Formation Saphire

214

Physique Statistique

14 mai 2019

Note de Cours

Version du 14 mai 2019

Un cours de:
Olivier Allix
Vincent Loyau

Pris en note par:
Pierre-Antoine Comby
Nicolas Atienza
Gaël Pongnot

Table des matières

1 Physique statistique classique **1**

1 Introduction . . . 1

1.1 Moyenne d'ensemble et principe ergodique . . . 1

1.2 Présentation . . . 1

1.3 Notion essentielle de l'entropie . . . 2

1.4 Rappels de proba . . . 3

2 Thermodynamique et physique statistique : Bases . . . 3

2.1 Introduction . . . 3

2.2 Postulats $\mu -$ canoniques . . . 4

2.3 Dénombrement des états . . . 5

2.4 Postulat canonique . . . 7

3 Situation Canonique . . . 9

3.1 Intro . . . 9

3.2 Exploitation : Distribution de Maxwell-Boltzmann . . . 10

4 Statistique Continue . . . 11

4.1 Dénombrements des états . . . 11

4.2 gaz monoatomique classique en situation μ-canonique . . . 14

4.3 Loi des gaz parfaits en situation canonique . . . 15

2 Physique statistique quantique **17**

1 Situation Grand Canonique . . . 17

1.1 Notion de potentiel Chimique . . . 17

1.2 Position du problème . . . 17

1.3 Probabilité grand canonique P_l d'un état micro . . . 18

1.4 Propriété thermodynamique d'un système grand canonique . . . 19

2 Densité d'État pour un objet quantique . . . 19

2.1 Rappel de Mécanique quantique . . . 19

2.2 Calcul de la densité d'état . . . 20

3 Statistique Quantique . . . 21

3.1 Position du Problème et définition d'un état microscopique l de (S) . . . 21

3.2 Grande fonction de partition de partition $\mathcal{Z}$ pour un système (S) de particule quantique . . . 22

3.3 Statistique de Fermi-Dirac . . . 23

3.4 Statistique de Bose-Einstein . . . 23

4 Statistique de Fermi-Dirac . . . 24

4.1 Mode d'occupation des états individuels α . . . 24

4.2 Gaz parfait de Fermions . . . 24

5 Statistique de Bose-Einstein . . . 26

5.1 Position du problème 26
5.2 Cas de figure $\mu \ll 0$ 27
5.3 Cas de figure $\mu \lesssim 0$ 28
5.4 Exemple de gaz de bosons dégénéré 31

Chapitre 1

Physique statistique classique

1 Introduction

légère digression sur le théorème central limite

1.1 Moyenne d'ensemble et principe ergodique

1.2 Présentation

On considère le système isolé suivant : On se place à Volume (V) et Énergie (E) et Nombre

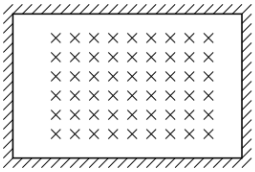


FIGURE 1.1

de particule(N) fixé, et le système n'échange pas de chaleur avec l'extérieur. Le système évolue au cours du temps et l'on introduit la grandeur moyenne au cours du temps :

$$\hat{f}(\mu\text{-états}) = \lim_{\tau\to\infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau f(t)\mathrm{d}t$$

Cette grandeur est lente à converger, ce qui n'est pas intéressant pour définir l'équilibre du système.

GIBBS introduit les *moyennes d'ensembles* : on fige le temps et on s'intéresse aux différents μ-états possibles vérifiant les variables globales (E, V, N).

$$\overline{f} = \frac{1}{N_\mu} \sum_{(l)} N_l f_l$$

avec (l) l'ensemble des μ-états donnant f_l. L'équilibre dynamique (T, P) correspond alors au plus grand nombre de micro-états qui réalisent T et P.

1.2.1 Principe ergodique

$$\text{moyenne d'ensemble} = \text{moyenne temporelle}$$

L'hypothèse *ergodique* fut formulée initialement par Ludwig BOLTZMANN en 1871 pour les besoins de sa théorie cinétique des gaz. Elle s'appliquait alors aux systèmes composés d'un *très grand nombre de particules*, et affirmait qu'à l'équilibre, la valeur moyenne d'une grandeur calculée de manière statistique est égale à la moyenne d'un très grand nombre de mesures prises dans le temps. La première valeur est celle que permet de calculer la physique statistique, la seconde est proche de ce qu'on peut expérimentalement mesurer. L'hypothèse ergodique est donc fondamentale pour un bon rapprochement entre la théorie et l'expérience. [1]

1.3 Notion essentielle de l'entropie

1.3.1 Définition au sens de SHANNON

Mesure moyenne de la quantité d'information nécessaire pour connaître l'état d'un système. L'information est binaire (oui/non, 0/1) et répond à une question fermée.

La présence d'information *a priori* réduit l'entropie du système ("on a moins de question à poser")

1.3.2 Exemples

États équiprobables On considère un système comportant 8 états numéroté $(0, 1..., 7)$. 3 question permettent de savoir dans quel état on se trouve (écriture en base 2). Soit $S = 3 = -\log_2(1/8)$

États non-équiprobables ???

Formulation générale

$$\boxed{S_{Shannon} = \sum_{(l)} p_i \log_2(p_i)} \tag{1.1}$$

$$\boxed{S_{Gibbs} = k_B \sum_{(l)} p_i \ln(p_i)} \tag{1.2}$$

1.3.3 Propriétés

- $\boxed{S \geq 0}$
- $S = 0$ ssi on connaît *a priori* tout l'état du système.
- Extensivité pour des systèmes indépendants :

$$S(\Sigma_1, ..., \Sigma_n) = \sum_i S(\Sigma_i)$$

L'entropie est une fonction d'état extensive.

1. Wikipédia

Remarque : On a une somme alors même que le nombre de d'états possibles est $\prod_i \mathrm{Card}(e_i)$.

1.4 Rappels de proba

Généralités

- passage discret $\rightarrow$ continu : *cf* cours 215
- moyenne :

$$\overline{X} = \sum_{k \in E} kP(X = k) \longrightarrow \int_E xp(x)dx$$

$$\overline{f(X)} = \sum_{k \in E} f(k)P(X = k) \longrightarrow \int_E f(x)p(x)dx$$

- Variance / écart type :

$$\sigma_X^2 = \overline{(X - \overline{X})^2} = \overline{X^2} - \overline{X}^2$$

Théorème centrale limite Soient $X_1, ..., X_N$, N variables aléatoires de *même loi*. Alors pour $S = \sum X_i$ on a :

$$\begin{cases} \overline{S} = N\overline{X} \\ \sigma_S = \sqrt{N}\sigma_X \end{cases}$$

Et $S \xrightarrow[N \to \infty]{}$ loi gaussienne.

2 Thermodynamique et physique statistique : Bases

2.1 Introduction

2.1.1 Hypothèses

Point de vue macroscopique :

- les paramètres fixes sont dit *extérieurs*
- A l'aide de ces derniers on détermine les *variables internes*.

On connaît la thermodynamique classique et macroscopique :

$$\boxed{\mathrm{d}E = \delta W + \delta Q + \sum_i \mu_i \mathrm{d}N_i}$$

Dans le cadre du cours on considère :

- $\delta W = -p\mathrm{d}V$ (gaz)
- $\delta Q = T\mathrm{d}S$ (réversible)

2.1.2 Situations canoniques

Situations type en physique statistique :

Micro-canonique

- isolé thermiquement
- E, V et N sont fixés .

Canonique :

- Système en liaison avec un thermostat
- L'ensemble $\{\text{Systeme} + \text{Thermostat}\}$ est en situation micro-canonique.

Grand canonique :

- Système canonique
- Avec des sources de particules.

2.2 Postulats $\mu -$ canoniques

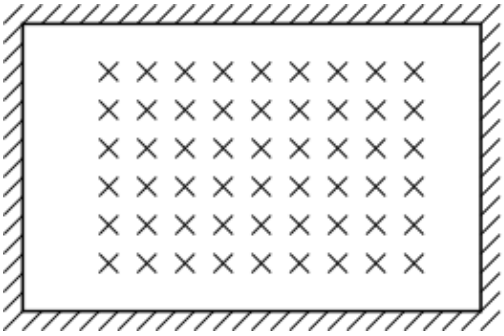


FIGURE 1.2 – Situation micro-canonique

On note (l) l'ensemble des micro-état du système (configuration possible vérifiant les paramètres extérieurs). et $\Omega = \text{Card}(l)$

2.2.1 Premier Postulat

En situation micro-canonique la probabilité d'être dans un micro-état compatible est uniforme :

$$p_l^* = \begin{cases} 1/\Omega \text{ si } E_l^* = (E \pm \delta E) \\ 0 \text{ sinon} \end{cases}$$

2.2.2 Deuxième Postulat

En situation micro-canonique l'entropie est maximale à l'équilibre thermodynamique.

2.2.3 Équivalence des deux postulats

On sait que $S = -k_B \sum p_l ln(p_l)$ et $\sum p_l = 1$. Être à l'équilibre c'est rendre stationnaire S sous la contrainte.

On veux donc maximiser le lagrangien : $\mathcal{L}(p_l, \lambda) = S(p_l) - \lambda(\sum p_l - 1)$

$$\begin{cases} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \lambda} = 0 = \sum p_l - 1 \\ \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial p_l} = 0, \ \forall l \end{cases}$$

Or $\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial p_l} = 0 = -k_B(ln(p_l) + 1) - \lambda$
Et avec $\forall l, p_l = 1/\Omega$ on a finalement :

$$\boxed{S = k_B \ln(\Omega)}$$

C'est la valeur maximale de l'entropie de ce système (admis)

2.3 Dénombrement des états

2.3.1 Formules de Stirling

$$\boxed{\ln(n!) \simeq n \ln(n) - n} \tag{1.3}$$

$$\boxed{\frac{\mathrm{d} \ln(n!)}{\mathrm{d}n} = \ln(n)} \tag{1.4}$$

$$\boxed{n! \simeq \left(\frac{n}{e}\right)^n \sqrt{2\pi n}} \tag{1.5}$$

2.3.2 Étude d'un système physique simple en situation μ-canonique

On reprend le système introduit en début de chapitre :

- N particules discernables
- $E = \sum n_i \epsilon_i$
- p niveau d'énergie $\epsilon_1 \dots \epsilon_p$

Le nombre d'états possibles est :

$$\boxed{\Omega(n_1, ..., n_p) = \frac{N!}{\prod_{i=1}^{p} n_i!}} \tag{1.6}$$

On cherche ensuite à maximiser l'entropie sous la contrainte :

$$\mathcal{L}(n_i, \lambda, \mu) = k_B \ln\left(\Omega(n_1 \dots n_p)\right) - \lambda \left(E - \sum n_i \epsilon_i\right) - \mu \left(N - \sum n_i\right)$$

$$\begin{cases} \dfrac{\partial \mathcal{L}}{\partial \lambda} = 0 \implies E = \sum n_i \epsilon_i \quad (1) \\ \dfrac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mu} = 0 \implies N = \sum n_i \quad (2) \end{cases}$$

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial n_i} = 0 \implies 0 = -k_B \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}n_i} \sum_{k=1}^{p} \ln(n_k!) + \lambda \epsilon_i + \mu$$

on a donc :

$$\begin{aligned} 0 &= -k_B \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}n_i} \sum_{k=1}^{p} \ln(n_k!) + \lambda \epsilon_i + \mu \\ 0 &= -k_B \ln(n_i) + \lambda \epsilon_i + \mu \\ n_i &= \frac{\mu}{k_B} \exp(\frac{\lambda \epsilon_i}{k_B}) \end{aligned}$$

Avec (1) on pose : $C = \dfrac{\mu}{k_B} = \dfrac{N}{\displaystyle\sum_{k=1}^{p} \exp\left(\frac{\lambda \epsilon_k}{k_B}\right)}$

et on a :

$$n_i = \frac{N}{\displaystyle\sum_{k=1}^{p} \exp(\frac{\lambda \epsilon_k}{k_B})} \exp(\frac{\lambda \epsilon_i}{k_B})$$

En reprenant la thermodynamique classique macroscopique :

$$\begin{aligned} \mathrm{d}E &= \delta Q + \delta W \\ \mathrm{d}\left(\sum n_i \epsilon_i\right) &= \underbrace{\sum \mathrm{d}n_i \epsilon_i}_{\delta Q} + \underbrace{\sum n_i \mathrm{d}\epsilon_i}_{\delta W} \end{aligned}$$

Le terme $\sum n_i \mathrm{d}\epsilon_i$ n'est présent que pour S fixé (car $\mathrm{d}S = \delta Q/T$)

$$\begin{aligned} \mathrm{d}S = \frac{\delta Q}{T} = \ & \frac{1}{T} \sum \mathrm{d}n_i \epsilon_i = k_B \left(\mathrm{d}\ln(N!) - \sum_{i=1}^{p} \mathrm{d}\ln(n_i!) \right) \\ & \frac{1}{T} \sum \mathrm{d}n_i \epsilon_i = -k_B \sum_{i=1}^{p} \ln(n_i) \mathrm{d}n_i \end{aligned}$$

On note $A = \dfrac{N}{\displaystyle\sum_{k=1}^{p} \exp(\frac{\lambda \epsilon_k}{k_B})}$ et on a :

$$\begin{aligned} & \frac{1}{T} \sum_{i=1}^{p} \mathrm{d}n_i \epsilon_i = -k_B \left(\sum_{i=1}^{p} \ln(A) + \frac{\lambda \epsilon_i}{k_B} \mathrm{d}n_i \right) \\ \text{Or} \quad & \sum_{i=1}^{p} \ln(A) \mathrm{d}n_i = \ln(A) \sum_{i=1}^{p} \mathrm{d}n_i = \ln(A) \mathrm{d}\left(\sum_{i=1}^{p} n_i \right) = 0 \\ \text{D'ou} \quad & \frac{1}{T} \sum \mathrm{d}n_i \epsilon_i = -\lambda \sum \epsilon_i \mathrm{d}n_i \\ & \lambda = -\frac{1}{T} \end{aligned}$$

On note $\beta = \frac{1}{k_B T}$ On peux donc exprimer les quantités macroscopiques :

$$Z_{sp} = \sum_{i=1}^{p} \exp(-\beta \epsilon_i)$$

$$\begin{aligned} E &= \sum n_i \epsilon_i \\ &= -\frac{N}{Z_{sp}} \frac{\partial Z_{sp}}{\partial \beta} \ln(N) \end{aligned}$$

Alors on pose $\boxed{Z = Z_{sp}^N}$ et on a finalement

$$\boxed{E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln(Z)} \tag{1.7}$$

$$\boxed{n_i = \frac{N}{Z_{sp}} e^{-\beta \epsilon_i}} \tag{1.8}$$

$$\boxed{p_i = \frac{1}{Z_{sp}} e^{-\beta \epsilon_i}} \tag{1.9}$$

De plus :

$$\begin{aligned} S &= k_B \left[N \left(\ln(N) - 1 \right) - \sum_{i=1}^{p} n_i \left(\ln(n_i) 1 \right) \right] \\ &= k_B N \left[\ln(N) - \sum_{i=1}^{p} n_i \left(\ln(N) - \ln(Z_{sp} - \beta \epsilon_i) \right) \right] \\ &= k_B \left[N \ln(Z_{sp}) + \beta E \right] \\ \boxed{S = k_b \ln(Z) + \frac{E}{T}} \end{aligned}$$

On introduit donc l'énergie libre de Helmolz :

$$\boxed{F = E - TS = k_B T \ln(Z)}$$

2.4 Postulat canonique

Le thermostat $\mathtt{T}$ impose une température T^*. Le système $\{\mathtt{T} + \mathtt{S}\}$ est en situation micro-canonique.

On a $E_{\mathtt{S}+\mathtt{T}} = E_{tot} = E_{\mathtt{S}} + E_{\mathtt{T}}$ avec $E_{\mathtt{T}} \gg E_{\mathtt{S}}$. On désigne par $\cdot_l$ et $\cdot_L$ les micro-états respectivement du système $\mathtt{S}$ et $\mathtt{T}$.

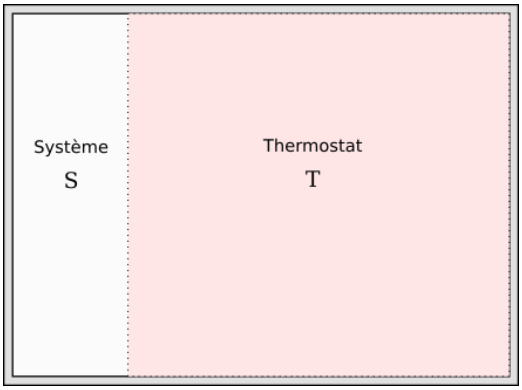


FIGURE 1.3 – Situation canonique

$$\begin{aligned}
\frac{1}{T^*} &= \frac{\partial S_{\mathtt{T}}}{\partial E}(E_L = E_{tot} - E_l) \\
&= \frac{\partial S_{\mathtt{T}}}{\partial E}(E_L = E_{tot}) - 0 \text{ car } E_{\mathtt{T}} \gg E_{\mathtt{S}} \frac{\partial^2 S_{\mathtt{T}}}{\partial E^2}(E_L = E_{tot}) \times E_l \\
S_{\mathtt{T}}(E_L = E_{tot} - E_l) &= S_{\mathtt{T}}(E_L = E_{tot}) - \frac{\partial S_{\mathtt{T}}}{\partial E}(E_{tot}) \times E_l \\
&\boxed{S_{\mathtt{T}}(E_L = E_{tot} - E_l) = S_{\mathtt{T}}(E_L = E_{tot}) - \frac{E_l}{T^*}}
\end{aligned}$$

On a :

$$S^*_{tot} = -k_B \sum_{L,l} p_{L,l} \ln p_{L,l}$$

Or :

$$p_{L,l} = p^*_L(E_{tot} - E_l) \times p^c_l(E_l)$$

Le système `S` ne perturbe pas le thermostat `T`, donc `T` est en état micro-canonique.

$$\begin{aligned}
S_{tot} &= -k_B \sum_{L,l} p^*_L p^c_l \left(\ln p^*_L + \ln p^*_l\right) \\
&= -k_B \left(\sum_L p^*_L \ln p^*_L \sum_l p^c_l + \sum_l p^*_l \sum_l p^c_l \ln p^*_l \right) \\
&= -k_B \left(-\frac{S_{\mathtt{S}}}{k_B} \sum_L p^*_L \ln p^*_L \quad \sum_l p^c_l \quad + \quad \sum_l p^*_l - \frac{S^*_{\mathtt{T}}(E_{tot} - E_l)}{k_B} \sum_l p^c_l \ln p^*_l \right)
\end{aligned}$$

$$\text{Or } S^*_{\mathtt{T}}(E_{tot} - E_l) = S^*_{\mathtt{T}}(E_{tot}) - \frac{E_l}{T^*}$$

$$
\begin{aligned}
S_{tot} &= S_{\mathtt{S}} + S^*_{\mathtt{T}}(E_{tot}) - \frac{\sum_l p^c_l E_l}{T^*} \\
&= S_{\mathtt{S}} + S^*_{\mathtt{T}}(E_{tot}) - \frac{E_{\mathtt{S}}}{T^*} \\
&= S_{\mathtt{S}} - \frac{1}{T^*}\left(E_{\mathtt{S}} - T^* S^*_{\mathtt{T}}(E_{tot})\right) \\
&\boxed{S_{tot} = S_{\mathtt{S}} - \frac{1}{T^*} F_{\mathtt{S}}}
\end{aligned}
$$

Donc le système total étant en situation micro-canonique, l'état d'équilibre statistique est celui qui minimise l'énergie libre du système `S` à l'équilibre.

3 Situation Canonique

3.1 Intro

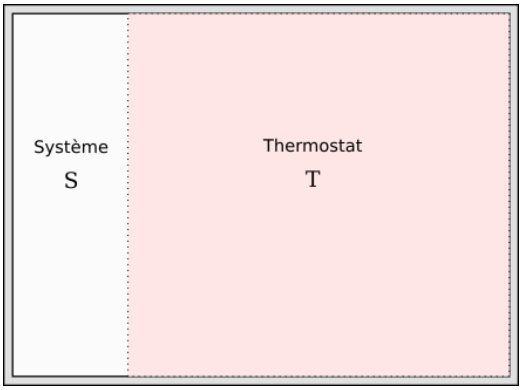


FIGURE 1.4 – système en situation canonique

Un thermostat T impose la température l'ensemble $T+S=Z$ est en situation μ-canonique. On considère $E_{tot} = E_S + E_T$ avec $E_S << E_T$
Alors

$$
\begin{aligned}
\frac{1}{T^*} &= \frac{\partial S_T}{\partial E}(E_L = E_{tot} - E_l) \\
&= \frac{\partial S_T}{\partial E} E_L = E_{tot} - \frac{\partial^2 S_T}{\partial E^2} E_l
\end{aligned}
$$

Avec

l Ensemble des micro-états du système

L Ensemble des micro-états du thermostat.

Remarque :
Pour un thermostat on a $\frac{\partial^2 S_T}{\partial E_{tot}^2} E_L << \frac{\partial S_T}{\partial E}(E_L = E_{tot}) \simeq \frac{1}{T^*}$ Ainsi on a

$$S_T(E_{tot} - E_L) = S_T(E_{tot}) - \frac{E_L}{T}$$

De plus :

$$S_{tot}^* = -k_B \sum_{l,L} P_{L,l} \ln(P_{L,l})$$

où

$$P_{L,l} = P_L^*(E_{tot} - E_l).P_l^c(E_l)$$

Donc

$$S_{tot}^* = -k_B - k_B \sum_{l,L} P_L^*(E_{tot} - E_l).P_l^c(E_l) \left[\ln(P_L^*) + \ln(P_l^c)\right]$$

Avec $S_s = -k_B \sum P_l \ln(P_l)$ on a :

$$\begin{aligned} S_{tot} &= S_s - k_B \sum_{L,l} P_L^*(E_{tot} - E_l).P_l^c(E_l) \ln(P_L^*) \\ &= S_s - k_B \sum_l P_l^c(E_l) \sum_L P_L^*(E_{tot} - E_l) \ln(P_L^*(E_{tot} - E_l) \end{aligned}$$

On fais l'approximation (DL) $S_T^*(E_{tot} - E_l) = S_T^*(E_tot) - \frac{E_l}{T^*}$ Donc :

$$\begin{aligned} S_{tot} &= S_s + S_T^*(E_{tot}) - \sum \frac{\overbrace{P_l^c E_l}^{E_s}}{T^*} \\ &= S_T^*(E_{tot}) - \frac{1}{T^*} \underbrace{(E_s - T^* S_s)}_{F_S} \end{aligned}$$

Pour maximiser S_{tot} (ie atteindre l'équilibre thermodynamique micro-canonique), on doit minimiser F_S

3.2 Exploitation : Distribution de MAXWELL-BOLTZMANN

Avec les calculs effectués précédemment on va déterminer la distribution des probas des micro-états en situation canonique.

On minimise $F = \sum P_l E_l + k_B T \sum P_l \ln(P_l)$ avec $\sum P_l = 1$:

$$\mathcal{L}(p_l, \lambda) = F(P_l) - \lambda(\sum P_l - 1)$$

$$\left\{ \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \lambda} = 0 \implies \sum P_l = 1 \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \lambda} = 0 \implies \lambda = E_l + k_B T \left(\ln(P_l) + 1\right) \right.$$

Or :

$$P_l^c = C \exp\left(\frac{-E_l}{k_B T}\right) = \frac{\exp(-E_l/k_B T)}{Z}$$

Avec

$$Z = \sum \exp\left(\frac{-E_l}{k_B T}\right)$$

Alors $S = -k_B \sum P_l \ln P_l = k_B \bar{E} + k_B \ln(Z)$
et

$$\begin{cases} d\bar{E} = \sum dP_l E_l + \sum P_l dE_l \\ dS = -k_B \sum \beta E_l dP_l \end{cases}$$

On a donc :

$$\boxed{\bar{F} = \bar{E} - \bar{T}\bar{S} = -k_B T \ln Z}$$

4 Mécanique Statistique classique pour les systèmes continus (dans l'espace des phases)

4.1 Dénombrements des états

4.1.1 Mécanique Hamiltonienne

Considérons un système composé de N particules. L'iddée de la mécanique Hamiltonnienne est de donner une nouvelle formulation de la mécanique classique en ayant pour objectif d'en simplifier les équations. On introduit deux nouvelles variables :

- p_i : Moment conjugué ou impulsion généralisée (c'est une quantité de mouvement)
- q_i : Position

En considérant les particules dans l'espace, on posera par la suite :

$$p = (\vec{p_1}, ..., \vec{p_N}) \text{ et de même } q = (\vec{q_1}, ..., \vec{q_N})$$

Il apparait que l'on peut décrire l'état du système dans l'espace (p, q). Ce nouvel espace à **6N coordonnées** est appelé **espace des phases**. Le lieu de cet espace est appelé **orbite**.
On peut introduire l'expression du volume élémentaire de l'espace des phases en cartésien :

$$\boxed{dpdq = \prod_{i=1}^{N} dp_{ix} dp_{iy} dp_{iz} dq_{ix} dq_{iy} dq_{iz}}$$

En effectuant l'hypothèse que l'énergie du système s'écrit sous la forme :

$$H = \sum_{i=1}^{N} H(\vec{p_i}, \vec{q_i}) + \underbrace{H_{interaction}}_{\text{négligeable}} \approx \sum_{i=1}^{N} H(\vec{p_i}, \vec{q_i})$$

On a l'expression des équations hamiltonniennes :

$$\boxed{\boxed{\begin{cases} \dot{p_i} = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \\ \dot{q_i} = \frac{\partial H}{\partial p_i} \end{cases}}}$$

Exemple : 1 Particule
l'expression de l'Hamiltonien (≡ énergie) d'une particule est :

$$H(\vec{p},\vec{q}) = \frac{p^2}{2m} + \underbrace{V(q)}_{\text{Potentiel}}$$

Puisque V est un potentiel,

$$\frac{\partial V}{\partial q} = -F_{ext}$$

Les équations hamiltonniennes donnent :

$$\begin{cases} -\dot{p} = \frac{\partial V}{\partial q} = -F_{ext} \\ \dot{q} = \frac{p}{m} \end{cases} \Rightarrow m\ddot{q} = F_{ext} \text{ (PFD 1D pour une particule)}$$

4.1.2 expression de la densité de probabilité dans l'espace des phases

En raisonnant dans l'espace des phases, nous notons $\rho(p,q)$ la densité d'état. Ainsi ;

$$\boxed{\rho(p,q)dpdq = \text{Nombre d'états (} \mu\text{-états) ayant comme phase p et q à dpdq près}}$$

On peut donc définir $\rho(E)$ telle que $\rho(E)dE$ soit le nombre de μ-états d'énergie E à dE près. De plus,

$$dn = \rho(p,q)dpdq$$

Donc

$$\int_{\text{Vol. access.}} \rho(p,q)dpdq = N$$

En posant alors

$$\omega(p,q) = \frac{\rho(p,q)}{N}$$

Il vient :

$$\boxed{\boxed{\int_{\text{Vol. access.}} \omega(p,q)dpdq = 1}}$$

$\omega(p,q)$ est donc la densité de probabilité dans l'espace des phases.

4.1.3 Théorème de Liouville

Enoncé : Un flot hamiltonien conserve le volume dans l'espace des phases.

Conséquence :
La conservation du volume donne, pour notre densité de probabilité :

$$\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}t} = 0 = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho div\vec{v}$$

Donc

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho(\frac{\partial \dot{p}}{\partial p} + \frac{\partial \dot{q}}{\partial q}) = 0$$

Or, puisque le flot est hamiltonien

$$\begin{cases} \dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial q} \\ \dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p} \end{cases}$$

d'où

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} - \rho \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial q} + \rho \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial q} = 0$$

donc

$$\boxed{\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0}$$

La loi de densité dans l'espace des phases ne dépend pas explicitement du temps.

4.1.4 Approximations continues

D'un point de vue quantique,

$$\epsilon_\lambda = |E_{l+1} - E_l| << \delta E << E$$

Donc

$$dn(E) = \rho(E) dE$$

En posant $\omega(E)$ la densité de probabilité associée, on obtient :

$$\boxed{< \mathcal{O}(\mathcal{E}) >= \int_{\text{E. acc.}} \omega(E) \mathcal{O}(E) dE}$$

$\mathcal{O}(\mathcal{E})$ est un *observable* (≡Energie, Vitesse, ...)

Comment définir le nombre de μ-états ? En mécanique quantique, un μ-états occupe un volume élémentaire dans l'espace des phases.

$$N = \frac{1}{\text{Vol. él.}} \int_{Vol.acc.} dpdq$$

Or par De Broglie :

$$\vec{p} = \hbar \vec{k} \text{ donc } \begin{cases} k_x = \frac{2\pi}{\lambda_x} \\ k_y = \frac{2\pi}{\lambda_y} \\ k_z = \frac{2\pi}{\lambda_z} \end{cases}$$

$$\lambda_x = \frac{L_x}{n_x} \text{ et } \lambda_y = \frac{L_y}{n_y} \text{ et } \lambda_z = \frac{L_z}{n_z}$$

i.e.

$$\vec{p} = h(\frac{n_x}{L_x}\vec{x} + \frac{n_y}{L_y}\vec{y} + \frac{n_z}{L_z}\vec{z})$$

Puisque nous considérons un volume élémentaire, $\forall i \in [|1,3|] n_i = 1$

Pour une particule, le volume occupée est de $\frac{h^3}{L_x L_y L_z} V = h^3$

4.2 gaz monoatomique classique en situation μ-canonique

On considère un système de volume $\mathcal{V}$ d'énergie E fixée à δE près.

$$H(p_i, q_i) = \frac{p^2}{2m} + V(q) \text{ avec } \begin{cases} V(q) = 0 \text{ si v } \in \mathcal{V} \\ V(q) = +\infty \text{ si v } \notin \mathcal{V} \end{cases}$$

En μ-canonique, la loi de densité de probabilité est uniforme, donc $\omega(p, q) = cste$.

Pour les particules dans $\mathcal{V}$:

$$H = \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m}$$

A l'équilibre, $S^* = K_B ln(\Omega^*)$ avec Ω^* le nombre de μ-états en situation μ-canonique.

$$\boxed{\Omega^*_{\text{indisc.}} = \frac{1}{N!(h^3)^N} \int_{E \leq H(p,q) \leq E+\delta E} dpdq}$$

Remarque : Le "$N!$" est présent car les particules sont indiscernables.

Dans ce cas précis, H ne dépendant que de p,

$$\Omega^*_{\text{indisc.}} = \frac{V^N}{N!(h^3)^N} \int_{E \leq H(p,q) \leq E+\delta E} dp$$

proposition : Volume d'une boule de dimension q

On définit une boule de dimension q de rayon $\sqrt{E}$ par la relation :

$$\sum_{i=1}^{q} x_i^2 \leq E$$

Alors, notons $\Phi(E)$ le volume d'une telle boule,

$$\boxed{\Phi(E) = \frac{\pi^{\frac{3N}{2}} \sqrt{E}^{3N}}{\Gamma(\frac{3N}{2} + 1)} \underset{N \to +\infty}{\sim} \frac{\pi^{\frac{3N}{2}} \sqrt{E}^{3N}}{(\frac{3N}{2}!)}}$$

En revenant à notre cas, ayant $x_i = \frac{\sqrt{p_i}}{2m}$ alors $dp = \sqrt{2m}dx$

$$\Omega^*_{\text{indisc.}} = \frac{V^N(\sqrt{2m})^{3N}}{N!(h^3)^N} \int\limits_{E \leq \sum_{i=1}^{N} x_i^2 \leq E+\delta E} (\prod_{i=1}^{N} dx_i)$$

i.e.

$$\Omega^*_{\text{indisc.}} = \frac{V^N(2m)^{\frac{3N}{2}}}{N!h^{3N}} \underbrace{[\Phi_{3N}(E + dE) - \Phi_{3N}(E)]}_{\underset{dE \to 0}{\sim} \Phi'(E)dE}$$

donc

$$\Omega^*_{\text{indisc.}} = \frac{(2m\pi E)^{\frac{3N}{2}}}{N!(\frac{3N}{2}!)} \frac{V}{h^3}^N dE$$

En composant par ln et en considérant l'approximation de Stirling,

$$\boxed{S = K_B ln(\Omega^*_{\text{indisc.}}) = K_B N[ln(\frac{V}{N}) + \frac{3}{2}ln(\frac{mE}{3\pi\hbar^2 N}) + \frac{5}{2}]} \text{ /!\ fle à checker}$$

Remarques :

- $$\frac{1}{T^*} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{3NK_B}{2E} \text{ donc } \boxed{E = \frac{3N}{2}K_B T}$$

  Chacunes des particules ont la même contribution à l'énergie : $\frac{K_B T}{2}$ (énergie statistique cinétique)
- Pour un gaz, $\delta W = -pdV = dE - TdS$ donc

  $$-pdV = dE - T(\frac{\partial S}{\partial E}dE + \frac{\partial S}{\partial V}dV)$$

  ainsi

  $$-pdV = dE - dE - T\frac{\partial S}{\partial V}dV$$

  i.e.

  $$p = \frac{NK_B T}{V} \text{ on retrouve la loi des gaz parfaits}$$
- Ici, nous avons néglilgé les énergies d'intéractions. Lorsque la pression est trop grande, ces énergies ne sont plus négligeables(la loi des gaz parfait n'est vérifiée qu'à basse pression).
- Pousser le raisonnement à prendre en compte les énergies d'intéractions permettrait de proposer un modèle thermodynamique des changements d'états.

4.3 Loi des gaz parfaits en situation canonique

En situation canonique, $\omega^c(p,q) \propto e^{-\beta H(p,q)}$ (A l'équilibre, on minimise $F = -K_B T lnZ$)
Volume accessible : Volume énergie$[0, E_{tot}]$

$$\int\limits_{H \leq E_{tot}} Ce^{-\beta H(p,q)}dpdq = 1 \text{ avec } C = \frac{1}{\int\limits_{H \leq E_{tot}} e^{-\beta H(p,q)}dpdq} = \frac{1}{zh^{3N}N!}$$

Analogie discret/continu

$$Z = \sum_{(l)} e^{-\beta E_p} \underset{\text{continu}}{\rightarrow} Z = \frac{1}{h^{3N}N!}\int_0^{E_t ot} e^{-\beta H(p,q)}dpdq$$

$$S = -K_B \sum_{(l)} p_l ln(p_l) \underset{\text{continu}}{\rightarrow} S = -K_B \int \underbrace{Ce^{-\beta H(p,q)}}_{\omega(p,q)} ln(\frac{e^{-\beta H(p,q)}}{Z})dpdq$$

Preuve :

Chapitre 2

Physique statistique quantique

1 Situation Grand Canonique

1.1 Notion de potentiel Chimique

FIGURE 2.1 – Système grand canonique

On considère un système S en contact avec $\mathfrak{R}$ réservoir d'énergie et de particule.
Figure
On a donc $dU = TdS - pdV_{ici} + \mu dN$ et on introduit le potentiel chimique défini comme :

$$\boxed{\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{V,S}}$$

Généralement le potentiel chimique est négatif.

Exemple : Gaz parfait

$$\mu(T,P) = \mu(T,P_0) + kT\ln(\frac{P}{P_0})$$

On a un déséquilibre si $\mu_S \neq \mu_R$ *les particules descendent les potentiels.*

1.2 Position du problème

L'ensemble $S + \mathfrak{R} = (S_0)$ est en situation micro-canonique :

$$\begin{cases} E_0 = E_R + E \simeq E_R \\ N_0 = N_R + N \simeq N_R \end{cases}$$

O considère en effet $\mathfrak{R} >> S$, les états de S influent peu sur l'état de S_0 . Température et potentiel chimique sont constants.

on a donc :

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S_R}{\partial E_R}\right)_{V_R,N_R} \quad et \quad \frac{\mu}{T} = -\left(\frac{\partial S_R}{\partial N_R}\right)_{E_R,V_R}$$

E et N sont les deux variables internes.

1.3 Probabilité grand canonique P_l d'un état micro

Le système S en équilibre avec R (il y a échange d'énergie et de paticules) est dans un état l , quelle est la probabilité de cet état ?

On considère S_0 en situation micro-canonique

$$\Omega(S_0|S=l)(E_0,E_R,N_0,N_R) = 1 \times \Omega_R(E_R = E_0 - E_l, N_R = N_0 - N_l)$$

Alors :

$$P_l = \frac{\Omega(S_0|S=l)}{\Omega(S_0)} = \frac{\Omega(R)}{\Omega(S_0)}$$

Le réservoire est assimilable à un ensemble micro-canonique et donc à l'équilibre : $S_R = k\ln\Omega(R)$ Alors

$$\Omega(E_0 - E_l, N_0 - N_l) = e^{S_R/k}$$

On a de plus :

$$\begin{aligned}
S_R(E_0 - E_l, N_0 - N_l) \simeq\ & S_R(E_0,N_0) \\
& - E_l \left.\frac{\partial S}{\partial E_R}\right|_{E_0,N_0} \\
& - N_l \left.\frac{\partial S}{\partial N_R}\right|_{E_0,N_0} \\
& + \ldots S_R \qquad\qquad = S_R(E_0,N_0) - \frac{E_l}{T} + \frac{N_l\mu}{T} \\
& \text{Donc}\Omega_R = e^{S_R(E_0,N_0)k}.e^{-\beta(E_l-\mu N_l)}
\end{aligned}$$

Donc

$$\boxed{P_l = C_{ste}e^{-\beta(E_l-\mu N_l))}}$$

Or $\sum P_l = 1$, on introduit donc la grande fonction de partition Z :

$$P_l = \frac{e^{-\beta(E_l-\mu N_l))}}{Z}$$

et

$$Z = \sum_l e^{-\beta(E_l-\mu N_l))}$$

Remarque par analogie avec la situation canonique où l'on a introduit $Z = \sum e^{-\beta E_l}$ et $F = -kT\ln(Z)$. on a en situation grand canonique : $Z = \sum_l e^{-\beta(E_l-\mu N_l))}$ et $J = -kT\ln(Z)$.

1.4 Propriété thermodynamique d'un système grand canonique

1.4.1 Nombre moyen de particule

$$\begin{aligned}
\bar{N} &= \sum N_l P_l = \frac{1}{Z}\frac{1}{\beta}\sum \frac{\partial}{\partial \mu}\left(e^{-\beta(E_l-\mu N_l)}\right) \\
&= \frac{1}{\beta}\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \mu} \\
&= \frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln(Z)}{\partial \mu} \\
&\boxed{\bar{N} = kT\frac{\partial \ln(Z)}{\partial \mu} = -\frac{\partial J}{\partial \mu}}
\end{aligned}$$

1.4.2 Énergie moyenne de (S)

$$\boxed{\bar{E} = \sum E_l P_l = \cdots = \frac{\partial \beta J}{\partial \beta} + \mu bar N}$$

1.4.3 Entropie moyenne de (S)

$$\begin{aligned}
\bar{S} &= -k\sum P_l \ln(P_l) \\
&= k\beta \sum P_l E_- k\beta\mu \sum P_l N_l + k\ln(Z)\sum P_l \\
&= k\beta\bar{E} - k\beta\mu\bar{N} + k\ln Z \\
&\boxed{\bar{S} = \frac{\bar{E}}{T} - \frac{\mu}{T}\bar{N} - J}
\end{aligned}$$

1.4.4 Fonction grand potentiel J

On a

$$J = E - TS - \mu N$$

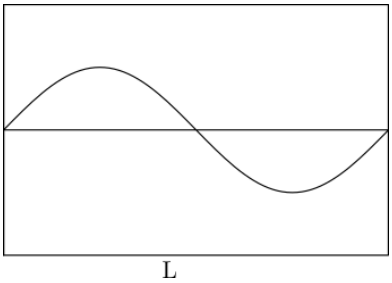
Or $\mu N = G = E - TS + pV$ Donc on en déduit :

$$\boxed{J = -pV}$$

2 Densité d'État pour un objet quantique

2.1 Rappel de Mécanique quantique

2.1.1 Particule confinée dans une boite 1D



$$K = \frac{n2\pi}{L}$$

FIGURE 2.2 – Cas d'une particule dans un espace à une dimension

2.1.2 Particule confinée dans une boite 3D

de même manière, on généralise le nombre d'onde : $\vec{k} = n\frac{2\pi}{L_x}\vec{u_x} + m\frac{2\pi}{L_y}\vec{u_y} + p\frac{2\pi}{L_z}\vec{u_z}$ et l'énergie devient : $E = \frac{\hbar^2}{2m}\|\vec{k}\|^2$

2.1.3 Espace des vecteurs d'ondes

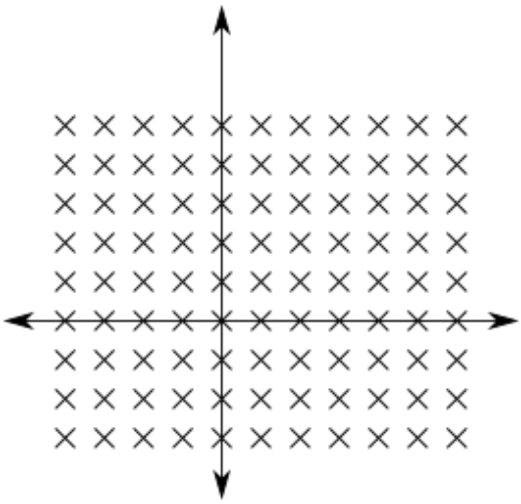


FIGURE 2.3 – Espace quantifiés des vecteurs d'ondes

En deux dimension $(k_x, k_y\ )$un point au coordonnées entière représente un état quantique spatial. L'ensemble de tous les points les plus proches de celui ci définie la surface qu'occupe cet état. ici on a $S = \frac{2\pi}{L_x}\frac{2\pi}{L_y} = \frac{4\pi^2}{L_x L_y}$.

On peux généraliser en 3 dimension et l'espace occupé par un état quantique est alors : $\frac{2\pi}{L_x}\frac{2\pi}{L_y}\frac{2\pi}{L_z} = \frac{8\pi^3}{V}$

2.2 Calcul de la densité d'état

$\rho(E) = \frac{\mathrm{d}\Omega}{\mathrm{d}E}$

On cherche à calculer $d\Omega(k) = \Omega(k, k + dk)$ la densité d'états spatiaux coquille des états

aux vecteurs d'onde compris entre k et $k + dk$. On a donc :

$$\Omega(k, k + dk) = \frac{4\pi k^2 dk}{\frac{8\pi^3}{V}} = \frac{V}{2\pi^2} k^2 dk$$

Il ne faut pas oublier le spin , qui double le nombre d'état quantique. La densité d'état quantique est donc :

$$\boxed{d\Omega(k) = (2s + 1)\frac{V}{2\pi^2} k^2 dk}$$

Pour passer en terme énergétique :

$$\begin{aligned} E &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \\ \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}k} &= \frac{\hbar^2 k}{m} \\ kdk &= \frac{m}{\hbar^2} dE \\ k &= \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} E^{1/2} \end{aligned}$$

On en déduit donc :

$$d\Omega = (2s + 1)\frac{2\pi}{h^3}(2m)^{3/2} V E^{1/2} dE = \rho(E) dE$$

ie :

$$\boxed{\rho(E) = (2s + 1)\frac{2\pi}{h^3}(2m)^{3/2} V E^{1/2}}$$

2.2.1 Pour des particules sans masse :

La densité d'état spatiaux est inchangée et on utilise $k = \dfrac{E}{\hbar c}$ Alors on a :

$$d\Omega = (2s + 1)\frac{V}{2\pi^2}\frac{1}{(\hbar c)^3} E^2 dE = \rho(E) dE$$

Donc

$$\boxed{\rho(E) = (2s + 1)\frac{V}{2\pi^2}\frac{1}{(\hbar c)^3} E^2}$$

3 Statistique Quantique

3.1 Position du Problème et définition d'un état microscopique l de (S)

Système (S) gaz parfait de particule quantique,identique, indiscernable, confinée dans un volume V.

gaz parfait pas d'interaction entre les particules malgré leurs charges électrique et leur spin.

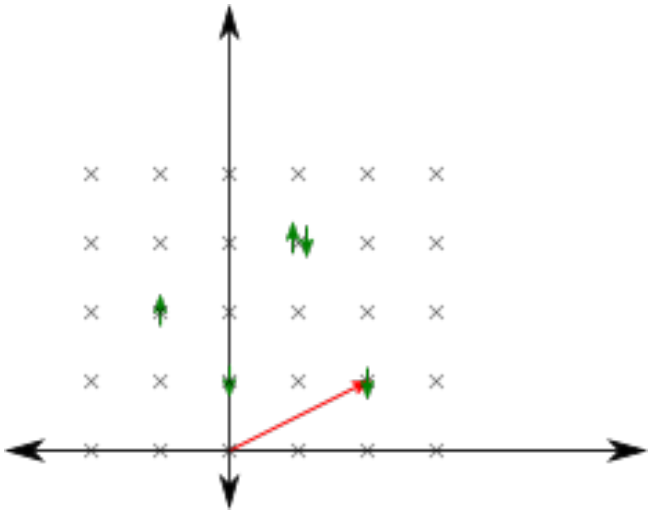


FIGURE 2.4 – position des états quantiques possibles

3.1.1 particule confinée dans un volume V

On a

vecteur d'onde $\vec{k} = n\frac{2\pi}{L_x}\vec{u_x} + m\frac{2\pi}{L_y}\vec{u_y} + p\frac{2\pi}{L_z}\vec{u_z}$

L'énergie $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = E(n, m, p)$

En 2D (reprendre figure 3), en 3D un point est un état spatial qui peux héberger plusieurs états quantiques (effet du spin)

3.1.2 notions de Bosons et Fermions

- Fermions : spin demi entier (électrons ..) Le principe d'exclusion de PAULI impose que 2 fermions ne peuvent être dans le même état quantique.
- Bosons : spin entier

Sur 1 état quantique α on peux donc mettre pour :

$n_\alpha = \mathbf{0}$ fermions et Bosons

$n_\alpha = \mathbf{1}$ fermions et Bosons

$n_\alpha \geq 2$ Bosons

3.1.3 numérotation des états quantique (ex : électrons $m_s = \pm 1/2$)

pour $\alpha = (n, m, m_s)$ (cas 2D) , on numérote suivant les énergies croissantes . Donc un état microscopique l du système S est défini par le nombre n_α de particule sur chacune des états individuels (quantiques)α : $l = (n_0, n_1, \ldots, n_\alpha, \ldots)$.

3.2 Grande fonction de partition de partition $\mathcal{Z}$ pour un système (S) de particule quantique

système (S) de particule de volume V fixé en contact avec 1 réservoir R de particule et d'énergie imposant le potentiel chimique μ et la température T. *On se place dans une description Grand Canonique du sytème.*

On cherche donc à décrire les gaz parfait dans des conditions extrêmes : faible température et/ou forte densité.

On part d'un état microscopique $l = (n_0, n_1, \dots, , n_{alpha} \dots)$ Alors :

$$\begin{cases} N_l = \sum n_\alpha \\ E_l = \sum n_\alpha \epsilon_\alpha \end{cases}$$

On introduit donc la fonction de partition :

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= \sum_l \exp(-\beta(E_l - \mu N_l)) = \sum_l \exp(-\beta(\sum n_\alpha \epsilon_\alpha - \mu \sum n_\alpha)) \\ &= \sum_{(n_0 \dots n_\alpha)} \prod e^{-\beta n_\alpha (\epsilon_\alpha - \mu)} \\ &= \prod_\alpha \sum_{n_\alpha} e^{-\beta n_\alpha (\epsilon_\alpha - \mu)} \end{aligned}$$

Fonction grand potentiel J :

$$J = -kTln(\mathcal{Z}) = -kT \sum \ln \xi_\alpha$$

Et le nombre moyen de particule dans (S) est alors :

$$\overline{N} = \frac{\partial J}{\partial \mu} = \sum \overline{n_\alpha} = \sum kT \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \xi_\alpha$$

3.3 Statistique de Fermi-Dirac

la statistique de fermi-dirac s'applique aux fermions ($n_\alpha =$ 0 ou 1) et on a

$$\xi_\alpha^{FD} = 1 + e^{-\beta(\epsilon_\alpha - \mu)}$$

Nombre moyen de particule sur un état α :

$$\boxed{\overline{n_\alpha} = kT \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \xi_\alpha^{FD} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_\alpha - \mu)} + 1}}$$

3.4 Statistique de Bose-Einstein

Pour les bosons, $n_\alpha = 0, 1, \dots, \infty$ donc

$$\xi_\alpha^{BE} = \sum_{n_\alpha} e^{-\beta(\epsilon_\alpha - \mu)}$$

On obtient une série géométrique Cette statistique existe si la série converge ie ssi $e^{-\beta(\epsilon_\alpha - \mu)} < 1$ ce qui implique $\mu < \epsilon_\alpha$ Si $\epsilon_0 = 0$ (l'énergie la plus basse) Alors $\mu < 0$ pour avoir une série convergente.

On en déduit donc que :

$$\xi_\alpha^{BE} = \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_\alpha - \mu)}}$$

Et donc

$$\boxed{\overline{n_\alpha^{BE}} = kT\frac{\partial}{\partial\mu}\ln\xi_\alpha^{BE} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_\alpha-\mu)-1}}}$$

est le nombre moyen de particule sur un état individuel α avec $\mu < \epsilon_\alpha$

4 Statistique de Fermi-Dirac

4.1 Mode d'occupation des états individuels α

On a $n_\alpha = 0$ou 1 et

$$\boxed{\overline{n_\alpha}(\epsilon_\alpha) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_\alpha-\mu)}+1}}$$

on fait le choix d'une représentation continue de l'énergie :

$$\overline{n}(\epsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)}+1}$$

graphe de n. (cf MQ)
et on a $\left.\frac{\partial\overline{n}(\epsilon)}{\partial\mu}\right|_{\epsilon=\mu} = \frac{1}{4kT}$ Graphe pour T = 0

4.2 Gaz parfait de Fermions

4.2.1 passage à la limite continue

On passe d'une somme discrete sur les états à une intégrale faisant intervenir la densité d'état.

$$\sum \bar{n_\alpha} \longrightarrow \bar{N} = \int_{\epsilon_0}^{\infty} \bar{n}(\epsilon)\rho(\epsilon)d\epsilon$$

et de même

$$\bar{E} = int_{\epsilon_0}^{\infty}\bar{n}(\epsilon)\epsilon\rho(\epsilon)d\epsilon$$

Ainsi

$$\begin{aligned} J &= -kT\sum\ln\xi_\alpha \\ &= -pV \\ &= -kTint_{\epsilon_0}^{\infty}\bar{n}(\epsilon)\ln(1+e^{-\beta(\epsilon-\mu)}\rho(\epsilon)d\epsilon \end{aligned}$$

avec la densité d'état :

$$\boxed{\rho(\epsilon) = \underbrace{(2s+1)\frac{2\pi}{h^3}(2m)^{3/2}}_{A}V\epsilon^{1/2}} = AV\epsilon^{1/2}$$

4.2.2 Comment décrire un système canonique à partir d'un système Grand Canonique

Figure debut cours

Pour décrire un système canonique à partir d'un formalisme grand canonique, on règle par la pensée le potentiel chimique μ pour avoir $N_{GC} = \bar{N}(T, V, \mu) = N_C$

4.2.3 Pression d'un gaz de Fermion libre

$$\begin{aligned}
J &= -pV \\
&= -kT \sum \ln \xi_\alpha \\
&\to -kT \int_0^\infty \bar{n}(\epsilon) \ln(1 + e^{-\beta(\epsilon-\mu)} \rho(\epsilon) d\epsilon \\
&= -kTAV \int_0^\infty \epsilon^{1/2} \ln(1 + e^{-\beta(\epsilon-\mu)} d\epsilon \\
&\underset{ipp}{=} -kTAV \frac{2}{3} \int_0^\infty \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1} \epsilon \epsilon^{1/2} d\epsilon \\
&= -\frac{2}{3} \bar{E}
\end{aligned}$$

On en déduit

$$\boxed{P = \frac{2}{3} \frac{\bar{E}}{V}}$$

Dans le cas classique $E = \frac{3}{2} kTN$ soit : $PV = NkT$

4.2.4 Propriété d'un gaz de Fermion pour T=0

figure On a donc sur la totalité des niveaux d'énergie

$$\begin{aligned}
\bar{N} &= \int_0^\infty \bar{n}(\epsilon) \rho(\epsilon) d\epsilon \\
&= \int_0^{\mu(T=0)} AV \epsilon^{1/2} d\epsilon \\
&= \frac{2}{3} AV \mu 3/2
\end{aligned}$$

Pour 1 niveau d'énergie on a $2s + 1$ particules, on parle de Gaz dégénéré.

On a donc :

$$\mu(T = 0) = \left(\frac{3/2N}{AV} \right)^{\frac{2}{3}}$$

Et avec $A = (2s + 1) \frac{2\pi}{h^3} (2m)^{3/2}$ on a :

$$\epsilon_F = \mu(T = 0, N, V) = \frac{\hbar^2}{2m} \underbrace{\left(\frac{6\pi^2}{(2s + 1)} \right)^{2/3} \left(\frac{N}{v} V \right)^{2/3}}_{{k_f}^2}$$

Avec k_f vecteur d'onde de Fermi , tel que $\epsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$

Sphère de Fermi à T= 0 on considère la sphère de fermi , dans l'espace des nombres d'ondes, tous les états tels que $\|\vec{k}\| < k_F$ sont remplis , les états où $\|\vec{k}\| > k_F$ sont vides

Température de Fermi Température des fermions sur les niveaux d'énergie les plus élevés On défini $\epsilon_F = k_B T_F$

Si $T << T_F$ alors on considère que $T \sim 0$ (quasiment tous les niveaux sont interne à la sphère de Fermi)

Vitesse de Fermi Vitesse v_F des particules les plus énergétiques. et on a $\epsilon_F = \frac{1}{2}mv_F^2$donc $v_F = \sqrt{\frac{2\epsilon_F}{m}}$

Énergie du gaz de Fermion à T=0

$$E = \bar{E} = \int_0^\infty \rho(\epsilon)n(\epsilon)d\epsilon = AV\int_0^{E_F} \epsilon^{3/2}d\epsilon = \boxed{\frac{2}{5}AV\epsilon_F^{5/2}}$$

On a $E \neq 0$ à $T = 0$ à cause du principe d'exclusion de Pauli.

$$E(T=0) = \underbrace{\left(\frac{2}{3}AV\epsilon^{3/2}\right)}_{N} \times \left(\frac{3}{2}\frac{2}{5}\epsilon_F\right) = \boxed{\frac{3}{5}N\epsilon_F}$$

Pression du gaz à T=0 On a

$$\boxed{P = \frac{2}{3}EV} \implies P(T=0) = \boxed{\frac{2}{5}\frac{N}{V}\epsilon_F}$$

Application : Gaz d'électrons libre dans un métal, cas du cuivre $\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m}\left(3\pi^2\frac{N}{V}\right)^{2/3}$

On trouve alors pour une densité d'électrons de $10^{29}e^-/m^3$, une énergie de Fermi $\epsilon_F = 7eV$ donc $T_F = 8.10^4K$. à température ambiante le gaz d'électron est libre , dégénéré (car $T \ll T_F$)

5 Statistique de Bose-Einstein

5.1 Position du problème

Rappels On a la grande fonction de partition d'un état individuel

$$\xi_\alpha^{BE} = \sum_{n_\alpha=0}^{\infty} e^{-\beta n_\alpha(\epsilon_\alpha - \mu)}$$

On a convergence de la série pour $\mu < \epsilon_\alpha$. Si niveau d'énergie le plus bas $\epsilon_0 = 0$ alors $\mu < 0$. et on a

$$\xi_\alpha^{BE} = \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_\alpha - \mu)}} \implies n_\alpha^{BE} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_\alpha - \mu)} - 1}$$

On se place à N fixé , le système considéré est canonique et on utilise le formalisme grand canonique des statistique quantiques, en réglant le potentiel chimique μ pour faire correspondre $\bar{N}_{GC} = N_{cano}$

Niveau le plus bas d'énergie $\epsilon_0 = 0$.

$$n^{BE} = \frac{1}{e^{-\beta\mu} - 1} \xrightarrow[\mu\to\infty]{} \infty$$

On a une contradiction , une infinité de particule sur le même niveau n'énergie nulle or N est fini pour un système donné.

Il y a 2 cas de figure que l'on traite séparément

1. T, V, N tel que $\mu(T, V, N) \ll 0$: pas de problème de convergence , on est dans le cas d'un gaz classique.
2. T, V, N tel que $\mu(T, V, N) \lesssim 0$ problème de convergence...

5.2 Cas de figure $\mu \ll 0$

On a $T \gg 0$ et :

nombre moyen de particules

$$\begin{aligned}
\bar{N} &= \int_{\epsilon_0}^{\infty} \rho(\epsilon)\bar{n}(\epsilon)\mathrm{d}\epsilon \\
&= \int_{\epsilon_0}^{\infty} AV\epsilon^{1/2}\frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} - 1}\mathrm{d}\epsilon \\
&\sim \int_{\epsilon_0}^{\infty} AV\epsilon^{1/2}e^{-\beta(\epsilon-\mu)}\mathrm{d}\epsilon
\end{aligned}$$

Énergie moyenne du gaz

$$\begin{aligned}
\bar{E} &= \int_{\epsilon_0}^{\infty} \epsilon\rho(\epsilon)\bar{n}(\epsilon)\mathrm{d}\epsilon \\
&= \int_{\epsilon_0}^{\infty} AV\epsilon^{3/2}\frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} - 1}\mathrm{d}\epsilon \\
&\underset{\frac{-\mu}{k_BT}>>1}{\sim} \int_{\epsilon_0}^{\infty} AV\epsilon^{3/2}e^{-\beta(\epsilon-\mu)}\mathrm{d}\epsilon
\end{aligned}$$

Grand potentiel J

$$\begin{aligned}
J = -pV &= kTAV\int_0^{\infty} \epsilon^{1/2}\ln(1 - e^{-\beta(\epsilon-\mu)})\mathrm{d}\epsilon \\
&= -\int_0^{\infty} \frac{2}{3}\epsilon^{3/2}\frac{\beta e^{-\beta(\epsilon-\mu)}}{1 - e^{-\beta(\epsilon-\mu)}}\mathrm{d}\epsilon \\
&= -\frac{2}{3}\int_0^{\infty} \rho(\epsilon)\epsilon\bar{n}(\epsilon)\mathrm{d}\epsilon
\end{aligned}$$

Or on a :

$$J = -pV = -\frac{2}{3}\bar{E} \implies \boxed{P = \frac{2}{3}\frac{E}{V}}$$

On a un resultat identique aux calculs pour les fermions pour $\mu \ll 0$, on retrouve un comportement classique.

5.3 Cas de figure $\mu \lesssim 0$

on se retrouve avec

$$n^{BE} = \frac{1}{e^{-\beta\mu} - 1} \xrightarrow[\mu \to 0]{} \infty$$

On pose donc : N_0 particules sur le niveau fondamental d'énergie fondamental $\epsilon_0 = 0$ et $0 \leq N_0 \leq N$

Le reste des particules se situe sur des niveaux excités . On pose $N_{ex} = N - N_0$ le nombre de ces particules.

sur le niveau ϵ_0 on a N_0 particules :

$$N_0 = \frac{1}{e^{\beta\mu} - 1} \implies e^{-\beta\mu} = 1 + \frac{1}{N_0}$$

$$e^{-\beta\mu} \simeq 1 - \beta\mu = 1 + \frac{1}{N_0}$$

$$\boxed{\mu = \frac{-k_B T}{N_0} \lesssim 0}$$

C'est le niveau fondamental (en particulier son remplissage N_0) qui fixe μ pour tout le système), de plus μ est petit , car $N_0 \gg 1$ et certainement négligeable devant les énergies $epsilon_\alpha$ des niveaux excités.

$$n(\bar{\epsilon})_\alpha = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_\alpha - \mu) - 1}} \simeq \frac{1}{e^{\beta\epsilon_\alpha} - 1}$$

Alors

$$N_{ex} = \int_{\epsilon_1}^{\infty} \rho(\epsilon) n(\bar{\epsilon}) \mathrm{d}\epsilon = \int_{\epsilon_1}^{\infty} AV\epsilon^{1/2} \frac{1}{e^{\beta\epsilon_\alpha} - 1} \mathrm{d}\epsilon$$

On fait le changement de variable $\beta\epsilon = X$ $\mathrm{d}\epsilon = \frac{\mathrm{d}X}{\beta}$

$$N_{ex} = \frac{AV}{\beta^{3/2}} \int_{\beta\epsilon_1}^{\infty} \frac{X^{1/2}}{e^X - 1} \xrightarrow{\beta\epsilon_1 \to 0} \frac{AV}{\beta^{3/2}} \underbrace{\int_0^{\infty} \frac{X^{1/2}}{e^X - 1}}_{2{,}612 \frac{\sqrt{\pi}}{2}}$$

On a finalement

$$N_{ex} = 2,612 \underbrace{\frac{\sqrt{\pi}}{2} AV (k_B T)}_{C}{}^{3/2} = \boxed{CT^{3/2}}$$

Pour $T = 0$, $N_{ex} = 0$ et $N = N_0$ On définit la température de Bose T_B :

- Si $T \geq T_B$ $\begin{cases} N_e x = N \\ N = 0 \end{cases}$

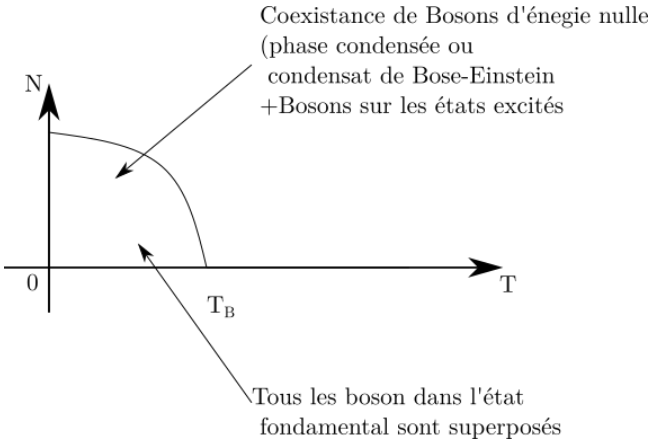


FIGURE 2.5 – Répartition des bosons en fonction de la température

- Si $T < T_B \begin{cases} N_e x < N \\ N \geq N_0 < 0 \end{cases}$

Alors

$$T = T_B \implies N_{ex} = N = CT_B^{3/2} \implies \boxed{C = \frac{N}{T_B^{3/2}}}$$

Donc $N_{ex} = N - N_0 = N\left(\frac{T}{T_B}\right)^{3/2}$ $(T < T_B)$

$$N_0 = N\left(1 - \left(\frac{T}{T_B}^{3/2}\right)\right)$$

5.3.1 Calcul de T_B

On a $C = \frac{N}{T_B^{3/2}} \to T_B = \left(\frac{N}{C}\right)^{3/2}$ Alors $C = AVk_B^{3/2} \times 2,612\frac{sqrt\pi}{2}$ et $A = (2s+1)\frac{2\pi}{h^3}(2m)^{3/2}$

$$\boxed{T_B = \left(\frac{1}{(2s+1)\times 2,612}\right)\frac{h^2}{2\pi m k_B}\left(\frac{N}{V}\right)^{2/3}}$$

T_B augmente avec la concentration N/V. C'est une température critique de transition de phase. Si $T < T_B$ avec $T \neq 0$ la phase condensée se comporte comme si $T = 0$.

5.3.2 Propriétés thermodynamique d'un gaz de Bose dégénéré

Calcul de l'énergie : on coupe la population en 2 parties

- N_0 Bosons d'énergie nulle
- N_{ex} Bosons excités.

$$\bar{E} = \underbrace{N_0\epsilon_0}_{\simeq 0} + \int_{\epsilon_1}^{\infty} AV\epsilon^{3/2}\frac{1}{e^{\beta\epsilon-1}}\mathrm{d}\epsilon \underset{X=\beta\epsilon}{=} \frac{AV}{\beta^{5/2}}\underbrace{\int_0^{\infty}\frac{X^{3/2}}{e^X-1}\mathrm{d}\epsilon}_{1,341\frac{3\sqrt{\pi}}{4}} = \boxed{1,78.AV(k_BT)^{5/2}}$$

$$T_B = \left(\frac{N}{C}\right]^{2/3} = \left(\frac{N}{AVk_B^{3/2}2,612\frac{\sqrt{\pi}}{2}}\right)^{2/3} \implies AV = \frac{N}{T_B^{3/2}k_B^{3/2}2,612\frac{\sqrt{\pi}}{2}}$$

On a donc pour l'énergie une expression indépendante du volume :

$$\boxed{E = 0,77 \times (Nk_BT)\left(\frac{T}{T_B}\right)^{3/2}}$$

Et on sais que $N_{ex} = N - N_0 = N\left(\frac{T}{T_B}\right)^{3/2}$ d'où

$$\boxed{0,77 \times (N - N_0)k_bT} \text{ pour } T < T_B$$

L'énergie ne dépend que des particules excitées ; les N_0 particules dans l'état fondamental ne participe pas à l'énergie du système.

5.3.3 Calcul de la pression du gaz de Boson dégénéré

$$J = -pV = -k_BT\ln(Z) = -k_BT\sum_\alpha \ln\xi_\alpha \text{ avec } \xi_\alpha = \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_\alpha - \mu)}}$$

$$\begin{aligned}
&J = -pV = -k_BT\sum_\alpha \ln\xi_\alpha \\
&J = k_BT\sum_\alpha \ln\left(1 - e^{-\beta((\epsilon_\alpha - \mu)}\right) \\
&J = k_BT\ln\left(1 - e^{-\beta((\epsilon_0 - \mu)}\right) + k_BT\int_{\epsilon_1 \sim 0}^{\infty} AV\epsilon^{1/2}\ln\left(1 - e^{-\beta(\epsilon - \mu)}\right)\mathrm{d}\epsilon \\
&J = k_BT\ln\left(1 - e^{\beta\mu}\right) - \frac{2}{3}E \quad \text{(d'après le cas } \mu \ll 0) \\
&\boxed{J = \underbrace{-k_BT\ln(1 + N_0)}_{negligeable} - \frac{2}{3}E} \quad \text{car } e^{-\beta\mu} = \frac{1}{N_0} + 1
\end{aligned}$$

E est de l'ordre de $N_{ex}k_BT$ On peux donc considérer $J \sim -\frac{2}{3}E \implies P = \frac{2}{3}\frac{E}{V}$ Or $E = Cste.V.T^{5/2}$ donc

$$\boxed{P = \left(\frac{2}{3}Cste\right)T^{5/2}}$$

La pression ne dépend que de la témpérature, on a coexistance d'une phase condensée avec une phase de bosons excités.

FIGURE 2.6 – Évolution de la pression pour les bosons

5.4 Exemple de gaz de bosons dégénéré

5.4.1 Hélium Superfluide

FIGURE 2.7 – Structure de spin de l'hélium

On refroidit à $T < 4,2K$ on a une liquéfaction du gaz, ét l'apparition d'une transition de phase fluide $\rightarrow$ superfluide (condensat de bose) à la température $T_\lambda = 2,17K$.

Phase superfluide On a N_0 atome dans le même état quantique, cohérence : une onde quantique occupe tout l'espace , observable à l'échelle macro. La phase superfluide a une viscosité nulle et est supraconducteur de la chaleur.

5.4.2 Supraconducteur électrique

métaux à basse température. On a pour $T < 4,22K$ une resistance électrique nulle , et un comportement diamagnétique parfait.