

STATISTIQUES DES PARTICULES LIBRES,

ÉQUATIONS EXACTES OU APPROCHÉES,

par Michel KARATCHENTZEFF^{*}

Laboratoire de Thermodynamique des Fluides Complexes

Campus Universitaire

Bâtiment 502 ter

91405 ORSAY

(Manuscrit reçu le 12 Mars 1980)

Résumé : Nous montrons comment l'étude d'un système de particules libres définissant un ensemble microcanonique se ramène à celle d'un problème de la théorie analytique des nombres. Nous montrons ensuite comment la formulation asymptotique de ce problème permet de retrouver les équations habituelles des gaz de Bose-Einstein et de Fermi-Dirac. Nous mettons également en évidence l'importance des approximations habituellement utilisées.

^{*}N.D.L.R. : La publication de ce travail dans nos "Annales" devait, en principe, être précédée de celle d'une courte note sur le même sujet que l'auteur a soumise successivement à deux périodiques, mais en vain.

La brièveté de cette note la rendait-elle trop elliptique ou la lecture en a-t-elle été trop hâtive ? Nous l'ignorons, mais toujours est-il que ce texte-ci nous a paru intéressant et digne de publication.

Plan

1. Introduction
2. La méthode des valeurs moyennes.
 - 2.1. Le domaine et les techniques classiques des statistiques des particules libres.
 - 2.2. Position générale du problème.
 - 2.3. La méthode de Darwin et Fowler.
 - 2.4. Détail des approximations utilisées dans la méthode.
3. La méthode des partitions conditionnelles d'entiers.
 - 3.1. Introduction de la notion de partition.
 - 3.2. Fonction génératrice et nombre de complexions.
 - 3.3. Interprétation statistique et physique des formules.
 - 3.4. Fonction de partition approchée de l'ensemble canonique.
 - 3.5. Formulation habituelle des équations d'état des gaz de Bose-Einstein ou de Fermi-Dirac.
 - 3.6. Importance des approximations implicitement admises dans les formules traditionnelles.
 - 3.7. Les généralisations possibles de la méthode.
4. Le cas des particules classiques et celui des particules de masse nulle.
 - 4.1. La limite classique et les équations des gaz parfaits.
 - 4.2. Le cas du rayonnement.
5. Conclusions.
6. Appendices.
 - 6.1. Introduction au calcul du nombre de représentations d'un nombre comme somme de carrés.
 - 6.2. Sur quelques représentations de la série $\zeta(S, z) = \sum \frac{z^n}{n^S}$.

§ 1. Introduction

Il semble que pour de nombreuses personnes, l'étude des propriétés des ensembles de particules libres, tant sur le plan classique que quantique, soit un problème connu et donc dénué d'intérêt. Cette façon de penser finit par s'imposer et se traduit par un certain nombre de faits dont les principaux sont les suivants :

a) Les exposés relatifs à ces questions que l'on trouve dans la plupart des livres de mécanique statistique ne tendent qu'à retrouver des formules "bien connues". Ils simplifient donc à l'extrême des démonstrations qui, dans leur généralité, sont beaucoup plus délicates.

b) Il en résulte que l'on ne dispose alors que d'un lexique de formules dont on ne connaît, ni le degré d'approximation, ni le domaine de validité. L'application de ces formules dans d'autres domaines peut alors conduire à des résultats qui n'ont strictement aucun sens.

Dans cet article, nous nous proposons donc de reprendre ce problème et de montrer que, non seulement il peut être intéressant intrinsèquement, mais encore qu'il peut s'ouvrir sur de nouveaux domaines de recherche.

Nous nous contenterons simplement dans le paragraphe 2 de réénoncer les hypothèses de base des statistiques des particules libres et de rappeler les grandes lignes et les principaux résultats de la méthode des valeurs moyennes. Un exposé détaillé de la question comprendrait en effet plusieurs centaines de pages, et comme de surplus un tel exposé existe, nous y renverrons tout simplement le lecteur intéressé.

Dans le paragraphe 3, nous montrerons comment un choix légèrement différent des conditions physiques du problème permet d'introduire les outils puissants de la théorie analytique des nombres. L'application systématique de ces techniques permettra de s'abstraire de la notion de valeur moyenne, d'obtenir des formules exactes, de retrouver, si on le désire, les résultats du paragraphe 2 et d'en évaluer le degré d'approximation.

Dans le paragraphe 4, nous montrerons comment on peut retrouver directement d'une part les équations fondamentales des gaz parfaits, et d'autre part celles du corps noir. Enfin, nous indiquerons les difficultés inhérentes à l'application des résultats précédents (et aux autres) au phénomène dit de la "condensation de Bose-Einstein".

2. La méthode des valeurs moyennes

2.1. Le domaine et les techniques classiques des statistiques des particules libres

La physique statistique étudie le comportement des systèmes composés d'un grand nombre de sous-systèmes, mais les méthodes d'étude changent radicalement selon que les paramètres macroscopiques définissant le système varient au cours du temps. Dans ce travail, nous nous bornerons à étudier les systèmes stationnaires de particules en interaction évanouissante les unes avec les autres et qui sont plongées dans une même enceinte fermée. Le système ainsi défini est alors complètement isolé du milieu extérieur et tend vers un état d'équilibre. Chaque particule, considérée comme telle, se trouve alors dans un état d'énergie cinétique dont la valeur est celle d'un des éléments d'une suite au plus dénombrable de nombres réels. Les valeurs des éléments de cette suite sont données à partir des équations auxquelles les états de la particule obéissent.

Lorsqu'on introduit dans une même enceinte d'autres particules, l'hypothèse d'une interaction évanouissante entre les particules permet de postuler que le système va tout doucement évoluer vers un état d'équilibre global et local, état qui sera essentiellement caractérisé par les trois hypothèses suivantes :

a) la valeur de l'énergie de chaque particule sera l'une parmi les valeurs possibles de l'énergie de la même particule se trouvant *seule* dans la même enceinte.

b) lorsque le système sera constitué de N particules, l'énergie E totale sera obtenue par addition des énergies des diverses particules.

c) les grandeurs physiques macroscopiques (ou thermodynamiques) s'obtiennent *toutes* à partir du "nombre de complexions" $W(E,V,N)$ qui est le nombre de façons dont on peut construire le même système d'énergie totale E à partir des N particules. C'est au cours du calcul de ce nombre W que s'introduisent diverses restrictions qui tiennent compte de la structure interne des différentes particules (discernabilité, bosons ou fermions, ou même mélange des deux lorsqu'on n'est pas en présence d'un système de particules de même nature : isotopes, mélange binaire, ...).

Un système satisfaisant aux trois hypothèses ci-dessus est dit définir un "ensemble microcanonique". L'entropie S d'un tel système est alors reliée au nombre de complexions W par le principe

de Boltzmann transcrit par Planck sous la forme :

$$S = k \text{ Log } W(E,V,N) \quad (1)$$

Il est alors bien connu (HUANG : 1956) que les grandeurs macroscopiques correspondant à un tel système s'obtiennent en explicitant de (1) E comme fonction de S, V, N, soit :

$$E = E(S,V,N) \quad (2)$$

formule à partir de laquelle on obtient :

$$T = \frac{\partial E}{\partial S} \Big|_V \quad ; \quad P = - \frac{\partial E}{\partial V} \Big|_S \quad ; \quad \dots \quad (3)$$

Remarquons alors que les résultats dépendront non seulement de la valeur V du volume de l'enceinte, mais en plus de sa forme, contrairement par exemple aux lois physiques habituelles (loi de Boyle Mariotte ...) où seule la *valeur* du volume intervient. On surmonte cette difficulté en prenant ce qu'on appelle traditionnellement la "limite thermodynamique", c'est-à-dire que l'on ne gardera des expressions précédentes que ce qu'il en reste après avoir fait tendre V et N vers l'infini, le rapport de ces deux quantités restant constant.

De la méthode précédente deux difficultés émergent au fur et à mesure que l'on tente de l'appliquer. La première est le calcul exact du nombre de complexions qui correspond lorsqu'on sait l'effectuer, à une opération difficile tandis que la seconde est d'expliciter E à partir de l'équation (1). L'utilisation de la limite thermodynamique peut simplifier cette étape bien qu'elle soulève d'autres problèmes comme celui de la commutativité du passage à la limite et de la résolution de l'équation implicite (1).

Il était donc naturel d'avoir cherché à contourner cette difficulté, et ce résultat a été magistralement atteint par C.G. Darwin et R.H. Fowler (1922) qui ont introduit en physique statistique la méthode dite de la "fonction de partition" qui est la version "physique" de la notion de fonction génératrice utilisée en Combinatoire. Comme nous l'avons déjà dit dans l'introduction, nous n'entrerons pas dans le détail de cette méthode qui a été remarquablement exposée dans le livre de R.H. Fowler (1966). Nous nous contenterons d'en rappeler les résultats en l'appliquant au cas des particules libres de masse non nulle.

2.2. Position générale du problème

Considérons un système de N particules de masse m, situé à l'intérieur d'un volume parallélépipédique. Si nous admettons que chaque particule discernée obéit individuellement à une équation de Schrödinger :

$$\Delta \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E_j \psi = 0$$

l'application des hypothèses a & b de 2.1. permet d'exprimer l'énergie totale E du système sous la forme :

$$E = \frac{h^2}{8m} \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{n_{1i}^2}{a_1^2} + \frac{n_{2i}^2}{a_2^2} + \frac{n_{3i}^2}{a_3^2} \right\} \quad (4)$$

où h est la constante de Planck ; les n_{ij} sont des entiers strictement positifs, et où les a_i ($i=1,2,3$) sont les mesures des longueurs du parallélépipède. Nous supposons de plus que les a_i ne sont pas dans un rapport rationnel, ce qui permet d'affirmer qu'aucun des états de base de chaque particule n'est dégénéré, autrement dit, qu'à tout triplet (n_{1i}, n_{2i}, n_{3i}) de nombres strictement positifs correspond pour une particule un état de base et un seul.

E et N étant donnés, nous devons donc calculer le nombre de complexions qui est alors défini comme le nombre d'ensembles de N triplets dont l'énergie totale satisfait à (4) et dont chaque état de base est soumis aux restrictions habituelles des bosons ou des fermions. Rappelons pour mémoire, que dans la statistique de Bose, et contrairement à la statistique de Fermi, un même état de base peut apparaître plusieurs fois. Rappelons également que, dans la pratique, il existe des statistiques intermédiaires.

2.3. La méthode de Darwin et Fowler (1922)

Cette méthode consiste à évaluer non plus le nombre de complexions $W(E,V,N)$ mais la fonction génératrice $f(x,y)$ (ou fonction de partition) de ce nombre, soit :

$$f(x,y) = \sum W(E,V,N) x^E y^N \quad (5)$$

la sommation étant étendue d'une part à toutes les valeurs entières de N et d'autre part à toutes les valeurs possibles de

$$E = \sum_{i=1}^N E_i \text{ pour toutes les valeurs possibles des } E_i \text{ des particules}$$

dans la statistique choisie.

Dans le cas des particules sans interaction, la sommation (5) est relativement aisée et s'écrit :

$$f(x,y) = \sum_{N=0}^{\infty} \left\{ \sum_{\substack{n_{1i} n_{2i} n_{3i} \\ + \text{statistique}}} x^{n_{1i}^2/a_1^2 + n_{2i}^2/a_2^2 + n_{3i}^2/a_3^2} y^N \right\} \frac{h^2}{8m} \sum_{j=1}^N \left(\frac{n_{1j}^2}{a_1^2} + \frac{n_{2j}^2}{a_2^2} + \frac{n_{3j}^2}{a_3^2} \right)$$

$$= \sum_{\substack{n_{1i} n_{2i} n_{3i} \\ + \text{statistique}}} \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_{1j}^2}{a_1^2} + \frac{n_{2j}^2}{a_2^2} + \frac{n_{3j}^2}{a_3^2} \right) x^{n_{1i}^2/a_1^2 + n_{2i}^2/a_2^2 + n_{3i}^2/a_3^2} y^N$$

La quantité entre parenthèses représente l'énergie E_j de la j-ième particule, ce qui permet d'écrire la fonction de partition sous la forme :

$$f(x,y) = \prod_j (1 \mp y x^{E_j})^{\mp 1} \quad (6)$$

où nous avons introduit l'ensemble suivant de notations que nous utiliserons dorénavant :

- toutes les fois qu'un double signe apparaît, le signe supérieur correspond à la statistique de Bose, et le signe inférieur à celle de Fermi.

- l'indice j affecté à E_j correspond au triplet de valeur (n_{1i}, n_{2i}, n_{3i}) définissant l'énergie de l'état de base de la j-ième particule.

Le problème posé est alors théoriquement résolu. En effet, l'application de la formule intégrale de Cauchy donne par exemple

$$W(E,N,V) = \frac{1}{(2i\pi)^2} \int_{C_x} \int_{C_y} \frac{f(x,y) dx dy}{x^{E+1} y^{N+1}} \quad (7)$$

où C_x et C_y sont deux contours du plan complexe entourant l'origine et situés à l'intérieur du domaine de convergence de la série (5).

Le calcul de l'intégrale double (7) ramène alors le problème à celui de la résolution d'un système microcanonique. La méthode employée est alors la "méthode du col", qui fut introduite pour la

première fois en physique par P. Debye (1909). Nous n'entrerons pas à ce niveau dans le détail des calculs, néanmoins, nous tenons à faire remarquer que, contrairement à ce que l'on pourrait croire à la lecture de la plupart des exposés, la méthode de Darwin et Fowler ne se réduit pas aux deux premiers articles de ces auteurs. A l'époque en effet, elle était appliquée aux statistiques classiques, la date de parution (1922) en fait foi ; elle a depuis été énormément développée, notamment par les auteurs eux-mêmes, tant sur le plan des statistiques classiques que quantiques, et nous renvoyons à nouveau le lecteur intéressé au livre de Fowler (1966) déjà cité. Il nous suffira de rappeler que Darwin et Fowler ne s'intéressent qu'au comportement asymptotique des valeurs moyennes des quantités physiques, valeurs moyennes qu'ils obtiennent à partir de la fonction de partition par des formules analogues à (7). Et ce sont ces valeurs moyennes dont ils fournissent la forme asymptotique par la méthode du col. Ils trouvent, par exemple, dans le cas qui nous intéresse :

$$\bar{N} = y \frac{\partial}{\partial y} \sum_j \text{Log } g(y x^E_j) + o\left(\frac{1}{V}\right) \quad (8)$$

$$\bar{E} = x \frac{\partial}{\partial x} \sum_j \text{Log } g(y x^E_j) + o\left(\frac{1}{V}\right)$$

où $g(u) = (1 \mp u)^{-1}$.

x et y ne sont plus quelconques mais sont déterminés par un système de deux équations non linéaires à deux inconnues et sont reliés à la température T et au potentiel chimique μ par :

$$x = e^{-\mu/kT} ; \quad y = e^{\mu/kt}$$

k est la constante de Boltzmann.

Ici, une remarque s'impose. Dans l'équation (7), E n'est pas un nombre entier, on ne peut appliquer le théorème de Cauchy à la fonction x^E qui n'est pas uniforme sur C_x . Néanmoins tant que l'on ne s'intéresse qu'au comportement asymptotique, on peut montrer que l'erreur commise tend vers 0 lorsque le volume tend vers l'infini. Cependant si l'on souhaite faire un calcul exact, on peut se servir du fait que dans l'expression de l'énergie des entiers apparaissent et permettent par un choix judicieux des variables d'introduire de nouvelles fonctions qui, elles, seront uniformes dans les domaines considérés. Malheureusement dans ce cas, le col est alors déterminé par un système de quatre équations non linéaires à quatre in-

connues (au lieu de deux dans le cas précédent) ce qui augmente sérieusement les difficultés de sa résolution. Nous montrerons dans le prochain paragraphe comment il est possible d'éviter ce type d'inconvénients.

2.4. Détail des approximations utilisées dans la méthode

Les valeurs de x et de y étant calculées, les équations (8) définissent donc asymptotiquement la valeur moyenne du nombre de particules et celle de l'énergie. Pour obtenir les formules habituelles des gaz de Bose-Einstein et de Fermi-Dirac, il suffit de développer :

$$\text{Log } g(u) = \mp \text{Log}(1 \mp u)$$

en série entière de u , ce qui conduit à un produit de trois séries du type :

$$\sum_{n=1}^{\infty} e^{-\frac{j h^2}{8\pi a_1^2 T} n^2} \quad (9)$$

Ces séries s'expriment en fonction de l'une des quatre fonctions thêta de Jacobi et on montre (Bellman-1961) que la série (9) peut être approchée par la quantité :

$$\frac{1}{2} \left\{ \left(\frac{8\pi a_1^2 k T}{j h^2} \right)^{1/2} - 1 \right\} \quad (10)$$

Enfin, négligeant 1 devant le radical, on trouve :

$$\sqrt{\frac{2\pi m k T}{h^2}} \frac{a_1}{j^{1/2}} \quad (11)$$

Ces différentes approximations conduisent à des restrictions du domaine de validité des formules que nous allons écrire maintenant. Nous reviendrons sur ce point plus tard. Le produit des trois séries fait donc apparaître un terme de la forme :

$$\frac{(2\pi m k T)^{3/2}}{h^3} \frac{a_1 a_2 a_3}{j^{3/2}}$$

Définissant la longueur d'onde thermique de de Broglie par

$$\Lambda \equiv \frac{h}{\sqrt{2\pi m k T}} \quad \text{et posant } V = a_1 a_2 a_3, \text{ on retrouve alors en portant}$$

dans (8), les formules habituelles relatives aux gaz de Bose-Einstein et de Fermi-Dirac :

$$\bar{N} = \frac{V}{\Lambda^3} \sum_{j=1}^{\infty} (\pm 1)^{j-1} \frac{y^j}{j^{3/2}} + o\left(\frac{1}{V}\right) \quad (12)$$

$$\bar{E} = \frac{3kT}{2} \frac{V}{\Lambda^3} \sum_{j=1}^{\infty} (\pm 1)^{j-1} \frac{y^j}{j^{5/2}} + o\left(\frac{1}{V}\right)$$

Nous nous bornerons à ce simple rappel des grandes lignes de cette méthode destiné uniquement à mieux mettre en évidence les différences fondamentales avec la méthode que nous allons exposer par la suite.

Cependant, nous tenons à faire remarquer que l'interprétation statistique des formules de la méthode de Darwin et Fowler, jointe à la notion de limite thermodynamique appelait alors un formalisme plus rigoureux. C'est ce qu'a compris et réalisé A.I. Khinchin (1949) en utilisant de façon élégante la théorie des probabilités, et plus spécialement le théorème improprement dénommé de la "limite centrale". Nous n'entrerons pas dans cette voie, mais nous allons montrer dans le prochain paragraphe, qu'en développant uniquement les techniques du calcul des dénombrements, on peut obtenir de manière exacte nombre de formules dont la théorie précédente ne donnait que des approximations grossières.

3. La méthode des partitions conditionnelles d'entiers

3.1. Introduction de la notion de partition

Il est possible d'effectuer le calcul du nombre de complexions en utilisant les mêmes techniques que précédemment mais en envisageant une autre voie. Il suffit pour cela d'étudier ce qui se passe si, dans la formule (4), on fait tendre les différentes dimensions linéaires du parallélépipède vers la même quantité, autrement dit, si l'on donne à l'enceinte initiale la forme d'un cube. Mathématiquement, cela revient à remplacer pour $i=1,2,3$,

a_i par $V^{1/3}$, ce qui transforme la formule (4) en :

$$E = \frac{h^2}{8m V^{2/3}} \sum_{k=1}^N \{n_{1k}^2 + n_{2k}^2 + n_{3k}^2\} \quad (13)$$

Si dans ces conditions, nous définissons :

$$\epsilon_k \equiv n_{1k}^2 + n_{2k}^2 + n_{3k}^2 \quad (14)$$

$$\epsilon \equiv \sum_{k=1}^N \epsilon_k$$

il ne reste plus qu'à remarquer que, les n_{ki} étant des entiers strictement positifs, ϵ_k et ϵ le sont aussi. Avec ces notations, la formule (13) s'écrit :

$$E = \frac{h^2}{8m V^{2/3}} \epsilon \quad (15)$$

et établit une correspondance biunivoque entre ϵ et E . Nous pouvons alors remplacer le calcul du nombre de complexions correspondant à l'énergie E d'un système de N particules, par le calcul du nombre de partitions de l'entier ϵ :

$$\epsilon = \sum_{k=1}^N \epsilon_k$$

en exactement N entiers strictement positifs, chaque partition étant soumise aux conditions suivantes :

- chaque entier de la partition devra pouvoir être représenté par une somme de trois carrés ; on devra alors compter chaque représentation dans le décompte général.

- chaque partition devra également contenir les restrictions imposées par les statistiques de Bose ou de Fermi, le même état pouvant ou non apparaître plusieurs fois. Ce sera à ce niveau éventuellement qu'il faudra tenir compte de ce que nous avons appelé les cas intermédiaires. Par la suite, et pour simplifier, nous restreindrons les formules à celles des statistiques de particules identiques.

Tenant pour acquis que le nombre de complexions dépend du volume V , et utilisant la bijection (15), nous pouvons représenter ce nombre par $W(\epsilon, N)$, ce qui permet d'écrire :

$$W(\epsilon, N) = \sum_{\epsilon_1 + \dots + \epsilon_N = \epsilon} r(\epsilon_1) \dots r(\epsilon_N) \quad (16)$$

où le "prime" indique que nous tenons compte des différentes conditions ci-dessus.

Dans cette formule, $r(p)$ désigne le nombre de représentations de l'entier p en une somme de carrés de trois entiers positifs et obéi-

à la propriété d'être nul si une telle représentation n'existe pas.

Par la suite, nous appellerons le nombre ϵ "énergie réduite", et souvent, énergie, par un abus de langage justifié par (15). A propos de cette formule, il n'est pas sans intérêt de remarquer que le "facteur de réduction" contient la quantité $\frac{8m}{h^2}$ ($= 3.10^{29}$ C.G.S. pour l'atome d'hydrogène) qui peut être considérée comme "grande". Dans ce langage, $r(p)$ représente la dégénérescence du niveau de base d'énergie ϵ_p , niveau qui est défini par la donnée de trois entiers strictement positifs.

Appliquant alors les principes dont nous avons parlé en 2.1., nous définissons l'entropie S par :

$$S = k \text{ Log } W(\epsilon, N) \quad (17)$$

définition à partir de laquelle on peut théoriquement calculer les variables thermodynamiques. Nous ne le ferons pas, préférant utiliser, comme dans le cas de la méthode de Fowler, la notion de fonction génératrice, qui sera maintenant appliquée à l'évaluation du nombre de partitions. Avant de passer à cette étape, nous pensons qu'il convient de faire remarquer ici que, dans le cas de la méthode de Darwin et Fowler, c'est la non-dégénérescence d'un état de base d'énergie E_1 qui permet le calcul, tandis que dans la méthode que nous proposons, c'est l'introduction du domaine cubique qui a pour conséquence la dégénérescence d'ordre $r(p)$ du niveau p et qui permet la transposition en langage de théorie des nombres de la recherche du nombre de complexions.

3.2. Fonction génératrice et nombre de complexions

Comme dans tout le problème de combinatoire, il est plus facile de calculer la fonction génératrice du nombre de complexions que ce nombre lui-même. En effet, celle-ci vaut :

$$G_B \text{ ou } F(x, y) = \sum_{\epsilon, N=0}^{\infty} W(\epsilon, N) x^\epsilon y^N \quad (18)$$

Ici, et contrairement aux équations (5) ou (6), où la sommation sur E implique plusieurs lignes d'explications, il n'y a pas la moindre ambiguïté sur les valeurs prises par ϵ . De plus, d'après la signification physique de $W(\epsilon, N)$, il est évident que :

$$G_B \text{ ou } F(1, 1) = \sum_{\epsilon, N=0}^{\infty} W(\epsilon, N) = \infty$$

autrement dit, pour que (18) ait un sens, il faut nécessairement que :

$$|x| < 1 \quad \text{et} \quad |y| < 1 \quad (19)$$

Au cours du calcul explicite de (18), les diverses restrictions sur W "tombent" pour donner :

$$G_B \text{ ou } F(x, y) = \prod_{\epsilon=0}^{\infty} (1 \mp y x^\epsilon)^{\mp r(\epsilon)} \quad (20)$$

forme remarquablement simple, eu égard à la complexité du problème. Il est intéressant de constater ici que, si l'on autorisait les ϵ_i à prendre des valeurs nulles (ce qui est incompatible avec les axiomes de la mécanique quantique, mais a été introduit en physique statistique par London (1938) à propos de sa théorie sur l'hélium liquide) le nombre de complexions serait profondément modifié.

$W(\epsilon, N)$ s'obtient à nouveau par une double quadrature en utilisant la formule intégrale de Cauchy :

$$W(\epsilon, N) = \frac{1}{(2i\pi)^2} \int_{C_\epsilon} \int_{C_N} dx dy \frac{e^{\text{Log } G_B \text{ ou } F(x, y)}}{x^{\epsilon+1} y^{N+1}} \quad (21)$$

Cette double intégrale s'évalue par la méthode du col et l'on peut montrer que, dans ce cas (Fowler-1966), le col est unique et que les valeurs de x et y le définissant sont les uniques solutions du système :

$$y \frac{\partial}{\partial y} \left\{ \sum_{i=0}^{\infty} \mp r(i) \text{Log}(1 \mp y x^i) \right\} - (N+1) = 0$$

$$x \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \sum_{i=0}^{\infty} \mp r(i) \text{Log}(1 \mp y x^i) \right\} - (\epsilon+1) = 0$$

soit encore :

$$N+1 = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{y x^i r(i)}{1 \mp y x^i}$$

$$\epsilon+1 = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{i y x^i r(i)}{1 \mp y x^i} \quad (22)$$

Ces formules sont donc des formules exactes déterminant de façon unique x et y en fonction de N et de E .

3.3. Interprétation statistique et physique des formules (22)

Il est intéressant de noter que les formules (22) contiennent les interprétations statistiques usuelles des gaz de Fermi-Dirac et de Bose-Einstein. Il suffit, en effet, de remarquer que l'entier i peut s'interpréter comme une énergie réduite, et donc, le reste, comme le nombre moyen de particules ayant cette énergie. Si donc, nous posons :

$$\epsilon_i \equiv i \quad ; \quad \bar{n}_i \equiv \frac{r(i) x^i y}{1 \mp x^i y} \quad (23)$$

et si nous négligeons 1 devant N et ϵ , les équations (22) s'écrivent sous la forme :

$$N = \sum_{i=0}^{\infty} \bar{n}_i \quad (24)$$

$$\epsilon = \sum_{i=0}^{\infty} \bar{n}_i \epsilon_i$$

Nous nous contenterons de faire les remarques suivantes :

a. il s'agit bien d'une valeur moyenne du nombre de particules : les \bar{n}_i ne sont pas en général des entiers.

b. les caractéristiques de la statistique choisie se retrouvent dans les valeurs moyennes. Nous avons, en effet, compte tenu de

(19), dans le cas de la statistique de Bose $\frac{x^i y}{1 - x^i y} \geq 1$, tandis que dans celle de Fermi $\frac{x^i y}{1 + x^i y} \leq 1$, ce qui impose au nombre

moyen de particules dans l'état d'énergie ϵ_i d'être au plus égal à la dégénérescence comme il convient dans ce dernier cas.

c. si nous voulions démontrer ces assertions, jusqu'ici qualitatives, il faudrait définir à nouveau une notion de valeur moyenne. Nous aboutirions à ce résultat en utilisant la fonction génératrice normalisée à 1 comme densité, ce qui revient à reprendre point par point le raisonnement de Fowler.

d. il est également possible de démontrer que les \bar{n}_i définis ci-dessus sont ceux qui maximisent le nombre de complexions et donc, l'entropie.

Par ailleurs, il est intéressant et utile de se demander si les valeurs x et y solutions du système (22) introduites dans le seul but d'évaluer une intégrale, n'auraient pas une signification physique. La réponse à cette question est maintenant classique, et pour la retrouver, il suffit de suivre une procédure analogue à celle suivie par Schrödinger (1967) ou par Hill (1956). Il est néanmoins beaucoup plus rapide de calculer la fonction de grand-partition de l'ensemble grand-canonique que nous voulons étudier. Pour cela, nous évaluons la fonction de partition de l'ensemble canonique de N particules en équilibre à la température T dans un volume V :

$$Q_N(V, T) = \sum_{(\text{états accessibles})} e^{-\beta E_e}$$

où E_e est l'énergie correspondant à un état et où $\beta = 1/kT$. Cette formule peut s'écrire compte tenu des différentes définitions données ci-dessus :

$$Q_N(V, T) = \frac{\sum_{(\text{énergies possibles du système})} (\text{nombre d'états d'énergie } E_e)}{e^{-\beta \frac{h^2}{8m V^{2/3}} \epsilon}} = \sum_{\epsilon=1}^{\infty} W(\epsilon, N) e^{-\beta E_e} \quad (25)$$

la fonction de grand-partition s'écrit alors :

$$Q(z, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Q_N(V, T) = H \left[1 \mp z e^{-\frac{\beta h^2}{8m V^{2/3}}} \right]^{-r(\epsilon)} \quad (26)$$

($z = e^{\beta\mu}$ est la fugacité et μ est le potentiel chimique). Si nous identifions (26) et (20), nous retrouvons le fait que la fonction de partition de l'ensemble grand-canonique n'est autre que la valeur de la fonction génératrice du nombre de complexions pour :

$$x = e^{-\frac{\beta h^2}{8m V^{2/3}}} \quad ; \quad y = z = e^{\beta\mu} \quad (27)$$

Cette méthode permet de retrouver aisément le lien entre x , y et les diverses quantités physiques du système. Néanmoins, la véritable démonstration se trouve dans les ouvrages cités plus haut. Si l'on admet cette dernière, le raisonnement ci-dessus devient une

démonstration de l'identité des résultats des calculs effectués à partir des ensembles microcanoniques, canoniques ou grand-canoniques dans le cas des systèmes sans interaction et indépendamment de toute limite thermodynamique.

Nous pouvons également formuler ce résultat de la façon suivante : la méthode du col appliquée au calcul de l'équation d'état d'un ensemble micro-canonique n'est autre que la transposition mathématique de la notion d'ensemble canonique ou grand-canonique.

Ceci étant, et en tenant compte des résultats ci-dessus, nous pouvons réécrire nos principales formules sous la forme :

$$G_B \text{ ou } F(x,y) = \prod_{i=0}^{\infty} \left[1 \mp e^{\beta\mu - \frac{\beta h^2}{8m V^{2/3}} \epsilon_i} \right]^{-r(i)} \quad (28-a)$$

$$N + 1 = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{r(\epsilon_i)}{e^{\frac{\beta h^2}{8m V^{2/3}} \epsilon_i} - \beta\mu} = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{r(E_i)}{e^{\beta(E_i - \mu)} - 1} \quad (28-b)$$

$$E + \frac{h^2}{8m V^{2/3}} = \frac{h^2}{8m V^{2/3}} \sum_{i=0}^{\infty} \frac{\epsilon_i r(\epsilon_i)}{e^{\frac{\beta h^2}{8m V^{2/3}} \epsilon_i} - \beta\mu} = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{r(E_i) E_i}{e^{\beta(E_i - \mu)} - 1} \quad (28-c)$$

où l'on a utilisé (15) et la simplification d'écriture $r(\epsilon_i) = r(E_i)$. Enfin, les conditions (19) impliquent :

$$\mu \leq E_i \quad \text{pour tout } i \quad (29)$$

3.4. Fonction de partition approchée de l'ensemble canonique

En nous servant des diverses interprétations physiques du paragraphe 3.3., nous allons donner en exemple d'utilisation de la méthode, le calcul approché de la fonction de partition de l'ensemble canonique.

En effet, x et y ayant la signification (27), $G(x,y)$ est la fonction de partition de l'ensemble grand-canonique, et celle de l'ensemble canonique s'en déduit par :

$$Q_N(V,T) = \frac{1}{2i\pi} \int_{C_N} dy \frac{G(x,y)}{y^{N+1}} \quad (30)$$

En posant :

$$\begin{aligned} \phi(y) &= -(N+1) \text{Log } y + \text{Log } G(x,y) \\ &= -(N+1) \text{Log } y \mp \sum_{i=0}^{\infty} r(i) \text{Log}(1 \mp y x^i) \end{aligned} \quad (31)$$

Q_N s'écrit :

$$Q_N(V,T) = \frac{1}{2i\pi} \int_{C_N} e^{\phi(y)} dy$$

intégrale que nous nous contenterons d'évaluer au premier ordre de la méthode du col. Rappelons brièvement cette technique : ϕ étant analytique en y , le col est défini dans le plan complexe des y par :

$$\phi'(y_0) = 0 = -\frac{N+1}{y_0} + \sum_{i=0}^{\infty} \frac{r(i) x^i}{1 \mp y_0 x^i} \quad (32)$$

Les différents théorèmes sur la méthode du col (Fowler-1966) montrent alors que y_0 est l'unique nombre réel satisfaisant à (32) dans le domaine d'analyticité de ϕ . On développe alors ϕ en série de Taylor autour de y_0 , ce qui permet d'écrire Q_N sous la forme :

$$Q_N(V,T) = \frac{1}{2i\pi} e^{\phi(y_0)} \int_{C_N} e^{\frac{(y-y_0)^2}{2} \phi''(y_0) + \dots} dy$$

$$\begin{aligned} \text{où } \phi''(y_0) &= \frac{N+1}{y_0^2} + \sum_{i=0}^{\infty} \frac{r(i) x^{2i}}{(1 \mp y_0 x^i)^2} \\ &= \frac{1}{y_0} \sum_{i=0}^{\infty} \frac{r(i) x^i}{(1 \mp y_0 x^i)^2} \end{aligned}$$

est une quantité positive et où C_N est un contour entourant le point y_0 dans le domaine d'analyticité. On déforme alors le contour pour le faire passer par y_0 et on montre que, lorsque N et V sont "assez grands", l'essentiel de la contribution de l'intégrand se trouve sur une droite perpendiculaire en y_0 à l'axe Ré(y)

et dans un voisinage de ce point. Autrement dit, on peut écrire en posant : $y - y_0 = iu$

$$Q_N(V, T) \approx \frac{1}{2i\pi} e^{\phi(y_0)} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{u^2}{2}} \phi''(y_0) + \dots \quad du$$

Pour obtenir le résultat au premier ordre de la méthode du col, il suffit alors de négliger les termes d'ordres supérieurs ou égaux à 3 dans l'intégrant, ce qui réduit le calcul de l'intégrale à celui d'une gaussienne. Nous obtenons donc :

$$Q_N(V, T) = \frac{e^{\phi(y_0)}}{\sqrt{2\pi \phi''(y_0)}} = \frac{\prod_{i=0}^{\infty} (1 \mp y_0 x^i)^{\mp r(i)}}{y_0^{N+1} \sqrt{\frac{2\pi}{y_0} \sum_{i=0}^{\infty} \frac{r(i) x^i}{(1 \mp y_0 x^i)^2}}} \quad (33)$$

formule à partir de laquelle on peut déduire les différentes propriétés thermodynamiques du modèle.

3.5. Formulation habituelle des équations d'état des gaz de Bose-Einstein et de Fermi-Dirac

Bien que cela ne soit nullement nécessaire sauf pour notre propre satisfaction intellectuelle, il nous reste à retrouver à partir des formules exactes que nous avons démontrées en 3.1., 3.2., 3.3. les formules approchées habituelles des gaz de Bose-Einstein et de Fermi-Dirac. Pour cela, nous allons utiliser successivement deux approximations : l'une porte sur le nombre de représentations de l'entier p comme somme des carrés de trois entiers positifs ; ce sera la formule asymptotique suivante :

$$r(p) \sim \frac{1}{2^3} \frac{\pi^{3/2}}{\Gamma(3/2)} \sqrt{p} = \frac{\pi}{4} \sqrt{p} \quad (34)$$

Nous ne démontrerons pas cette formule, nous contentant dans l'appendice 6.1. d'indiquer d'où elle vient et les références correspondantes.

La seconde approximation nous donnera la valeur approchée de l'intégrale d'Appel (1878), intégrale qui apparaîtra par l'intermédiaire de sa représentation sous la forme de la série entière :

$$\zeta(s, z) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{z^n}{n^s}$$

série que nous approcherons par :

$$\zeta(s, z) \approx \Gamma(1-s) (-\log z)^{s-1} \quad (35)$$

Nous démontrerons cette formule dans l'appendice 6.2.

Pour retrouver la formulation habituelle des gaz de Bose-Einstein et de Fermi-Dirac, il suffit de développer dans les formules (22) les dénominateurs en série de puissances de la variable $y x^i$, ce qui permet d'obtenir après permutation des signes \sum :

$$N + 1 = \sum_{k=1}^{\infty} (\pm 1)^{k-1} y^k \sum_{i=0}^{\infty} x^{ik} r(i)$$

$$\epsilon + 1 = \sum_{k=1}^{\infty} (\pm 1)^{k-1} y^k \sum_{i=0}^{\infty} i x^{ik} r(i)$$

formules dans lesquelles il convient de rappeler que x et y sont reliés aux données du système par :

$$x = e^{-\frac{\pi}{4} \frac{\Lambda^2}{V^{2/3}}} ; \quad y = e^{\beta\mu} ; \quad \Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkt}} \quad (36)$$

L'utilisation de la formule asymptotique (34) conduit alors aux expressions :

$$N + 1 \approx \frac{1}{2^3} \frac{\pi^{3/2}}{\Gamma(3/2)} \sum_{k=1}^{\infty} (\pm 1)^{k-1} y^k \sum_{i=1}^{\infty} x^{ki} \sqrt{i}$$

$$\epsilon + 1 \approx \frac{1}{2^3} \frac{\pi^{3/2}}{\Gamma(3/2)} \sum_{k=1}^{\infty} (\pm 1)^{k-1} y^k \sum_{i=1}^{\infty} x^{ki} i^{3/2}$$

Il ne reste plus qu'à remplacer dans les équations ci-dessus la deuxième série par sa valeur approchée par (35), à négliger 1 devant N et ϵ , et à multiplier la seconde équation par le facteur $h/(8mV^{2/3})$ pour obtenir les expressions bien connues :

$$N \approx \frac{V}{\Lambda^3} \sum_{k=1}^{\infty} (\pm 1)^{k-1} \frac{y^k}{k^{3/2}}$$

$$E \approx \frac{3kT}{2} \frac{V}{\Lambda^3} \sum_{k=1}^{\infty} (\pm 1)^{k-1} \frac{y^k}{k^{5/2}}$$

Il est alors aisé (Huang-1956) de retrouver les formules habituelles correspondantes des gaz de Bose-Einstein et de Fermi-Dirac.

En ce qui concerne la pression, nous pourrions utiliser la méthode indiquée en 2.1., mais il est beaucoup plus simple de se servir de l'identification (3.3.) des résultats que l'on obtiendrait avec ceux dérivant de la méthode d'étude de l'ensemble grand-canonique correspondant. En effet, x et y étant définis par les équations (36), nous savons (Huang-1956) que la pression s'exprime par :

$$\begin{aligned} \frac{PV}{kT} &= \text{Log } G_B \text{ ou } F(x, y) \\ &= \sum_{\epsilon=0}^{\infty} r(\epsilon) \log(1 \mp y x^{\epsilon}) \end{aligned} \quad (38)$$

développant le logarithme en série entière, nous pouvons alors faire apparaître :

$$\frac{PV}{kT} = \sum_{\epsilon=0}^{\infty} r(\epsilon) \sum_{k=1}^{\infty} (\pm 1)^{k-1} \frac{y^k x^{\epsilon k}}{k}$$

et l'utilisation de (36) permet de transformer cette formule en :

$$\frac{PV}{kT} = \frac{1}{2^3} \frac{\pi^{3/2}}{\Gamma(3/2)} \sum_{k=1}^{\infty} (\pm 1)^{k-1} \frac{y^k}{k} \sum_{\epsilon=0}^{\infty} \epsilon^{1/2} x^{\epsilon k}$$

Dans cette dernière équation, le remplacement de la seconde série par une intégrale permet de relier sa valeur à celle d'une fonction eulérienne de seconde espèce :

$$\begin{aligned} \sum_{\epsilon=0}^{\infty} \epsilon^{1/2} (x^k)^{\epsilon} &= \int_0^{\infty} \epsilon^{1/2} e^{-\frac{\pi}{4} \frac{\Lambda^2}{v^{2/3}} k \epsilon} d\epsilon \\ &= \frac{\Gamma(3/2)}{\left[\frac{\pi}{4} \frac{\Lambda^2}{v^{2/3}} k \right]^{3/2}} \end{aligned} \quad (39)$$

ce qui permet d'obtenir en reportant dans PV la formule habituelle :

$$\frac{PV}{kT} = \frac{1}{\Lambda^3} \sum_{k=1}^{\infty} (\pm 1)^{k-1} \frac{y^k}{k^{5/2}} \quad (40)$$

L'approximation (39) est justifiée par la grande valeur du terme $\frac{\pi}{4} \frac{\Lambda^2}{v^{2/3}}$, valeur sur laquelle nous avons déjà attiré l'attention dans le paragraphe 3.1.

Il est enfin bien connu (Huang-1956) qu'à partir des équations (37) et (40), on retrouve toutes les propriétés des gaz de particules libres, propriétés que nous aurions pu aussi bien obtenir en appliquant les mêmes approximations à l'équation (33) définissant la fonction de partition de l'ensemble canonique. Nous n'entrerons pas dans le détail de ce calcul qui n'apporte rien de nouveau.

3.6. Importance des approximations implicitement admises dans les formules traditionnelles

Il est tout à fait essentiel lorsqu'on utilise une formule obtenue après approximations de se faire une idée de l'ordre de grandeur des quantités négligées. Ce n'est la plupart du temps pas possible, par contre, et c'est notre cas, si l'on dispose de deux méthodes distinctes aboutissant au même résultat, l'une peut mettre en évidence de façon plus frappante ses propres approximations, et par là même, celles de l'autre.

Dans notre cas, chacune des méthodes utilise successivement deux approximations. Dans la méthode de Fowler, on remplace tout d'abord la fonction de Jacobi :

$$\sum_{n=1}^{\infty} e^{-\alpha n^2} \quad \text{par} \quad \frac{1}{2} \left(\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} - 1 \right) \quad (41)$$

Cette approximation est justifiée (et même recommandée) toutes les fois que α est petit, lorsqu'on veut calculer numériquement la série ; par contre, elle cesse d'être correcte lorsqu' α croît.

Compte tenu du fait que $\alpha = \frac{j h^2}{8m a_1^2 T} (\sim 3 \cdot 10^{-30} \frac{j}{a_1^2 T})$ pour l'atome

d'hydrogène), on peut à bon droit considérer que tant que l'on ne travaille pas au voisinage de $T=0^\circ\text{K}$ et que, si l'on prend la limite thermodynamique (à cause du j sur lequel on sommera ultérieurement) la formule (41) fournit bien terme à terme l'approximation que l'on attend.

Par contre, celle qui consiste à remplacer :

$$\frac{1}{2} \left(\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} - 1 \right) \quad \text{par} \quad \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \quad (42)$$

si elle est justifiée pour un terme, devient beaucoup plus douteuse lorsqu'elle s'effectue dans chaque terme d'une série. Elle conduit à une erreur difficilement chiffrable lorsque le résultat que l'on cherche correspond à un produit de trois séries du même type.

La méthode que nous proposons dans ce paragraphe peut aider à donner une idée de l'ordre de l'approximation effectuée. En effet, dans cette partie, nous utilisons également successivement deux approximations, et si la seconde est du même genre que celle utilisée par Fowler (cf. Appendice 6.2.), la première est une *évaluation asymptotique* dont nous allons en quelques lignes tenter d'explicitier l'importance.

Outre le fait qu'elle est en $O(n^\gamma)$ (avec $\gamma = 1/2 - \delta$; δ petit et positif), elle consiste à associer à toute valeur de n le *premier terme d'une série asymptotique*, soit :

$$r(n) \sim \frac{1}{2^3} \frac{\pi^{3/2}}{\Gamma(3/2)} \sqrt{n}$$

Or il est bien connu que tout entier n est pas décomposable sous la forme d'une somme de trois carrés. On connaît même les nombres qui ne le sont pas : ce sont (Erdelyi-1953 ; Serre-1977) tous les nombres de la forme $4^p(8q + 7)$, où p et q sont des entiers. Ceci veut dire que, par exemple, dans les équations (22), environ 10% des termes sont nuls. Les approcher par une formule du type (34) indique que, même si le résultat peut être justifié par ses conséquences, l'évaluation de l'erreur commise est un problème qui existe, qui est important, qui est difficile et qui n'est pas résolu bien que l'on n'en parle jamais. Il faut également avoir à l'esprit que les erreurs commises dans (34) et (42) sont du même ordre de grandeur.

3.7. Les généralisations possibles de la méthode

Dans la première partie de ce paragraphe, nous avons montré comment le fait d'étudier les particules dans un volume cubique entraînait la possibilité d'identifier le nombre de complexions à un nombre de partitions conditionnelles. Ce procédé est évidemment susceptible de généralisations. Regardons par exemple, ce qu'il se passe, si dans la formule générale (4) de définition de l'énergie d'un système de particules dans une boîte parallélépipédique de dimensions a_1, a_2, a_3 , les a_i sont systématiquement choisis dans un rapport rationnel. Pour simplifier les expressions, nous

poserons

$$a_j = \lambda_j a \quad \text{pour } j = 1, 2, 3$$

et où les $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ sont trois entiers positifs. L'expression (4) s'écrit alors :

$$E = \frac{h^2}{8m a^2 (\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3)^2} \sum_{i=1}^N (\lambda_2 \lambda_3)^2 n_{1i}^2 + (\lambda_1 \lambda_3)^2 n_{2i}^2 + (\lambda_1 \lambda_2)^2 n_{3i}^2$$

En notant :

$$k_1 \equiv (\lambda_2 \lambda_3)^2 ; \quad k_2 \equiv (\lambda_3 \lambda_1)^2 ; \quad k_3 \equiv (\lambda_1 \lambda_2)^2$$

nous voyons que, puisque les k_i et les n_{ij} sont des entiers, le nombre de complexions peut s'identifier au nombre de partitions de l'entier :

$$\frac{8m a^2 (\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3)^2 E}{h^2}$$

de la forme :

$$k_1 \sum_{i=1}^N n_{1i}^2 + k_2 \sum_{i=1}^N n_{2i}^2 + k_3 \sum_{i=1}^N n_{3i}^2$$

et soumises aux restrictions de la statistique.

Ce résultat n'est pas seulement académique comme il peut sembler à première vue. Il fait, en effet, apparaître les représentations d'un nombre sous la forme d'une somme de N carrés ($N \geq 4$) sur lesquelles on dispose de beaucoup plus de renseignements et sur lesquelles il est plus aisé d'obtenir des formules d'approximations plus rapidement convergentes. (Erdelyi-1953 ; Rademacher). Nous ne développerons néanmoins pas ce point plus avant, nous contentant de souligner que c'est par de telles méthodes que l'on obtiendra les valeurs numériques les plus précises.

4. Particules classiques et particules de masse nulle

4.1. La limite classique et les équations des gaz parfaits

A partir du moment où l'on dispose des équations des gaz de Bose-Einstein et de Fermi-Dirac, il est facile et la procédure est bien connue, de retrouver celles des gaz parfaits. Nous allons indiquer ici un moyen plus direct de parvenir au même résultat.

Dans les équations (22), nous négligeons l devant N ou ϵ , puis $y x^i$ devant l . Nous utilisons, ensuite, la formule d'approximation (34) pour $r(i)$, puis nous remplaçons la série obtenue par une intégrale pour obtenir le système :

$$N = \frac{1}{2^3} \frac{\pi^{3/2}}{\Gamma(3/2)} y \int_0^\infty x^t t^{1/2} dt$$

$$\epsilon = \frac{1}{2^3} \frac{\pi^{3/2}}{\Gamma(3/2)} y \int_0^\infty x^t t^{3/2} dt$$

Les intégrales ci-dessus sont à nouveau reliées à l'intégrale eulérienne de seconde espèce (fonction Γ). Utilisant les propriétés de cette dernière et le lien (15) entre ϵ et E , nous pouvons montrer que :

$$N = y \frac{V}{\Lambda^3}$$

$$E = \frac{3}{4} \frac{y h^2}{m \pi} \frac{V}{\Lambda^5}$$

L'élimination de y entre ces deux équations et l'explicitation de Λ (36), permettent ensuite de retrouver la relation classique :

$$E = \frac{3}{2} N k T \quad (43)$$

Pour ce qui est de la pression, la même approximation que ci-dessus ($y x^i$ petit devant l) effectuée dans la fonction génératrice (20) remplace cette dernière par :

$$G_B \text{ ou } F(x, y) \approx \prod_{\epsilon=0}^{\infty} (1 + r(\epsilon) y x^\epsilon) \quad (44)$$

expression à partir de laquelle, par des approximations analogues à celles utilisées pour le calcul de l'énergie, nous pouvons déduire :

$$\frac{P}{kT} = \frac{1}{V} \text{Log } G_B \text{ ou } F(x, y) = \frac{y}{\Lambda^3} = \frac{N}{V}$$

qui n'est autre que l'équation d'état des gaz parfaits :

$$P V = N k T \quad (45)$$

Nous nous contenterons de ces résultats, faisant simplement remarquer que le fait de négliger $y x^i$ devant l , revient tout simplement à éliminer toute distinction entre bosons et fermions.

4.2. Le cas du rayonnement

Bien que ce cas soit de première importance, nous ne le traiterons que brièvement puisque le calcul correspondant a été effectué par Auluck et Kothari (1946). Nous nous contenterons donc d'exposer le problème, montrant comment il est possible de retrouver leurs résultats à partir de ceux du paragraphe 3.

Le cas que nous envisageons est celui du photon, classiquement assimilé à un oscillateur harmonique linéaire de fréquence ν . La mécanique quantique nous apprend qu'un tel oscillateur a pour énergie :

$$(\epsilon_i + \frac{1}{2}) h \nu$$

où ϵ_i est un entier positif ou nul.

Appliquant à nouveau le principe de l'additivité de l'énergie, nous obtenons pour l'énergie d'un système de N oscillateurs linéaires enfermés dans une enceinte adéquate :

$$E = \frac{N}{2} h \nu + h \nu \sum_{i=1}^N \epsilon_i \quad (46)$$

Nous introduisons ensuite l'interprétation en partitions d'entiers, en remarquant que l'équation (46) peut se mettre sous la forme :

$$\frac{E - \frac{N}{2} h \nu}{h \nu} = \sum_{i=1}^N \epsilon_i \quad (47)$$

les deux membres de l'égalité étant des entiers.

Assimilant ensuite les photons à des bosons, les égalités (46) ou (47) interprètent le nombre de complexions comme le nombre

de partitions $p_N(\epsilon)$ de l'entier $\epsilon = \sum_1^N \epsilon_i$ en au plus N entiers positifs, puisque les valeurs $\epsilon_i = 0$ peuvent être atteintes. Cette remarque faite, il est aisé de trouver les analogues des équations (20) et (22), puis en utilisant la formulation asymptotique de $p_N(\epsilon)$ d'obtenir les équations habituelles du rayonnement. Nous ne le ferons pas, nous contentant d'indiquer que l'on peut retrouver ces équations en faisant les remarques suivantes :

L'adoption des hypothèses ci-dessus revient à supposer que les particules en question sont des particules de Bose dont l'énergie de base n'est pas dégénérée. Il est donc possible de reprendre tels quels tous les raisonnements du paragraphe 3., ne gardant dans les formules que ce qui concerne la statistique de Bose-Einstein, remplaçant $r(i)$ par 1, puis (changement de la "dimension de l'énergie") le facteur $h^2/8m V^{2/3}$ par h , et enfin (changement de l'origine de l'énergie) E par $E - \frac{N}{2} h\nu$.

Un léger changement est à signaler : la fonction génératrice que l'on obtient ainsi est celle qui correspond à $P_N(\epsilon)$, partitions de ϵ en exactement N entiers strictement positifs. Le lien avec $p_N(\epsilon)$ est donné par la relation évidente suivante :

$$p_N(\epsilon) = \sum_{k=0}^N P_k(\epsilon) \quad (48)$$

La formulation asymptotique de l'une fournissant celle de l'autre, il n'y a plus qu'à effectuer les calculs pour retrouver les résultats d'Auluck et de Kothari.

5. Conclusions

Nous avons montré que quels que soient les problèmes relatifs aux gaz de particules sans interaction, qu'elles soient massiques ou non, leur étude pouvait se faire en termes de dénombrement, les fonctions de la théorie des nombres représentant les partitions conditionnelles d'entiers s'imposant comme un outil de choix. La formulation asymptotique de ces dernières nous a de plus permis de retrouver les équations habituelles des gaz de Bose-Einstein, de Fermi-Dirac et des photons.

Nous avons rappelé les grandes lignes de la théorie de Fowler, parce qu'à notre connaissance, c'est la seule, avec celle que nous

avons exposé dans le paragraphe 3. qui prenant appui sur des raisonnements mathématiques convenables, permette une discussion sur la validité des formules admises aujourd'hui. En effet, les différents traités sur cette question ont en général l'habitude d'é luder ce type de problèmes en faisant des transformations du type :

$$\sum_{\vec{p}} \rightarrow \frac{V}{h^3} \int d\vec{p}$$

où \vec{p} est l'impulsion de l'une des particules. Avec de telles "transformations", la nécessité d'une limite thermodynamique s'impose. L'inconvénient manifeste de telles méthodes est qu'elles cachent les véritables problèmes derrière un vocabulaire historiquement flou.

La méthode que nous proposons évite ces pseudo-démonstrations et n'est autre, comme nous l'avons dit dans l'introduction qu'un des prolongements logiques de celle de Fowler. Elle met de plus en évidence que, si les dénombrements forment le matériau de base de la mécanique statistique, il est satisfaisant de penser que la théorie des nombres puisse avoir son mot à dire.

Comme nous avons montré de quelle façon les équations habituelles des gaz de particules libres étaient des équations approchées, il nous semble que, maintenant, l'intérêt devrait se porter sur la recherche de formules plus précises, ou sur les propriétés analytiques des équations exactes (par exemple, sur les équations (20) ou (22)). Les conséquences de telles études peuvent éclairer d'une lumière totalement nouvelle une notion telle que celle de la condensation de Bose-Einstein.

Il n'est pas possible, dans le cadre de cette étude, d'évoquer la longue suite d'articles parmi lesquels ceux d'A. Einstein (1924-25), G.E. Uhlenbeck (1927), B. Kahn (1938), F. London (1938), R.H. Fowler & H. Jones (1938), L. Tisza (1940), G. Schubert (1946-47), R.B. Dingle (1949), N.V. Temperley (1949), A.R. Fraser (1951), forment une liste non exhaustive, mais dont les développements variés sont tels que l'on peut se demander s'il n'existerait pas plusieurs condensations de Bose-Einstein, à moins qu'au contraire, elle n'ait aucun sens.

En tout état de cause, et contrairement à ce que prétendent la plupart des exposés sur cette question, les problèmes soulevés sont nombreux et loin d'être élémentaires.

La définition même de la condensation varie selon que les auteurs admettent ou non l'existence d'une énergie fondamentale nulle. Cette hypothèse n'est pas seulement une figure de style, elle modifie profondément le nombre d'états accessibles du système, et comme, de plus, elle est en contradiction flagrante avec les canons actuels de la mécanique quantique, de son acceptation devrait découler de profondes modifications de la microphysique des ensembles de particules.

Par ailleurs, si la plupart des auteurs s'accordent à classer la condensation de Bose-Einstein parmi les transitions de phase du premier ordre, bien qu'elle ne satisfasse pas à la classification d'Ehrenfest (1933), d'autres n'y voient qu'un exercice de mathématiques dénué d'applications physiques.

Plus grave est le fait que, si condensation il y a, elle a lieu dans un domaine où la définition même de la température thermodynamique devient équivoque. La façon la plus élémentaire de mettre cela en évidence est d'écrire la définition (3) de la température dans un ensemble microcanonique.

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = k \frac{\partial \text{Log } W(E, N)}{\partial E}$$

que l'on obtient donc en différentiant une variable discrète obtenue de façon approchée par une autre variable discrète. Si cette approximation est plus que valable à haute température, au voisinage de quelques degrés Kelvin (Hélium superfluide), et encore plus pour les transitions de l'Hélium 3, le résultat devient plus que douteux. Le fait de définir la température dans les ensembles canoniques ou grand-canoniques ne change rien à ce problème (Fer-1980).

On ne peut espérer répondre à ces problèmes et à de nombreux autres qu'en effectuant des calculs exacts. Ainsi, les calculs des paragraphes précédents peuvent être considérés comme une approche de ces questions. Néanmoins, il est honnête de dire que, si l'interprétation en tant que partitions conditionnelles d'entiers reste valable lors d'une éventuelle condensation, la méthode du col, elle, ne s'applique plus, à ce niveau aux bosons (Schubert-1946-47 ; Dingle-1949). Il faut alors envisager d'autres moyens d'évaluation.

La théorie analytique des nombres, dont les résultats ont fourni l'outil mathématique de base de ce travail, est à l'heure actuelle en pleine évolution, en particulier dans le domaine du calcul sur les corps p-adiques, et l'on peut espérer dans un proche

avenir, qu'elle nous donnera des moyens encore plus puissants pour pouvoir envisager de résoudre des problèmes du type de ceux dont nous avons parlé ci-dessus.

6. Appendices

6.1. Introduction au calcul du nombre de représentations d'un nombre comme somme de carrés

Il ne nous paraît pas nécessaire de reproduire ici les démonstrations mathématiques conduisant à la formule (34) et ceci pour deux raisons : la première est que son exposé est fort long l'article de base (1918) de Hardy et Ramanujan est en effet long de 41 pages. Il est donc bien évident que même en l'allégeant, cela doublerait le nôtre et personne n'empêche le lecteur intéressé de le consulter. La seconde raison est celle que nous avons exposé dans la conclusion, à savoir que cette formule ne permet que de retrouver des résultats connus et que ceci ne nous paraît donc pas une direction prometteuse de travail. Aussi, nous nous contenterons d'en exposer les grandes lignes.

Les théoriciens des nombres appellent $r_k(n)$ le nombre de k-tuples :

$$(n_1, \dots, n_k),$$

où n_i est un entier relatif et tels que :

$$n = n_1^2 + \dots + n_k^2$$

Avec ces notations, nous aurons donc, par exemple :

$$r_2(1) = 4 \quad \text{car } 1 = (\pm 1)^2 + (0)^2 = (0)^2 + (\pm 1)^2$$

$$r_2(5) = 8 \quad \text{car } 5 = (\pm 2)^2 + (\pm 1)^2 = (\pm 1)^2 + (\pm 2)^2$$

D'après cette définition, est donc considérée comme représentation différente, une représentation dont les termes sont permutés (ce qui n'est pas le cas dans la théorie des partitions d'un entier). Il pourra être intéressant de réfléchir sur la signification physique d'une telle remarque.

Il est ensuite possible de définir analytiquement $r_k(n)$ en introduisant la troisième fonction de Jacobi de second argument nul :

$$\theta(x) = \sum_{-\infty}^{+\infty} x^{n^2} \quad |x| < 1$$

Si nous calculons :

$$\theta^k(x) = \left(\sum_{-\infty}^{+\infty} x^{n^2} \right)^k = \sum_{n_1=-\infty}^{+\infty} \dots \sum_{n_k=-\infty}^{+\infty} x^{n_1^2 + \dots + n_k^2}$$

et si nous remarquons que $r_k(n)$ représente le nombre de fois où n apparaît dans l'exposant comme somme de k carrés, nous obtenons :

$$\theta^k(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \left(\sum_{n_1^2 + \dots + n_k^2 = n} 1 \right) x^n = \sum_{n=0}^{\infty} r_k(n) x^n$$

La formule intégrale de Cauchy permet alors d'écrire :

$$r_k(n) = \frac{1}{2i\pi} \int_C \frac{\theta^k(x) dx}{x^{n+1}}$$

où C est un contour convenable décrit dans le sens positif et strictement contenu dans le cercle unité.

Hardy et Ramanujan ont alors montré que $r_k(n)$ peut être représenté par une série asymptotique dont nous n'utiliserons que le premier terme :

$$r_k(n) \sim \frac{\pi^{k/2}}{\Gamma(k/2)} n^{k/2 - 1}$$

terme dans lequel Γ représente l'intégrale eulérienne de seconde espèce. Cette expression se démontre différemment selon les valeurs de k et le lecteur intéressé trouvera les références de l'abondante littérature correspondante dans Erdelyi (1953). Nous nous contenterons de faire remarquer que :

$$\frac{\pi^{k/2}}{\Gamma(k/2)} n^{k/2 - 1}$$

n'est pas la surface de la sphère de rayon n dans R^k .

Il nous reste à relier les quantités qui nous intéressent à toutes ces formules. Pour cela, il nous suffit d'introduire le fait que les n_i sont strictement positifs, ce qui revient à choisir pour fonction de base :

$$\tau(x) \equiv \sum_1^{\infty} x^{n^2} \quad |x| < 1$$

qui donnera comme fonction génératrice des $r(n)$

$$\sum_{n=0}^{\infty} r(n) x^n \equiv \left(\sum_{p=1}^{\infty} x^{p^2} \right) \equiv \tau^3(x)$$

avec la convention implicite que $r(0) = r(1) = r(2) = 0$.

τ et θ étant reliés par :

$$\theta(x) = 1 + 2 \tau(x)$$

nous pouvons écrire :

$$r(n) = \frac{1}{2i\pi} \int_C \frac{\tau^3(x) dx}{x^{n+1}} = \frac{1}{2^3} \frac{1}{2i\pi} \int_C \frac{(\theta(x) - 1)^3}{x^{n+1}} dx$$

et donc la relation :

$$2^3 r(n) = r_3(n) - 3 r_2(n) + 3 r_1(n) + \delta_{n,1}$$

Compte tenu du fait que :

$$\frac{r_{k+1}(n)}{r_k(n)} \underset{n \text{ grand}}{\sim} \sqrt{n} \pi \frac{\Gamma(k/2)}{\Gamma(k/2 + 1/2)} = \sqrt{n} B\left(\frac{k}{2}, \frac{1}{2}\right)$$

où $B(x, \beta)$ désigne l'intégrale eulérienne de première espèce, le terme prépondérant pour n grand sera le premier et nous obtiendrons

$$r(n) \sim \frac{1}{2^3} r_3(n) \approx \frac{1}{2^3} \frac{\pi^{3/2}}{\Gamma(3/2)} \sqrt{n}$$

qui n'est autre que la formule (34) que nous avons utilisé dans la troisième partie. A ce niveau, nous pouvons constater que c'est la fonction thêta de Jacobi qui est le lien mathématique entre la méthode de Darwin et Fowler et celle développée dans le paragraphe 3.

6.2. Sur quelques représentations de la série :

$$\zeta(s, z) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{z^n}{n^s}$$

Nous allons simplement esquisser les propriétés de cette

série qui conduisent à la formule (35) de la troisième partie :

$$\zeta(s, z) = \Gamma(1-s) (-\text{Log } z)^{s-1}$$

Pour cela, il nous faut transformer cette série de manière plus adaptée au domaine d'approximation dans lequel nous allons l'utiliser. Ecrivant la définition de la fonction Gamma sous la forme

$$\frac{1}{n^s} = \frac{1}{\Gamma(s)} \int_0^\infty e^{-nt} t^{s-1} dt$$

nous obtenons :

$$\begin{aligned} \zeta(s, z) &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{z^n}{n^s} = \frac{1}{\Gamma(s)} \int_0^\infty t^{s-1} \sum_{n=1}^{\infty} (z e^{-t})^n dt \\ &= \frac{z}{\Gamma(s)} \int_0^\infty \frac{t^{s-1} dt}{e^t - z} \end{aligned}$$

pourvu que $|z| < 1$. Nous retrouvons ainsi l'intégrale d'Appel (1878) qui permet de prolonger la définition de $\zeta(s, z)$ à des valeurs quelconques de z et pour $\text{Ré}(s) > 0$. Le prolongement à presque tout le plan complexe des s s'effectue en utilisant la méthode proposée par Jonquière (1889) :

On suppose $\text{Im}(\text{Log } z) \neq 0$ et on intègre sur le contour ci-contre la fonction :

$$f(t) = \frac{z}{\Gamma(s)} \frac{t^{s-1}}{e^t - z}$$

Puis, on applique le théorème des résidus qui donne, par passage à la limite ($\epsilon \rightarrow 0$; $R \rightarrow \infty$) :

$$\zeta(s, z) = -z e^{-i\pi s} \Gamma(1-s) \sum_{n \in \mathbb{Z}} \text{Res} \left(\frac{t^{s-1}}{e^t - z} ; \text{Log } z + 2i\pi n \right)$$

Compte tenu de :

$$-e^{-i\pi s} \text{Res} \left(\frac{t^{s-1}}{e^t - z} ; \text{Log } z + 2i\pi n \right) = \frac{(-\text{Log } z - 2i\pi n)^{s-1}}{z}$$

nous obtenons la formule :

$$\zeta(s, z) = \Gamma(1-s) \sum_{n \in \mathbb{Z}} (-\text{Log } z - 2i\pi n)^{s-1}$$

qui est particulièrement bien adaptée pour discuter du prolongement analytique en s .

Nous procédons ensuite comme Truesdell (1945), développant dans l'équation ci-dessus suivant la série du binôme ce qui la transforme en :

$$\begin{aligned} \zeta(s, z) &= \Gamma(1-s) ((-\text{Log } z)^{s-1} \\ &\quad - 2 \cdot (2\pi)^{s-1} \sum_{k=0}^{\infty} \sin \frac{k-s}{2} \pi \binom{s-1}{k} \left(\frac{-\text{Log } z}{2\pi} \right)^k \zeta(k+1-s) \end{aligned}$$

où $\zeta(\alpha) = \zeta(\alpha, 1) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^\alpha}$ est la série de Riemann.

La démonstration ci-dessus est valable si $\text{Ré}(s) > 0$ et $|\text{Log } z| < \infty$. Il est cependant évident que, pour z fixé, chaque membre de l'équation ci-dessus définit, sauf pour des valeurs isolées de s , des fonctions analytiques. Par le principe du prolongement analytique, cette égalité persiste donc pour presque toutes les valeurs de s . Il est encore possible d'obtenir une représentation plus "parlante" de $\zeta(s, z)$, en transformant cette dernière équation par la relation fonctionnelle de Riemann

$$\zeta(s) = 2 \cdot (2\pi)^{s-1} \Gamma(1-s) \sin \frac{s\pi}{2} \zeta(1-s)$$

(relation que l'on aurait pu obtenir en supposant $\text{Ré}(s) > 1$ et en passant à la limite pour $z = 1$), ce qui donne :

$$\zeta(s, z) = \Gamma(1-s) (-\text{Log } z)^{s-1} + \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(\text{Log } z)^k}{k!} \zeta(s-k)$$

équation qui met remarquablement en évidence l'approximation (34) pour z proche de 1 dont nous nous sommes servis.

RÉFÉRENCES

- Appel P., (1878) C. R. Acad. Sci., 87, 689.
- Auluck F.C. - Kothari D.S., (1946), Proc. Cambridge Philos. Soc., 42, 272.
- Bellman R., (1961), A brief introduction to theta functions, Holt, Rinehart & Winston, N.Y.
- Darwin C.G. & Fowler R.H., (1922), Phil. Mag., 44, 450 & 823.
- Debye P., (1909), Math. Ann., 67, 535.
- Dingle R.B., (1949), Proc. Cambridge Philos. Soc., 45, 275.
- Ehrenfest P., (1933), Comm. Kamerlingh Onnes Lab., Leiden suppl. 75 b ; Proc. Koninkl. Akad. Westenschap, Amsterdam, 36, 153.
- Einstein A., (1924), Sitzungsber Preuss Akad. Wiss. Phys. Math. K., p. 261.
(1925), *ibid.* p. 3.
- Erdelyi A. Editor, (1953), Higher transcendental functions, Mc Graw-Hill.
- Fer F., (1980), Communication privée.
- Fowler R.H., (1966), Statistical mechanics, Second edition, Cambridge University Press.
- Fowler R.H. & Jones H., (1938), Proc. Cambridge Philos. Soc., 34, 573.
- Fraser A.R., (1951), Phil. Mag., 42, 156 & 165.
- Hardy G.H. & Ramanujan S., (1918), Proc. London Math. Soc. (2) 17, 75.
- Hill T.L., (1956), Statistical Mechanics, McGraw-Hill, N.Y.
- Huang K., (1956), Statistical Mechanics, J. Wiley & Sons.
- Jonquière A., (1889), Bull. Soc. Math France, 17, 142.

- Kahn B., (1938), Dissertation, Utrecht.
- Khinchin A.T., (1949), Mathematical Foundations of Statistical Mechanics, Dover.
- London F., (1938), Nature, 141, 643.
(1938), Phys. Rev., 54, 947.
(1964), Superfluids, Vol. 2, Dover.
- Rademacher A., Lectures on Analytic Number Theory, Tata Institute of Fundamental Research on Mathematics and Physics.
- Schrödinger E., (1967), Statistical Thermodynamics, 2nd edition, Cambridge University Press.
- Schubert G., (1946), Z. Naturforsch., 1 (3), 113.
(1947), *ibid.*, 2 (5), 250.
- Serre J.P., (1977), Cours d'arithmétique, P.U.F.
- Temperley N.V., (1949), Proc. Roy. Soc., A199, 361.
- Tisza L., (1940), J. Phys. et Radium, 1, 165 & 350.
- Truesdell C., (1945), Ann. Math., 46, 144.
- Uhlenbeck G.E. (1927), Dissertation, Leiden.