



Théorie de la pression osmotique des solutions diluées de ^3He dans ^4He

Joseph Seiden

► To cite this version:

Joseph Seiden. Théorie de la pression osmotique des solutions diluées de ^3He dans ^4He . Journal de Physique, 1969, 30 (2-3), pp.267-276. 10.1051/jphys:01969003002-3026700 . jpa-00206784

HAL Id: jpa-00206784

<https://hal.science/jpa-00206784>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÉORIE DE LA PRESSION OSMOTIQUE DES SOLUTIONS DILUÉES DE ^3He DANS ^4He

Par JOSEPH SEIDEN,

Institut d'Électronique Fondamentale, Faculté des Sciences, 91-Orsay.

(Reçu le 7 août 1968, révisé le 22 novembre 1968.)

Résumé. — On détermine la pression osmotique Π des solutions diluées de ^3He dans ^4He superfluide par un calcul de perturbation au second ordre en $U(r)$, potentiel d'interaction de deux atomes de ^3He dans ^4He . Pour des concentrations atomiques de ^3He inférieures à 0,5 % et des températures inférieures à 0,1 °K, on montre qu'on peut obtenir des expressions satisfaisantes de Π dans lesquelles $U(r)$ ne figure que par ses second et quatrième « moments ». Les valeurs théoriques et expérimentales de Π semblent devoir concorder aux basses températures $T \ll T_F$ (T_F , température de Fermi des ^3He). Dans la région semi-classique $T \simeq T_F$, l'influence de $U(r)$ sur Π ne peut être mise en évidence que par des expériences à des températures inférieures à 0,1 °K.

Abstract. — The osmotic pressure Π of dilute solutions of ^3He in superfluid ^4He is evaluated by a second order perturbation calculation in $U(r)$, the interaction potential between two atoms of ^3He in ^4He . For concentrations of ^3He below 0.5 % and temperatures below 0.1 °K, it is shown that satisfactory expressions of Π can be given in which $U(r)$ enters only by its second and fourth “moments”. The theoretical and experimental values of Π seem in agreement at low temperatures $T \ll T_F$ (T_F , the Fermi temperature of the ^3He). In the semi-classical region $T \simeq T_F$, the influence of $U(r)$ on Π can only be seen at temperatures below 0.1 °K.

1. Introduction. — Dans ce travail, nous calculons la fonction de partition d'un système dilué d'atomes de ^3He plongés dans ^4He superfluide. La connaissance de cette fonction permet de déduire théoriquement toute la thermodynamique des solutions diluées de ^3He dans ^4He . Nous nous limitons cependant ici à la détermination de la pression osmotique Π de ces solutions.

Le potentiel d'interaction $U(r)$ entre deux atomes de ^3He dans ^4He , qui intervient dans l'évaluation de Π , est actuellement inconnu. Bardeen, Baym et Pines [1] puis Ebner [2], utilisant différentes mesures effectuées sur des solutions de concentrations atomiques comprises entre 1 et 6 %, ont tenté récemment une détermination empirique de la transformée de Fourier U_k de $U(r)$ et ont calculé théoriquement U_0 .

Évitant l'utilisation de U_k et simplifiant considérablement les calculs, Varoquaux [3] et Radebaugh [4] ont évalué Π pour un spectre d'énergie de Pomeranchuk [5] des ^3He : $\varepsilon_k = \hbar^2 k^2 / 2m + \varepsilon_{03}$, le potentiel $U(r)$ étant « incorporé » dans la constante ε_{03} . Auparavant, Ebner avait donné des expressions théoriques de Π en fonction de U_k aux températures $T \gg T_F$ (où T_F est la température de Fermi des ^3He) et à $T = 0$ °K valables au premier ordre en U_k considéré comme une perturbation. Aucune de ces expressions

de Π ne s'accorde avec les valeurs expérimentales pour $T > T_F$, c'est pourquoi nous avons repris et approfondi la théorie.

Π est calculé ici pour des températures $T \ll T_F$ et $T \gg T_F$, mais toujours inférieures à 0,10 °K, et pour des concentrations atomiques c de ^3He inférieures à 0,5 %. Ces deux dernières restrictions, tout en évitant l'utilisation du potentiel empirique U_k , permettent néanmoins, à condition de limiter le calcul au premier ordre en U , d'exprimer Π de façon très générale à l'aide de deux constantes seulement $U_2 \delta^3$ et $U_4 \delta^5$. Puisque $U_2 \delta^3 = V U_0 / 4\pi$ (où V est le volume), $U(r)$ n'intervient dans notre théorie que par une seule constante inconnue.

Aux basses températures où $T \ll T_F$, nous employons une approximation du type de Hartree-Fock parfaitement légitime dans ce domaine. Dans la région « semi-classique » où T est de l'ordre de plusieurs fois T_F , nous introduisons une méthode plus rigoureuse parce qu'il n'est pas évident *a priori* qu'un calcul de Hartree-Fock (effectué par Ebner) puisse fournir à ces températures un résultat parfaitement correct.

Nous avons d'abord effectué tous nos calculs à la première approximation de Born en U , mais une discussion approfondie ayant démontré son insuffisance, nous donnons des expressions plus précises de Π résultant

tant d'un traitement plus rigoureux du problème de la diffusion mutuelle isotrope de deux atomes de ^3He par le potentiel $U(r)$. Les expressions améliorées de Π , cependant, font intervenir d'autres constantes caractérisant le potentiel dont nous donnons une valeur approchée en fonction de $U_2 \delta^3$.

Enfin, nous présentons une discussion des mesures de Π d'où ressort essentiellement la nécessité d'effectuer les expériences à des températures inférieures à 0,10 °K pour mettre clairement en évidence l'influence des interactions entre ^3He sur la pression osmotique.

2. La pression osmotique. — Nous considérons une solution diluée de ^3He dans ^4He . Lorsque cette solution se trouve en contact avec de l'hélium superfluide ^4He pur par l'intermédiaire d'une paroi semi-perméable ne laissant passer que les atomes de ^4He , il existe entre la solution et le solvant pur une différence de pression Π — la pression osmotique — que l'on peut évaluer en égalant les potentiels chimiques μ_4 et μ_{40} de ^4He respectivement dans la solution et dans ^4He pur [6] :

$$\mu_4(T, P + \Pi, N_3, N_4) = \mu_{40}(T, P) \quad (1)$$

N_3 et N_4 sont respectivement les nombres d'atomes de ^3He et ^4He dans la solution considérée ($N_3 \ll N_4$). P est la pression hydrostatique extérieure. On peut écrire :

$$\mu_4(T, P + \Pi, N_3, N_4) = \mu_{40}(T, P + \Pi) + \int d\mu_4(T, P + \Pi, N, N_T - N). \quad (2)$$

Dans la différentielle $d\mu_4$ figurant à droite de (2), on maintient T et $P + \Pi$ constants. N varie de zéro à N_3 et représente donc le nombre d'atomes ^3He dans les solutions « intermédiaires » qui figurent dans l'intégration (2). Le nombre total N_T de particules des solutions intermédiaires est maintenu constant tout au long de l'intégration (2), $N_T = N_3 + N_4$. La relation de Gibbs-Duhem [7] donne :

$$N d\mu_3 + (N_T - N) d\mu_4 = 0 \quad (3)$$

où μ_3 est le potentiel chimique de ^3He . De (1), (2) et (3), on déduit par un développement de Taylor :

$$\begin{aligned} \Pi \frac{\partial \mu_{40}}{\partial P}(T, P) + \frac{1}{2} \Pi^2 \frac{\partial^2 \mu_{40}}{\partial P^2}(T, P) \\ = \int \frac{N}{N_T - N} d\mu_3 \left(T, P + \Pi, \frac{N}{V} \right) \end{aligned} \quad (4)$$

où V est le volume. On a :

$$\left(\frac{\partial \mu_{40}}{\partial P} \right)_T = v_{40}; \quad \left(\frac{\partial^2 \mu_{40}}{\partial P^2} \right)_T = -K_{40} v_{40} \quad (5)$$

où K_{40} et v_{40} sont respectivement la compressibilité et le volume par atome de ^4He pur. La différentielle à droite de (4) s'écrit :

$$d\mu_3 = \left(\frac{\partial \mu_3}{\partial N} \right)_{T,V} dN + \left(\frac{\partial \mu_3}{\partial V} \right)_{T,N} dV \quad (6)$$

où les accroissements dN et dV doivent être corrélés de façon à ce que la pression demeure égale à $P + \Pi$. On a pour le volume d'équation d'état :

$$V = (N_T - N) v_{40} + N(1 + \alpha) v_{40} \quad (7)$$

α est la variation relative de volume résultant de la substitution d'un ^3He à un ^4He ($\alpha = 0,28$). On supposera que α est indépendant de la pression, donc que la compressibilité de la solution est égale à celle K_{40} de l'hélium ^4He pur. On admettra également que α est indépendant de N/N_T , ce qui est loisible aux faibles concentrations. La quantité dV figurant dans (6) est donc donnée par :

$$dV = \alpha v_{40}(T, P + \Pi) dN \quad (8)$$

μ_3 ne dépend de N que par l'intermédiaire de N/V , d'où :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mu_3}{\partial V} \right)_{T,N} &= - \left(\frac{N}{V} \right) \left(\frac{\partial \mu_3}{\partial N} \right)_{T,V} \\ d\mu_3 &= \left[1 - \frac{N\alpha}{N_T + \alpha N} \right] \left(\frac{\partial \mu_3}{\partial N} \right)_{T,V} dN \end{aligned} \quad (9)$$

où le volume constant V est le volume (7) à la pression $P + \Pi$.

Finalement, développant en puissances de N/N_T et portant dans (4), on trouve l'équation implicite :

$$\begin{aligned} \Pi(T, P) \left[1 - \frac{1}{2} K_{40} \Pi(T, P) \right] \\ = \frac{1}{v_{40}(T, P)} \int_0^{N_3} \frac{N}{N_T} \left[1 + (1 - \alpha) \frac{N}{N_T} \right] \left(\frac{\partial \mu_3}{\partial N} \right)_{T,V} dN \end{aligned} \quad (10)$$

où le volume constant V figurant dans $\partial \mu_3 / \partial N$ est le volume (7) sous la pression $P + \Pi$. D'après la déduction qui précède, l'équation (10) est rigoureuse jusqu'aux termes du second ordre en N/N_T inclus.

3. Hamiltonien du système. — L'hamiltonien du système des ^3He dans ^4He sera pris égal à :

$$H = \sum_{i=1}^{N_3} -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_{i < j} U(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \quad (11)$$

m est la masse effective d'un atome isolé de ^3He dans l'hélium superfluide ^4He pur. On a $m \cong 2,4 m_{\text{He}}$ (où m_{He} est la masse d'un atome isolé de ^3He dans le vide). $U(r)$ est l'interaction effective de deux atomes de ^3He (séparés par une distance r) dans la solution.

Le potentiel $U(r)$ dépend de la concentration de la solution. En effet, une fraction importante de $U(r)$ provient de l'interaction indirecte de deux ^3He par l'intermédiaire des phonons de ^4He dont la loi de dispersion ainsi que le libre parcours moyen sont fonction de N_3/N_T . L'approximation faite ici de négliger cette dépendance est valable pour les solutions très diluées, mais ne permet en toute certitude d'obtenir le développement de Π en puissances (fractionnaires) de N_3/N_T que jusqu'aux termes d'ordre $(N_3/N_T)^2$ inclus puisque la nature du développement de $U(r)$

n'est pas connue. Néanmoins, nous calculerons à l'aide de (10) la contribution à Π des termes en $(1 - \alpha) N/N_T$ et $K\Pi$ (contribution qui sera d'ordre $(N_3/N_T)^{8/3}$ pour $T \ll T_F$), cela nous permettra d'avoir une idée de l'importance des effets de volume d'excès et de compressibilité sur la valeur de Π et constituera même un résultat rigoureux si le potentiel $U(r, N_3/N_T)$ est analytique en N_3/N_T au voisinage de $N_3/N_T = 0$. De même, nous négligerons toute dépendance de $U(r)$ par rapport à la température T eu égard au fait que, dans les solutions diluées, T_F est très faible devant la température T_λ du point λ . Nous verrons en effet que Π varie de façon très importante entre 0 °K et T_F , alors que toutes les grandeurs physiques significatives se rapportant à ^4He superfluide pur demeurent sensiblement constantes dans ce domaine de températures.

L'interaction $U(r)$ est supposée isotrope et indépendante des spins des ^3He . Dans (11), nous avons laissé tomber un terme qui représente « l'énergie de liaison » des ^3He dans la solution, cela est permis dans la mesure où l'on s'intéresse seulement à $\partial\mu_3/\partial N$ et où l'on suppose que cette énergie est proportionnelle à N . Notons enfin que la formulation (11) même n'est licite que parce que pour $T \ll T_\lambda$ on peut négliger les processus d'absorption, d'émission et de diffusion réels des phonons par les ^3He .

Dans la représentation de seconde quantification, on peut récrire (11) sous la forme :

$$H = \sum_{\mathbf{p}, \alpha} \varepsilon_p^0 c_{\mathbf{p}\alpha}^+ c_{\mathbf{p}\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{p}, \mathbf{q}, \mathbf{s}, \mathbf{t} \\ \alpha, \gamma}} \delta_{\mathbf{p}+\mathbf{q}, \mathbf{s}+\mathbf{t}} U_{\mathbf{p}-\mathbf{t}} c_{\mathbf{p}\alpha}^+ c_{\mathbf{q}\gamma}^+ c_{\mathbf{s}\gamma} c_{\mathbf{t}\alpha} \quad (12)$$

δ est le symbole de Kronecker. $c_{\mathbf{p}\alpha}^+$ et $c_{\mathbf{p}\alpha}$ désignent respectivement les opérateurs de création et d'annihilation d'un atome de ^3He de moment $\hbar\mathbf{p}$ et de spin $s_z = \alpha$. Enfin :

$$U_l = \frac{1}{V} \int d^3r U(r) e^{-i\mathbf{l}\cdot\mathbf{r}}; \quad \varepsilon_p^0 = \frac{\hbar^2 p^2}{2m}; \quad p = |\mathbf{p}|. \quad (13)$$

4. Calcul du potentiel chimique aux basses températures. — Pour calculer le potentiel chimique aux basses températures, nous aurons recours, eu égard à la faiblesse de l'interaction $U(r)$, à une méthode de perturbation au premier ordre en U complétée par une approximation de Hartree-Fock dépendant de la température. Ce calcul sera étendu au § 9 jusqu'au second ordre en U . Au premier ordre, l'hamiltonien (12) peut être récrit sous la forme :

$$H = \sum_{\mathbf{p}, \alpha} \varepsilon_p^0 c_{\mathbf{p}\alpha}^+ c_{\mathbf{p}\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{p}, \mathbf{q} \\ \alpha, \gamma}} [U_0 - U_{\mathbf{p}-\mathbf{q}} \delta_{\alpha\gamma}] c_{\mathbf{p}\alpha}^+ c_{\mathbf{p}\alpha} c_{\mathbf{q}\gamma}^+ c_{\mathbf{q}\gamma} \quad (14)$$

obtenue en collectant dans (12) les seuls termes diagonaux dans la représentation des nombres d'occupation. Notre approximation consiste à remplacer (14) par :

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{p}, \alpha} \left\{ \varepsilon_p^0 + \sum_{\mathbf{q}, \gamma} [U_0 - U_{\mathbf{p}-\mathbf{q}} \delta_{\alpha\gamma}] \langle c_{\mathbf{q}\gamma}^+ c_{\mathbf{q}\gamma} \rangle \right\} c_{\mathbf{p}\alpha}^+ c_{\mathbf{p}\alpha} \quad (15)$$

où :

$$\langle c_{\mathbf{q}\gamma}^+ c_{\mathbf{q}\gamma} \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_q^0 - \mu^0(T))} + 1}; \quad \beta = (\kappa T)^{-1} \quad (16)$$

est le nombre moyen de fermions $(\mathbf{q}, \gamma)$ dans le système sans interactions ($U = 0$). $\mu^0(T)$ désigne le potentiel chimique du système sans interactions de même densité. La substitution de (15) à (14) revient à négliger les fluctuations de $c_{\mathbf{q}\gamma}^+ c_{\mathbf{q}\gamma}$ dans (14) et ne peut donc fournir des résultats corrects qu'aux très basses températures. Ainsi, dans le développement asymptotique de Π en puissances de T/T_F que l'on peut obtenir à l'aide de $\mathcal{H}$, seuls seront corrects le terme constant et le terme en $(T/T_F)^2$ (le terme linéaire est nul).

Les énergies propres de (15) seront notées :

$$\varepsilon_{\mathbf{p}} = \varepsilon_p^0 + \sum_{\mathbf{q}} \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_q^0 - \mu^0)} + 1} \varphi(\mathbf{p} - \mathbf{q}) \quad (17)$$

$$\varphi(\mathbf{p} - \mathbf{q}) = 2U_0 - U_{\mathbf{p}-\mathbf{q}}. \quad (18)$$

En raison de l'isotropie de notre système, $\varepsilon_{\mathbf{p}}$ ne dépend que de $|\mathbf{p}| = p$. Le potentiel chimique $\mu(T)$ de notre système (15) est donné par :

$$\frac{N}{V} = \frac{2}{(2\pi)^3} \int_0^\infty \frac{4\pi k^2 dk}{e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)} + 1} = \frac{2}{(2\pi)^3} \int_0^\infty \frac{4\pi k^2 dk}{e^{\beta(\varepsilon_k^0 - \mu^0)} + 1} \quad (19)$$

d'où l'on tire en soustrayant ces deux expressions de N/V et en effectuant le changement de variables $\varepsilon_k^0 = \hbar^2 k^2 / 2m$:

$$\mu(T) - \mu^0(T) = \frac{\int_0^\infty [\varepsilon(\varepsilon^0) - \varepsilon^0] \frac{e^{\beta(\varepsilon^0 - \mu^0)}}{(e^{\beta(\varepsilon^0 - \mu^0)} + 1)^2} (\varepsilon^0)^{1/2} d\varepsilon^0}{\int_0^\infty \frac{e^{\beta(\varepsilon^0 - \mu^0)}}{(e^{\beta(\varepsilon^0 - \mu^0)} + 1)^2} (\varepsilon^0)^{1/2} d\varepsilon^0}. \quad (20)$$

On a écrit $\varepsilon(\varepsilon_k^0) \equiv \varepsilon_k$. On peut, en appliquant la méthode d'intégration de Sommerfeld, étendre à $-\infty$ la limite inférieure d'intégration des deux intégrales figurant dans (20). Faisons alors le changement de variables $\varepsilon^0 = \kappa/\beta + \mu^0$, puis au numérateur et au dénominateur de (20) développons les quantités qui multiplient le facteur $e^x/(e^x + 1)^2$ en puissances de x jusqu'aux termes du deuxième ordre en x inclus. Tenant compte de ce que :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} dx = 1; \quad \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{x e^x}{(e^x + 1)^2} dx = 0$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{x^2 e^x}{(e^x + 1)^2} dx = \frac{\pi^2}{3} \quad (21)$$

on tire de (20) :

$$\mu(T) = \varepsilon(\mu^0(T)) + \frac{\pi^2}{6\beta^2} \left[\frac{\varepsilon'(\mu^0(T))}{\mu^0(T)} + \varepsilon''(\mu^0(T)) \right] + \dots \quad (22)$$

où ε' et ε'' sont les dérivées première et seconde de ε par rapport à son argument ε^0 qui devra, dans (22),

prendre la valeur $\mu^0(T)$. Il faut maintenant, dans (22), calculer $\varepsilon(\mu^0(T))$. Posons :

$$\frac{1}{4\pi q^2} \iint \varphi(\mathbf{p} - \mathbf{q}) d\sigma_q = \Phi(\varepsilon_p^0, \varepsilon_q^0) \quad (23)$$

où $d\sigma_q$ est l'élément de surface de la sphère de rayon q et où l'intégration porte sur la surface de cette sphère. Introduisons les fonctions ρ et F définies par :

$$\rho(\varepsilon^0) = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} (\varepsilon^0)^{1/2} \quad (24)$$

$$F(X, Y) = \int_0^X \Phi(Y, \varepsilon^0) \rho(\varepsilon^0) d\varepsilon^0$$

$\rho(\varepsilon^0)$ est la densité des états ε^0 non perturbés pour une direction de spin donnée. On a :

$$\int_0^\infty \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon^0 - \mu^0)} + 1} \Phi(\varepsilon_p^0, \varepsilon^0) \rho(\varepsilon^0) d\varepsilon^0$$

$$= \beta \int_0^\infty \frac{e^{\beta(\varepsilon^0 - \mu^0)}}{(e^{\beta(\varepsilon^0 - \mu^0)} + 1)^2} F(\varepsilon^0, \varepsilon_p^0) d\varepsilon^0 \quad (25)$$

en intégrant par parties. L'intégrale à droite de (25) se calcule par une méthode identique à celle exposée à propos des intégrales (20). Il vient ainsi, utilisant (17) :

$$\varepsilon(\varepsilon^0) = \varepsilon^0 + F(\mu^0(T), \varepsilon^0)$$

$$+ \frac{\pi^2}{6\beta^2} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial X^2}(X, \varepsilon^0) \right)_{X=\mu^0(T)} + \dots \quad (26)$$

Nous allons maintenant porter (26) dans (22). Notre but est d'obtenir pour $\mu(T)$ un développement asymptotique en puissances de T/T_F jusqu'au terme en $(T/T_F)^2$ inclus. Mais :

$$\mu^0(T) = \bar{\mu}^0 \left(1 - \frac{\pi^2}{12} \frac{1}{(\beta \bar{\mu}^0)^2} \right) \quad (27)$$

où $\bar{\mu}^0 \equiv \mu^0(0)$ désigne le potentiel chimique du système non interagissant à 0 °K. Dans le crochet figurant à droite de (22), il suffira par conséquent de remplacer $\mu^0(T)$ par $\bar{\mu}^0$. Dans le terme en $\varepsilon(\mu^0(T))$ à droite de (22), il faut par contre utiliser (27).

Ainsi :

$$\varepsilon(\mu^0(T)) = \bar{\mu}^0 \left(1 - \frac{\pi^2}{12} \frac{1}{(\beta \bar{\mu}^0)^2} \right) + F(\bar{\mu}^0, \bar{\mu}^0)$$

$$- \frac{\pi^2}{12\beta^2 \bar{\mu}^0} \left[\frac{\partial F}{\partial X}(X, Y) + \frac{\partial F}{\partial Y}(X, Y) \right]_{X=Y=\bar{\mu}^0}$$

$$+ \frac{\pi^2}{6\beta^2} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial X^2}(X, Y) \right)_{X=Y=\bar{\mu}^0} \quad (28)$$

$$\varepsilon'(\mu^0(T)) = 1 + \left(\frac{\partial F}{\partial Y}(X, Y) \right)_{X=Y=\bar{\mu}^0}$$

$$\varepsilon''(\mu^0(T)) = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial Y^2}(X, Y) \right)_{X=Y=\bar{\mu}^0} \quad (29)$$

et portant tout ceci dans (22), il vient finalement pour le potentiel chimique jusqu'au second ordre en T/T_F :

$$\mu(T) = \bar{\mu}^0 + F(\bar{\mu}^0, \bar{\mu}^0)$$

$$+ \frac{\pi^2}{6\beta^2} \left[\frac{1}{2\bar{\mu}^0} \left\{ \frac{\partial F}{\partial Y} - \frac{\partial F}{\partial X} - 1 \right\} + \frac{\partial^2 F}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 F}{\partial Y^2} \right]_{X=Y=\bar{\mu}^0} \quad (30)$$

5. Calcul de la pression osmotique aux basses températures. — Nous devons maintenant évaluer $\partial\mu/\partial N$. On a :

$$\bar{\mu}^0 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{2/3} \quad (31)$$

Nous avons admis que ni m , ni $U(r)$ ne dépendent de la concentration N/N_T . Dès lors, l'expression (30) de $\mu(T)$ ne dépend de N que par l'intermédiaire de $\bar{\mu}^0$, donc :

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,V} = \left\{ 1 + \frac{\partial F}{\partial X} + \frac{\partial F}{\partial Y} + \frac{\pi^2}{6\beta^2} \left[\frac{1}{2(\bar{\mu}^0)^2} \left(\frac{\partial F}{\partial Y^2} - \frac{\partial^2 F}{\partial X^2} \right) + \frac{\partial^2 F}{2\bar{\mu}^0} + \frac{\partial^3 F}{\partial X^3} + \frac{\partial^3 F}{\partial X^2 \partial Y} \right. \right.$$

$$\left. \left. + \frac{\partial^3 F}{\partial X \partial Y^2} + \frac{\partial^3 F}{\partial Y^3} \right] \right\}_{X=Y=\bar{\mu}^0} \cdot \left(\frac{\partial \bar{\mu}^0}{\partial N} \right)_{T,V} \quad (32)$$

δ étant la portée du potentiel U , nous considérons des solutions suffisamment diluées pour que :

$$k_F \delta < 1. \quad (33)$$

En ce cas, il est judicieux d'utiliser un développement de (13) :

$$U_l = \frac{1}{V} \int d^3r U(r) \left[1 - \frac{(\mathbf{l}r)^2}{2!} + \dots \right]. \quad (34)$$

De (23), il résulte que :

$$\Phi(\varepsilon_p^0, \varepsilon_q^0) = U_0 + \frac{4\pi m}{3V\hbar^2} (\varepsilon_p^0 + \varepsilon_q^0) \int_0^\infty U(r) r^4 dr + \dots \quad (35)$$

Introduisons, pour abréger, les « moments » définis par :

$$U_{2n} \delta^{2n+1} = \int_0^\infty U(r) r^{2n} dr. \quad (36)$$

Utilisant alors (24) et (35), il vient :

$$F(X, Y) = \frac{2}{3\pi} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2}$$

$$\times \left[U_2 \delta^3 X^{3/2} + \frac{m}{\hbar^2} U_4 \delta^5 \left(\frac{X^{3/2} Y}{3} + \frac{X^{5/2}}{5} \right) + \dots \right]. \quad (37)$$

Lorsque la condition (33) est satisfaite, on peut raisonnablement se borner, dans les développements (34) à (37), aux termes en $U_2 \delta^3$ et $U_4 \delta^5$. Notre potentiel se trouve donc caractérisé par deux constantes $U_2 \delta^3$ et $U_4 \delta^5$: c'est là l'avantage fondamental sur la méthode du pseudo-potentiel de Huang, Lee et Yang sous la forme habituelle d'un potentiel isotrope.

A partir de (37), on peut alors calculer les dérivées qui figurent dans (32). Les calculs sont fastidieux et nous ne donnons pas les détails. On trouve :

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T,V} = \left\{ 1 + \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \frac{1}{\pi} \left[U_2 \delta^3 (\bar{\mu}^0)^{1/2} + \frac{8m}{9\hbar^2} U_4 \delta^5 (\bar{\mu}^0)^{3/2} \right] \right. \\ \left. + \frac{\pi^2}{6\beta^2} \left[\frac{1}{2(\bar{\mu}^0)^2} + \frac{1}{9\pi} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{5/2} U_4 \delta^5 (\bar{\mu}^0)^{-1/2} \right] \right\} \cdot \left(\frac{\partial \bar{\mu}^0}{\partial N}\right)_{T,V} \quad (38)$$

puis en utilisant (31) pour exprimer $\bar{\mu}^0$ et $\partial \bar{\mu}^0 / \partial N$ et en tenant compte de ce que :

$$V(T, P + \Pi) = V(T, P) [1 - K_{40} \Pi]$$

où $K_{40} \Pi \ll 1$:

$$\Pi = c \frac{\bar{\mu}^0}{v_{40}} \left\{ \frac{2}{5} + \frac{1}{3\pi \bar{\mu}^0} \left[U_2 (k_F \delta)^3 + \frac{U_4 (k_F \delta)^5}{3} \right] + \frac{\pi^2}{6(\beta \bar{\mu}^0)^2} \left[1 + \frac{U_4 (k_F \delta)^5}{18\pi \bar{\mu}^0} \right] \right\} \\ + c^2 \frac{\bar{\mu}^0}{v_{40}} \left\{ \frac{1-\alpha}{4} \left[1 + \frac{\pi^2}{6(\beta \bar{\mu}^0)^2} \right] + \frac{\bar{\mu}^0 K_{40}}{15v_{40}} \left[\frac{14}{5} + \frac{\pi^2}{(\beta \bar{\mu}^0)^2} \right] \right\} \quad (39)$$

où c est la concentration :

$$c = \frac{N_3}{N_T} = \frac{N_3}{N_3 + N_4}. \quad (40)$$

Dans (39), Π est la pression osmotique à la température T et sous la pression P . v_{40} est le volume d'équilibre $v_{40}(T, P)$:

$$\bar{\mu}^0 = (2m)^{-1} \hbar^2 (3\pi^2 N_3 / V)^{2/3} \\ V = (N_T + \alpha N_3) v_{40}(T, P).$$

Enfin, on a :

$$k_F = (3\pi^2 N_3 / V)^{1/3}.$$

La formule (39) est valable à condition que :

$$\frac{U_{2n} (k_F \delta)^{2n+1}}{\bar{\mu}^0} \ll 1; \quad k_F \delta < 1; \quad T \ll T_F. \quad (41)$$

La seconde de ces conditions exige que, en utilisant la valeur de δ donnée par (69) :

$$c < 0,7 \times 10^{-2}. \quad (42)$$

Dans (39), nous n'avons pas inclus les termes en $c^2 U / \bar{\mu}^0$ qui sont d'ordre c^3 . Nous discuterons la première condition (41) au § 9.

Avec $K_{40} \simeq 0,12 \times 10^{-7}$, on trouve que $\bar{\mu}^0 K_{40} / v_{40}$ est de l'ordre de 10^{-2} : le facteur $\bar{\mu}^0 K_{40} / v_{40}$ dans (39) est donc négligeable devant le terme en $(1 - \alpha)/4$. Ce dernier est faible, pour les solutions diluées, devant la contribution à Π des interactions entre les atomes de ^3He comme nous le verrons plus loin. En fin de compte, lorsque les conditions (41) sont vérifiées, Π est donné à une bonne approximation par les termes en $c \bar{\mu}^0 / v_{40}$ à droite de (39).

6. Pression osmotique et pression d'un gaz. — L'approximation de Hartree-Fock utilisée plus haut aux températures $T \ll T_F$ n'est pas théoriquement fondée aux températures $T > T_F$. Nous allons intro-

duire, dans la région « semi-classique » où $T > T_F$, une méthode rigoureuse de calcul de Π en rattachant ce calcul à celui de la pression d'un gaz à l'aide de « développements du viriel » [8], [9].

Nous considérerons un système quantique défini par l'hamiltonien :

$$H_N = \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_{i < j} U(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|). \quad (43)$$

La fonction de partition Q_N , la grande fonction de partition q , la fugacité z sont définies par les relations :

$$Q_N(V, T) = \text{Trace} [e^{-\beta H_N}]$$

$$q(z, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Q_N(V, T) \quad (44)$$

$$z = e^{\beta \mu}. \quad (45)$$

A partir de $q(z, V, T)$, on peut calculer la pression P du gaz caractérisé par les hamiltoniens (11) et (43) et le nombre N de particules de gaz au moyen des relations classiques :

$$\beta P V = \log q(z, V, T)$$

$$N = z \frac{\partial}{\partial z} \log q(z, V, T). \quad (46)$$

Quelle relation existe-t-il entre la pression P d'un gaz, définie par (46), et la pression osmotique du même système à la même température et pour la même densité, la loi d'interaction entre les particules étant supposée la même dans les deux cas ? De (46), on tire, compte tenu de (45) :

$$\beta V \left(\frac{\partial P}{\partial N} \right)_{T,V} = \beta z \frac{\partial}{\partial z} [\log q(z, V, T)] \cdot \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,V} \quad (47)$$

et compte tenu de (46) :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial N} \right)_{T,V} = \frac{N}{V} \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,V}. \quad (48)$$

Reprenons alors la formule (10), négligeons-y les termes en $(N/N_T)^2$ et en $K\Pi$ qui sont tous deux d'ordre c^2 . Compte tenu de ce que $N_T v_{40} = V$ au premier ordre en c près, il vient, à l'aide de (48) :

$$\Pi \cong \frac{1}{V} \int_0^{N_s} N \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,V} dN = P. \quad (49)$$

Ainsi, $\Pi = P$ à condition que dans le calcul de Π on se limite aux termes du premier ordre en c .

On a l'habitude de développer $\log q(z, V, T)$ sous la forme :

$$\beta P = \frac{1}{\lambda^3} \sum_{n=1}^{\infty} b_n z^n; \quad \frac{1}{v} \equiv \frac{N}{V} = \frac{1}{\lambda^3} \sum_{n=1}^{\infty} n b_n z^n \quad (50)$$

$\lambda = (2\pi\hbar^2/m\kappa T)^{1/2}$ est la longueur d'onde thermique des particules. Pour un gaz parfait de fermions de spin 1/2, on trouve pour b_n :

$$b_n^0 = (-1)^{n+1} \frac{2}{(n)^{5/2}} \quad (51)$$

en développant (19) en puissances de $e^{\beta\mu^0}$ et en identifiant à (50). En éliminant z entre les deux équations (50), on trouve l'équation d'état :

$$\frac{Pv}{\kappa T} = \sum_{n=1}^{\infty} a_n \left(\frac{\lambda^3}{v} \right)^{n-1}. \quad (52)$$

A haute température, on aura :

$$\left| a_2 \frac{\lambda^3}{v} \right| \ll c \ll 1. \quad (53)$$

Limitant alors les développements (50) au seul terme en $b_1 z$, on trouve immédiatement :

$$\Pi v \cong \kappa T \quad (54)$$

c'est la loi de Van't Hoff.

La détermination rigoureuse de Π implique que l'on tire $\mu = \beta^{-1} \log z$ de (50), puis que l'on calcule la pression osmotique à l'aide de la formule complète (10). Π apparaîtra ainsi sous la forme d'un développement à la fois en puissances de c et de λ^3/v (qui est également proportionnel à c). Aux températures où $a_2 \lambda^3/v$ est de l'ordre de c , on ne pourra pas, en utilisant la relation $\Pi \cong P$, obtenir correctement l'influence sur Π de la statistique (de Fermi) et des interactions entre particules puisque la statistique et les interactions fournissent alors à Π une contribution du même ordre que les effets de volume d'excès négligés dans la relation (49). Ce cas sera traité au § 9. Par contre, aux températures où :

$$1 \gg \left| a_2 \frac{\lambda^3}{v} \right| \gg c; \quad 1 \gg \left| (a_2 - a_2^0) \frac{\lambda^3}{v} \right| \gg c \quad (55)$$

la relation (49) fournira une approximation valable de Π statistique et interactions incluses. La méthode devient inapplicable lorsque λ^3/v devient de l'ordre de un. Pour $T = 2T_F$, $\lambda^3/v \simeq 0,5$. Ainsi, les résultats obtenus ne seront bons que pour $T > 2T_F$.

7. Calcul du coefficient b_2 pour un gaz de fermions de spin 1/2. — Le calcul de b_2 en Mécanique quantique dû à Uhlenbeck et Beth [9], [10], a été effectué pour des particules sans spin. Nous généraliserons ici ce calcul au cas où les particules possèdent un spin $s = 1/2$. Reprenant la méthode (telle qu'elle est exposée par exemple dans le livre de K. Huang [11], Statistical Mechanics, p. 308), on aboutit à :

$$b_2(V, T) - b_2^0 = 2 \sqrt{2} \sum_B e^{-\beta \varepsilon_B} + 2 \sqrt{2} \int_0^\infty dk [g(k) - g^0(k)] e^{-\beta \hbar^2 k^2/m}. \quad (56)$$

Les ε_B désignent les énergies des états liés du système défini par l'équation aux valeurs propres :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{m} \nabla^2 + U(r) \right] \Psi_t(\mathbf{r}) = \varepsilon_t \Psi_t(\mathbf{r}) \quad (57)$$

$g(k) dk$ est le nombre d'états propres non localisés du système (57) dont les vecteurs d'onde k ($\varepsilon_t = \hbar^2 k^2/m$) sont compris entre k et $k + dk$. $g^0(k) dk$ est le nombre correspondant pour le système sans interaction ($U = 0$). On pourra prendre Ψ_t sous la forme d'un produit :

$$\Psi_t(\mathbf{r}) = \Psi_0(\mathbf{r}) \Psi_s(s_1, s_2) \quad (58)$$

Ψ_0 étant la partie « orbitale » et Ψ_s la partie dépendant des spins. Mais :

$$\Psi_0(\mathbf{r}) \propto Y_l^m(\theta, \varphi) u_{kl}(r) \quad (59)$$

$Y_l^m(\theta, \varphi)$ étant les harmoniques sphériques. La fonction d'onde relative $\Psi_t(\mathbf{r})$ doit être antisymétrique lors de l'échange des deux particules. Échanger les variables orbitales $\mathbf{r}_1$ et $\mathbf{r}_2$ revient à changer $\mathbf{r}$ en $-\mathbf{r}$, c'est-à-dire θ en $\pi - \theta$, d'où :

$$\Psi_0(-\mathbf{r}) = (-1)^l \Psi_0(\mathbf{r}). \quad (60)$$

Lorsque l est pair, $\Psi_s(s_1, s_2)$ doit être antisymétrique par rapport à l'échange de s_1 et s_2 . Il existe un seul état de spin (état singulet) répondant à cette exigence. Par contre, lorsque l est impair, $\Psi_s(s_1, s_2)$ doit être une fonction symétrique de ses deux arguments. Il existe trois états de spin distincts (état triplet) répondant à cette exigence. En l'absence de champ magnétique, les quatre états de spin dont il vient d'être question possèdent la même énergie ⁽¹⁾. On trouve donc finalement :

$$b_2(V, T) - b_2^0 = 2 \sqrt{2} \sum_B e^{-\beta \varepsilon_B} + \frac{2 \sqrt{2}}{\pi} \int_0^\infty dk e^{-\beta \hbar^2 k^2/m} \times \left[\sum_{l'} (2l' + 1) \frac{\partial \eta_{l'}(k)}{\partial k} + 3 \sum_{l''} (2l'' + 1) \frac{\partial \eta_{l''}(k)}{\partial k} \right]. \quad (61)$$

La somme $\sum_{l'}$ s'effectue sur tous les l' entiers positifs pairs (zéro compris). La somme $\sum_{l''}$ s'effectue sur tous les l'' entiers positifs impairs. $\eta_l(k)$ est le déphasage

⁽¹⁾ L'influence d'un champ magnétique sur Π est déterminée dans la référence [21].

de l'onde partielle l et est défini par la forme asymptotique de $u_{kl}(r)$ dans (59) lorsque $r \rightarrow \infty$. (61) résulte de ce que, en l'absence de spin, on a la relation de Friedel :

$$g(k) - g^0(k) = \frac{1}{\pi} \sum_l (2l+1) \frac{\partial \eta_l(k)}{\partial k} \quad (62)$$

où la somme porte sur des l pairs ou impairs selon que l'on désire des états orbitaux $\Psi_0(\mathbf{r})$ symétriques ou antisymétriques.

8. Absence d'états liés de deux atomes de ^3He en solution dans ^4He . Détermination de δ , $U_2 \delta^3$ et $U_4 \delta^5$.

— Pour évaluer b_2 , il faut connaître les états liés du système de deux atomes de ^3He en solution dans ^4He . D'après le théorème de Levinson [12], le nombre d'états liés n_l de nombre quantique azimutal l est donné, en faisant abstraction du spin, par :

$$\eta_l(0) - \eta_l(\infty) = \pi n_l. \quad (63)$$

Pour évaluer $\eta_l(0)$, nous remplaçons le potentiel réel $U(r)$ par le potentiel $\bar{U}(r)$ défini par :

$$\begin{aligned} \bar{U}(r) &= U = \text{Cte} \quad \text{pour } r < \delta \\ \bar{U}(r) &= 0 \quad \text{pour } r > \delta. \end{aligned} \quad (64)$$

Le déphasage η_0 de l'onde $l=0$ par le potentiel (64) est donné par [13] :

$$\eta_0(k) = -k\delta + \text{Arc tg} \left[\frac{k}{K} \text{tg} K\delta \right] \quad (65)$$

où, pour $k \ll K$, on a :

$$|U| \cong \frac{\hbar^2 K^2}{m}. \quad (66)$$

Bardeen, Baym et Pines ont montré que ⁽²⁾ :

$$\int U(r) d^3r = -\alpha^2 m_4 s^2 \frac{V}{N_4} \quad (67)$$

m_4 , masse d'un atome de ^4He ; s , vitesse du son dans ^4He pur; N_4/V , densité numérique de ^4He pur. D'autre part, ces auteurs ont construit empiriquement la quantité U_l . On déduit de là que $U_{2k_F} \cong 0$ pour une solution de concentration $c = 2,4 \times 10^{-2}$ (correspondant à $k_F = 2,5 \times 10^7 \text{ cm}^{-1}$). Utilisant (34), on peut écrire :

$$\int_0^\infty U(r) r^2 dr - \frac{2}{3} k_F^2 \int_0^\infty U(r) r^4 dr = 0 \quad (68)$$

pour $k_F = 2,5 \times 10^7$.

Les deux équations (67) et (68) déterminent, sur la base des approximations empiriques de Bardeen, Baym et Pines, les deux constantes $U_2 \delta^3$ et $U_4 \delta^5$. Remplaçons maintenant, dans (68), $U(r)$ par $\bar{U}(r)$ défini en (64). Il vient :

$$k_F \delta \cong \sqrt{5/2}; \quad \delta \cong 0,6 \times 10^{-7} \text{ cm}. \quad (69)$$

⁽²⁾ (67) vaut en réalité pour $\tilde{U}(r)$. Voir la fin du § 9.

Ensuite, on peut tirer U de (67) et de là calculer K à l'aide de (66). Il vient ainsi, à l'aide de (69) :

$$K\delta \cong 0,8; \quad \lim_{k \rightarrow 0} \eta_0(k) = 0 \quad (70)$$

puisque $K\delta < \pi/2$. Il n'existe donc pas d'état lié pour $l=0$.

D'autre part, à cause de l'isotropie du potentiel $U(r)$, l'état fondamental du système (57) devrait être un état de symétrie sphérique ($l=0$). On déduit alors de là qu'il n'existe pas d'état lié du système de deux ^3He dans ^4He .

9. Calcul de la pression osmotique dans la région semi-classique. — Nous sommes maintenant en mesure d'évaluer $b_2(V, T)$ à l'aide de la formule (61). Pour calculer les déphasages, nous emploierons l'approximation de Born du premier ordre :

$$\eta_l(k) = -\frac{m}{\hbar^2} k \int_0^\infty (j_l(kr))^2 U(r) r^2 dr \equiv \eta_l^B(k). \quad (71)$$

Nous discuterons plus bas la validité de cette approximation. Bornons-nous à des valeurs de k telles que $k\delta \lesssim 1$. On peut alors utiliser pour les fonctions de Bessel sphériques $j_l(kr)$ leur forme asymptotique pour $kr \rightarrow 0$:

$$j_l(kr) = \frac{(kr)^l}{(2l+1)!!} \left[1 - \frac{(kr)^2}{2(2l+3)} + \dots \right]. \quad (72)$$

Portant ceci dans (71) et prenant la dérivée, il vient :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \eta_l(k)}{\partial k} &= -\frac{1}{[(2l-1)!!]^2 (2l+1)} \\ &\times \frac{m}{\hbar^2} k^{2l} \left[U_{2l+2} \delta^{2l+3} - \frac{k^2}{2l+1} U_{2l+4} \delta^{2l+5} + \dots \right] \end{aligned} \quad (73)$$

en introduisant les notations de l'équation (36). La contribution principale aux intégrales sur k figurant dans (61) provient de la région où $\beta \hbar^2 k^2/m < \sigma(l)$, $\sigma(l)$ étant un facteur de l'ordre de un pour $l \leq 3$. Pour que l'on puisse utiliser (73) dans (61), il faut donc que $\sigma(l) < \beta \hbar^2/m \delta^2$. Cette condition étant supposée satisfaite, portons (73) dans (61) et intégrons. Compte tenu de [14] :

$$\int_0^\infty k^{2l} e^{-\beta \hbar^2 k^2/m} dk = \frac{(2l-1)!!}{2^{l+1} \left(\frac{\beta \hbar^2}{m} \right)^{l+1/2}} \sqrt{\pi} \quad (74)$$

on trouve :

$$b_2(V, T) - b_2^0 = \sum_{l'} G(l') + 3 \sum_{l''} G(l'') \quad (75)$$

$$\begin{aligned} G(l) &= -\frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{(2l-1)!!} (k_F \delta)^{2l+3} \left(\frac{T}{4T_F} \right)^{l+1/2} \\ &\times \frac{1}{\mu^0} \left[U_{2l+2} - (k_F \delta)^2 \frac{T}{4T_F} U_{2l+4} + \dots \right] \end{aligned} \quad (76)$$

où, par convention, $(2l-1)!! = 1$ pour $l=0$. $\mu^0 = \kappa T_F$. La sommation Σ' dans (75) porte sur

tous les entiers positifs pairs (zéro compris), la sommation Σ'' sur tous les entiers positifs impairs. Comme précédemment, nous nous bornerons, dans les séries infinies (75) et (76), aux termes $l' = 0$ et $l'' = 1$. Il apparaît ainsi de nouveau les deux paramètres $U_2 \delta^3$ et $U_4 \delta^5$ pour caractériser le potentiel d'interaction $U(r)$. On trouve $\sigma(1) \simeq 1,5$, la condition de validité de (75) et (76) devient :

$$T < \frac{2\hbar^2}{3m\kappa \delta^2} \simeq 0,11 \text{ } ^\circ\text{K} \quad (77)$$

en utilisant la valeur (69) de δ . Mais pour que le développement du viriel ait un sens, il faut par contre que $T > 2T_F$.

Ainsi, pour que notre méthode de calcul soit valable, il faut que $T_F < \hbar^2/3m\kappa \delta^2$. Utilisant la valeur (69) de δ et exprimant T_F en fonction de c , on trouve finalement que ces deux conditions peuvent être vérifiées simultanément, pourvu que :

$$c < 0,4 \times 10^{-2}. \quad (78)$$

Il est évident que les valeurs numériques limites (77) de T et (78) de c doivent être considérées comme approximatives puisqu'elles dépendent de la valeur de δ .

Lorsque les conditions (77), (78) et (55) sont satisfaites, la pression osmotique pourra être calculée à l'aide de (49). Éliminons z entre les deux équations (50). Utilisant (52), on trouve :

$$\sum_{r=1}^{\infty} b_r z^r = \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} a_n \left(\sum_{s=1}^{\infty} s b_s z^s \right)^{n-1} \right\} \cdot \sum_{m=1}^{\infty} m b_m z^m. \quad (79)$$

Égalant les coefficients des termes en z et z^2 dans les deux membres de (79), il vient :

$$a_1 = 1; \quad a_2 = -\frac{b_2}{b_1^2} = -\frac{b_2}{4} \quad (80)$$

en utilisant la valeur (51) de $b_1^0 = b_1$. Il vient finalement pour la pression osmotique à la première approximation de Born, en posant $v = V/N_3$:

$$\frac{\Pi v}{\kappa T} = 1 + \left\{ \frac{1}{2^{7/2}} + \frac{1}{4\sqrt{\pi}\mu^0} (k_F \delta)^3 \left(\frac{T}{4T_F} \right)^{1/2} \left[U_2 + (k_F \delta)^2 \frac{T}{2T_F} U_4 \right] \right\} \frac{\lambda^3}{v} + (1 - \alpha) \frac{c}{2}. \quad (81)$$

Le premier terme à droite de (81) est le terme classique de Van't Hoff. Le second terme $\lambda^3/2^{7/2}v$ représente la déviation de la quantité $\Pi v/\kappa T$, relativement à sa valeur de Van't Hoff, due à l'action seule de la statistique de Fermi dans la région semi-classique $\lambda^3/v \ll 1$. Les termes renfermant U_2 et U_4 représentent la contribution des interactions entre les atomes de He^3 . Il est aisé de voir maintenant que la contribution à $\Pi v/\kappa T$ du terme en $(1 - \alpha) N/N_T$ qui figure à droite de (10) doit être égale, dans la région semi-classique, à $(1 - \alpha)c/2$ puisque la comparaison de (10) et du premier terme à droite de (81) montre que :

$$\partial \mu_3 / \partial N \propto N^{-1}$$

à l'approximation de Van't Hoff. Nous nous sommes ainsi affranchis des restrictions (55) et de l'approximation $\Pi = P$ qui n'ont servi que d'intermédiaires de raisonnement. Dans (81), les termes en $K\Pi$ ont été négligés.

Examinons maintenant la validité de la première approximation de Born. De (67) et (68), on tire, pour $c = 0,4 \times 10^{-2}$:

$$\frac{U_2(k_F \delta)^3}{\mu^0} = -0,38; \quad \frac{U_4(k_F \delta)^5}{\mu^0} = -0,17. \quad (82)$$

Le développement en puissances de $k_F \delta$ utilisé tout au long est donc satisfaisant pour $c < 0,4 \times 10^{-2}$.

Nous avons vérifié que la première approximation de Born est suffisante pour le déphasage des ondes $l = 1, 2, \dots$. Par contre, il est préférable, pour le calcul de η_0 qui domine l'expression de Π aux faibles concentrations, d'aller jusqu'au second ordre en U :

$$\eta_0(k) = \eta_0^B(k) [1 + \Delta_0(k)] \quad (83)$$

η_0^B est la valeur du déphasage à la première approximation de Born (71) et :

$$\Delta_0(k) = - \frac{mk \int_0^\infty dr \int_0^\infty dr' j_0(kr) U(r) j_0(kr') n_0(kr') U(r') j_0(kr') r^2 r'^2}{\hbar^2 \int_0^\infty (j_0(kr))^2 U(r) r^2 dr} \quad (84)$$

$r_<$ et $r_>$ sont respectivement la plus petite et la plus grande des deux longueurs r et r' ; $n_0(kr) = \cos kr/kr$. On peut calculer la limite de $\Delta_0(k)$ pour $k \rightarrow 0$, il vient :

$$\lim_{k \rightarrow 0} \Delta_0(k) = - \frac{m}{\hbar^2} \frac{1}{U_2 \delta^3} \int_0^\infty dr U(r) r^2 \left[\frac{1}{r} \int_0^r dr' U(r') r'^2 + \int_r^\infty dr' U(r') r' \right]. \quad (85)$$

Il est impossible d'exprimer rigoureusement cette quantité en fonction de deux constantes $U_2 \delta^3$ et $U_4 \delta^5$. Mais l'on a une bonne approximation, en sortant un facteur r^{-1} de la première intégrale double et un facteur r'^{-1} de la seconde intégrale double à droite de (85) et en les remplaçant tous deux par δ^{-1} (où δ est défini par (64), (66), (67) et (68)) :

$$\lim_{k \rightarrow 0} \frac{\eta_0(k)}{\eta_0^B(k)} = 1 - \frac{m}{\hbar^2 \delta} U_2 \delta^3. \quad (86)$$

L'expression (86) de η_0/η_0^B , valable à la seconde approximation de Born, est, en utilisant les valeurs numériques (69), de l'ordre de 1,25. Reprenant alors l'ensemble de nos calculs, on constate que, pour tenir compte de la correction (86), il suffit d'opérer partout et en particulier dans les expressions (39) et (81) de Π la substitution ⁽³⁾ :

$$U_2 \rightarrow \tilde{U}_2 \equiv U_2 \left[1 - \frac{m}{\hbar^2 \delta} U_2 \delta^3 \right]. \quad (87)$$

Ce procédé revient en fait à substituer partout la longueur de collision plus correcte fournie par la deuxième approximation de Born à celle utilisée auparavant et qui n'était valable qu'au premier ordre en U [15]. On remarquera que toute détermination empirique de U_0 basée sur une comparaison à l'expérience des valeurs théoriques résultant d'une approximation de collisions binaires (telle que la nôtre) donnera directement la longueur de collision exacte et non celle à la première approximation de Born (c'est-à-dire $\tilde{U}_0$ et non U_0). En toute rigueur, c'est pour $\tilde{U}_0$ (et non U_0) que vaut la relation théorique (67). Ce fait ne change cependant aucune des conclusions atteintes au cours de ce travail.

10. Discussion des résultats expérimentaux et conclusion. — Les premières mesures de Π [16, 17] ont été effectuées aux hautes températures et ont permis de vérifier la loi de Van't Hoff. En 1967, Wilson, Edwards et Tough [18] ont mesuré Π pour des solutions

⁽³⁾ La substitution (87) dans (39) est correcte jusqu'au second ordre en U inclus. L'hamiltonien (14) dans lequel on fait $U_{\mathbf{p}-\mathbf{q}} = U_0$ est en effet identique à celui qu'on aurait obtenu avec un pseudo-potentiel isotrope [15]. Celui-ci qui joue le rôle de U_0 dans (14) est proportionnel à $\lim_{k \rightarrow 0} [\text{tg } \eta_0/k]$. Mais $\text{tg } \eta_0 = \eta_0$ jusqu'au second ordre en U inclus.

de concentrations entre 0,1 et 2 % à 0,32 °K. A $T = 0,32$ °K et pour $c = 0,4 \times 10^{-2}$, on a :

$$\lambda^3/v = 0,11; \quad T_F = 0,057 \text{ °K.}$$

La valeur expérimentale du rapport $\Pi v/\kappa T$, pour ces valeurs de T et de c , est $1,02 \pm 0,01$. La valeur théorique de ce rapport pour un système sans interactions, obtenue en faisant $U = 0$ dans (81), est, avec $m = 2,4m_{\text{He}}$ [19], $\Pi v/\kappa T = 1,01$. L'ordre de grandeur de la contribution des interactions $U(r)$ à $\Pi v/\kappa T$, évalué à l'aide de (81), est $-0,02$, en désaccord formel avec le résultat expérimental $+0,01 \pm 0,01$. En fait, à 0,32 °K, Π est encore trop proche de sa valeur de Van't Hoff et les erreurs expérimentales d'Edwards sont probablement sous-estimées. Dans la région semi-classique, la contribution des interactions à $\Pi v/\kappa T$ varie avec la température sensiblement comme T^{-1} ; elle est donc plus facilement observable à température plus basse, par exemple 0,10 °K.

Récemment, H. London, D. Phillips et G. Thomas [20] ont mesuré Π sur la courbe de séparation de phase (représentant la limite de solubilité de ^3He dans ^4He) jusqu'à $T = 0,03$ °K et ont extrapolé leurs résultats, obtenant ainsi à 0 °K et $c = 6,3 \times 10^{-2}$: $\Pi = 17,2 \pm 0,5$ mm de Hg. Pour un système sans interactions, (39) donne à 0 °K : $\Pi = 20,4$ mm de Hg. En présence d'interactions, (39) n'est plus valable pour d'aussi fortes concentrations; tentons cependant le calcul en utilisant la valeur théorique (67) de $U_2 \delta^3$ et en faisant $U_4(k_F \delta)^5 = 0$. Il vient $\Pi = 15,9$ mm de Hg. Les valeurs théorique et expérimentale de la contribution de $U(r)$ à Π sont donc respectivement $-4,5$ et $-3,2$ mm de Hg à 0 °K; l'accord est remarquable du fait que l'expression théorique utilisée pour Π ne contient aucune constante ajustable.

En résumé, tenant compte de ce que $U(r)$ est un potentiel à courte portée et de ce que $U_2 \delta^3$ est donné par la théorie, nous avons obtenu ici des expressions explicites de Π pour $T \ll T_F$ et $T \gg T_F$, valables aux basses températures et basses concentrations jusqu'au second ordre en U et ne faisant intervenir $U(r)$ que par la seule constante inconnue $U_4 \delta^5$. L'influence des interactions $U(r)$ sur Π ne peut être clairement mise en évidence que par des mesures effectuées à des températures inférieures à 0,10 °K. L'accord de la théorie avec l'expérience semble devoir être satisfaisant pour $T \ll T_F$. Dans la région semi-classique, de nouvelles mesures seraient nécessaires.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] BARDEEN (J.), BAYM (G.) et PINES (D.), *Phys. Rev.*, 1967, **156**, 207.
- [2] EBNER (C.), Thèse, University of Illinois, 1967.
- [3] VAROQUAUX (E.), *C. R. Acad. Sc. Paris*, 1968, **266 B**, 893.
- [4] RADEBAUGH (R.), Technical Note 362, United States Department of Commerce, 29 décembre 1967.
- [5] POMERANCHUK (I.), *Zh. eksperim. teor. Fiz.*, 1949, **19**, 42.
- [6] WILSON (A. H.), *Thermodynamics and Statistical Mechanics*, Cambridge University Press, 1966, p. 405.
- [7] WILSON (A. H.), *Thermodynamics and Statistical Mechanics*, Cambridge University Press, 1966, p. 398.

- [8] MAYER (J. E.) et MAYER (M. G.), *Statistical Mechanics*, John Wiley, New York, 1940.
 - [9] UHLENBECK (G.) et BETH (E.), *Physica*, 1936, **3**, 729.
BETH (E.) et UHLENBECK (G.), *Physica*, 1937, **4**, 915.
 - [10] KAHN (B.) et UHLENBECK (G.), *Physica*, 1938, **5**, 399.
 - [11] HUANG (K.), *Statistical Mechanics*, John Wiley, New York, 1963, p. 310.
 - [12] GOLDBERGER (M.) et WATSON (K. M.), *Collision Theory*, John Wiley, New York, 1964, p. 284.
 - [13] MESSIAH (A.), *Mécanique quantique*, Dunod, Paris, 1959, tome I, p. 338.
 - [14] DWIGHT (H.), *Tables of Integrals*, Fourth Edition, Macmillan, 1961, p. 230.
 - [15] HUANG (K.) et YANG (C. N.), *Phys. Rev.*, 1957, **105**, 767.
 - [16] WANSINK (D. H.) et TACONIS (K. W.), *Physica*, 1957, **23**, 125.
 - [17] LONDON (H.), CLARKE (G.) et MENDOZA (E.), *Phys. Rev.*, 1962, **128**, 1992.
 - [18] WILSON (M. F.), EDWARDS (D. O.) et TOUGH (J. T.), *Phys. Rev. Lett.*, 1967, **19**, 1368.
 - [19] ANDERSON (A. C.), EDWARDS (D. O.), ROACH (W.), SARWINSKI (R.) et WHEATLEY (J. C.), *Phys. Rev. Lett.*, 1966, **17**, 367.
 - [20] LONDON (H.), PHILLIPS (D.) et THOMAS (G.), *Measurement of the Phase Equilibrium Osmotic Pressure of He³*, Preprint, septembre 1968.
 - [21] GHOZIAN (A.) et SEIDEN (J.), *C. R. Acad. Sci. (Paris)*, 1968, **267 B**, 1383.
-