

# Gaz parfaits quantiques

Cléments (COLLÉAUX et DE LA SALLE)

7 mai 2020

Niveau : L3

## Bibliographie

- ↗ *Thermo Stat*, **DGLRB** → Évidemment
- ↗ *Thermodynamique*, **Perez** → tout aussi évidemment

## Prérequis

- Ensembles canonique et grand-canonique ☹
- Notions de fermions et de bosons
- Approximation de MAXWELL-BOLTZMANN
- Gaz parfait classique en thermo stat ↗ *LP16*  
- *Facteur de BOLZTMANN*
- Densité d'états en énergie  $\rho(E)$

## Expériences

## Table des matières

Table des matières	1
<b>1 Gaz quantiques de fermions</b>	<b>2</b>
1.1 Statistique de FERMI-DIRAC . . . . .	2
1.2 Électrons dans un métal . . . . .	4
<b>2 Gaz quantiques de bosons et distribution de BOSE-EINSTEIN</b>	<b>7</b>
2.1 Statistique de Bose-Einstein . . . . .	7
2.2 Gaz de photons . . . . .	10

# Introduction

- Gaz parfait de Bosons / Fermions / Photons (loi de Planck) / Approximation de MB
- Énergie de Fermi, ouverture sur les gaz d'électron  $\blacktriangle$  *LP47*
- Conditions aux limites (boîte quantique ou périodique)
- Densité d'états de l'espace des phases / dans l'espace des énergies
- Retrouver  $PV = nRT$
- $\blacktriangle$  *DGLRB p.293* Gaz parfaits classiques (Intro ?)
- $\blacktriangle$  *DGLRB p.771* Gaz parfaits quantiques
- $\blacktriangle$  *DGLRB p.190* Gaz parfait quantique : entropie de mélange et paradoxe de Gibbs (pour justifier la notion d'indiscernabilité)
- $\blacktriangle$  *DGLRB p.329* Gaz parfaits polyatomiques (en ouverture ?)
- $\blacktriangle$  *DGLRB p.663* Pour l'équivalence canonique / grand-canonique à la limite thermodynamique

Rappeler des bails sur les gaz parfaits et introduire la nécessité de prendre en compte les effets quantiques (et dire qu'il y a d'autres applications que le gaz d'atome). Le monde des particules quantiques se divise en deux catégories : les fermions et les bosons... Toi, tu creuses.  $\blacktriangle$  *Perez, p.287* pour la distinction

## 1 Gaz quantiques de fermions

### 1.1 Statistique de FERMI-DIRAC

$\blacktriangle$  *DGLRB p.670*

$\blacktriangle$  *Perez, p.293*

On considère un gaz de fermions en équilibre avec un thermostat, réservoir de particule  $(T, \mu)$ . On suppose que tous les fermions sont **identiques, indépendants et indiscernables**. Ces trois hypothèses nous permettent de factoriser la fonction de partition grand-canonique du système  $\blacktriangle$  *DGLRB p.668 note 23*  $\blacktriangle$  *Perez, p.292* :

$$\Xi = \prod_i \xi_i$$

Il suffit donc de s'intéresser à la fonction de partition  $\xi_i$  d'un état individuel  $i$  caractérisé par son énergie  $E_i$

#### Hypothèses

Les particules sont identiques et indépendantes ça on comprend bien pourquoi c'est utile, mais pourquoi on a besoin de l'indiscernabilité? Et bah pour des particules indiscernables, un micro-état est simplement la donnée des nombres de particules dans chaque niveau d'énergie  $\{N_i\}$  donc la grande fonction de partition (somme sur les micro-états) se factorise :

$$\begin{aligned}\Xi &= \sum_{N=0}^{+\infty} \sum_{\sum_i N_i = N} e^{-\beta(\sum_i N_i E_i - \mu \sum_i N_i)} \\ \Xi &= \sum_{N_0} e^{-\beta(E_0 - \mu)N_0} \sum_{N_1} e^{-\beta(E_1 - \mu)N_1} \dots \\ \Xi &= \prod_i \xi_i\end{aligned}$$

## Grand canonique ou canonique ?

Dans un gaz parfait, on est à  $N$  fixé (sauf photons) alors pourquoi se placer dans l'ensemble grand-canonique ? Et bien justement parce que l'indisernabilité permet de factoriser la grande fonction de partition, tandis qu'elle nous embête avec  $1/N!$  dans la fonction de partition canonique. L'équivalence canonique / grand-canonique à la limite thermo (faibles fluctuations de  $N$ ), nous permet de poser un potentiel chimique tel que

$$\langle N \rangle(\mu) = N$$

Juste attention, on factorise ici sur les états individuels, alors qu'en canonique, la fonction de partition se factorise sur les particules.

- Discussion de cette équivalence avec les fluctuations  $\blacktriangleleft$  *DGLRB p.663*
- Retrouver la fonction de partition canonique à la limite thermo  $\blacktriangleleft$  *DGLRB p.672*

Bon on reprend donc l'étude d'un état individuel d'énergie  $E_i$ , la fonction de partition s'écrit

$$\xi_i = \sum_{N_i} e^{-\beta(E_i - \mu)N_i}$$

Or pour des fermions, on ne peut avoir que 0 ou 1 particule dans chaque état

$$\xi_i = 1 + e^{-\beta(E_i - \mu)}$$

Alors on obtient le nombre moyen d'occupation de cet état :

$$\begin{aligned}\langle N_i \rangle &= \sum_{N_i} N_i e^{-\beta(E_i - \mu)N_i} \\ \langle N_i \rangle &= k_B T \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \xi_i\end{aligned}$$

Un état individuel d'énergie  $E_i$  est donc peuplé en moyenne de  $\langle N_i \rangle$  fermions, tel que

$$\langle N_i \rangle = \frac{1}{e^{\beta(E_i - \mu)} + 1} = f_{FD}(E_i)$$

Cette distribution est appelée **distribution de FERMI-DIRAC** (1926)

### Remarques

- On a bien  $0 < f_{FD} < 1$  car il ne peut y avoir plus d'un fermion par état
- La distribution dépend des deux paramètres imposés par l'extérieur  $(T, \mu)$
- Sur GeoGebra montrer l'évolution de la forme de la distribution en fonction de la température et commenter : l'agitation thermique tend à remplir des niveaux moins stables
- Dire que à  $T = 0$ , le potentiel chimique joue le rôle d'**énergie de FERMI**, c'est-à-dire l'énergie du dernier niveau peuplé. Faire un schéma avec les niveaux d'énergie et tout et tout

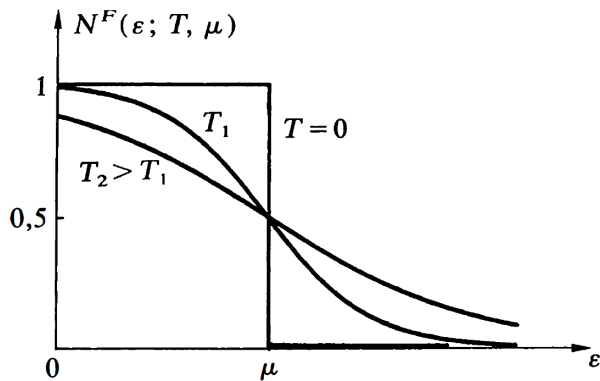


FIGURE 1.1 – Forme de la distribution pour différentes températures

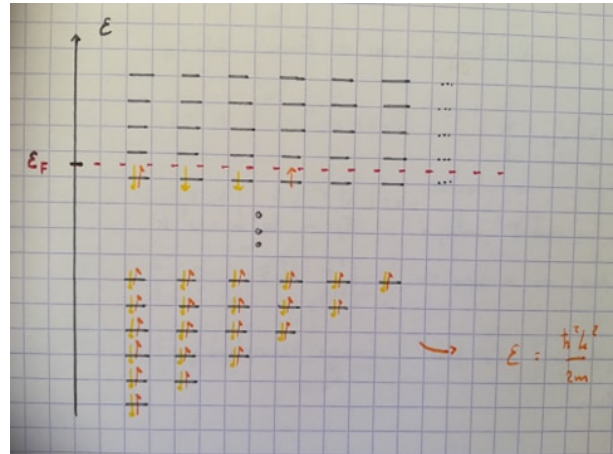


FIGURE 1.2 – Peuplement des niveaux d'énergie à température nulle

## 1.2 Électrons dans un métal

↪ *DGLRB p.777* pour la limite thermodynamique

### Modèle de DRUDE-SOMMERFELD (1928)

Les électrons de conduction forment un gaz parfait dans l'enceinte  $V$  du métal

On a déjà fait le calcul pour un gaz parfait classique ↪ *LP16 - Facteur de BOLTZMANN*, en gros les conditions aux limites périodiques (cristal) quantifient notre vecteur d'onde

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L} \begin{pmatrix} n_x \\ n_y \\ n_z \end{pmatrix}$$

On a vu que cela conduisait à introduire une longueur (longueur thermique de DE BROGLIE)

$$\Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

Avant d'aller plus loin dans le développement, on peut vérifier si la limite classique n'est pas également applicable (auquel cas il suffirait de reprendre les calculs des gaz parfaits classiques)... Pour ça, comparons la longueur thermique à la distance moyenne entre deux électrons  $d$  :

- On calcule pour les électrons  $\Lambda \sim 4 \text{ nm}$
- Et puisque la densité d'atome est (cuivre monovalent)  $n = 85 \cdot 10^{27} \text{ m}^{-3}$  donc  $d \sim 0.2 \text{ nm}$

Donc on est obligés de considérer les effets quantiques! ↪ *DGLRB p.48 + LP11 - Gaz réels, gaz parfaits (limites quantiques)* .

Ainsi un état individuel est la donnée d'un vecteur d'onde et d'un spin  $\pm 1/2$ .

### Rappels

➤ *DGLRB p.19*

À la limite thermodynamique, le quadrillage des états accessibles se resserre et on peut définir une densité dans l'espace des phases  $1/h^3$  que l'on peut traduire en énergie à travers la densité

$$\rho(E) = \frac{V\sqrt{2}}{2\pi^2\hbar^3} m^{3/2} \sqrt{E} = A\sqrt{E}$$

On considère un grand volume, de sorte que l'on puisse passer à la limite thermodynamique. Alors le spectre des énergies  $E_i$  devient un continuum et la somme sur les états individuels s'approxime en une intégrale. On peut donc réécrire norme condition de normalisation (cf. note "Grand-canonique ou canonique?")

$$N = \int_0^{+\infty} 2\rho(E)f_{FD}(E) dE$$

La 2 vient évidemment du spin :  $\rho(E)$  donne la densité d'état mais chaque état peut être peuplé par 2 électrons.

À présent faisons l'hypothèse des basses températures... On verra plutôt que cette hypothèse est autocohérente (évidemment le must serait de démontrer par l'absurde qu'on n'est pas à haute température). Tant mieux d'ailleurs parce que pour les hautes températures, on connaît déjà le résultat (MAXWELL-BOLTZMANN).

À température nulle, la distribution de FERMİ-DİRAC vaut 1 avant  $E_F$  et est nulle après :

$$N = 2A \int_0^{E_F} \sqrt{E} dE = \frac{4}{3}AE_F^{3/2}$$

On exprime alors l'énergie de FERMİ

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left( 6\pi \frac{N}{V} \right)^{2/3}$$

Puis la **température de FERMİ**

$$k_B T_F = E_F$$

## OdG

Pour un métal on a  $T_F \sim 10^4 - 10^5$  K, ce qui confirme notre hypothèse de basse température. En effet cette température de FERMİ correspond à la température qu'il faudrait avoir pour exciter les électrons au niveau de FERMİ. Ou mathématiquement, on compare dans  $f_{FD}$

$$k_B T \ll |E - \mu| < E_F$$

## Potentiel chimique

On retrouve ce qu'on disait dans la note "Grand-canonique ou canonique?" : le potentiel chimique ( $\mu = E_F$  à basse température) est introduit artificiellement pour simplifier les calculs. Sa valeur est fixée de sorte que  $\langle N \rangle(\mu) = N$ , cette condition est équivalente à

la définition précédemment établie

$$\mu = \frac{\hbar^2}{2m} \left( 6\pi \frac{N}{V} \right)^{2/3}$$

### Surface de FERMİ

↪ *DGLRB p.184*

Cette énergie maximale correspond à une valeur maximale du vecteur d'onde. Autrement dit, le vecteur d'onde se trouve dans une sphère de rayon  $k_F$  appelée surface de FERMİ

$$k_F = \sqrt{2mE_F}$$

Mais en vrai dans un métal, on peut pas négliger les interactions avec le réseau, ce qui fait que la boule est légèrement déformée

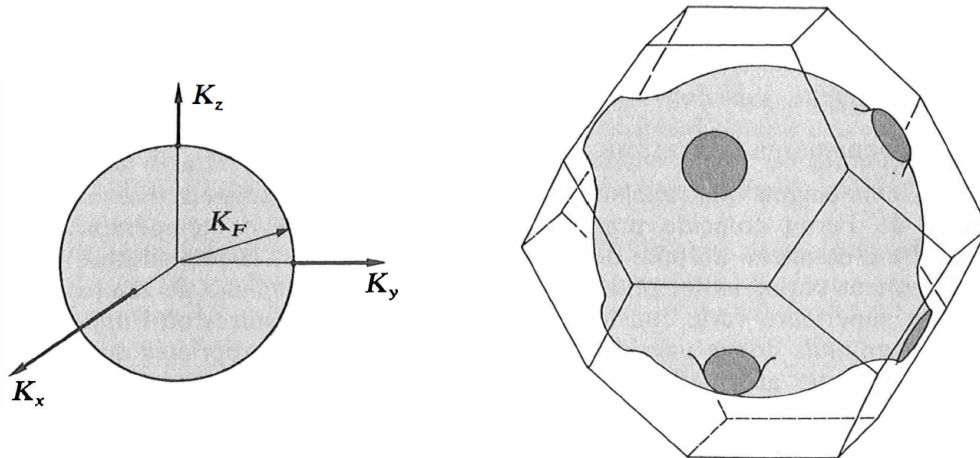


FIGURE 1.3 – Surface de FERMİ pour un gaz parfait et dans le cas d'interactions avec le réseau cristallin

On peut alors accéder à l'énergie moyenne ↪ *DGLRB p.784*

$$\langle E \rangle = 2 \int_0^{+\infty} E \rho(E) f_{FD}(E) dE = \frac{4}{5} A E_F^{5/2} = \frac{3}{2} N E_F$$

Et on peut définir une pression quantique à partir du grand potentiel (pré-requis) ↪ *DGLRB p.784*

$$J = -\frac{2}{3} \langle E \rangle = -PV \implies P = \frac{2}{3} \frac{\langle E \rangle}{V}$$

On ne fait pas le calcul ici mais savoir qu'on n'a pas besoin de faire l'hypothèse des basses températures, l'approximation thermodynamique suffit! Ce qui est étonnant, c'est de trouver une pression non nulle pour un gaz de particules indépendantes à température nulle... En fait cette pression est due au principe de PAULI qui donne aux électrons une certaine impulsion même à  $T = 0$ .

### Ouverture

Ce modèle a constitué une grande avancée dans la description des phénomènes de conduction électrique *⚡ LP47 - Mécaniques de la conduction électrique dans les solides*

## 2 Gaz quantiques de bosons et distribution de BOSE-EINSTEIN

*⚡ Perez, p.299*

### 2.1 Statistique de Bose-Einstein

*⚡ Diu, p.670*

On considère un gaz de bosons en équilibre avec un thermostat, réservoir de particule  $(T, \mu)$ . On suppose que tous les bosons sont **identiques, indépendants et indiscernables**.

On effectue les mêmes hypothèses que pour un gaz de fermions donc on peut directement utiliser le résultat de factorisation de la grande fonction de partition :

$$\Xi = \prod_i \xi_i$$

$$\Xi = \prod_i \left[ \sum_{N_i} e^{-\beta N_i (\epsilon_i - \mu)} \right]$$

On précise encore une fois que pour  $\Xi$  on somme non pas sur les particules mais sur les **états individuels**  $i$  et que pour  $\xi_i$  qui correspond donc à un état  $i$  on somme sur les configurations, ie le nombre de particules possibles dans cet état.

On s'intéresse ici à des bosons qui, par définition, peuvent à plusieurs sur un niveau d'énergie : le nombre de particules  $N_i$  dans un état  $i$  d'énergie  $E_i$  peut être positif ou nul. Par conséquent, la somme sur  $N_i$  se ré-écrit

$$\xi = \sum_{N_i} e^{-\beta N_i (E_i - \mu)}$$

$$\xi = \sum_{N_i=0}^{+\infty} e^{-\beta N_i (E_i - \mu)}$$

$$\xi = \sum_{N_i=0}^{+\infty} \left[ e^{-\beta (E_i - \mu)} \right]^{N_i}$$

on reconnaît une série géométrique qui converge à une condition : que la raison soit de norme inférieure à 1. En d'autres termes, il faut que  $-\beta(E_i - \mu) < 0$ , soit  $E_i > \mu$ . Cette condition est non-seulement une condition de convergence de la série mais par conséquent aussi une condition d'existence de cette série, qui ne peut pas vraiment être infinie..

Si on prend 3 sec pour s'intéresser au sens physique de cette condition, on peut traduire le fait que cette condition doit être vérifiée pour tous les états individuels  $i$  et par conséquent pour l'état de plus petite énergie  $E_0$  :

$$E_0 < \mu$$

C'est là où on se rappelle que le potentiel  $\mu$  est fixé par le réservoir de particules : **pour un système de bosons indépendants, l'équilibre n'est possible que si le potentiel chimique imposé par le réservoir est inférieur au niveau fondamental individuel.**

Si maintenant cette condition est respectée, on peut calculer la fonction de partition de l'état  $i$  :

$$\xi = \sum_{N_i=0}^{+\infty} \left[ e^{-\beta(E_i - \mu)} \right]^{N_i}$$

$$\xi = \frac{1}{1 - e^{-\beta(E_i - \mu)}}$$

Magnifique mais abstrait. Comme pour les fermions, on va calculer  $\langle N_i \rangle$ , le nombre moyen de bosons peuplant l'état  $i$  :

$$\langle N_i \rangle = k_B T \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \xi_i$$

$$\langle N_i \rangle = \frac{1}{e^{\beta(E_i - \mu)} - 1}$$

Un état individuel d'énergie  $E_i$  en contact avec des réservoirs qui imposent  $(T, \mu)$  est donc peuplé en moyenne de  $\langle N_i \rangle$  bosons, tel que

$$\langle N_i \rangle(T, \mu) = \frac{1}{e^{\beta(E_i - \mu)} - 1} = f_{BE}(E_i), \quad E_0 < \mu$$

Cette distribution est appelée **distribution de BOSE-EINSTEIN** (1920 pour les photons (Bose) et 1924 pour les atomes (Einstein)).

### Remarques

- On a bien  $0 < f_{FD} < +\infty$  car il peut y avoir autant de fermions que l'on veut par état
- Sur GeoGebra montrer l'évolution de la forme de la distribution en fonction de la température et commenter : l'agitation thermique tend à remplir des niveaux moins stables

### Limite classique

↪ *Diu, p.671*

Maintenant qu'on a ces deux distributions quantiques, on peut s'intéresser à leur limite classique définie comme : lorsque les nombres d'occupation moyens des divers états individuels sont petits devant 1. Avec la méthode du Diu on retrouve la distribution classique de MAXWELL-BOLTZMANN. On peut aussi comparer la distance entre particules à la longueur de de Broglie ↪ *Diu, 794*

### Condensat de Bose-Einstein



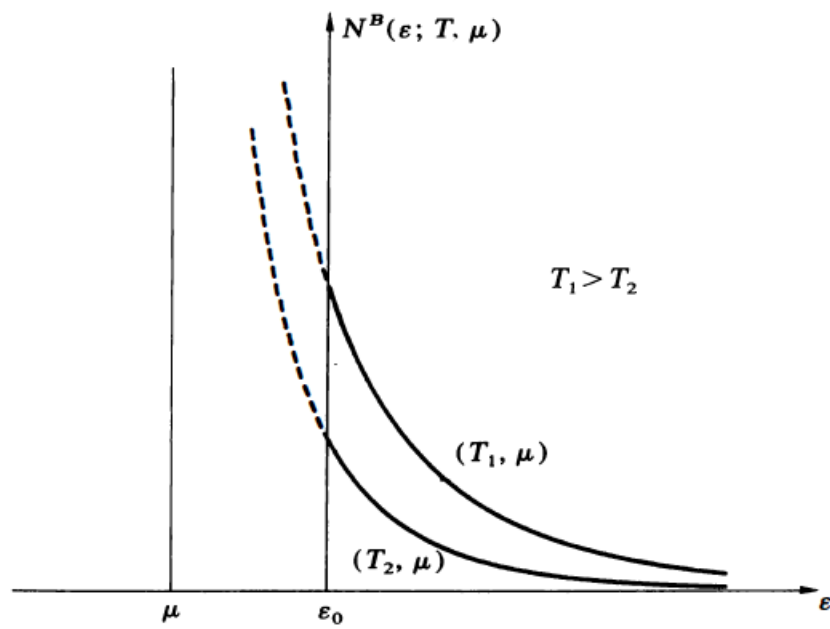
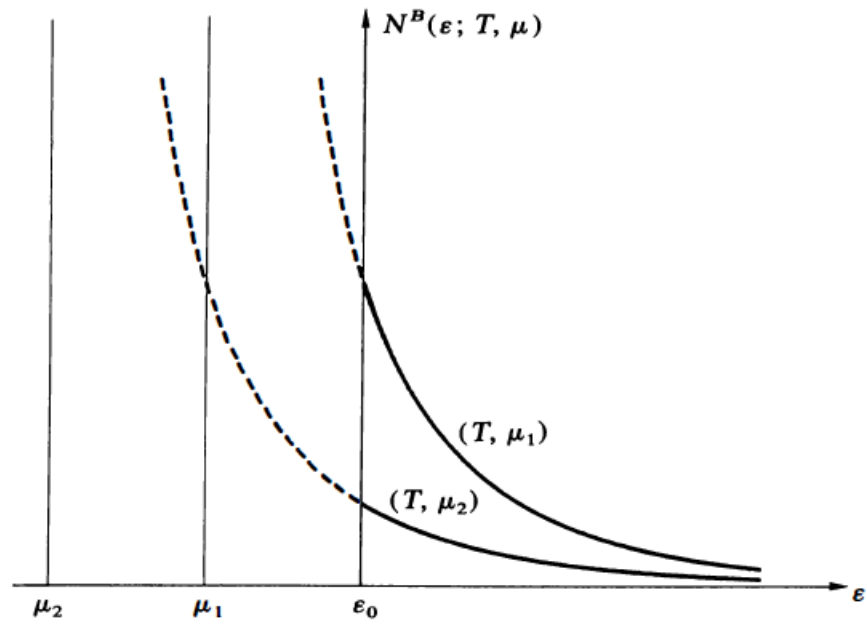


FIGURE 2.1 – Variations de la statistique de Bose-Einstein avec les paramètres  $(T, \mu)$

↪ *Perez, p.302* , ↪ *Diu, p.807* pour l'importance physique et ↪ *Diu, p.801* pour le phénomène

## 2.2 Gaz de photons

↪ *Diu, p.822*

On retrouve la loi de Planck avec la distribution de Bose-Einstein et  $\mu = 0$  que l'on explique (↪ *Perez* ou ↪ *Diu, p.823* .