Cours de Physique Statistique Avancée

Professeur Mabrouk Benhamou

Faculté des Sciences à Meknès

Public cible

Étudiants de Licence SMP
Semestre 6

Année académique 2020

جامعة مولاي إسماعيل
UNIVERSITÉ MOULAY ISMAÏL

Chapitre 4

Gaz de Fermi et Gaz de Bose

Contenu du chapitre 4

1. But du chapitre.

2. Espace de Fock.

3. Opérateurs dans la représentation de Fock.

4. Grandeurs physiques en termes de facteurs de Fermi ou de Bose.

5. Limite de grand volume : Densité d’état.

6. Grandeurs thermodynamiques en termes de la densité d’état.

7. Gaz de Boltzmann.

8. Au-delà du Gaz de Boltzmann.

1. But du Chapitre

- **Étude des propriétés thermiques** des gaz de Fermi (électrons libres dans un solide, hélium 3, ions dans un plasma…) et des gaz de Bose (hélium 4, photons des corps noirs, phonons…).

- **Distinction entre les deux gaz :**

 - Fermions : particules de spin *demi-entier*, de fonction d'onde *antisymétrique*,

$$\Phi_A(\vec{r}_1, \dots \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N) = -\Phi_A(\vec{r}_1, \dots \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_N), \qquad \forall\,(i,j)$$

C’est le Principe d’Exclusion de Pauli.

- Bosons : particules de spin *entier*, de fonction d’onde *symétrique*,

$$\Phi_S(\vec{r}_1, \dots \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N) = \Phi_S(\vec{r}_1, \dots \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_N), \qquad \forall\,(i,j)$$

- **Hypothèse :** Les deux gaz sont sans interactions.

2. Espace de Fock

- On choisit ici l'ensemble grand canonique pour la description de ces gaz (limite thermodynamique).

- Pour le calcul de la fonction de partition grand canonique, Z_G, l'on a besoin d'une base d'un certain espace complexe, appelé "espace de Fock".

2.1. États à une particule.

- Une <u>seule</u> particule :

$\hat{H}_1$: Hamiltonien associé.

$\hat{H}_1 : \mathcal{E}_H^{(1)} \rightarrow \mathcal{E}_H^{(1)}$, espace des états à 1 particule.

- <u>Volume</u> de la boîte : $\Omega = L_x L_y L_z$.

- État à particule $|q\rangle$ est repéré par 3 nombres quantiques $m_x \in \boldsymbol{N}^*$, $m_y \in \boldsymbol{N}^*$, $m_z \in \boldsymbol{N}^*$:

$$|q\rangle \equiv |m_x, m_y, m_z\rangle$$

- Fonction d'onde d'une particule :

$$\varphi_m(x,y,z) = \langle x,y,z | m_x, m_y, m_z \rangle$$
$$= \left(\frac{8}{L_x L_y L_z}\right)^{1/2} sin\left(\frac{m_x \pi x}{L_x}\right) sin\left(\frac{m_y \pi y}{L_y}\right) sin\left(\frac{m_z \pi z}{L_z}\right)$$

- $\varphi_m = 0$, sur les bords.

- Fonction d'onde globale :

$$\varphi(x,y,z) = \sum_{m_x=1}^{\infty} \sum_{m_y=1}^{\infty} \sum_{m_z=1}^{\infty} C_{m_x,m_y,m_z} \varphi_m(x,y,z)$$

$C_{m_x,m_y,m_z} \in \boldsymbol{C}$.

- Spectre d'énergie d'une particule :

$$\epsilon_q = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m}\left(\frac{m_x^2}{L_x^2} + \frac{m_y^2}{L_y^2} + \frac{m_z^2}{L_z^2}\right)$$

$$m_x \in \boldsymbol{N}^*, \; m_y \in \boldsymbol{N}^*, \; m_z \in \boldsymbol{N}^*$$

- Si, en plus, la particule possède un spin, les états sont aussi repérés par un nombre quantique, σ, pouvant prendre $2s + 1$ valeurs :

$\left\{\left|\sigma, m_x, m_y, m_z\right\rangle\right\}$: états à une particule.

2.2. États à plusieurs particules.

- États à N particules : $\{|q_1, \dots, q_N\rangle\}$, appartenant à l'espace de Hilbert des états à N particules, $\mathcal{E}_H^{(N)} = \mathcal{E}_H^{(1)} \otimes \dots \otimes \mathcal{E}_H^{(1)}$ (N *fois*).

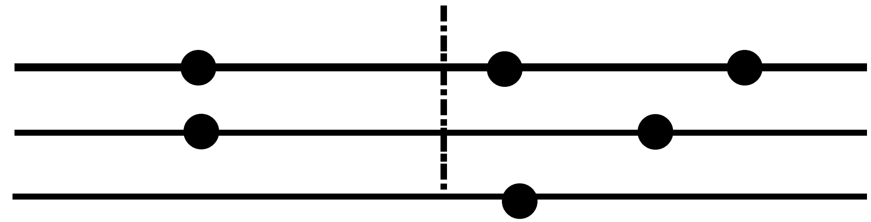
$$|q_1, \dots, q_N\rangle = |m_{1x}, m_{1y}, m_{1z}, \dots, m_{Nx}, m_{Ny}, m_{Nz}\rangle$$

$$m_{ix} \geq 1\ ;\quad m_{iy} \geq 1\ ;\quad m_{iz} \geq 1$$

- Comme la "trace" ne dépend pas de la base choisie, on construit une base, en termes de <u>nombres d'occupation</u> des états à <u>une</u> particule, en rangeant les particules selon leurs énergies individuelles.

- n_q : nombre de particules dans l'état $|q\rangle$.

$|q\rangle$



n_q

Énergie de l'état fondamental $\rightarrow$

- $n_q = 0, 1$: Fermions (Principe d'Exclusion de Pauli).

- $n_q = 0, 1, 2, \ldots$: Bosons.

$\{|n_1, n_2, \ldots, n_q, \ldots\rangle\}$: base sur laquelle se fera la trace.

2.3. Espace de Fock.

C'est un <u>espace de Hilbert</u>, $\mathcal{F}$, qui est une <u>somme directe</u> des espaces de Hilbert, $\mathcal{E}_H^{(0)}$, $\mathcal{E}_H^{(1)}$,…, $\mathcal{E}_H^{(N)}$,…, à $0, 1, \ldots, N$,… particules indiscernables (bosons ou fermions) :

$$\mathcal{F} = \mathcal{E}_H^{(0)} \oplus \mathcal{E}_H^{(1)} \oplus \ldots \oplus \mathcal{E}_H^{(N)} \oplus \ldots$$

$\{|n_1, n_2, \ldots, n_q, \ldots\rangle\}$: <u>base de l'espace de Fock</u>.

3. Opérateurs dans la représentation de Fock

3.1. Opérateur nombre d'occupation.

$\hat{n}_q$: opérateur nombre d'occupation de l'état $|q\rangle$, d'énergie ϵ_q,

$$\hat{n}_q \left| n_1, \ldots, n_q, \ldots \right\rangle = n_q \left| n_1, \ldots, n_q, \ldots \right\rangle$$

N.B. : Les opérateurs $\{\hat{n}_q\}$ commutent :

$$[\hat{n}_q, \hat{n}_{q'}] = \hat{O}\ , \qquad\qquad q \neq q'$$

3.2. Opérateur Hamiltonien.

Le Hamiltonien global, $\widehat{H}$, est la somme directe des Hamiltoniens partiels, $\widehat{H}_j$ $(j = 1, \dots, N)$. Il possède comme états propres, les états construits $\{|n_1, \dots, n_q, \dots\rangle\}$:

$$\widehat{H}|n_1, \dots, n_q, \dots\rangle = \left(\sum_{q'} n_{q'}\epsilon_{q'}\right)|n_1, \dots, n_q, \dots\rangle$$

$\sum_{q'} n_{q'}\epsilon_{q'}$: énergie totale.

$q' = (m_x, m_y, m_z)$: état à une particule.

$\epsilon_{q'} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m}\left(\frac{m_x^2}{L_x^2} + \frac{m_y^2}{L_y^2} + \frac{m_z^2}{L_z^2}\right)$: énergie de l'état q'.

$m_x \in \boldsymbol{N}^*, m_y \in \boldsymbol{N}^*, m_z \in \boldsymbol{N}^*$

Relation importante :

$$\hat{H} = \sum_q \epsilon_q \hat{n}_q$$

Propriété : $\{\hat{n}_q\}$ et $\hat{H}$ forment un E.C.O.C. :

$$[\hat{n}_q, \hat{n}_{q'}] = \hat{O}\,, \qquad q \neq q'$$

$$[\hat{n}_q, \hat{H}] = \hat{O}\,, \qquad \forall\, q$$

3.3. Opérateur nombre de particules.

Il es défini par son action sur la base de l'espace de Fock :

$$\hat{N}|n_1, \dots, n_q, \dots\rangle = \left(\sum_{q'} n_{q'}\right)|n_1, \dots, n_q, \dots\rangle$$

$\sum_{q'} n_{q'}$: nombre totale de particules.

Relation importante :

$$\hat{N} = \sum_{q} \hat{n}_q$$

3.4. Opérateur densité.

Il s'exprime par :

$$\widehat{D}_G = \frac{1}{Z_G}\, e^{-\beta \sum_q \epsilon_q \hat{n}_q + \beta\mu \sum_q \hat{n}_q}$$

avec la **fonction de partition grand canonique :**

$$Z_G = \mathrm{Tr}\left(e^{-\beta \sum_q \epsilon_q \hat{n}_q + \beta\mu \sum_q \hat{n}_q}\right)$$

$$Z_G = \sum_{n_1,\ldots,n_q,\ldots} \left\langle n_1,\ldots,n_q,\ldots \middle| e^{-\beta\sum_{q'}\epsilon_{q'}\hat{n}_{q'}+\beta\mu\sum_{q'}\hat{n}_{q'}} \middle| n_1,\ldots,n_q,\ldots \right\rangle$$

Expression fondamentale :

$$Z_G = \sum_{\{n_q\}} e^{-\beta\sum_{q'}\epsilon_{q'}\hat{n}_{q'}+\beta\mu\sum_{q'}\hat{n}_{q'}}$$

ou encore :

$$Z_G = \prod_q \left(\sum_{n_q} \left[e^{-\beta(\epsilon_q-\mu)} \right]^{n_q} \right)$$

3.5. Distribution de Fermi-Dirac.

Fonction de partition :

$$Z_G = \prod_q \left(\sum_{n_q=0,1} \left[e^{-\beta(\epsilon-\mu)} \right]^{n_q} \right)$$

Soit,

$$Z_G = \prod_q Z_q$$

$$Z_q = 1 + e^{-\beta(\epsilon_q - \mu)}$$

La fonction de partition se factorise.

Facteur de Fermi :

- La valeur moyenne de l'opérateur nombre d'occupation $\hat{n}_q$ de l'état $|q\rangle$, d'énergie ϵ_q, porte le nom de **facteur de Fermi**, f_q :

$$f_q = \langle \hat{n}_q \rangle = \mathrm{Tr}\left(\hat{D}.\hat{n}_q\right)$$

$$f_q = \frac{1}{Z_G} \mathrm{Tr}\left[\hat{n}_q e^{-\beta \sum_{q'} \epsilon_{q'} \hat{n}_{q'} + \beta\mu \sum_{q'} \hat{n}_{q'}}\right]$$

$$f_q = \frac{1}{Z_G} \sum_{\{n_{q''}=0,1\}} n_q e^{-\beta \sum_{q'} \epsilon_{q'} \hat{n}_{q'} + \beta\mu \sum_{q'} \hat{n}_{q'}}$$

• En tenant compte de la factorisation de la fonction de partition :

$$f_q = \frac{1}{Z_q} \sum_{n_q=0,1} n_q \left[e^{-\beta(\epsilon_q-\mu)}\right]^{n_q}$$

$$Z_q = 1 + e^{-\beta(\epsilon_q-\mu)}$$

L'on obtient :

$$f_q = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_q-\mu)} + 1}$$

C'est la **distribution de Fermi-Dirac.**

- f_q représente la <u>probabilité d'occupation</u> de l'état $|q\rangle$, d'énergie ϵ_q.

- μ : *potentiel chimique* ou *énergie de Fermi*.

- $\mu > 0$: pour augmenter le nombre de particules d'une *unité* (une particule), il faut dépenser une énergie égale à μ (les fermions "se repoussent").

Représentation de $f_q \equiv f$, en fonction de l'énergie $\epsilon_q \equiv \epsilon$:

- $\epsilon = 0$ (*état fondamental*), pour toute température T :

$$f(0) = \frac{1}{e^{-\mu/k_B T} + 1}$$

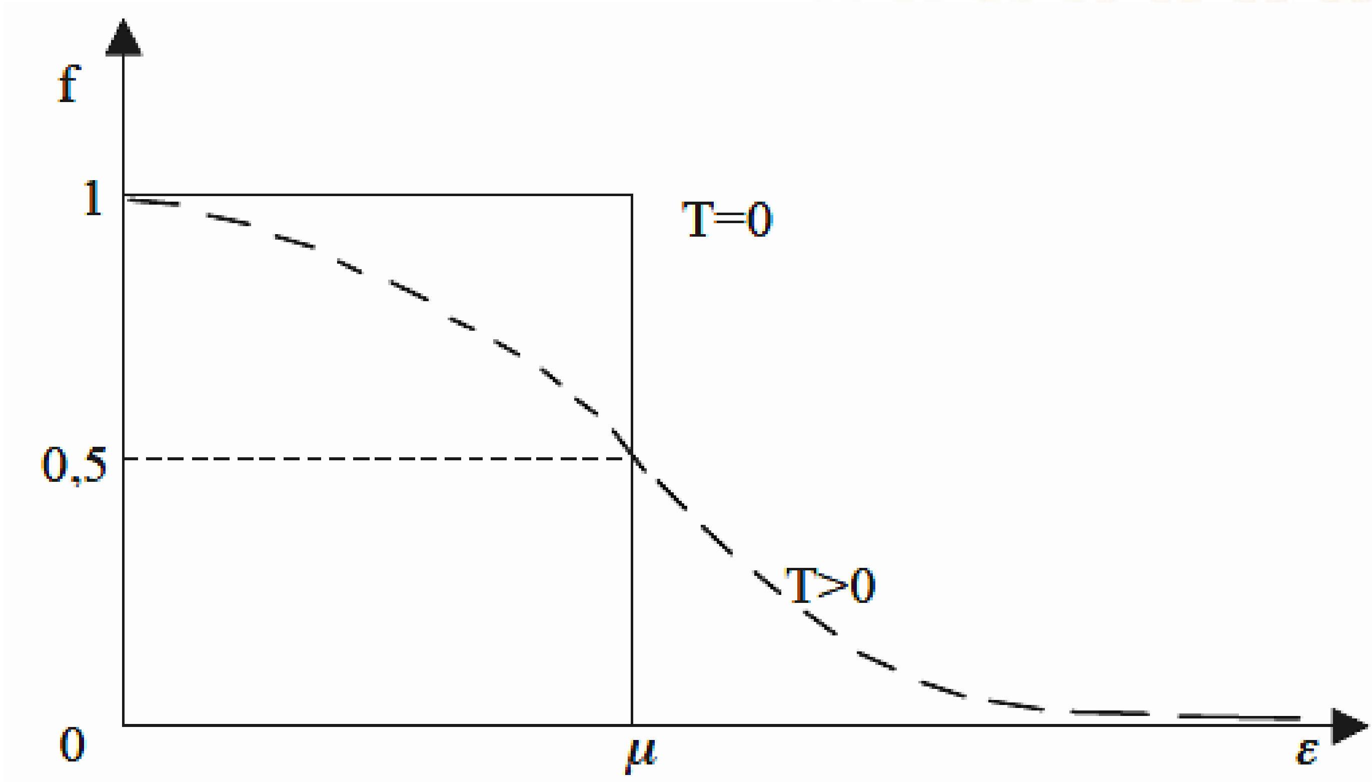
qui est la valeur maximale de $f(\epsilon)$. Noter que $\epsilon = 0$ n'est pas un extrémum (point maximum) de la fonction $f(\epsilon)$.

- $\epsilon = \mu$, pour toute température T : On a $f(\epsilon = \mu) = 1/2$, le niveau de Fermi $(\epsilon = \mu)$ a une chance sur deux d'être occupé.

- $T \to 0$ K : les états avec une énergie $\epsilon < \mu$ sont tous occupés et les états avec une énergie $\epsilon > \mu$ sont tous vides.

- T augmente : les états qui étaient occupés avec $\epsilon < \mu$ se dépeuplent partiellement et occuperont les niveaux d'énergie $\epsilon > \mu$. La probabilité d'occupation des trous est alors : $1 - f_q$.

Graphique de la distribution de Fermi-Dirac :



3.6. Distribution de Bose-Einstein.

Fonction de partition :

$$Z_G = \prod_q \left(\sum_{n_q=0}^{\infty} \left[e^{-\beta(\epsilon_q - \mu)} \right]^{n_q} \right)$$

On a la **factorisation** de la fonction de partition :

$$Z_G = \prod_q Z'_q$$

$$Z'_q = \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_q - \mu)}}$$

Facteur de Bose :

- La valeur moyenne de l'opérateur nombre d'occupation $\hat{n}_q$ de l'état $|q\rangle$, d'énergie ϵ_q, est le **facteur de Bose** :

$$f_q = \langle \hat{n}_q \rangle = \mathrm{Tr}\left(\widehat{D}.\hat{n}_q\right)$$

$$f_q = \frac{1}{Z_G} \mathrm{Tr}\left[\hat{n}_q e^{-\beta \sum_{q'} \epsilon_{q'} \hat{n}_{q'} + \beta\mu \sum_{q'} \hat{n}_{q'}}\right]$$

$$f_q = \frac{1}{Z_G} \sum_{\{n_{q''}=0,1,\dots,\infty\}} n_q e^{-\beta \sum_{q'} \epsilon_{q'} \hat{n}_{q'} + \beta\mu \sum_{q'} \hat{n}_{q'}}$$

- En tenant compte de la factorisation de la fonction de partition :

$$f_q = \frac{1}{Z'_q} \sum_{n_q=0}^{\infty} n_q \left[e^{-\beta(\epsilon_q-\mu)}\right]^{n_q}$$

$$Z'_q = \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_q-\mu)}}$$

En utilisant la série suivante :

$$\sum_{n=0}^{\infty} n x^n = \frac{x}{(1-x)^2}, \qquad x = e^{-\beta(\epsilon_q-\mu)}$$

L'on obtient :

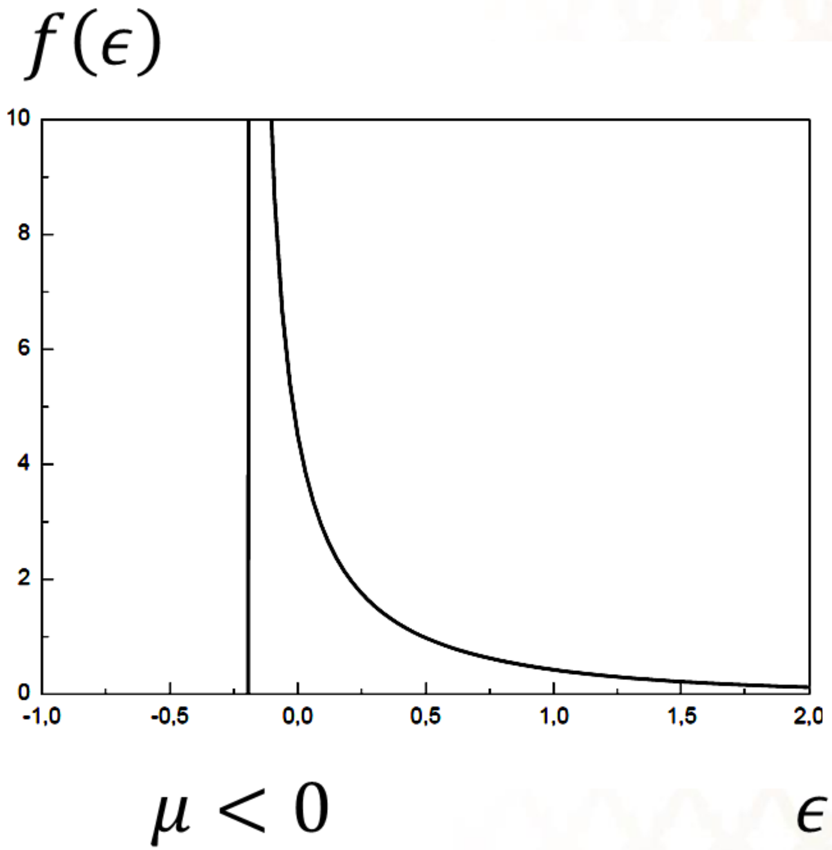
$$f_q = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_q - \mu)} - 1}$$

C'est la **distribution de Bose-Einstein.**

$\mu < 0$: le potentiel chimique des bosons est négatif (les bosons "s'attirent").

N.B.: Contrairement au facteur de Fermi, le facteur de Bose n'est pas borné et devient infini si l'énergie ϵ_q tend vers μ (asymptote verticale).

Graphique de la distribution de Bose-Einstein :



4. Grandeurs physiques en termes de facteurs de Fermi ou de Bose

4.1. Cas des fermions.

Il est facile de montrer que :

- **Nombre moyen de particules :**

$$N \equiv \langle \widehat{N} \rangle = \sum_q f_q, \qquad f_q = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_q - \mu)} + 1}$$

- **Énergie interne :**

$$U = \sum_q f_q \, \epsilon_q$$

- **Grand potentiel :**

$$A = -k_B T Log Z_G = -k_B T \sum_q Log Z_q$$

$$A = k_B T \sum_q Log(1 - f_q), \quad Z_q = 1 + e^{-\beta(\epsilon_q - \mu)}$$

- **Entropie :** $S = (U - A - \mu N)/T$

$$S = -k_B \sum_q \left[f_q Log f_q + (1 - f_q) Log(1 - f_q)\right]$$

Formule : $\beta(\epsilon_q - \mu) = Log\left(\frac{1-f_q}{f_q}\right)$.

UNIVERSITÉ MOULAY ISMAÏL

4.2. Cas des bosons.

Il est facile de montrer que :

- **Nombre moyen de particules :**

$$N \equiv \langle \hat{N} \rangle = \sum_q f_q, \qquad f_q = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_q - \mu)} - 1}$$

- **Énergie interne :**

$$U = \sum_q f_q \, \epsilon_q$$

- **Grand potentiel :**

$$A = -k_B T Log Z_G = -k_B T \sum_q Log Z'_q$$

$$A = -k_B T \sum_q Log\left(1 + f_q\right), \quad Z'_q = \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_q - \mu)}}$$

- **Entropie :** $S = (U - A - \mu N)/T$

$$S = -k_B \sum_q \left[f_q Log f_q - \left(1 + f_q\right) Log\left(1 + f_q\right)\right]$$

5. Limite de grand volume: Densité d'état

5.1. Du discret au continu.

• On considère un gaz de Fermi ou de Bose, enfermé dans une boîte de grand volume Ω ($N \to \infty$, $\Omega \to \infty$, à densité $\rho = N/\,\Omega$ fixée; limite thermodynamique).

• Noter que les grandeurs physiques, Φ, sont fonction de l'énergie d'une particule, ϵ_q : $\Phi(\epsilon_q)$.

- Dans la limite de grand volume, la différence entre les niveaux d'énergie voisins est $\Delta\epsilon \sim L^{-2}$, où L est l'arête du cube (volume), le spectre d'énergie $\{\epsilon_q\}$ devient continue, et l'on écrit :

$$\sum_q \Phi(\epsilon_q) \rightarrow \int \Phi(\epsilon)\mathcal{D}(\epsilon)d\epsilon$$

où

$$\mathcal{D}(\epsilon) = \sum_q \delta(\epsilon - \epsilon_q)$$

est la **densité d'état.**

- $\mathcal{D}(\epsilon)d\epsilon$: nombre de particules ayant une énergie comprise entre ϵ et $\epsilon + d\epsilon$.

- État $|q\rangle = \left|\sigma, m_x, m_y, m_z\right\rangle$,

σ → Variable de spin

$\left(m_x, m_y, m_z\right) \in \boldsymbol{N}^{*3}$

- Volume de la boîte : $\Omega = L_x L_y L_z$.

- Impulsion : $\vec{p} = \left(p_x, p_y, p_z\right)$, quantifiée,

$$p_x = \hbar \frac{m_x \pi}{L_x}, \quad p_y = \hbar \frac{m_y \pi}{L_y}, \quad p_z = \hbar \frac{m_z \pi}{L_z}$$

- Dans la limite de grand volume :

$$\sum_{q} = \sum_{\sigma} \sum_{m_x=0}^{\infty} \sum_{m_y=0}^{\infty} \sum_{m_z=0}^{\infty} =$$

$$\frac{1}{8} \sum_{\sigma} \sum_{m_x=-\infty}^{\infty} \sum_{m_y=-\infty}^{\infty} \sum_{m_z=-\infty}^{\infty} \rightarrow \; g\,\frac{\Omega}{h^3} \int_{\boldsymbol{R}^3} d^3\vec{p}$$

$g = 2s + 1$: <u>Facteur gyromagnétique</u>, s est la valeur de spin des particules. Ce facteur exprime la *nature* des particules.

5.2. Calcul de la densité d'état.

On doit donc avoir :

$$g\frac{\Omega}{h^3}\int_{\boldsymbol{R}^3} \dots d^3\vec{p} = \int_0^{\infty} \dots \mathcal{D}(\epsilon)d\epsilon$$

$$\mathcal{D}(\epsilon)d\epsilon = g\frac{\Omega}{h^3}4\pi p^2 dp$$

Le facteur 4π est l'intégrale sur les variables angulaires.

Par passage à la variable $p = \sqrt{\epsilon/2m}$, l'on a :

$$\mathcal{D}(\epsilon) = g\frac{\Omega}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3}m^{3/2}\epsilon^{1/2}, \qquad \epsilon > 0$$

Généralisation à une dimension arbitraire d :

L'on a :

$$\mathcal{D}(\epsilon)d\epsilon = g\,\frac{\Omega_d}{h^d}\,\omega_d\,p^{d-1}dp$$

$\omega_d = 2\pi^{d/2}/\Gamma(d/2)$: Intégrale sur les variables angulaires $(\theta_1, \ldots, \theta_{d-2}, \varphi)$.

Par passage à la variable $p = \sqrt{\epsilon/2m}$, l'on a l'expression générale de la densité d'état :

$$\mathcal{D}(\epsilon) = g\,\frac{\Omega}{2^{d/2}\pi^{d/2}\hbar^d}\,\frac{m^{d/2}}{\Gamma(d/2)}\,\epsilon^{\frac{d}{2}-1}, \qquad \epsilon > 0$$

$\boldsymbol{d = 3} : \mathcal{D}(\epsilon) = g\,\frac{\Omega}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3}m^{3/2}\epsilon^{1/2}.$

$\boldsymbol{d = 2} : \mathcal{D}(\epsilon) = g\,\frac{S}{2\pi\hbar^2}m$, indépendamment de l'énergie. S étant l'aire du système plan.

N.B.: L'expression de la densité trouvée ne dépend ni de la forme de la boîte, ni des conditions imposées aux fonctions d'onde. Ceci n'est vrai que dans la limite thermodynamique.

6. Grandeurs thermodynamiques en termes de la densité d'état

6.1. Nombre moyen de particules.

Dans la limite $\Omega \to \infty$: $N = \sum_q f_q$

devient :

$$N = \int_0^\infty \mathcal{D}(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon = g \frac{\Omega}{\sqrt{2}\pi^2 \hbar^3} m^{3/2} H_\pm(T,\mu)$$

$$H_\pm(T,\mu) = \int_0^\infty \frac{\epsilon^{1/2}}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} \pm 1} d\epsilon$$

$+$: Fermions ; $-$: Bosons.

6.2. Énergie interne.

Dans la limite $\Omega \to \infty$: $U = \sum_q \epsilon_q f_q$

devient :

$$U = \int_0^\infty \epsilon \mathcal{D}(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon = g \frac{\Omega}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} m^{3/2} K_\pm(T,\mu)$$

$$K_\pm(T,\mu) = \int_0^\infty \frac{\epsilon^{3/2}}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} \pm 1} d\epsilon$$

$+$: Fermions ; $-$: Bosons.

6.3. Grand potentiel.

Rappels :

$$A = -k_B T \sum_q Log\left(1 + e^{-\beta(\epsilon_q - \mu)}\right),$$ Fermions

$$A = k_B T \sum_q Log\left(1 - e^{-\beta(\epsilon_q - \mu)}\right),$$ Bosons

Dans la limite $\Omega \to \infty$:

$$A = -k_B T \int_0^\infty \mathcal{D}(\epsilon) Log\left(1 + e^{-\beta(\epsilon - \mu)}\right) d\epsilon ,$$ Fermions

$$A = k_B T \int_0^\infty \mathcal{D}(\epsilon) Log\left(1 - e^{-\beta(\epsilon - \mu)}\right) d\epsilon ,$$ Bosons

Explicitement :

$$A = -k_B T g \frac{\Omega m^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \epsilon^{1/2} Log\left(1 + e^{-\beta(\epsilon-\mu)}\right) d\epsilon \text{ ,}$$

Fermions.

$$A = k_B T g \frac{\Omega m^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \epsilon^{1/2} Log\left(1 - e^{-\beta(\epsilon-\mu)}\right) d\epsilon \text{ ,}$$

Bosons.

- Par intégration par parties, on trouve la **relation fondamentale suivante**, valable pour les fermions et les bosons :

$$A = -\frac{2}{d}\, U \text{ ,} \qquad\qquad d = 3$$

6.4. Équation d'état.

On part de la relation générale suivante $A = -P\Omega$, combinée avec la formule $A = -2U/3$, l'on trouve :

$$P\Omega = \frac{2}{3}U$$

N.B.: Cette relation est indépendante de la nature statistique du gaz, mais la dépendance dans la nature du gaz se trouve entièrement contenue dans l'énergie interne U. ■

7. Gaz de Boltzmann

7.1. Facteur de Boltzmann.

- Le gaz de Boltzmann est un gaz de Fermi ou de Bose, sans interactions, porté à très haute température ($T \to \infty$ ou $\beta \to 0$).
- La température choisie est telle que :

$$e^{-\beta(\epsilon-\mu)} \ll 1$$

où μ est le potentiel chimique. Cette condition est équivalente à : $\epsilon - \mu \gg k_B T$.

- Pour les fermions, à très haute température, les états avec $\epsilon < \mu$ sont vides, mais les états avec $\epsilon > \mu$ sont tous remplis : $\epsilon - \mu \gg k_B T$.

- Pour les bosons, la condition $e^{-\beta(\epsilon-\mu)} \ll 1$ est toujours satisfaite, puisque $\mu < 0$ et $|\mu| \ll k_B T$. Noter que $T \rightarrow \infty$.

- Dans cette limite, les facteurs de Fermi ou de Bose deviennent identiques et la nature des particules n’apparaît plus :

$$f_q \sim e^{-\beta(\epsilon_q - \mu)}, \qquad \epsilon_q = p^2/2m$$

C’est le **facteur de Boltzmann.**

- Donc, à haute température, l’on ne peut distinguer entre un gaz de Fermi ou un gaz de Bose : Ces deux gaz tendent vers un <u>gaz parfait classique</u>, appelé <u>gaz de Boltzmann</u>.

7.2. Grandeurs physiques.

Grand potentiel :

Dans ces conditions, le grand potentiel est le même pour les fermions et les bosons :

$$A \simeq -k_B T \sum_q f_q$$

Comme $N = \sum_q f_q$, l'on a :

$$A \simeq -N k_B T$$

Dans la limite $\Omega \to \infty$:

$$A = -k_B T g \frac{\Omega}{h^3} \int e^{\beta(\mu - p^2/2m\ )} d^3\vec{p}$$

$g \frac{\Omega}{h^3} e^{\beta(\mu - p^2/2m\ )} d^3\vec{p}$: *Distribution de Maxwell.*

Utilisant l'intégrale : $\int_{R^3} e^{-\lambda \vec{p}^2} d^3\vec{p} = (\pi/\lambda)^{3/2}$,

$$A = -k_B T g \frac{\Omega}{h^3} e^{\beta\mu} (2\pi m k_B T)^{3/2}$$

Au facteur $g = 2s + 1$ près, on retrouve l'expression de A pour un gaz parfait classique, dans l'ensemble grand canonique.

Formules essentielles :

- De la relation $N = -\partial A/\partial\mu$, l'on tire l'expression du nombre moyen de particules :

$$N = g\,\frac{\Omega}{h^3}\,e^{\beta\mu}(2\pi m k_B T)^{3/2}$$

- On en déduit le potentiel chimique :

$$e^{\beta\mu} = \frac{N}{\Omega}\,\frac{h^3}{g}(2\pi m k_B T)^{-3/2} = (T/T_0)^{-3/2}$$

où la température quantique T_0 est telle que :

$$\frac{N}{\Omega}\,\frac{h^3}{g}(2\pi m k_B T_0)^{-3/2} = 1$$

- $T < T_0$: Le gaz est purement quantique.

- $T \gg T_0$: Le gaz est un gaz parfait classique.

- Des relations $A = -Nk_BT$ et $A = -2U/3$, l'on tire l'expression classique de l'énergie interne :

$$U = \frac{3}{2} Nk_BT$$

- Comme $A = -P\Omega$, l'on déduit l'équation d'état des gaz parfaits classiques (équation d'état de Mariotte) :

$$P\Omega = Nk_BT$$

8. Au-delà du gaz de Boltzmann

8.1. Formules de base.

But :

On se place à $T > T_0$, et on cherche à déterminer les déviations des grandeurs physiques (A, U, état d'état) par rapport à leurs homologues d'un gaz de Boltzmann.

Formules de base :

$$\begin{cases} \mathrm{N} = g \dfrac{\Omega}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} m^{3/2} H_{\pm}(T,\mu) \\ \\ H_{\pm}(T,\mu) = \displaystyle\int_0^{\infty} \dfrac{\epsilon^{1/2}}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} \pm 1} d\epsilon \end{cases} \qquad + : F\,, \qquad - : B$$

$$\begin{cases} U = g \dfrac{\Omega}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} m^{3/2} K_{\pm}(T,\mu) \\ \\ K_{\pm}(T,\mu) = \displaystyle\int_0^{\infty} \dfrac{\epsilon^{3/2}}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} \pm 1} d\epsilon \end{cases} \qquad + : F\,, \qquad - : B$$

$$A = \mp k_B T g \frac{\Omega}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} m^{3/2} \int_0^\infty \epsilon^{1/2} \left(1 \pm e^{-\beta(\epsilon-\mu)}\right) d\epsilon$$

$\downarrow$ $\qquad\qquad\qquad\qquad$ $\downarrow$

$-$: F , $+$: B $\qquad\qquad$ $+$: F , $-$: B

Noter les relations :

$$A = -\frac{2}{3}\,U\,, \qquad P\Omega = \frac{2}{3}\,U$$

Calculs des corrections :

$$\frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} \pm 1} = \frac{e^{-\beta(\epsilon-\mu)}}{1 \pm \underbrace{e^{-\beta(\epsilon-\mu)}}_{\ll 1}}$$

$$\frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} \pm 1} = e^{-\beta(\epsilon-\mu)}\left[1 \mp e^{-\beta(\epsilon-\mu)}\right]$$

$-$: F , $+$: B

$$H_{\pm}(T,\mu) = \int_0^{\infty} \epsilon^{1/2} e^{-\beta(\epsilon-\mu)}\left[1 \mp e^{-\beta(\epsilon-\mu)} + \cdots\right] d\epsilon$$

$$\int_0^\infty \epsilon^{1/2} e^{-\beta(\epsilon-\mu)} d\epsilon = e^{\beta\mu}\beta^{-3/2} \underbrace{\int_0^\infty t^{1/2} e^{-t} dt}_{\Gamma(3/2)}$$

$$\int_0^\infty \epsilon^{1/2} e^{-2\beta(\epsilon-\mu)} d\epsilon = e^{2\beta\mu}(2\beta)^{-3/2} \underbrace{\int_0^\infty t^{1/2} e^{-t} dt}_{\Gamma(3/2)}$$

$$H_{\pm}(T,\mu) = e^{\beta\mu}\beta^{-3/2}\Gamma(3/2)\left(1 \mp 2^{-3/2} e^{\beta\mu} + \cdots\right)$$

$-$: F , $+$: B

Correction par rapport à un gaz de Boltzmann

Un calcul analogue donne :

$$K_{\pm}(T,\mu) = e^{\beta\mu}\beta^{-5/2}\Gamma(5/2)\left(1 \mp 2^{-5/2}e^{\beta\mu} + \cdots\right)$$

$-$: F , $+$: B

Correction par rapport à un gaz de Boltzmann

Le rapport U à N :

$$\frac{U}{N} = \frac{K_{\pm}(T,\mu)}{H_{\pm}(T,\mu)} = \frac{3}{2}\,\beta^{-1}\,\frac{1 \mp 2^{-5/2}e^{\beta\mu} + \cdots}{1 \mp 2^{-3/2}e^{\beta\mu} + \cdots}$$

On a utilisé la relation : $\Gamma\left(\frac{5}{2}\right) = \frac{3}{2}\,\Gamma\left(\frac{3}{2}\right)$.

$$U = \frac{3}{2} N k_B T \left(1 \pm 2^{-5/2} e^{\beta\mu} + \cdots\right)$$

$+$: F , $-$: B

Correction par rapport à un gaz de Boltzmann

A l'ordre où on travaille :

$$e^{\beta\mu} = \frac{N}{\Omega} \frac{h^3}{g} (2\pi m k_B T)^{-3/2} = \left(\frac{T}{T_0}\right)^{-3/2}$$

$$U = \frac{3}{2} N k_B T \left(1 \pm 2^{-5/2} \left(\frac{T_0}{T} \right)^{3/2} + \cdots \right), \qquad T > T_0$$

$$A = -N k_B T \left(1 \pm 2^{-5/2} \left(\frac{T_0}{T} \right)^{3/2} + \cdots \right), \qquad T > T_0$$

$$P\Omega = N k_B T \left(1 \pm 2^{-5/2} \left(\frac{T_0}{T} \right)^{3/2} + \cdots \right), \qquad T > T_0$$

$+$: F, $+$ signifie que les fermions se repoussent.

$-$: B, $-$ signifie que les bosons s'attirent.

Pour $T \gg T_0$, on tend vers un gaz parfait classique. ■