

28.10.97

Condensation de Bose-Einstein

Bosons sans interactions dans une boîte

III-1

Buts de ce cours

- Présenter le problème habituellement considéré d'un ensemble de bosons sans interactions mutuelles, enfermés dans une boîte de volume V et en équilibre thermodynamique à la température T .
- Montrer que pour une température suffisamment basse, les bosons s'accumulent dans l'état fondamental de la boîte. Calculer les diverses grandeurs physiques du système (énergie totale, pression, chaleur spécifique...) et interpréter les résultats obtenus.
- Nous aborderons dans le cours suivant le cas des bosons piégés dans un potentiel extérieur et qui ne sont plus confinés par des parois matérielles. C'est une telle situation qui correspond aux expériences réalisées récemment sur les alcalins.

① Niveaux d'énergie - Densité d'états

Boîte cubique

Côté L - Volume $V = L^3$

Conditions aux limites périodiques

- Pour simplifier, on prend des conditions aux limites périodiques. Les composantes de l'impulsion de la particule sont quantifiées

$$p_i = \frac{2\pi\hbar}{L} n_i \quad i = x, y, z \quad n_i \text{ entier } \geq 0 \quad (3.1)$$

Les niveaux d'énergie sont repérés par 3 entiers n_x, n_y, n_z et valent

$$\epsilon_p = \frac{2\pi^2\hbar^2}{mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (3.2)$$

- L'état fondamental $n_x = n_y = n_z = 0$ a une énergie nulle

$$\epsilon_0 = 0 \quad (3.3)$$

L'écart d'énergie $\delta\epsilon$ entre l'état fondamental et le premier niveau excité vaut

$$\delta\epsilon = \frac{2\pi^2\hbar^2}{mL^2} \quad (3.4)$$

Nous verrons plus loin que la condensation de Bose-Einstein apparaît pour une température T_c telle que $kT_c \gg \delta\epsilon$.

Cette condensation n'est donc pas due au fait que l'énergie thermique kT_c est de l'ordre de ou plus faible que l'écart séparant l'état fondamental des autres états excités

Densité d'états

- Remplacement de la somme discrète sur les valeurs possibles (3.1) des composantes de $\vec{p}$ par une intégrale

$$\sum_{\vec{p}} \rightarrow \frac{1}{(2\pi\hbar/L)^3} \int_0^\infty 4\pi p^2 dp \quad (3.5)$$

Utilisons

$$\epsilon = p^2/2m$$

$$p dp = m d\epsilon$$

$$p^2 dp = \sqrt{2m\epsilon} m d\epsilon$$

$$\text{III-2)} \quad \sum_{\vec{p}} \rightarrow \frac{4\pi V}{(2\pi\hbar)^3} \sqrt{2} m^{3/2} \int_0^\infty \sqrt{\epsilon} d\epsilon = \int_0^\infty \rho(\epsilon) d\epsilon \quad (3.6)$$

avec

$$\rho(\epsilon) = \frac{V m^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3 \sqrt{2}} \sqrt{\epsilon} \quad (3.7)$$

- Il est commode, dans les calculs qui suivent, d'utiliser, au lieu de ϵ , la variable sans dimension

$$x = \frac{\epsilon}{kT} = \beta \epsilon \quad (3.8)$$

On a alors

$$\sum_{\vec{p}} \rightarrow \frac{V}{\pi^2 \hbar^3 \sqrt{2}} \left(\frac{m}{\beta}\right)^{3/2} \int_0^\infty \sqrt{x} dx \quad (3.9)$$

En introduisant la longueur d'onde de de Broglie thermique

$$\lambda_{dB} = \left(2\pi\hbar^2 \frac{\beta}{m}\right)^{1/2} = \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m kT}\right)^{1/2} \quad (3.10)$$

on obtient

$$\sum_{\vec{p}} \rightarrow \int_0^\infty \rho(x) dx \quad (3.11)$$

avec

$$\rho(x) = \frac{V}{\lambda_{dB}^3} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{x} \quad (3.12)$$

Autres conditions aux limites

- On pourrait imposer à la fonction d'onde de s'annuler sur les parois. Ceci serait d'ailleurs plus réaliste pour décrire des particules enfermées dans une boîte aux parois réfléchissantes.
- De telles conditions aux limites conduisent, pour ϵ suffisamment grand, à la même densité d'états (3.7) ou (3.12) que les conditions aux limites périodiques. Ce sont précisément ces équations que nous utiliserons dans la suite.
- Notons toutefois que l'énergie ϵ_0 de l'état fondamental n'est plus nulle avec des parois réfléchissantes. Elle est de l'ordre de $\hbar^2/mL^2$ et du même ordre que l'écart $\delta\epsilon$ séparant l'état fondamental du premier niveau excité.

② Etude simple du phénomène de condensation

a) - Problème posé : Trouver la fugacité z pour N et T fixés

- Nous avons calculé dans le cours II les nombres moyens d'occupation $\bar{N}_p$ des états individuels ϵ_p pour un ensemble de bosons en équilibre thermodynamique N sans interactions :

$$\bar{N}_p = \frac{1}{z^{-1} e^{\beta \epsilon_p} - 1} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_p - \mu)} - 1} \quad (3.13)$$

où z est la fugacité, μ le potentiel chimique. Comme les $\bar{N}_p$ sont positifs, on a $\epsilon_p - \mu > 0, \neq 0$ et donc, d'après (3.3)

$$\mu < 0 \quad z = e^{\beta \mu} < 1 \quad (3.14)$$

- Jusqu'ici, nous avons considéré $\beta = 1/kT$ et z fixés. L'équation (3.13) donne alors les nombres moyens d'occupation des états ϵ_p . Nous considérons maintenant un autre problème. On se donne N bosons en équilibre à la température T . Comment se répartissent-ils entre les niveaux ϵ_p ? Comment

cette répartition varie-t-elle quand on change T ? III - 3

- Si l'on ignore les fluctuations des nombres de particules autour de leurs valeurs moyennes, on peut utiliser les résultats de l'étude de l'ensemble grand canonique et écrire

$$N = \sum_p \bar{N}_p = \sum_p \frac{1}{z^{-1} e^{\beta \epsilon_p} - 1} \quad (3.15)$$

Dans l'équation (3.15), nous considérons maintenant N comme une donnée et z comme une inconnue que nous calculons à partir de cette équation en fonction de N et β . Une fois z déterminé, les $\bar{N}_p$ sont calculés à partir de (3.13)

b) Calcul de $\sum_p \bar{N}_p$

Approximation du spectre continu - Difficulté rencontrée

- Si l'on applique l'approximation (3.11) pour le calcul de $\sum_p \bar{N}_p$ avec l'expression (3.12) de $\rho(x)$, la notation (3.8), on est conduit à calculer l'intégrale

$$I(z) = \int_0^\infty dx \rho(x) \frac{1}{z^{-1} e^x - 1} = \frac{V}{\lambda_{dB}^3} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx \sqrt{x} \frac{z e^{-x}}{1 - z e^{-x}} \quad (3.16)$$

- Comme x est positif et que z est inférieur à 1, $z e^{-x} < 1$. On peut donc développer la fraction apparaissant dans (3.16)

$$\frac{z e^{-x}}{1 - z e^{-x}} = \sum_{\ell=1}^{\infty} (z e^{-x})^\ell \quad (3.17)$$

On obtient alors pour $I(z)$

$$I(z) = \frac{V}{\lambda_{dB}^3} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{\ell=1}^{\infty} z^\ell \int_0^\infty dx \sqrt{x} e^{-\ell x} = \frac{V}{\lambda_{dB}^3} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{z^\ell}{\ell^{3/2}} \int_0^\infty du \sqrt{u} e^{-u} \quad (3.18)$$

- En utilisant $\int_0^\infty du \sqrt{u} e^{-u} = \Gamma(\frac{3}{2}) = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$ et en introduisant la "fonction de Bose"

$$g_{\frac{3}{2}}(z) = \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{z^\ell}{\ell^{3/2}} \quad (3.19)$$

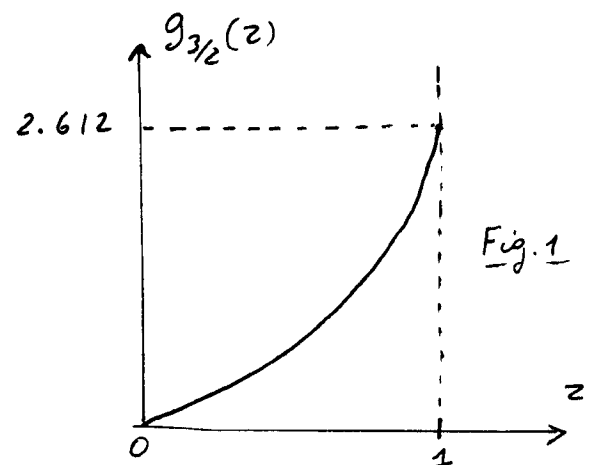
on obtient finalement

$$I(z) = \frac{V}{\lambda_{dB}^3} g_{\frac{3}{2}}(z)$$

- Les variations de $g_{3/2}(z)$ avec z sont représentées sur la figure 1.

$g_{3/2}(z)$ est une fonction croissante de z quand z varie entre 0 et 1.

Pour $z \ll 1$, $g_{3/2}(z) \sim z$. La valeur maximale de $g_{3/2}(z)$, atteinte en $z=1$, vaut :



III-4

$$g_{3/2}(1) = \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{1}{\ell^{3/2}} = \zeta\left(\frac{3}{2}\right) = 2.612 \quad (3.20)$$

où ζ est la "fonction de Riemann"

- Peut-on utiliser l'approximation du spectre continue pour calculer la somme discrète apparaissant dans (3.15) et écrire ainsi :

$$N \stackrel{?}{=} I(z) \quad (3.21)$$

On se heurte à la difficulté suivante. Comme $I(z) \leq 2.612$ dans l'intervalle $0 \leq z \leq 1$ permis pour z , on a toujours

$$I(z) \leq 2.612 \frac{V}{\lambda_{dB}^3} \quad (3.22)$$

Si donc

$$N \geq 2.612 \frac{V}{\lambda_{dB}^3} \quad (3.23)$$

c'est à dire encore si

$$n \lambda_{dB}^3 \geq 2.612 \quad (3.24)$$

où

$$n = \frac{N}{V} \quad (3.25)$$

est le nombre de particules par unité de volume, l'équation $N = I(z)$ n'a pas de solution correspondant à $0 \leq z \leq 1$. On n'arrive pas à répartir les N particules sur les niveaux individuels E_p en suivant la statistique de Bose (3.15).

Critiques du traitement précédent

- L'approximation consistant à prendre une densité d'états continue $\rho(x) \propto \sqrt{x}$, revient à pondérer la contribution à N de l'état fondamental $E_0 = 0$ par $\rho(0) = 0$. On néglige donc ainsi la population $\bar{N}_0$ de l'état fondamental. Si cette population est du même ordre que celle des autres états, l'erreur commise en négligeant $\bar{N}_0$ est négligeable, compte tenu du nombre énorme d'états contribuant à la somme (3.15). Si par contre $\bar{N}_0$ devient macroscopique et de l'ordre d'une fraction non négligeable de N , il n'est bien sûr plus légitime de négliger $\bar{N}_0$.

- l'expression exacte de $\bar{N}_0$ s'écrit compte tenu (3.13) et (3.3)

$$\bar{N}_0 = \frac{1}{z^{-1} - 1} = \frac{z}{1 - z} \quad (3.26)$$

Quand z tend vers 1, on voit que $\bar{N}_0$ prend des valeurs considérables. En particulier, $\bar{N}_0$ prend sa valeur maximale $\bar{N}_0 = N$ pour

$$z = 1 - \frac{1}{N} \rightarrow \bar{N}_0 = N \quad (3.27)$$

Traitement plus précis

- Un traitement plus précis consiste à séparer la contribution $\bar{N}_0$ de l'état fondamental E_0 et à utiliser l'approximation du spectre continue pour tous les autres états. On obtient ainsi

$$N = \frac{z}{1 - z} + \frac{V}{\lambda_{dB}^3} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{x_1}^{\infty} dx \sqrt{x} \frac{z e^{-x}}{1 - z e^{-x}} \quad (3.28)$$

où $x_1 = \beta \varepsilon_1$, ε_1 étant l'énergie du 1^{er} niveau excité

III-5

- Nous verrons plus loin qu'aux températures où l'inégalité (3.23) commence à être satisfaite, $x_1 \ll 1$, de sorte que l'on commet une erreur négligeable en étendant à 0 la borne inférieure de l'intégrale de (3.28). En utilisant les calculs précédents de $I(z)$ on obtient alors pour (3.28)

$$N = \frac{z}{1-z} + \frac{V}{\lambda_{dB}^3} g_{3/2}(z) \quad (3.29)$$

c) Discussion physique

Phénomène de condensations - Température critique T_c

- Partons d'une température très élevée, la longueur d'onde de de Broglie étant très petite devant la distance moyenne entre particule $n^{-1/3}$. On a alors $n \lambda_{dB}^3 \ll 1$ et l'équation $N = \frac{V}{\lambda_{dB}^3} g_{3/2}(z)$ a une solution $z \ll 1$ et le 1^{er} terme $\frac{z}{1-z}$ de (3.29), qui est petit devant 1, a une contribution négligeable (N est macroscopique !)
- Quand T décroît, λ_{dB} croît, et pour une certaine valeur $T = T_c$ de T , on a

$$T = T_c \rightarrow n \lambda_{dB}^3 = 2.612 \quad (3.30)$$

En utilisant l'expression (3.10) de λ_{dB} , on obtient aisément

$$k T_c = \frac{2\pi \hbar^2}{m} \left(\frac{n}{2.612} \right)^{2/3} \quad (3.31)$$

Pour cette valeur de T , le dernier terme de (3.29), $\frac{V}{\lambda_{dB}^3} g_{3/2}(z)$, est égal à N pour la valeur maximale possible $z=1$ de z .

- Quand T est inférieure à T_c , λ_{dB} croît encore, et même pour $z=1$, le dernier terme de (3.29) est inférieur à N . C'est le 1^{er} terme $\frac{z}{1-z}$ qui fournit alors la population macroscopique manquante : z prend une valeur suffisamment proche de 1 (comme en 3.27) pour que $\bar{N}_0$ atteigne une valeur macroscopique. Notons par le fait que z ne soit pas tout à fait égal à 1 ne change pas la valeur du dernier terme de (3.29) puisque $g_{3/2}(z)$ est continue en $z=1$.

- Conclusion : Quand N est fixe et qu'on diminue progressivement T , une population macroscopique $\bar{N}_0$ se condense dans l'état fondamental quand T devient inférieur à T_c .

Variations avec T/T_c de la fraction condensée N_0/N

- Par définition même de T_c , on a

$$N = \frac{V}{\lambda_{dB}^3(T_c)} g_{3/2}(1) \quad (3.32)$$

- Par ailleurs, pour $T < T_c$, on peut écrire

$$N = N_0 + \frac{V}{\lambda_{dB}^3(T)} g_{3/2}(1) \quad , \quad T < T_c \quad (3.33)$$

- En éliminant $V g_{3/2}(1)$ entre (3.32) et (3.33) et en utilisant le fait que $\lambda_{dB}(T)$ est proportionnel à $T^{-1/2}$, on obtient

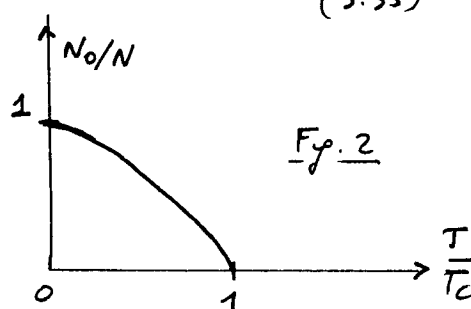
$$N = N_0 + \left[\frac{\lambda_{dB}(T_c)}{\lambda_{dB}(T)} \right]^3 N = N_0 + \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} N \quad , \quad T \leq T_c \quad (3.34)$$

c'est à dire encore

$$\boxed{\frac{N_0}{N} = 1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \quad \text{pour } T \leq T_c} \quad (3.35)$$

- Les variations de $\frac{N_0}{N}$ avec T/T_c sont représentées sur la figure 2.

$\frac{N_0}{N}$ qui est négligeable pour $T > T_c$, croît de 0 à 1 quand T décroît de T_c à 0



Comparaison de kT_c à l'écart δE entre premiers niveaux d'énergie

- La comparaison de (3.4) et (3.31) donne, en négligeant des facteurs de l'ordre de quelques unités

$$\frac{\delta E}{kT_c} \sim \frac{1}{L^2} n^{-2/3} = \frac{1}{L^2} \left(\frac{N}{L^3} \right)^{-2/3} = \frac{1}{N^{2/3}} \ll 1 \quad (3.36)$$

- La condensation de Bose-Einstein apparaît donc pour des températures T_c considérablement plus élevées que $\delta E/k$.

Par exemple pour $N \sim 10^6$, $kT_c \sim 10^4 \delta E$

Population des premiers niveaux excités en dessous du seuil de condensation

- Comparons N_0 à la population N_1 du premier niveau excité quand N_0 a atteint une valeur macroscopique, par exemple $N_0 = N/2$. On a alors, d'après (3.26)

$$\frac{z}{1-z} = \frac{N}{2} \quad \rightarrow \quad z \simeq 1 - \frac{2}{N} \quad (3.37)$$

- Reprenons cette valeur de z l'expression de N_1 . En remplaçant $e^{-\beta E_1}$ par $1 - \beta E_1 = 1 - \beta \delta E$ (puisque $\delta E \ll kT$), on obtient

$$N_1 = \frac{z e^{-\beta E_1}}{1 - z e^{-\beta E_1}} \sim \frac{1}{1 - (1 - \frac{2}{N})(1 - \beta \delta E)} \sim \frac{1}{\frac{2}{N} + \beta \delta E} \quad (3.38)$$

Or $\beta \delta E \sim \frac{\delta E}{kT_c} \sim N^{-2/3}$ d'après (3.36). On a donc $\beta \delta E \ll \frac{2}{N}$ et donc

$$\frac{N_1}{N_0} \sim \frac{1}{\beta \delta E N} \sim \frac{N^{2/3}}{N} \sim \frac{1}{N^{1/3}} \ll 1 \quad (3.39)$$

En dessous du seuil de condensation, la population du niveau fondamental est donc considérablement plus élevée que celle du 1^{er} niveau excité. Même pour N aussi petit que 10^6 , $N_0 \sim 100 N_1$

$$T > T_c \quad N = \frac{V}{\lambda_{dB}^3(T)} g_{3/2}(z) \quad (3.40.a)$$

$$T = T_c \quad N = \frac{V}{\lambda_{dB}^3(T_c)} g_{3/2}(1) \quad (3.40.b)$$

$$T < T_c \quad N = N_0 + \frac{V}{\lambda_{dB}^3(T)} g_{3/2}(1) \quad (3.40.c)$$

- Quand $T > T_c$, le premier terme $N_0 = z/(1-z)$ de 3.29 est négligeable. L'inversion de 3.40.a donne z en fonction de N, V, T
- les équations (3.40.b) et (3.40.c) reprennent (3.32) et (3.33)

③ Etude des diverses grandeurs physiques

a) Grand potentiel J

- Calculons $\log Z_G = -\beta J$. D'après le § 6 du cours II (voir Eqs (2.53) et (2.60)), $Z_G = \prod_p \zeta_p^B$ où

$$\zeta_p^B = \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_p - \mu)}} = \frac{1}{1 - z e^{-\beta \epsilon_p}} \quad (3.41)$$

On en déduit

$$\log Z_G = - \sum_p \log(1 - z e^{-\beta \epsilon_p}) \quad (3.42)$$

- Comme pour le calcul de N fait plus haut, nous séparons la contribution de l'état fondamental $\epsilon_0 = 0$ et utilisons l'approximation du spectre continu pour la contribution des autres états excités. Il vient :

$$\begin{aligned} \log Z_G &= -\log(1-z) - \sum_{p \neq 0} \log(1 - z e^{-\beta \epsilon_p}) \\ &= -\log(1-z) - \frac{V}{\lambda_{dB}^3} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{x_1}^{\infty} \log(1 - z e^{-x}) \sqrt{x} dx \end{aligned} \quad (3.43)$$

Comme $z e^{-x} < 1$, on peut développer le logarithme

$$\log(1 - z e^{-x}) = - \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{z^{\ell} e^{-\ell x}}{\ell} \quad (3.44)$$

ce qui donne

$$\log Z_G = -\log(1-z) + \frac{V}{\lambda_{dB}^3} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{z^{\ell}}{\ell} \int_{x_1}^{\infty} e^{-\ell x} \sqrt{x} dx \quad (3.45)$$

Comme plus haut, on peut étendre la borne inférieure de l'intégrale à 0 car $x_1 = \beta \epsilon_1 \ll 1$. L'intégrale vaut alors $\ell^{-3/2} \Gamma(3/2) = \ell^{-3/2} \sqrt{\pi}/2$, ce qui donne

$$\boxed{\log Z_G = -\log(1-z) + \frac{V}{\lambda_{dB}^3} g_{5/2}(z)} \quad (3.46)$$

où

$$g_{5/2}(z) = \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{z^{\ell}}{\ell^{5/2}} \quad (3.47)$$

- Notons que

$$z \frac{d}{dz} g_{5/2}(z) = z \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{z^{\ell-1}}{\ell^{3/2}} = \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{z^{\ell}}{\ell^{3/2}} = g_{3/2}(z) \quad (3.48)$$

de sorte que l'utilisation de l'équation (3.41) du cours II redonne pour

III-8) l'expression $N = z \frac{\partial}{\partial z} \log Z_G$ l'équation (3.29).

b) Energie totale U

- Utilisons l'équation (2.42) du cours II qui donne $U = - \frac{\partial}{\partial \beta} \log Z_G$.
 Le seul endroit où apparaît β dans (3.46) est dans λ_{dB} qui
 varie en $1/\sqrt{T} \propto \sqrt{\beta}$. On a donc $d\lambda_{dB}/\lambda_{dB} = \frac{1}{2} d\beta/\beta$, ce qui donne

$$U = - \frac{\partial}{\partial \beta} \log Z_G = \frac{3V}{\lambda_{dB}^3} \frac{d\lambda_{dB}}{d\beta} g_{5/2}(z) = 3 \frac{V}{\lambda_{dB}^3} \frac{1}{2\beta} g_{5/2}(z) \quad (3.45)$$

c'est à dire encore

$$\boxed{U = \frac{3}{2} kT \frac{V}{\lambda_{dB}^3(T)} g_{5/2}(z)} \quad (3.50)$$

- Pour $T < T_c$

• On peut remplacer z par 1, ce qui fait apparaître

$$g_{5/2}(1) = \zeta(5/2) = \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{1}{\ell^{5/2}} = 1.341 \quad (3.51)$$

• Par ailleurs, on peut éliminer V entre (3.40.b) et (3.50), ce qui conduit à

$$\begin{aligned} U &= \frac{3}{2} N kT \left[\frac{\lambda_{dB}(T_c)}{\lambda_{dB}(T)} \right]^3 \frac{g_{5/2}(1)}{g_{3/2}(1)} & T < T_c \\ &= \frac{3}{2} N kT \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \frac{1.341}{2.612} = 0.770 N kT \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \end{aligned} \quad (3.52)$$

En dessous de T_c , U varie donc en $T^{5/2}$.

- Pour $T > T_c$

• On peut éliminer $\frac{V}{\lambda_{dB}^3}$ entre (3.40.a) et (3.50), ce qui donne

$$U = \frac{3}{2} N kT \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} \quad T > T_c \quad (3.53)$$

• Pour $T \gg T_c$, on a $z \ll 1$ et les développements (3.19) et (3.47) de $g_{3/2}$ et $g_{5/2}$ se réduisent à leur premier terme, z de sorte que $g_{5/2}(z)/g_{3/2}(z) \rightarrow 1$ si $z \rightarrow 0$. On a donc

$$T \gg T_c \rightarrow U = \frac{3}{2} N kT \quad (3.54)$$

qui est l'expression habituelle de l'énergie d'un gaz parfait classique

• Notons en passant que pour $T \gg T_c$, on obtient, en remplaçant $g_{3/2}(z)$ par z dans (3.40.a), une expression simple de z

$$T \gg T_c \rightarrow z = \frac{N}{V} \lambda_{dB}^3(T) = n \lambda_{dB}^3(T) \quad (3.55)$$

c) Pression P

- D'après l'expression (2.43) du cours II, on a, compte tenu de (3.46) :

$$P = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \log Z_G = \frac{1}{\beta} \frac{1}{\lambda_{dB}^3(T)} g_{5/2}(z) \quad (3.56)$$

- La comparaison de (3.50) et (3.56) donne la relation générale III-9

$$\boxed{U = \frac{3}{2} PV} \quad (3.57)$$

- Pour $T < T_c$,

- On peut remplacer z par 1 dans (3.56). P ne dépend plus que de T et est indépendant de N et V . En utilisant (3.51) et l'expression (3.10) de λ_{dB} , on obtient

$$P = 1.341 \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} (kT)^{5/2} \quad T < T_c \quad (3.58)$$

- L'interprétation d'un tel résultat est la suivante : Les particules condensées, d'énergie nulle, ne contribuent pas à la pression. Seules les particules non condensées, dont les nombres d'occupation moyens ne dépendent que de T et de z (qui vaut ici 1) interviennent dans P .

- Pour $T > T_c$

- On peut utiliser l'expression (3.53) de U . La relation générale (3.57) donne alors

$$P = \frac{NkT}{V} \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} \quad T > T_c \quad (3.59)$$

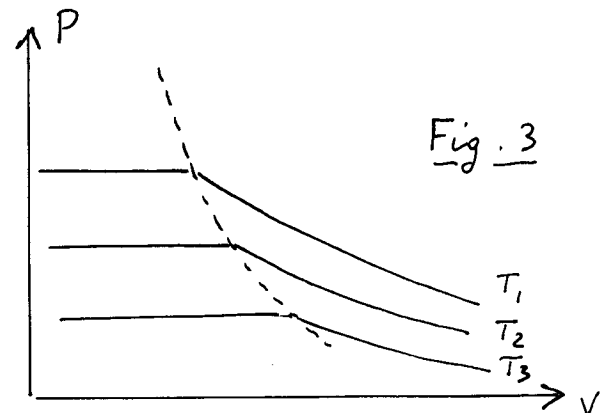
- Pour $T \gg T_c$, $z \rightarrow 0$, $g_{5/2}(z)/g_{3/2}(z) \rightarrow 1$ et on retrouve l'expression classique

$$P = \frac{NkT}{V} \quad T \gg T_c \quad (3.60)$$

- Isothermes $P = f(V)$

- Partons de N particules dans un volume V très grand, de sorte que $n\lambda_{dB}^3 \ll 1$, et diminuons lentement V à T fixé. D'après (3.60) qui est valable pour V très grand, P croît.
- Pour une certaine valeur V_c de V , $n\lambda_{dB}^3$ atteint la valeur critique 2.612. Si l'on continue à diminuer V , on est dans le régime critique ou T devient inférieure à la température critique calculée à partir de N et V . P reste alors constant puisque P ne dépend alors que de T d'après (3.58) et que nous considérons ici une isotherme.

- On obtient ainsi pour diverses valeurs de T un réseau d'isothermes, avec des paliers de condensation qui rappellent beaucoup les isothermes de changement d'état d'un corps pur (équilibre liquide-vapeur).



d) Chaleur spécifique à volume constant C_V

- Rappelons la définition de C_V

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N,V} \quad (3.61)$$

$\partial U / \partial T$ doit être calculé à N et V constants

- Pour $T \gg T_c$, l'équation (3.5) donne

$$T \gg T_c \quad C_V = \frac{3}{2} N k \quad (3.62)$$

qui est la valeur bien connue pour un gaz parfait classique

- Pour $T < T_c$

- U ne dépend que de T (voir (3.52)), de sorte que :

$$T < T_c \quad C_V = \frac{15}{4} \frac{g_{5/2}(1)}{g_{3/2}(1)} N k \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \quad (3.63)$$

C_V croît en $T^{3/2}$ à partir de 0.

- En particulier, pour $T = T_c$, C_V atteint la valeur

$$C_V(T_c) = \frac{15}{4} \frac{1.341}{2.612} N k = 1.925 N k \quad (3.64)$$

qui est plus grande que la valeur $1.5 N k$ atteinte pour $T \gg T_c$.

- Pour $T > T_c$, il faut utiliser (3.53)

- Dans la dérivation par rapport à T , il faut prendre garde au fait que, N et V étant fixés, z est une fonction de T .

On a donc

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N,V} = \frac{3}{2} N k \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} + \frac{3}{2} N k T \left[\frac{\partial}{\partial z} \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} \right] \frac{\partial z}{\partial T} \quad (3.65)$$

- Calcul de $\partial z / \partial T$

N et V étant fixés, l'équation (3.40.a), valable pour $T > T_c$, donne

$$\frac{\partial g_{3/2}(z)}{g_{3/2}(z)} = \frac{3 \partial \lambda_{dB}(T)}{\lambda_{dB}(T)} = - \frac{3}{2} \frac{\partial T}{T} \quad (3.66)$$

d'où l'on déduit

$$\frac{\partial g_{3/2}(z)}{\partial T} = - \frac{3}{2T} g_{3/2}(z) \quad (3.66)$$

Par ailleurs, un calcul analogue à celui conduisant à (3.48) donne

$$z \frac{\partial}{\partial z} g_{3/2}(z) = g_{1/2}(z) \quad (3.67)$$

$$\text{où} \quad g_{1/2}(z) = \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{z^{\ell}}{\ell^{1/2}} \quad (3.68)$$

De $\frac{\partial g_{3/2}(z)}{\partial T} = \frac{\partial g_{3/2}(z)}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial T}$, on déduit alors, compte tenu de (3.66) et (3.67) :

$$\frac{\partial z}{\partial T} = - \frac{3z}{2T} \frac{g_{3/2}(z)}{g_{1/2}(z)}$$

(3.69) III-11

• Calcul de C_V

$$\frac{d}{dz} \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} = \frac{\frac{d}{dz} g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} - \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}^2(z)} \frac{d}{dz} g_{3/2}(z) \quad (3.70)$$

En reportant (3.70) et (3.69) dans (3.65), et en utilisant (3.48) et (3.67), on obtient

$$C_V = Nk \left[\frac{15}{4} \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} - \frac{9}{4} \frac{g_{3/2}(z)}{g_{1/2}(z)} \right] \quad (3.71)$$

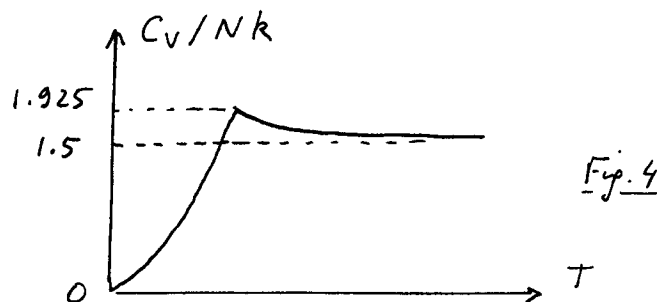
- Quand $T \rightarrow T_c$ par valeurs supérieures, on doit faire $z = 1$ dans (3.71) pour obtenir $C_V(T_c + \epsilon)$. Par ailleurs, la série (3.68) est divergente pour $z = 1$, de sorte que $g_{1/2}(1) = \infty$ et le dernier terme de (3.71) s'annule. On a donc

$$C_V(T_c + \epsilon) = Nk \frac{15}{4} \frac{g_{5/2}(1)}{g_{3/2}(1)} \quad (3.72)$$

ce qui coïncide avec la valeur $C_V(T_c - \epsilon)$ de C_V quand T tend vers T_c par valeurs inférieures (voir (3.64)). On en déduit que C_V est continue en $T = T_c$

Par contre, le calcul de $\partial C_V / \partial T$, que nous ne détaillerons pas ici montre que $\partial C_V / \partial T$ est discontinue en $T = T_c$

- Tous les résultats précédents sur les variations avec T de $C_V(T)$ sont regroupés sur la figure 4



Addendum : Pression P_0 exercée par les atomes condensés III-12

- La dérivée partielle par rapport à V de l'expression (3.46) de $\log Z_G$, ne fait apparaître qu'une seule contribution, celle du 2^{ème} terme de (3.46), relative aux N_0 atomes dans des états excités. Cela veut-il dire que les N_0 atomes condensés ne contribuent pas à P ?
- Pour répondre à cette question, il faut prendre des conditions aux limites plus réalistes que les conditions aux limites périodiques utilisées dans ce qui précède. En effet, les particules n'exercent une pression que si elles sont confinées par des parois réfléchissantes. L'énergie de l'état fondamental E_0 n'est alors plus nulle. Elle dépend de L , donc de $V = L^3$ et les N_0 particules condensées dans l'état fondamental apportent bien une contribution P_0 à la pression totale P , que nous allons maintenant évaluer. Notons bien cependant que la contribution des atomes dans des états excités ne change pas car, comme nous l'avons déjà mentionné, la densité d'états (pour les états excités) est pratiquement la même que l'on prenne des conditions aux limites périodiques ou des parois réfléchissantes.

- Nouvelle expression de E_0

$$\varphi_0 \propto \sin \frac{\pi x}{L} \sin \frac{\pi y}{L} \sin \frac{\pi z}{L} \quad (3.73)$$

$$\hookrightarrow E_0 = \frac{3}{2} \frac{\hbar^2 \pi^2}{m L^2} \quad (3.74)$$

On peut encore considérer que cette énergie de l'état fondamental est l'énergie de point 0 liée au confinement des coordonnées de l'atome sur des distances de l'ordre de L

- Il est clair maintenant que E_0 dépend de L , donc de $V = L^3$. Nous noterons $E_0(V)$ une telle énergie.

- Nouvelle expression de $\log Z_G$. Dans la contribution de l'état fondamental, il faut maintenant utiliser $z e^{-\beta E_0(V)}$ et non z (avec $E_0 = 0$, on avait plus haut $e^{-\beta E_0} = 1$)

$$\log Z_G = -\log(1 - z e^{-\beta E_0(V)}) + \text{Contribution des états excités} \quad (3.74)$$

- Contribution P_0 (à la pression) des N_0 atomes condensés

$$\begin{aligned} P_0 &= kT \frac{\partial}{\partial V} \left[-\log(1 - z e^{-\beta E_0(V)}) \right] \\ &= kT \frac{z e^{-\beta E_0(V)}}{1 - z e^{-\beta E_0(V)}} (-\beta) \frac{dE_0(V)}{dV} \end{aligned} \quad (3.75)$$

On voit apparaître dans (3.75) le nombre N_0 de particules condensées

$$N_0 = \frac{z e^{-\beta E_0}}{1 - z e^{-\beta E_0}} \quad (3.76)$$

de sorte que P_0 s'écrit :

III-13

$$P_0 = - N_0 \frac{dE_0}{dV} \quad (3.77)$$

L'interprétation de (3.77) est très claire : quand on fait varier lentement la longueur d'une des arêtes de la boîte, le travail $-P dL_x$ de la force qu'il faut exercer représente la variation $N_0 dE_0$ de l'énergie de N_0 particules.

- Ordres de grandeur

D'après (3.74), et en ignorant des facteurs numériques de l'ordre de 1

$$E_0 \propto \frac{\hbar^2}{mL^2} = \frac{\hbar^2}{mV^{2/3}} \quad (3.78)$$

de sorte que

$$\frac{dE_0}{dV} \propto - \frac{\hbar^2}{mV^{5/3}} \propto - \frac{E_0}{V} \quad (3.79)$$

En reportant (3.79) dans (3.77), on obtient :

$$P_0 \propto N_0 \frac{E_0}{V} = \frac{N_0}{V} E_0 \propto n E_0 \quad (3.80)$$

Si l'on revient à (3.59) et qu'on prend $T \sim T_c$, on voit que la contribution P_e , à la pression, des états excités vaut

$$P_e \propto \frac{N}{V} k T_c = n k T_c \quad (3.81)$$

Comme $E_0 \simeq \delta E$ (voir (3.4)), on obtient finalement, compte tenu de (3.36)

$$\frac{P_0}{P_e} \propto \frac{n E_0}{n k T_c} \propto \frac{\delta E}{k T_c} \propto \frac{1}{N^{2/3}} \quad (3.82)$$

A la limite thermodynamique ($N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$, $N/V = \text{cte}$), on voit donc que P_0 est négligeable devant P_e , ce qui justifie a posteriori le calcul fait plus haut avec des conditions aux limites périodiques.