

Étude d'une molécule d'ADN

Données.

La température utilisée lors des expériences est $T = 298 \text{ K}$. On notera $\beta = \frac{1}{k_B T}$.

Valeur de la constante de Boltzmann : $k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

Développement limité au voisinage de 0 : $\text{th}(x) = x - \frac{1}{3}x^3 + o(x^3)$

I. Une technique de mesure de force à l'échelle biologique.

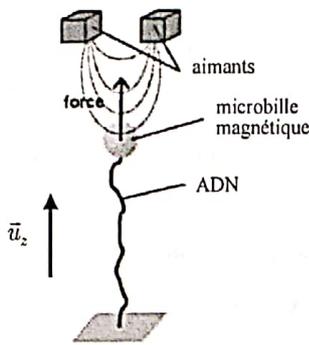


Figure 1

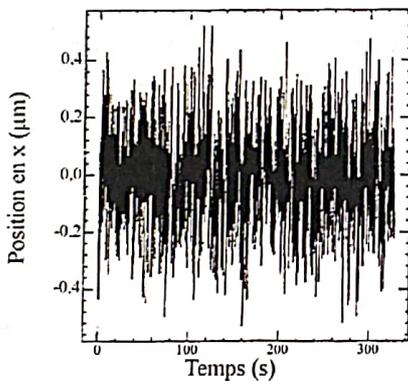


Figure 2 :

$x(t)$ du mouvement brownien

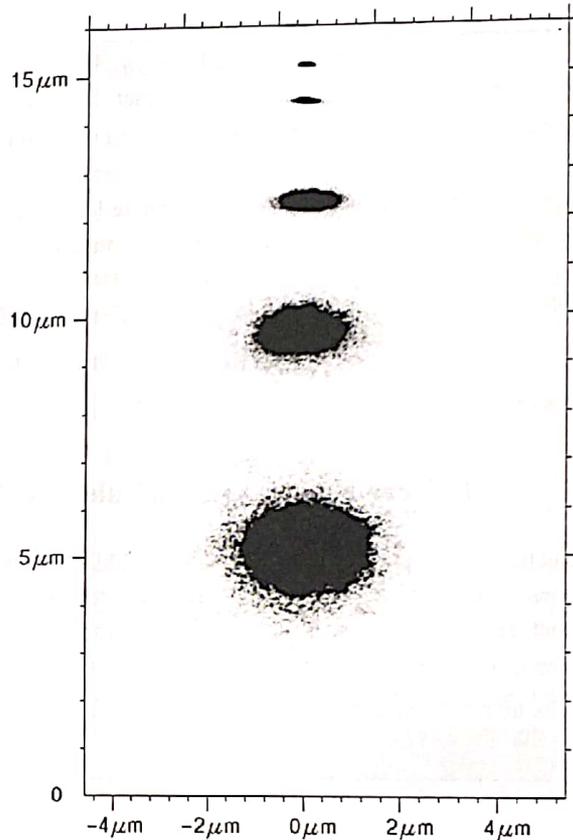


Figure 3 : Enregistrements (pour cinq valeurs différentes de la force) de la position de la bille. En horizontal : coordonnée x ; en vertical : coordonnée z avec origine « au pied de la molécule d'ADN » (sur la surface fixe).

Une bille aimantée (dont le rayon R est de l'ordre du micromètre) est attachée à une surface fixe par l'intermédiaire d'une molécule d'ADN (figure 1). L'ensemble est dans une solution aqueuse de température constante T . En plaçant des aimants permanents au-dessus de la bille, il est possible d'exercer une force sur la molécule. Celle-ci, tendue sous l'action de cette force, se comporte comme un fil souple.

①. Comment peut-on augmenter ou diminuer cette force ?

Pour la suite, on suppose que, pendant chaque expérience, la force est verticale et indépendante de la position de la bille : $\vec{F} = F\vec{u}_z$. On néglige l'influence du champ de pesanteur.

Du fait du choc des molécules d'eau, la bille possède un mouvement aléatoire, appelé mouvement brownien, autour de sa position d'équilibre. À partir de l'image de la bille donnée par un microscope on enregistre sa position au cours du temps (figure 2).

- On considère uniquement le mouvement dans une direction (\vec{u}_x) perpendiculaire à la force appliquée. On choisit l'origine de l'axe Ox à la position d'équilibre. Déterminer la force de rappel (due à la molécule) vers la position d'équilibre lorsque le déplacement x par rapport à cette position d'équilibre est petit devant la longueur ℓ de l'ADN. À force fixée, on considérera que la molécule est rectiligne, de longueur ℓ constante (mais cette longueur change si on modifie F). On exprimera la force de rappel selon \vec{u}_x en fonction de x , ℓ et F . Quelle est l'énergie potentielle associée à cette force de rappel ?
- La valeur moyenne temporelle de x^2 est notée $\langle x^2 \rangle$. Montrer que $F = \frac{k_B T}{\langle x^2 \rangle} \ell$ et proposer une démarche pour mesurer la force.
- La précision du dispositif expérimental permet de mesurer des déplacements de 10 nm. Quelle est la force maximale mesurable pour une molécule qui serait dans un état de longueur 15 μm ? Donner le résultat en pN.
- Avec une caméra, on enregistre les positions de la bille tous les 1/50 s. La figure 3 montre le nuage de points obtenu pour 5 valeurs différentes de la force. Commenter cette figure.
- Pour chacune des cinq valeurs de la force F on a déterminé $\langle x^2 \rangle$ et trouvé respectivement :

$$\langle x^2 \rangle = 0,63 ; 0,30 ; 0,11 ; 0,025 ; 0,008 \text{ (en } \mu\text{m}^2 \text{)}$$
 Quelles est la valeur en pN de chacune des forces ?

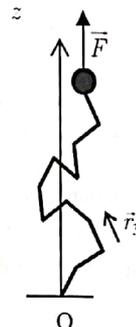
II. Traction sur une molécule d'ADN ; modélisation mécanique.

La structure en double hélice de la molécule d'ADN la rend assez rigide : aux échelles de distance inférieures à quelques dizaines de nanomètres elle se comporte comme un bâtonnet rigide. On étudie tout d'abord un seul bâtonnet de longueur b dont une extrémité serait fixée à l'origine O tandis que l'autre extrémité (M) serait soumise à une force $F\vec{u}_z$. Le point M se déplace sur une sphère de rayon b et on repère sa position par les angles usuels des coordonnées sphériques d'axe Oz , θ (colatitute) et φ (longitude).

- Montrer que la force $F\vec{u}_z$ dérive de l'énergie potentielle $-Fb \cos \theta$.
- Justifier que la probabilité dp que la colatitute soit comprise entre θ et $\theta + d\theta$ est de la forme $dp = A \sin \theta \exp(\beta F b \cos \theta) d\theta$ où A est une constante.
- Monter que la valeur moyenne (ou espérance) de l'altitude du point M , $\langle z \rangle = b \langle \cos \theta \rangle$ est de la forme

$$\langle z \rangle = b \left[\frac{1}{\text{th } u} - \frac{1}{u} \right]$$
 où u est à exprimer en fonction de β , F et b .

- On considère maintenant que la molécule est un ensemble de N bâtonnets identiques, librement articulés les uns aux autres. La chaîne est caractérisée par les N vecteurs \vec{r}_i de norme b qui donnent les orientations des bâtonnets. Lorsque la chaîne est complètement étirée, sa longueur est L_0 . La figure ci-contre, est tracée dans le cas $N=11$ et on a représenté le vecteur associé au troisième bâtonnet. Quelles sont les valeurs moyennes $\langle x_i \rangle, \langle y_i \rangle, \langle z_i \rangle$ des composantes cartésiennes de \vec{r}_i ?



11. Déterminer l'expression de la longueur moyenne ℓ (selon Oz) de la chaîne en fonction de la force F .

Com 12. Montrer que, pour les grandes forces, $\frac{\ell}{L_0}$ peut être approximé par $1 - \frac{k_B T}{Fb}$. Commenter le résultat.

13. Montrer que, pour les petites forces, la molécule est équivalente à un ressort dont on exprimera la raideur en fonction de k_B , T , b et L_0 .

14. Tracer qualitativement le graphe de $\ell(F)$.

15. Exploiter les résultats de la question 6 pour donner la valeur de L_0 et un ordre de grandeur de b .

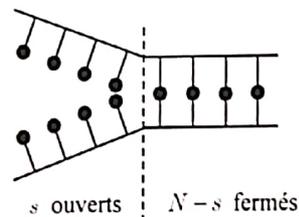
16. Que se passe-t-il si, à force constante, on augmente la température ? Est-ce un comportement usuel ?

III. Dénaturation (ou fusion) d'une molécule d'ADN

La molécule d'ADN comporte deux brins reliés par des liaisons entre bases nucléiques. Ces deux brins peuvent se séparer de façon analogue à ce qui se passe lors de l'ouverture d'une « fermeture à glissière » :

On considère que la molécule comporte $N \gg 1$ maillons à deux états (fermé d'énergie nulle et ouvert d'énergie ε) ne s'ouvrant qu'à partir de la gauche. Un maillon ne peut être ouvert que si tous ceux qui sont à sa gauche sont ouverts.

On note s le nombre de maillons ouverts. Un état de la molécule est donc associé à chaque valeur de s . Il y en a $N+1$ puisque $s \in \{0, 1, 2, \dots, N-1, N\}$.



17. Montrer que la fonction de partition de la molécule est

$$z = \frac{1 - \exp(-\beta\varepsilon(N+1))}{1 - \exp(-\beta\varepsilon)}$$

18. Déterminer l'énergie moyenne puis $\langle s \rangle$. En pratique $\exp(\varepsilon/k_B T) \gg 1$. Que peut-on dire lorsque cette condition est vérifiée ?

Un modèle plus réaliste consiste à considérer qu'une fois ouvert, un maillon peut avoir plusieurs orientations. De ce fait, il y a g états d'énergie ε pour un maillon ouvert (autrement dit, pour chaque maillon, l'énergie ε a une dégénérescence g).

19. Quelle est la dégénérescence de la situation à s maillons ouverts ? On pose $x = g e^{-\beta\varepsilon}$. Déterminer la fonction de partition.

Compte tenu de la grande valeur de g , malgré la faible valeur de $e^{-\beta\varepsilon}$, x peut être, suivant la température aussi bien supérieur à 1 qu'inférieur à 1. On se place au voisinage de la température T_0 pour laquelle $x=1$. On pose $x = 1 + \delta$ et $y = (N+1) \ln x \approx (N+1)\delta$. On suppose $|\delta| \ll 1$ mais on n'a pas nécessairement $|y| \ll 1$.

20. Exprimer δ en fonction de $\Delta T = T - T_0$ (petit devant T_0), T_0 et g .

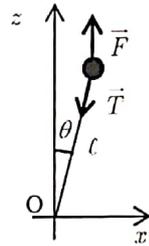
21. Montrer que $z \approx (N+1) \frac{e^y - 1}{y}$. Exprimer $\langle s \rangle$ en fonction de y .

22. AN : $N+1 = 10^4$, $\ln g = 10$. Calculer $\frac{\langle s \rangle}{N}$ et les valeurs correspondantes de $\frac{\Delta T}{T_0}$ pour $y = \pm 100$.

Commenter.

Molécule d'ADN

1. En montant ou descendant les aimants, on peut modifier la force magnétique subie par la bille.
2. Pour les petits mouvements, l'angle θ est petit et $\theta \sim \frac{x}{\ell}$. Le déplacement vertical est négligeable donc $T_z + F = 0$ et, en projection sur l'axe Ox , la force de rappel est $T_x = T_z \tan \theta = -F \tan \theta \sim -F \frac{x}{\ell}$. Cette force, analogue à celle exercée par un ressort, dérive de l'énergie potentielle $\frac{1}{2} \frac{F}{\ell} x^2$.



3. Par application du théorème d'équipartition de l'énergie, $\left\langle \frac{1}{2} \frac{F}{\ell} x^2 \right\rangle = \frac{1}{2} k_B T$ donc $F = \frac{k_B T}{\langle x^2 \rangle} \ell$. La mesure expérimentale de $\langle x^2 \rangle$ (variance de $x(t)$ sur la figure 2) permet donc de déterminer F .
4. La valeur maximale de la force correspond à $\langle x^2 \rangle_{\min}$ de l'ordre de 10^{-16} m . $F_{\max} \approx 600 \text{ pN}$.
5. On voit le nuage de points dû au mouvement brownien aléatoire autour de la position d'équilibre. La position la plus haute doit correspondre à la force la plus grande qui étire la molécule d'ADN. On constate une bien moins grande dispersion selon \bar{u}_x qui est conforme à la relation de la question 3 si on suppose que la force a augmenté plus que ℓ . On observe aussi une dispersion verticale. Le mouvement brownien affecte les trois coordonnées spatiales.

6.

7. $\vec{F} = -\text{grad } E_p$ avec $E_p = -Fz$. Pour le point M, $z = b \cos \theta$ donc $E_p = -Fb \cos \theta$.

$\langle x^2 \rangle$	0,63	0,30	0,11	0,025	0,008
$\ell / \mu\text{m}$	5,15	9,7	12,4	14,5	15,2
F / pN	0,034	0,13	0,46	2,4	7,8

8. En l'absence de force, aucun point de la sphère n'est privilégié. La probabilité d'occupation par M d'une zone de la sphère est proportionnelle à l'aire associée qui, pour une zone élémentaire est proportionnelle à $\sin \theta d\theta d\varphi$. En présence de la force, la probabilité est à multiplier par le poids de Boltzmann $\exp(-\beta E_p) = \exp(\beta Fb \cos \theta)$. On somme sur φ dans $[0, 2\pi]$ pour obtenir le résultat.

9. Alors, $\langle \cos \theta \rangle = \frac{\int_0^\pi \cos \theta \sin \theta e^{\beta Fb \cos \theta} d\theta}{\int_0^\pi \sin \theta e^{\beta Fb \cos \theta} d\theta}$. Le changement de variable $x = \beta Fb \cos \theta$ conduit en posant $u = \beta Fb$ à

$$\langle \cos \theta \rangle = \frac{1}{u} \frac{\int_{+u}^{-u} x e^x dx}{\int_{+u}^{-u} e^x dx} = \frac{1}{u} \frac{[x e^x]_{-u}^{+u} - [e^x]_{-u}^{+u}}{[e^x]_{-u}^{+u}} = \frac{1}{\text{th } u} - \frac{1}{u} \text{ donc } \langle z \rangle = b \left(\frac{1}{\text{th } u} - \frac{1}{u} \right).$$

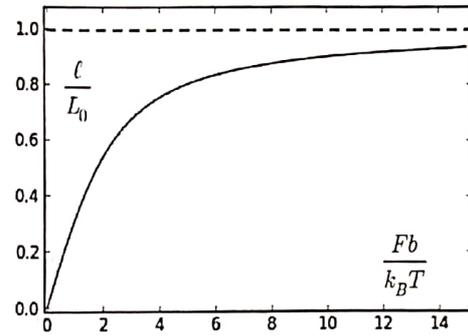
10. Les causes de la conformation de la molécule sont la force $F\vec{u}_z$ et la fixation en O. Elles sont invariantes par rotation autour de Oz donc $\langle \vec{r}_i \rangle \parallel \vec{u}_z$, c'est-à-dire $\langle x_i \rangle = \langle y_i \rangle = 0$. L'énergie potentielle globale est $E_p = -Fz_M = -Fb \sum \cos \theta_i$. Le poids de Boltzmann global est $\exp(\beta Fb \sum \cos \theta_i) = \prod \exp(\beta Fb \cos \theta_i)$. Il y a donc, pour chaque bâtonnet le même terme probabiliste $\sin \theta_i \exp(\beta Fb \cos \theta_i)$ que pour le bâtonnet unique de la question 8 et $\langle z_i \rangle = b \left(\frac{1}{\text{th } u} - \frac{1}{u} \right)$.

11. Alors $\ell = \sum \langle z_i \rangle = Nb \left(\frac{1}{\text{th } u} - \frac{1}{u} \right) = L_0 \left(\frac{1}{\text{th } \beta Fb} - \frac{1}{\beta Fb} \right)$.

12. Si $\beta Fb \gg 1$, c'est-à-dire $F \gg \frac{k_B T}{b}$, $\text{th } \beta Fb \approx 1$ à une exponentielle près donc $\frac{\ell}{L_0} \approx \left(1 - \frac{k_B T}{Fb} \right)$. La molécule est presque complètement étirée. Augmenter la force n'augmente que très peu ℓ qui ne dépassera jamais L_0 (à moins de rompre la molécule).

13. $F \ll \frac{k_B T}{b}$, $u \ll 1 \Rightarrow \frac{1}{\text{th } u} = \frac{1}{u(1 - u^2/3 + o(u^2))} = \frac{1}{u} (1 + u^2/3 + o(u^2)) = \frac{1}{u} + \frac{u}{3} + o(u)$ donc

$\ell \sim L_0 \frac{u}{3} = \frac{L_0 F b}{3 k_B T}$. La proportionnalité entre la force et la longueur montre que la molécule se comporte comme un ressort de longueur à vide nulle et de raideur $k_{\leftrightarrow} = \frac{3 k_B T}{L_0 b}$. 14.



15. La plus grande des 5 forces est 200 fois plus grande que la plus petite et ne conduit à une valeur de ℓ que 3 fois plus grande. On doit donc certainement avoir $\beta F b \gg 1$ donc $\ell \sim L_0$. Prenons donc $L_0 \approx 15,5 \mu\text{m}$. Supposons que la plus petite des valeurs

vérifie au contraire $\beta F b \ll 1$. Alors la question 13 permet de calculer $\beta F b \sim 3 \frac{\ell}{L_0} \approx 1$ ce qui ne valide pas vraiment

la supposition mais donne l'ordre de grandeur $b \approx \frac{k_B T}{F} = 0,1 \mu\text{m}$. De toute façon, b ne peut être ni plus grand (on aurait eu ℓ plus proche de L_0) ni beaucoup plus petit (la supposition $\beta F b \ll 1$ aurait été validée).

16. Si on augmente la température, $u = \beta F b$ diminue donc ℓ diminue. La molécule se raccourcit. C'est assez inhabituel. Un objet se dilate plutôt si on le chauffe à contraintes constantes. Ici, c'est l'agitation thermique qui, en tendant à faire s'écarter les bâtonnets de la verticale, est la cause du raccourcissement de la molécule.

17. L'énergie associée à l'état où s maillons sont ouverts est $E_s = s\varepsilon$. Le poids de Boltzmann est alors $\exp - \beta\varepsilon s$ et la

fonction de partition $z = \sum_{s=0}^{s=N} (\exp - \beta\varepsilon)^s$ est la somme d'une suite géométrique. $z = \frac{e^{-\beta\varepsilon(N+1)} - 1}{e^{-\beta\varepsilon} - 1}$.

18. $\langle E \rangle = -\frac{d(\ln z)}{d\beta} = \varepsilon \left[\frac{(N+1)e^{-\beta\varepsilon(N+1)}}{e^{-\beta\varepsilon(N+1)} - 1} - \frac{e^{-\beta\varepsilon}}{e^{-\beta\varepsilon} - 1} \right]$ et $\langle s \rangle = \frac{\langle E \rangle}{\varepsilon} = \frac{(N+1)e^{-\beta\varepsilon(N+1)}}{e^{-\beta\varepsilon(N+1)} - 1} - \frac{e^{-\beta\varepsilon}}{e^{-\beta\varepsilon} - 1}$. Comme

$e^{-\beta\varepsilon} \ll 1$, $\langle s \rangle \sim e^{-\beta\varepsilon} \ll 1$. La fermeture à glissière n'amorce même pas son ouverture !

19. Chaque maillon ouvert peut avoir g configurations. L'ensemble des s maillons ouverts peut alors avoir g^s

configurations et $z = \sum_{s=0}^{s=N} g^s (\exp - \beta\varepsilon)^s = \sum_{s=0}^{s=N} x^s = \frac{x^{N+1} - 1}{x - 1}$ (si $x \neq 1$ et $z = N + 1$ si $x = 1$).

20. Par définition, $g = e^{\varepsilon/k_B T_0}$ donc $1 + \delta = x = \exp \left(\frac{\varepsilon}{k_B} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right) \sim 1 + \frac{\varepsilon}{k_B} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)$ soit $\delta \sim \frac{\varepsilon \Delta T}{k_B T_0^2} = \frac{\Delta T}{T_0} \ln g$.

21. Par définition $x^{N+1} = e^y$ et $x - 1 = \delta \approx \frac{y}{N+1}$ donc $z = \frac{e^y - 1}{\delta} \approx (N+1) \frac{e^y - 1}{y}$.

L'énergie moyenne est $\langle s\varepsilon \rangle = \langle E \rangle = -\frac{d(\ln z)}{d\beta} = -\frac{d(\ln z)}{dy} \times \frac{dy}{d\beta} = -\left(\frac{e^y}{e^y - 1} - \frac{1}{y} \right) \frac{dy}{d\beta}$.

$y = (N+1) \ln x = (N+1)(\ln g - \beta\varepsilon) \Rightarrow \frac{dy}{d\beta} = -(N+1)\varepsilon$ donc $\langle s \rangle = \frac{\langle E \rangle}{\varepsilon} = \left(\frac{e^y}{e^y - 1} - \frac{1}{y} \right) (N+1)$.

22. Pour $y = \pm 100$, $\delta \approx \pm 10^{-2}$ et $\frac{\Delta T}{T_0} \approx \pm 10^{-3}$. La température n'est que de très peu au-dessus ou en dessous de T_0

mais $\frac{\langle s \rangle}{N}$ vaut 99% ou 1%. La molécule passe de pratiquement non ouverte à complètement ouverte pour une variation

infime de température autour de la température critique telle que $\frac{\varepsilon}{k_B T} = \ln g$.

Propriétés magnétiques de la matière

Les propriétés magnétiques de la matière sont décrites, à l'échelle mésoscopique, par le vecteur « aimantation » \vec{M} . C'est une densité volumique de moment dipolaire magnétique : dans un milieu aimanté, chaque volume élémentaire $d\tau$ possède un moment magnétique dipolaire $d\vec{M} = \vec{M} d\tau$ c'est-à-dire qu'il se comporte comme un dipôle magnétique de moment magnétique $d\vec{M} = \vec{M} d\tau$. L'aimantation peut apparaître lorsque la matière est soumise à un champ magnétique extérieur (diamagnétisme et paramagnétisme) mais elle peut aussi exister en l'absence de champ magnétique extérieur (ferromagnétisme). Ce problème étudie l'origine microscopique du paramagnétisme et du ferromagnétisme.

h désigne la constante de Planck, c la célérité de la lumière dans le vide, μ_0 la perméabilité du vide, k_B la constante de Boltzmann et N_A la constante d'Avogadro.

$$h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \quad c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \quad \mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ H} \cdot \text{m}^{-1} \quad k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

I. Paramagnétisme : le modèle de Langevin

On considère que chaque molécule (ou atome pour un cristal atomique) possède un moment magnétique dipolaire $\vec{\mu}$. Ce vecteur est de norme constante μ (la même pour toutes les molécules) mais d'orientation aléatoire, toutes les directions dans l'espace étant *a priori* équiprobables.

On impose un champ magnétique extérieur $\vec{B}^o = B^o \vec{u}_z$. On étudie une molécule en supposant que le champ magnétique créé par les autres molécules est négligeable devant \vec{B}^o . Les angles (θ, φ) des coordonnées sphériques d'axe principal Oz repèrent la direction de $\vec{\mu}$ (θ est l'angle entre $\vec{\mu}$ et Oz , $\theta \in [0, \pi]$).

1. Donner l'expression de l'énergie potentielle d'interaction entre $\vec{\mu}$ et \vec{B}^o .
2. Donner l'expression du poids de Boltzmann associé à cette énergie potentielle en fonction de μ , B^o , θ et de la température T .
3. Prévoir sans calcul quel serait le comportement moyen de $\vec{\mu}$ à très haute ou très basse température.
4. Quelle est (à un facteur multiplicatif près) la probabilité que, dans un système à l'équilibre à la température T , l'angle $(\vec{Oz}, \vec{\mu})$ soit compris entre θ et $\theta + d\theta$?

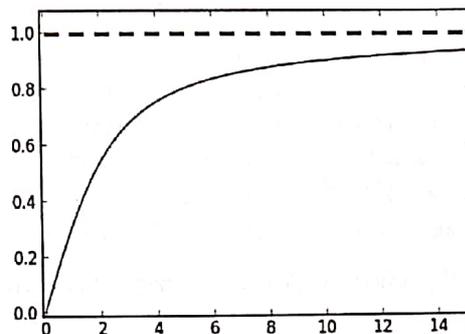
5. On s'intéresse à la valeur moyenne statistique $\langle \vec{\mu} \rangle$ de $\vec{\mu}$.

On introduit la « fonction de Langevin » \mathcal{L} telle que

$$\mathcal{L}(X) = \frac{1}{\text{th}(X)} - \frac{1}{X} \text{ dont le graphe figure ci-contre.}$$

Montrer que $\langle \mu_x \rangle = \langle \mu_y \rangle = 0$ et que $\langle \mu_z \rangle = \mu \mathcal{L}\left(\frac{\mu B^o}{k_B T}\right)$.

Commenter le résultat.



6. L'ordre de grandeur de μ est le « magnéton de Bohr » $\mu_{\text{Bohr}} \approx 10^{-23} \text{ A} \cdot \text{m}^2$. Dans les conditions usuelles, doit-on considérer que $\frac{\mu B^\circ}{k_B T} \ll 1$ ou bien $\frac{\mu B^\circ}{k_B T} \gg 1$?
7. On considère maintenant un matériau comportant n molécules identiques par unité de volume et on se place dans la limite des hautes températures. On rappelle que $\text{th}(X) = X - \frac{X^3}{3} + O(X^5)$ au voisinage de $X = 0$. Donner un équivalent de \overline{M} à haute température. Vérifier que \overline{M} est fonction linéaire de \overline{B}°
8. La « susceptibilité magnétique » χ est définie par $\overline{M} = \chi \frac{\overline{B}^\circ}{\mu_0}$ (μ_0 est la perméabilité du vide). Déterminer la dimension de χ . Donner son expression. La loi de Curie (expérimentale, fin XIX^e): $\chi = \frac{C}{T}$ est-elle vérifiée par le modèle microscopique ? AN. Évaluer l'ordre de grandeur de n pour un métal. En déduire un ordre de grandeur de χ à 300 K.

II. Paramagnétisme : le modèle de Brillouin

Le modèle de Langevin (1905) est antérieur à la naissance de la mécanique quantique. Il ne prend pas en compte la quantification du moment magnétique. Cette quantification est une conséquence de la quantification du moment cinétique, en particulier de celle du spin, car le moment magnétique d'une particule est proportionnel à son moment cinétique. On considère pour la suite du problème le cas d'une molécule de spin $1/2$. La projection du moment magnétique associé sur l'axe Oz ne peut alors prendre que les deux valeurs $\mu_z = +\mu_1$ et $\mu_z = -\mu_1$ où μ_1 est une constante dépendant des constituants de la molécule.

9. Quelles sont alors les valeurs possibles de l'énergie d'interaction entre une molécule et le champ magnétique extérieur ?
10. Déterminer les probabilités, dans un système à l'équilibre à la température T , de chacune des valeurs de μ_z .
11. En déduire $\langle \mu_z \rangle$.
12. Le matériau comporte n molécules identiques par unité de volume et on se place dans la limite des hautes températures. Donner un équivalent de \overline{M} à haute température.
13. Quelle est alors la susceptibilité magnétique χ ? Quelle relation devrait-on avoir entre μ^2 (partie I) et μ_1^2 (partie II) pour que les modèles de Langevin et de Brillouin donnent la même valeur de χ ?

III. Ferromagnétisme : approximation du champ moyen

Les modèles précédents permettent d'expliquer l'aimantation d'un matériau sous l'action d'un champ magnétique extérieur. Ils ne permettent toutefois pas de justifier les grandes valeurs de susceptibilité observées pour certains matériaux et la présence d'aimantation en l'absence de champ extérieur. Il faut tenir compte, pour cela, de l'interaction entre les molécules.

On se place dans un cadre quantique et on adopte un modèle dans lequel le moment magnétique dipolaire d'une molécule ne peut prendre que deux valeurs $\vec{\mu} = +\mu_1 \vec{u}_z$ ou $\vec{\mu} = -\mu_1 \vec{u}_z$. L'interaction entre deux molécules A et B proches se traduit par une énergie d'interaction $E_{\text{int A-B}} = -J \vec{\mu}_A \cdot \vec{\mu}_B$ où J est une constante.

On utilise « l'approximation du champ moyen ». Cette approximation consiste à remplacer, pour l'étude d'une molécule A, l'énergie d'interaction avec tous ses voisins $E_{\text{int}} = -J \vec{\mu}_A \cdot \sum_{\{\text{B voisins}\}} \vec{\mu}_B$ par $E_{\text{eff}} = -K \vec{\mu}_A \cdot \langle \vec{\mu} \rangle$

où K est une constante (tenant compte du nombre de voisins de A) et $\langle \vec{\mu} \rangle$ est la valeur moyenne statistique du moment dipolaire. K et $\langle \vec{\mu} \rangle$ sont indépendants de la molécule étudiée. Cette énergie s'ajoute à l'énergie d'interaction avec un éventuel champ magnétique extérieur $\vec{B}^{\circ} = B^{\circ} \vec{u}_z$.

14. Montrer que $\langle \mu_z \rangle$ vérifie l'équation $\langle \mu_z \rangle = \mu_1 \text{th} \left[\frac{\mu_1}{k_B T} (B^{\circ} + K \langle \mu_z \rangle) \right]$.

15. On se place à haute température et champ magnétique extérieur non nul. Déterminer une expression approchée de $\langle \mu_z \rangle$ puis de l'aimantation de matériau en fonction de B° et indiquer pourquoi la valeur de la susceptibilité peut être nettement plus grande dans le cadre de ce modèle.

16. On se place maintenant à une température quelconque mais dans le cas où $B^{\circ} = 0$ et on pose $X = \frac{\mu_1 K}{k_B T} \langle \mu_z \rangle$.

Écrire l'équation vérifiée par X . En exploitant le graphe de la fonction $X \rightarrow \text{th}(X)$, proposer une résolution graphique de cette équation. Montrer que si la température est inférieure à une température critique T_C , le matériau peut présenter une aimantation malgré l'absence de champ magnétique extérieur. Donner l'expression de la « température de Curie » T_C (mise en évidence expérimentalement par Pierre Curie en 1895) en fonction de μ_1 et K .

17. K provenant d'une interaction électromagnétique doit s'exprimer en fonction de μ_0 , c et de la distance D entre proches voisins dans le matériau étudié. Proposer, par analyse dimensionnelle une expression pour K et en déduire son ordre de grandeur pour un solide métallique. En déduire l'ordre de grandeur de T_C (on considérera que $\mu_1 \approx \mu_{\text{Bohr}}$ – voir question 6 –). Que peut-on en déduire ?

18. On revient à la situation de la question 15 : B° est non nul et la température est supérieure à T_C . Montrer que la susceptibilité magnétique est de la forme $\chi = \alpha \frac{T_C}{T - T_C}$ (loi de Curie-Weiss). Donner l'expression de α

Propriétés magnétiques de la matière

1. $E_p = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}^o = -\mu B^o \cos \theta$
2. Le poids de Boltzmann est $\exp\left(-\frac{E_p}{k_B T}\right) = \exp\left(\frac{\mu B^o}{k_B T} \cos \theta\right)$.
3. À basse température, l'état d'énergie faible est favorisé : le dipôle est aligné sur \vec{B}^o donc $\langle \vec{\mu} \rangle \sim \mu \vec{u}_z$. À haute température, au contraire, l'orientation est parfaitement aléatoire (toutes directions équiprobables), $\langle \vec{\mu} \rangle = \vec{0}$.
4. Sans tenir compte du poids de Boltzmann, la répartition aléatoire (isotrope) en direction se traduit par une probabilité proportionnelle à $\sin \theta d\theta$ (aire d'une calotte sphérique élémentaire). Avec le facteur de Boltzmann, la probabilité est proportionnelle à $\sin \theta d\theta \exp\left(\frac{\mu B^o}{k_B T} \cos \theta\right)$.
5. L'énergie potentielle est indépendante de φ . La densité de probabilité est invariante par rotation autour de Oz donc $\langle \mu_x \rangle = \langle \mu_y \rangle = 0$. Avec la question précédente et le fait que $\mu_z = \mu \cos \theta$:

$$\langle \mu_z \rangle = \mu \frac{\int_0^\pi \cos \theta \sin \theta d\theta \exp\left(\frac{\mu B^o}{k_B T} \cos \theta\right)}{\int_0^\pi \sin \theta d\theta \exp\left(\frac{\mu B^o}{k_B T} \cos \theta\right)}. \text{ On pose } X = \frac{\mu B^o}{k_B T}. \text{ Avec changement de variable } v = X \cos \theta$$

$$\text{on se ramène à } \langle \mu_z \rangle = \mu \frac{1}{X} \frac{\int_X^{-X} v dv \exp(v)}{\int_X^{-X} dv \exp(v)} = \mu \frac{1}{X} \left\{ \frac{[v \exp(v)]_X^{-X}}{[\exp(v)]_X^{-X}} - 1 \right\} = \mu \mathcal{L}(X).$$

Avec le graphe, on retrouve bien les comportements limites étudiés en question 3.

6. Pour un champ magnétique ne dépassant pas 1,4 T et à $T = 300$ K $\frac{\mu B^o}{k_B T} < \frac{1}{300} \ll 1$. Les températures usuelles doivent être considérées ici comme de hautes températures.
7. Avec le développement limité donné par l'énoncé, $\mathcal{L}(X) \sim \frac{X}{3}$ donc $\langle \mu_z \rangle \sim \frac{\mu^2 B^o}{3k_B T}$ soit $\langle \vec{\mu} \rangle \sim \frac{\mu^2 \vec{B}^o}{3k_B T}$. L'aimantation étant le moment dipolaire par unité de volume, il suffit de multiplier le moment dipolaire d'une molécule par le nombre de molécules par unité de volume pour obtenir $\vec{M} \sim \frac{n\mu^2}{3k_B T} \vec{B}^o$.
8. On utilise la formule donnant le champ magnétique dipolaire $[B] = \left[\frac{\mu_0}{4\pi r^3} \mu\right]$. Or, par définition de l'aimantation, $[M] = \frac{[\mu]}{[r]^3}$. Donc $[B] = \mu_0 [M]$. χ est sans dimension et vaut $\chi = \frac{n\mu_0 \mu^2}{3k_B T}$ qui vérifie bien la loi de Curie. Un métal de densité 7 par rapport à l'eau et de masse molaire de l'ordre de 100 g.mol⁻¹ est caractérisé par $n \approx N_A \frac{7 \cdot 10^6 \text{ g.m}^{-3}}{100 \text{ g.mol}^{-1}} \approx 4 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$. Alors $\chi \approx 5 \cdot 10^{-4}$. C'est conforme aux valeurs expérimentales qui sont en général comprises entre 10⁻⁵ et 10⁻³.
9. L'énergie potentielle peut prendre les deux valeurs $-\mu_1 B^o$ et $+\mu_1 B^o$
10. Avec le poids de Boltzmann, pour $\mu_z = \pm \mu_1$, la probabilité de chaque état est $p_{\pm} = \frac{\exp(\pm \mu_1 B^o / k_B T)}{2 \text{ch } \mu_1 B^o / k_B T}$.
11. $\langle \mu_z \rangle = p_+ \mu_1 - p_- \mu_1 = \mu_1 \text{th} \left(\frac{\mu_1 B^o}{k_B T}\right)$.

12. Le système est encore invariant par rotation autour de Oz donc $\langle \vec{\mu} \rangle = \langle \mu_z \rangle \vec{u}_z$. Si $X = \frac{\mu_1 B^0}{k_B T} \ll 1$,

$$\text{th}(X) \sim X. \text{ Alors, } \langle \vec{\mu} \rangle \sim \frac{\mu_1^2 B^0}{k_B T} \vec{u}_z \text{ et, par unité de volume } \vec{M} \sim \frac{n \mu_1^2 B^0}{k_B T}.$$

13. $\chi = \frac{n \mu_1 \mu_2^2}{k_B T}$. Le résultat est identique à celui du modèle de Langevin si $\mu^2 = 3\mu_1^2$ (mais, les résultats ne seraient analogues à basse température que si, par contre, $\mu = \mu_1$).

14. L'énergie du dipôle A est maintenant $E = -\vec{\mu}_A \cdot \vec{B}^0 - K \vec{\mu}_A \cdot \langle \vec{\mu} \rangle = -\vec{\mu}_A \cdot (\vec{B}^0 + K \langle \vec{\mu} \rangle)$ donc comme si le dipôle était soumis à un champ $\vec{E}_{\text{effectif}} = \vec{B}^0 + K \langle \vec{\mu} \rangle$. Cela revient à l'étude de la partie II et le résultat de la question 11 devient $\langle \mu_z \rangle = \mu_1 \text{th} \left(\frac{\mu_1}{k_B T} (B^0 + K \langle \mu_z \rangle) \right)$.

15. En développant th à l'ordre 1, $\langle \mu_z \rangle = \frac{\mu_1^2}{k_B T} (B^0 + K \langle \mu_z \rangle)$ donc $\langle \mu_z \rangle = \frac{\frac{\mu_1^2}{k_B T} B^0}{1 - \frac{\mu_1^2}{k_B T} K}$ et $\chi = \frac{n \mu_1 \frac{\mu_1^2}{k_B T} B^0}{1 - \frac{\mu_1^2}{k_B T} K}$. La

valeur trouvée à la question 13 est divisée par $1 - \frac{\mu_1^2}{k_B T} K$ qui est plus petit que 1. χ peut donc être plus grand, voire nettement plus grand si $\frac{\mu_1^2}{k_B T} K$ est proche de 1.

16. L'équation $\langle \mu_z \rangle = \mu_1 \text{th} \left[\frac{K \mu_1}{k_B T} \langle \mu_z \rangle \right]$ devient, en posant $X = \frac{K \mu_1}{k_B T} \langle \mu_z \rangle$, $\frac{k_B T}{K \mu_1^2} X = \text{th}(X)$. Il suffit de trouver l'intersection entre le graphe de la fonction th et la droite de pente $\frac{k_B T}{K \mu_1^2}$ passant par l'origine. Compte tenu de la pente à l'origine égale à 1 pour le graphe de th, il y a une solution autre que $X = 0$ si et seulement si $\frac{k_B T}{K \mu_1^2} < 1$ c'est-à-dire si $T < T_C = \frac{K \mu_1^2}{k_B}$. Le matériau peut alors être aimanté en l'absence de champ magnétique extérieur.

17. $K \mu_1$ a la dimension d'un champ magnétique. $[K \mu_1] = \left[\frac{\mu_0 \mu}{r^3} \right]$ donc $[K] = \left[\frac{\mu_0}{r^3} \right]$. On peut proposer $K = \frac{\mu_0}{D^3}$. Le théorème π permet de montrer que c'est la seule forme possible à une constante multiplicative près car K, μ_0, c et D font intervenir plus de deux dimensions indépendantes (L, T et $[M]$). Pour un solide tel que celui étudié à la question 8, $D \approx \left(\frac{1}{n} \right)^{1/3} \approx 3 \cdot 10^{-10}$ m. Alors, $T_C \approx \frac{\mu_0 \mu_1^2}{D^3 k_B} \approx 0,4$ K. La valeur est sans doute sous-estimée car il doit, par exemple, y avoir dans K un facteur correspondant au nombre de voisins à prendre en compte (de l'ordre au moins de la dizaine) et un atome peut avoir plusieurs électrons non appariés dont le spin peut contribuer à μ_1 . Néanmoins, pour un matériau « standard », T_C étant faible, on sera en général à $T > T_C$ et le ferromagnétisme ne se verra pas. Seuls quelques matériaux sont ferromagnétiques à température ambiante. On peut bien entendu citer le fer (pour lequel $T_C = 1040$ K) mais aussi le cobalt ou le nickel.

18. On avait trouvé $\chi = \frac{n \mu_0 \frac{\mu_1^2}{k_B T}}{1 - \frac{\mu_1^2}{k_B T} K}$. Avec $T_C = \frac{K \mu_1^2}{k_B}$, $\chi = \frac{n \mu_0 \frac{T_C}{K T}}{1 - \frac{T_C}{T - T_C}}$. Loi de Curie-Weiss!

Rayonnement thermique

h désigne la constante de Planck, c la célérité de la lumière dans le vide et k_B la constante de Boltzmann.

On rappelle que, pour une fonction f de deux variables x et y , de classe \mathcal{C}^2 , si on écrit la différentielle de f sous la forme $df = A(x, y)dx + B(x, y)dy$, alors les fonctions A et B vérifient $\frac{\partial B}{\partial x} = \frac{\partial A}{\partial y}$ (Théorème de Schwarz).

I. Le rayonnement électromagnétique d'équilibre thermique

Les physiciens ont constaté (fin du XIX^e siècle) que, dans une enceinte de volume V dont les parois sont à la température absolue T , il existe un rayonnement électromagnétique (nommé « rayonnement d'équilibre thermique à la température T »). Les mesures ont montré que la densité volumique d'énergie du rayonnement $u(T)$ ne dépend que de la température.

On interprète, à l'échelle microscopique, ce rayonnement comme un gaz de particules (photons) sans interaction animées de la vitesse c . On rappelle qu'un photon possède une énergie e et une quantité de mouvement \vec{p} colinéaire à sa vitesse (et de même sens) liées par la relation $p = e/c$. On considère que les photons rebondissent sur les parois de l'enceinte en conservant leur énergie et en respectant les lois de Snell-Descartes de la réflexion.

1. Quelle est la quantité de mouvement (vecteur) cédée à la paroi par un photon lors de son rebond ? Exprimer le résultat en fonction du vecteur normal à la paroi \vec{n} , de l'énergie e du photon et de l'angle θ entre \vec{n} et la vitesse du photon avant le rebond.
2. Le rayonnement dans la cavité étant isotrope, quelle est la probabilité qu'un photon ait une vitesse faisant un angle avec le vecteur \vec{n} compris dans l'intervalle $[\theta, \theta + d\theta]$?
3. En étudiant les photons qui rebondissent sur un élément de paroi d'aire $d\Sigma$ pendant une durée dt , déterminer la force subie par cet élément de paroi de la part de l'ensemble des photons et en déduire que le gaz de photons exerce une pression P donné par la relation $P = \frac{u(T)}{3}$.
4. a. Exprimer l'énergie interne U du gaz de photons occupant l'enceinte de volume V à l'aide de $u(T)$, puis sa différentielle dU en fonction de dV et de dT .
b. Donner la relation liant, pour un système thermodynamique à deux variables indépendantes, les différentielles dU , dS et dV (identité thermodynamique).
c. Déduire des questions précédentes que la différentielle dS de l'entropie du gaz de photon s'écrit $dS = \frac{4}{3} \frac{u}{T} dV + \frac{V}{T} \frac{du}{dT} dT$.
5. Déterminer alors la dépendance de u en fonction de T (loi expérimentale de Stefan 1879).
6. Montrer que l'entropie de ce gaz est de la forme $S = KVT^3$ où K est une constante.

II. Rayonnement d'équilibre thermique et expansion de l'univers

L'univers est en expansion homogène et isotrope (la distance d entre deux objets quelconques de l'univers évolue au cours du temps selon la loi $d(t) = a(t)d_0$ où d_0 est la distance à l'instant t_0 et $a(t)$ une fonction du temps appelée « facteur d'échelle » vérifiant $a(t_0) = 1$.

Lors de l'expansion, la température de l'univers (matière et rayonnement en équilibre thermique) décroît. Lorsqu'elle atteint environ 4000 K, les électrons et les protons se combinent pour former des atomes d'hydrogène ; la matière de l'univers, initialement plasma opaque au rayonnement électromagnétique, devient transparente ; le rayonnement et la matière sont alors pratiquement découplés (c'est-à-dire sans interaction). Il en résulte que le rayonnement inclus dans un volume V en expansion subit une détente adiabatique (qu'on supposera réversible).

7. a. En exploitant pour ce rayonnement le modèle de la partie I, préciser la loi d'évolution de sa température T en fonction du facteur d'échelle $a(t)$.

b. Le rayonnement dit *fossile* actuellement observé correspond à une température de 2,7 K. En déduire le facteur d'échelle entre le moment du découplage à 4000 K et la période actuelle.

On cherche à préciser l'évolution du rayonnement durant cette expansion. Pour cela, on considère une enceinte à une dimension, constituée de deux miroirs plans conducteurs parfaits en regard et espacés de L_0 .

8. Déterminer les fréquences ν_0 des divers modes (ondes planes) possibles du rayonnement dans cette cavité en fonction de L_0 et de la vitesse c des ondes électromagnétiques dans le vide.

9. On modifie lentement la longueur de la cavité qui devient $L = aL_0$. Comment évolue la fréquence ν d'un mode de fréquence initiale ν_0 ? On admettra que ce résultat se généralise pour les modes d'une cavité à trois dimensions évoluant avec le facteur d'échelle a .

10. La densité énergétique $u(T)$ est l'intégrale sur les fréquences de la densité énergétique spectrale $\tilde{u}(\nu, T)$ soit

$$u(T) = \int_0^{\infty} \tilde{u}(\nu, T) d\nu. \text{ On interprète } \tilde{u}(\nu, T) d\nu \text{ comme la contribution de l'intervalle spectral } [\nu, \nu + d\nu]$$

à la densité volumique d'énergie. Si l'expansion est suffisamment lente (adiabatique et réversible), les modes évoluent continûment en restant indépendants les uns des autres ; il n'y a pas de transfert énergétique entre eux.

Cela a pour conséquence que $\tilde{u}(\nu, T) d\nu$ évolue avec le même facteur d'échelle que $u(T)$. À t_0 , le rayonnement étant en équilibre thermique à la température T_0 , $u(T_0)$ est donné par la loi de Planck (1900) :

$$u(T_0) = \int_0^{\infty} \tilde{u}_{\text{Planck}}(\nu_0, T_0) d\nu_0 \text{ avec } \tilde{u}_{\text{Planck}}(\nu_0, T_0) = \frac{8\pi h\nu_0^3}{c^3} \frac{1}{\exp(h\nu_0 / k_B T_0) - 1}$$

Calculer $\tilde{u}(\nu, T)$. Que peut-on en conclure ?

III. Interaction matière-rayonnement

On considère N atomes identiques (un gaz par exemple) placés dans une enceinte maintenue à la température T° . Chaque atome possède deux niveaux d'énergie électronique E_1 et E_2 . On suppose que $E_2 > E_1$ et on note $\varepsilon = E_2 - E_1$. On ne tient pas compte d'autres niveaux énergétiques. Par ailleurs l'enceinte contient un rayonnement thermique d'équilibre à la température T° qui interagit avec les atomes. Deux processus d'interaction sont en compétition :

- i. Un atome dans l'état E_1 peut absorber un photon d'énergie $h\nu = \varepsilon$ et passer dans l'état E_2 . *A priori* ce processus est d'autant plus probable que le nombre de photons disponibles au voisinage de l'atome est plus élevé. On peut donc poser que, pour un atome dans l'état E_1 , la probabilité d'excitation par unité de temps (c'est-à-dire $P_{1 \rightarrow 2}$ telle que la probabilité d'excitation pendant dt soit $P_{1 \rightarrow 2} dt$) est de la forme :

$$P_{1 \rightarrow 2} = B_{12} \tilde{u}(\nu, T^\circ)$$

où $\tilde{u}(\nu, T^\circ)$ est la densité énergétique spectrale de rayonnement à la fréquence $\nu = \varepsilon / h$ (voir la loi de Planck ci-dessus). B_{12} est le coefficient « d'absorption induite » (constante caractérisant l'atome étudié).

- ii. Un atome dans l'état E_2 peut revenir spontanément dans son état fondamental E_1 en émettant un photon d'énergie $h\nu = \varepsilon$. Pour chaque atome dans l'état E_2 , la probabilité par unité de temps de cet événement (« émission spontanée ») qui n'est tributaire d'aucune énergie extérieure est une certaine constante A indépendante *a priori* de l'état du rayonnement dans l'enceinte :

$$P_{2 \rightarrow 1}^{\text{spont}} = A$$

11. Écrire les équations régissant l'évolution temporelle des nombres $N_1(t)$ et $N_2(t)$ d'atomes qui possèdent respectivement les énergies E_1 et E_2 .

12. Déterminer le rapport N_1 / N_2 à l'équilibre thermique, tel qu'on l'obtient à partir de l'évolution décrite à la question précédente ? Le résultat est-il compatible avec celui que l'on prévoit pour un équilibre de ces N atomes à la température T° ?

Pour lever cette difficulté mise en évidence dans les questions précédentes, Einstein a proposé en 1916 l'existence d'un processus supplémentaire : le passage de E_2 à E_1 , provoqué par la présence d'un photon d'énergie $h\nu = \varepsilon$ au voisinage de l'atome, avec émission d'un second photon d'énergie $h\nu = \varepsilon$ (« émission stimulée (ou induite) »). Ainsi, comme pour l'absorption induite, la probabilité par unité de temps de ce processus sera pour chaque atome dans l'état E_2 de la forme :

$$P_{2 \rightarrow 1}^{\text{stim}} = B_{21} \tilde{u}(\nu, T^\circ)$$

13. a. Écrire les équations décrivant l'évolution résultant des trois processus et déterminer le rapport N_1 / N_2 à l'équilibre thermique entre atomes et rayonnement.

b. À quelle(s) condition(s) (sur les coefficients d'Einstein A , B_{12} et B_{21}) l'équilibre matière-rayonnement peut-il être compatible avec la répartition des N atomes à l'équilibre thermique à la température T° ?

14. Citer une application de l'émission stimulée.

15. Le photon émis par émission induite (pour des raisons qui vont au-delà du cadre de ce problème) les mêmes caractéristiques (direction, polarisation, ...) que celles du photon qui a induit l'émission alors que l'émission spontanée conduit à une émission de direction (etc...) aléatoire.

On envoie sur N atomes un faisceau de photons dirigé selon l'axe Ox ; n photons arrivent sur les atomes par unité de temps. À quelle condition le faisceau sortant sera-t-il plus intense que le faisceau entrant ? Commenter cette condition.

Rayonnement thermique

1. La seconde loi de Descartes montre que la composante normale de la vitesse du photon est changée en son opposée et la première montre alors que les projections tangentielles de la vitesse sont conservées. Le module de la quantité de mouvement est conservé (puisque l'énergie l'est). Alors $\vec{p}_{cédée} = 2p \cos \theta \vec{n} = 2c \cos \theta \vec{n} / c$.
2. L'isotropie se traduit par l'équiprobabilité des points d'une sphère. La probabilité cherchée est le rapport entre l'aire d'une calotte sphérique associée à $[\theta, \theta + d\theta]$ et l'aire de la sphère complète soit $\frac{2\pi \sin \theta d\theta}{4\pi} = \frac{\sin \theta d\theta}{2}$.

3. La quantité de mouvement cédée par un photon est indépendante la variable φ (coordonnées sphériques sur les vitesses). On considérera donc que les photons ont des vitesses où seul l'angle θ change d'un photon à l'autre. Si tous les photons avaient la même énergie e , en notant n^* la densité particulière de photons, les photons de direction θ rebondissant sur $d\Sigma$ pendant dt seraient ceux contenus dans un volume $d\Sigma c dt \cos \theta$ donc en nombre $d\Sigma c dt \cos \theta \times n^* \times \frac{\sin \theta d\theta}{2}$ et céderaient une quantité de mouvement :

$$d\vec{p} = d\Sigma c dt \cos \theta \times n^* \times \frac{\sin \theta d\theta}{2} \times 2 \frac{e}{c} \cos \theta \vec{n} = d\Sigma dt \vec{n} n^* e \cos^2 \theta \sin \theta d\theta . \text{ Par sommation sur les angles}$$

$$\theta \in \left[0, \frac{\pi}{2}\right], \text{ la pression serait } P = \frac{dp_{cédée}}{d\Sigma dt} = n^* e \int_0^{\pi/2} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta = n^* e \left[-\frac{\cos^3 \theta}{3} \right]_0^{\pi/2} = \frac{n^* e}{3} . \text{ Or}$$

$n^* e$ représente la densité volumique d'énergie de ces photons. Si on tient compte maintenant des différentes énergies possibles, en ajoutant les quantités de mouvement cédées, il faut, à la fin, faire la somme des densités volumiques d'énergie sur toutes les énergies possibles. On obtient donc $P = \frac{u}{3}$.

4. Par définition de u , $U = Vu$ donc $dU = u dV + V \frac{du}{dT} dT$. Or $dU = T dS - P dV \Rightarrow dS = \frac{P}{T} dV + \frac{dU}{T}$.

$$\text{Alors } dS = \frac{P}{T} dV + \frac{u}{T} dV + \frac{V}{T} \frac{du}{dT} dT . \text{ En remplaçant } P \text{ par } \frac{u}{3}, \text{ il vient } dS = \frac{4}{3} \frac{u}{T} dV + \frac{V}{T} \frac{du}{dT} dT .$$

5. On applique le théorème de Schwarz à dS : $\frac{4}{3} \left(-\frac{u}{T^2} + \frac{1}{T} \frac{du}{dT} \right) = \frac{1}{T} \frac{du}{dT} \Rightarrow -4 \frac{u}{T} + \frac{du}{dT} = 0$. Cette équation différentielle linéaire a pour solution générale $u = \alpha T^4$.

6. En reportant dans la différentielle de l'entropie $dS = \alpha \left(\frac{4}{3} T^3 dV + 4VT^2 dT \right) = \frac{4}{3} \alpha d(VT^3)$. Donc

$S = \frac{4}{3} \alpha VT^3 + C^{te}$. On peut invoquer le « troisième principe » $S \rightarrow 0$ si $T \rightarrow 0$ pour annuler la C^{te} (ou bien aussi utiliser l'extensivité de l'entropie).

7. La détente est isentropique donc le produit VT^3 est constant. Le volume varie en a^3 . Le produit $a(t)T$ est donc constant.

L'univers s'est dilaté dans un rapport $4000/2,7 = 1480$ depuis le découplage rayonnement-matière.

8. Question de cours : $\nu_0 = n \frac{c}{2L_0}$ avec n entier strictement positif.

9. Le produit νL est constant (il vaut $nc/2$). Avec le facteur d'échelle a , $\nu = \nu_0 L_0 / L = \nu_0 / a$.

10. L'énergie volumique $u(T)$ est proportionnelle à T^4 . Elle décroît donc au cours de l'expansion avec un facteur $1/a^4$. Si on suppose que $\tilde{u}(\nu, T)d\nu$ évolue avec le même facteur, les fréquences proches initialement de ν_0 se retrouvent autour de ν avec $\nu = \frac{\nu_0}{a}$ et $\tilde{u}(\nu, T)d\nu = \frac{\tilde{u}_{\text{Planck}}(\nu_0, T_0)}{a^4(t)}d\nu_0$. En utilisant le fait que $a(t)T$ est égal à T_0 , on en déduit donc que $\tilde{u}(\nu, T) = \frac{8\pi h a^3(t) \nu^3}{c^3} \frac{1}{a^4(t)} \frac{1}{\exp(ha(t)\nu / k_B a(t)T) - 1} a(t)$. Finalement :

$$\tilde{u}(\nu, T) = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{\exp(h\nu / k_B T) - 1} = \tilde{u}_{\text{Planck}}(\nu, T)$$

Le rayonnement reste donc, au cours de son évolution, un rayonnement d'équilibre thermique suivant la loi de Planck !

11. Pour obtenir les variations de N_1 pendant dt , on multiplie les probabilités de transition par le nombre des atomes concernés donc $\frac{dN_1}{dt} = AN_2 - B_{12}\tilde{u}(\nu, T^\circ)N_1 = -\frac{dN_2}{dt}$.

12. À l'équilibre, $\frac{dN_1}{dt} = 0 \Rightarrow \frac{N_1}{N_2} = \frac{A}{B_{12}} \frac{1}{\tilde{u}(\nu, T^\circ)} = \frac{A}{B_{12}} \frac{c^3}{8\pi h \nu^3} \left(\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T^\circ}\right) - 1 \right)$.

$h\nu = \varepsilon$ donc $\frac{N_1}{N_2} = \frac{A}{B_{12}} \frac{c^3 h^2}{8\pi \varepsilon^3} \left(\exp\left(\frac{\varepsilon}{k_B T^\circ}\right) - 1 \right)$. En utilisant le « poids de Boltzmann », on devrait avoir (à toute température) $\frac{N_1}{N_2} = \exp\left(\frac{\varepsilon}{k_B T^\circ}\right)$. C'est clairement incompatible (sauf dans la limite $\varepsilon \gg k_B T^\circ$).

13. Avec le processus supplémentaire, $\frac{dN_1}{dt} = (A + B_{21}\tilde{u}(\nu, T^\circ))N_2 - B_{12}\tilde{u}(\nu, T^\circ)N_1 = -\frac{dN_2}{dt}$ et à l'équilibre,

$$\frac{dN_1}{dt} = 0 \Rightarrow \frac{N_1}{N_2} = \frac{A + B_{21}\tilde{u}(\nu, T^\circ)}{B_{12}\tilde{u}(\nu, T^\circ)} = \frac{A / B_{21}\tilde{u}(\nu, T^\circ) + 1}{B_{12} / B_{21}} = \frac{B_{21}}{B_{12}} \left[\frac{A}{B_{12}} \frac{c^3}{8\pi h \nu^3} \left(\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T^\circ}\right) - 1 \right) + 1 \right]$$
 ce qui

redonne la loi de répartition d'équilibre de Boltzmann si $B_{12} = B_{21} = A \frac{c^3}{8\pi h \nu^3} = A \frac{c^3 h^2}{8\pi \varepsilon^3}$.

14. L'émission stimulée est le mécanisme d'amplification cohérente de lumière à la base du Laser.

15. L'émission spontanée est de direction aléatoire. La probabilité d'émission dans la direction Ox est alors négligeable. En ne tenant compte que de l'absorption et de l'émission induite, il y aura amplification si la production de photons l'emporte sur l'absorption donc si $N_2 B_{21} \tilde{u} > N_1 B_{12} \tilde{u}$, c'est-à-dire, avec $B_{12} = B_{21}$, si $N_2 > N_1$ (état d'énergie supérieure plus peuplé que l'état d'énergie inférieur). Il faut une « inversion de population » par rapport à l'équilibre thermique. C'est le rôle du « pompage » (optique (Kastler 1950), thermique, chimique, ...).