1}{n^4} = 6\zeta(4). \quad (\text{B.3})$$

On voit ainsi intervenir la fonction *Zeta de Riemann* définie sur \mathbb{C} par

$$\zeta(x) = \sum_{n=1}^{+\infty} n^{-x}. \quad (\text{B.4})$$

Fonction Zeta de Riemann

On peut calculer de manière exacte la fonction ζ pour certaines valeurs et on a en particulier $\zeta(4) = \pi^4/90$. Ainsi, on peut en conclure que

$$\int_0^{+\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{\pi^4}{15}. \quad (\text{B.5})$$

B.2 Calcul de $\zeta(4)$

Pour calculer directement $\zeta(4)$, on peut utiliser les séries de Fourier. Considérons la fonction f de période 2π et définie sur l'intervalle $[-\pi; \pi]$ par $f(x) = x^2$. Comme f est une fonction paire, les facteurs en sinus de sa décomposition en série de Fourier sont nuls. On a donc sur $[-\pi; \pi]$ l'égalité

$$x^2 = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{+\infty} a_n \cos(nx) \quad (\text{B.6})$$

avec les coefficients a_n qui s'écrivent

$$a_n = \begin{cases} 2\pi^2/3 & \text{si } n = 0, \\ 4(1-)/n^2 & \text{sinon.} \end{cases} \quad (\text{B.7})$$

On peut maintenant calculer l'intégrale de $|f|^2$ sur $[-\pi; \pi]$ de deux façons différentes. D'abord directement, ce qui donne

$$\int_{-\pi}^{\pi} (x^2)^2 dx = \frac{5\pi^5}{5}. \quad (\text{B.8})$$

Ensuite, en utilisant la décomposition en série de Fourier, ce qui donne

$$\begin{aligned} \int_{-\pi}^{\pi} (x^2)^2 dx &= \int_{-\pi}^{\pi} \left(\frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{+\infty} a_n \cos(nx) \right)^2 dx \\ &= \int_{-\pi}^{\pi} \left(\frac{a_0}{2} \right)^2 + \left(\sum_{n=1}^{+\infty} a_n \cos(nx) \right)^2 dx \end{aligned}$$

cette dernière égalité découlant du fait que les fonctions $\cos(nx)$ forment une base orthogonale sur l'espace des fonctions 2π -périodiques. En particulier, on a

$$\int_{-\pi}^{\pi} \cos(nx) \cos(mx) dx = \frac{1}{2} \delta_{n,m} \quad (\text{B.9})$$

où $\delta_{n,m}$ est le symbole de Kronecker.

Ainsi, on obtient

$$\int_{-\pi}^{\pi} (x^2)^2 dx = \pi \left(\frac{a_0^2}{2} + \sum_{n=1}^{+\infty} a_n^2 \right) = \frac{2\pi^5}{9} + 16\pi\zeta(4). \quad (\text{B.10})$$

On peut enfin affirmer que les deux calculs d'intégrales sont bien valides d'après le théorème de Parseval.

On a donc

$$\frac{2\pi^5}{9} + 16\pi\zeta(4) = \frac{5\pi^5}{5} \quad (\text{B.11})$$

ce qui nous donne directement le résultat, à savoir

$$\boxed{\sum_{n=1}^{+\infty} \frac{1}{n^4} = \frac{\pi^4}{90}} \quad (\text{B.12})$$