

Physique Statistique

Chapitre 9 Gaz idéal de Bosons et de Fermions

1 – Introduction

Il existe deux types de particules en physique :

- Les fermions ont un spin $\frac{1}{2}$ entier : e^- a un spin $s = \frac{1}{2}$, $He-3$ a un spin $s = \frac{1}{2}$
- Les bosons ont un spin entier : $He-4$ a un spin $s = 0$
- Il ne peut y avoir qu'un fermion dans un état donné
- Il n'y a pas de limite au nombre de bosons dans un état donné

Nous avons vu que le taux d'occupation d'une orbitale d'énergie ε à la température τ est donné par :

$$\text{Pour les fermions : } f(\varepsilon) = \frac{1}{\exp\frac{\varepsilon - \mu}{\tau} + 1}$$

$$\text{Pour les bosons : } f(\varepsilon) = \frac{1}{\exp\frac{\varepsilon - \mu}{\tau} - 1}$$

La limite classique est obtenue quand $\tau \rightarrow 0$, ou ε grand. Dans ce cas, les deux fonctions ont la même limite :

$$f(\varepsilon) = \exp\frac{\mu - \varepsilon}{\tau} = \lambda \cdot \exp\frac{-\varepsilon}{\tau} = \frac{n}{n_q} \exp\frac{-\varepsilon}{\tau} \ll 1 \text{ avec } \lambda = \exp\frac{\mu}{\tau}$$

$$\text{Ce qui revient à dire que } n \ll n_q = \left(\frac{m\tau}{2\pi\hbar^2}\right)^{2/3}$$

Par contre les statistiques de Fermi-Dirac et Bose-Einstein s'appliquent quand $n \geq n_q$,
ou quand $\tau \leq \tau_0 = \frac{2\pi\hbar^2}{m} n_q^{3/2}$

Par exemple pour $He-4$: $v = 27,8 \text{ cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1}$, et $T_0 = 5,9 \text{ K}$

Pour les électrons dans du cuivre : $n \approx 8,5 \cdot 10^{22} \text{ e}^- \cdot \text{cm}^{-3}$, et $T_0 = 100000 \text{ K}$.

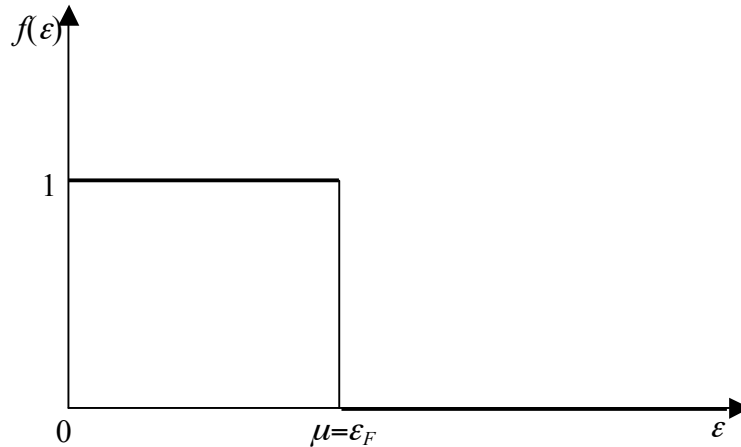
Donc à température ambiante, les électrons dans un métal sont dans un régime quantique.

Un gaz dans un régime quantique est dit dégénéré.

2 – Gaz de fermions

2.1 État fondamental en 3D

Nous avons vu qu'à $T = 0K$, la fonction $f(\varepsilon) = 1$ pour $\varepsilon < \mu$. Toutes les orbitales $\varepsilon < \mu$ sont occupées. Le niveau de Fermi est donné par $\mu = \varepsilon_F$. La température de Fermi est donnée par $\varepsilon_F = \tau_F$. On en déduit : $T_F = \frac{\tau_F}{k}$.



Nous avons vu au chapitre 3, paragraphe 5, que pour un gaz parfait monoatomique que :

$$\varepsilon_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{L} \right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2). \text{ A } T = 0K, \text{ tous les niveaux } n < n_F \text{ sont occupés.}$$

La sphère de rayon n_F dans l'espace des entiers n_x, n_y, n_z sépare les états pleins et vides. On en déduit :

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{L} \right)^2 n_F^2 \text{ avec } V = L^3$$

Le nombre total d'électrons dessous le niveau de Fermi sera :

$$N = 2 \frac{1}{8} \frac{4\pi}{3} n_F^3 = \frac{\pi}{3} n_F^3$$

Le chiffre 2 provient du fait que les électrons ont deux spins pour la même énergie

Le rapport $\frac{1}{8}$ provient du fait que les n_x, n_y, n_z sont positifs, on n'utilise que $\frac{1}{8}$ du volume de la sphère.

$\frac{4\pi}{3} n_F^3$ est le volume de la sphère de Fermi de rayon n_F .

On en déduit donc :

$$n_F = \left(\frac{3N}{\pi} \right)^{1/3}$$

D'où : $\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{L} \right)^2 \left(\frac{3N}{\pi} \right)^{2/3}$

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3} \text{ avec } n = \frac{N}{V} = \frac{N}{L^3}$$

Exemple : le cuivre

Dans le cuivre, il y a environ un électron libre par atome de cuivre.

La masse molaire du cuivre est $M = 63,5 \text{ g.mole}^{-1}$, et la masse volumique du cuivre est $\rho = 8,96 \text{ g.cm}^{-3}$.

$$\text{Donc : } n = \frac{\rho}{M} = 8,49 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$$

$$\text{D'où : } \varepsilon_F = 1,12 \cdot 10^{-18} \text{ J} = 7,0 \text{ eV} \quad \text{et} \quad T_F = 81200 \text{ K}$$

Quelle est l'énergie des fermions à OK, c'est à dire à l'état fondamental $f(\varepsilon) = 1$?

$$U_0 = \sum_{n \leq n_F} \varepsilon_n = \int_0^{n_F} D(n) \varepsilon_n \, dn$$

avec : $D(n)dn = 2 \frac{1}{8} 4\pi n^2 dn = \pi n^2 dn$, le nombre d'états compris entre n et $n + dn$

$D(n)$ est la densité d'états dans l'espace des n .

$$U_0 = \int_0^{n_F} \pi n^2 \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 n^2 \, dn = \int_0^{n_F} \frac{\pi^3 n^4 \hbar^2}{2mL^2} \, dn = \frac{\pi^3}{10m} \frac{\hbar^2}{L^2} n_F^5$$

Nous avons plus haut que $n_F^3 = \frac{3N}{\pi}$ d'où :

$$U_0 = \frac{3\hbar^2}{10m} \left(\frac{\pi n_F}{L}\right)^2 N$$

$$\text{Or } \varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 n_F^2$$

Donc :

$$U_0 = \frac{3}{5} N \varepsilon_F$$

L'énergie moyenne par électron sera :

$$\frac{U_0}{N} = \frac{3}{5} \varepsilon_F$$

2.2 Densité d'états

Soit $N(\varepsilon)$ le nombre d'orbitales dont l'énergie est $\leq \varepsilon$. Le nombre d'orbitales par unité d'énergie est : $D(\varepsilon) = \frac{dN(\varepsilon)}{d\varepsilon}$, c'est la densité d'orbitales ou la densité d'états.

Nous avons vu que $n_F = \left(\frac{3N}{\pi}\right)^{1/3}$, ceci est également vrai pour $N(\varepsilon)$, donc :

$$n(\varepsilon) = \left(\frac{3N(\varepsilon)}{\pi}\right)^{1/3}$$

Nous avons vu que $\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}$

De la même manière : $\varepsilon = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{N(\varepsilon)}{V}\right)^{2/3}$

$$\text{D'où : } N(\varepsilon) = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m\varepsilon}{\hbar^2} \right)^{3/2}$$

$$\text{Finalement : } D(\varepsilon) = \frac{dN(\varepsilon)}{d\varepsilon} = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \varepsilon^{1/2}$$

Autre méthode de calcul :

Nous avons :

$$N(\varepsilon) = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m\varepsilon}{\hbar^2} \right)^{3/2} \quad \text{que l'on peut ré-écrire : } N(\varepsilon) = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar} \right)^{3/2} \varepsilon^{3/2}$$

$$\text{En prenant le logarithme : } \ln N(\varepsilon) = \frac{3}{2} \ln \varepsilon + Cte$$

En dérivant :

$$\frac{dN(\varepsilon)}{N} = \frac{3}{2} \frac{d\varepsilon}{\varepsilon}$$

$$\text{Finalement : } D(\varepsilon) = \frac{dN(\varepsilon)}{d\varepsilon} = \frac{3}{2} \frac{N(\varepsilon)}{\varepsilon}$$

En remplaçant $N(\varepsilon)$ par sa valeur :

$$D(\varepsilon) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \varepsilon^{1/2}$$

2.3 Calcul de l'énergie cinétique du gaz d'électrons dans l'état fondamental : T=0K

L'énergie cinétique du gaz de fermions à 0K

$$U_0 = \int_0^\infty f(\varepsilon) D(\varepsilon) \varepsilon d\varepsilon$$

A $T = 0$, si $\varepsilon \leq \varepsilon_F$, alors $f(\varepsilon) = 1$, si $\varepsilon > \varepsilon_F$, alors $f(\varepsilon) = 0$.

Donc l'intégration peut se faire entre 0 et ε_F .

$$D(\varepsilon) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \varepsilon^{1/2}$$

$$U_0 = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon^{3/2} d\varepsilon = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{2}{5} \varepsilon_F^{5/2}$$

Or, nous avons vu que $\varepsilon = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{N(\varepsilon)}{V} \right)^{2/3}$ donc : $\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{2/3}$

$$U_0 = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3} N \quad \text{ou} \quad U_0 = \frac{3}{5} N \varepsilon_F$$

La vitesse de Fermi est donnée par :

$$\varepsilon_F = \frac{1}{2} m v_F^2 \quad \text{d'où} \quad \boxed{v_F = \left(\frac{2\varepsilon_F}{m} \right)^{1/2}}$$

2.4 Application au calcul de la chaleur spécifique d'un gaz d'électrons

Quand la température passe de 0 à τ , l'énergie interne du gaz de N électrons augmente :

$$\Delta U = U(\tau) - U(0)$$

$$\Delta U = \int_0^\infty f(\varepsilon) D(\varepsilon) \varepsilon d\varepsilon - \int_0^{\varepsilon_F} D(\varepsilon) \varepsilon d\varepsilon$$

Or on a : $N = \int_0^\infty f(\varepsilon) D(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^{\varepsilon_F} D(\varepsilon) d\varepsilon$ le premier terme est pour $T > 0$, alors que le deuxième est pour $T=0$

On multiplie les trois membres par ε_F :

$$N\varepsilon_F = \int_0^\infty \varepsilon_F f(\varepsilon) D(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon_F D(\varepsilon) d\varepsilon$$

En soustrayant terme à terme à ΔU la relation ci-dessus, on obtient :

$$\Delta U - N\varepsilon_F = \int_0^\infty f(\varepsilon) D(\varepsilon) (\varepsilon - \varepsilon_F) d\varepsilon - \int_0^{\varepsilon_F} D(\varepsilon) (\varepsilon - \varepsilon_F) d\varepsilon$$

Le premier terme dépend de la température par $f(\varepsilon)$, alors que le deuxième est indépendant de la température.

Donc la chaleur spécifique d'un gaz d'électrons est :

$$\boxed{C_{elec} = \frac{d(\Delta U)}{dT} = k \frac{d(\Delta U)}{d\tau} = k \int_0^\infty (\varepsilon - \varepsilon_F) D(\varepsilon) \frac{df(\varepsilon)}{d\tau} d\varepsilon}$$

En général pour les métaux $\frac{\tau}{\tau_F} \ll 0,01$ donc la fonction $\frac{df(\varepsilon)}{d\varepsilon}$ est très petit, et n'est appréciable que vers $\varepsilon = \varepsilon_F$

Puisque $\tau \ll \tau_F$, alors on peut faire l'approximation : $D(\varepsilon) = D(\varepsilon_F)$. On a alors :

$$C_{elec} = k D(\varepsilon_F) \int_0^\infty (\varepsilon - \varepsilon_F) \frac{df(\varepsilon)}{d\tau} d\varepsilon$$

$$\text{Or pour un gaz de fermions : } f(\varepsilon) = \frac{1}{\exp \frac{\varepsilon - \mu}{\tau} + 1}$$

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{\exp \frac{\varepsilon - \mu}{\tau} + 1}$$

On montre qu'aux basses températures : $\mu = \varepsilon_F$, donc :

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{\exp \frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{\tau} + 1}$$

$$\text{On a } \frac{df(\varepsilon)}{d\varepsilon} = \frac{\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{\tau}\right) \exp\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{\tau}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{\tau}\right) + 1\right)^2}$$

$$\text{Donc : } C_{\text{elec}} = kD(\varepsilon_F) \int_0^\infty \frac{\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{\tau}\right)^2 \exp\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{\tau}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{\tau}\right) + 1\right)^2} d\varepsilon$$

$$\text{On pose : } x = \frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{\tau} \quad \text{donc } dx = \frac{d\varepsilon}{\tau}$$

$$C_{\text{elec}} = k\tau D(\varepsilon_F) \int_{-\frac{\varepsilon_F}{\tau}}^\infty \frac{x^2 \cdot e^x}{(e^x + 1)^2} dx$$

Or nous avons vu que $\tau \ll \varepsilon_F$, alors $-\frac{\varepsilon_F}{\tau} \approx -\infty$

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

Nous avons vu que $D(\varepsilon) = \frac{3}{2} \frac{N}{\varepsilon_F}$

$$\text{Donc : } \boxed{C_{\text{elec}} = \frac{1}{2} k\pi^2 N \frac{\tau}{\varepsilon_F} = \frac{1}{2} k\pi^2 N \frac{T}{T_F}}$$

La chaleur spécifique des électrons est proportionnelle à la température, alors que pour les solides elle est proportionnelle au cube de la température.

Exemple : Chaleur spécifique des métaux

On peut écrire la chaleur spécifique d'un métal sous la forme :

$$C_v = \gamma T + AT^3$$

avec $\gamma = \frac{\pi^2}{2} \frac{Nk}{T_F}$

Le premier terme de droite est dû aux électrons, et le second aux vibrations du réseau. Le premier terme domine à basses températures

3 – Gaz de Bosons

3.1 Potentiel chimique à T=0K

Au zéro absolu, les N bosons occupent l'état fondamental. A une température proche du zéro, mais non nulle, certaines molécules occupent des orbitales d'énergie plus élevée ε .

Le taux d'occupation est donné par :

$$f(\varepsilon, \tau) = \frac{1}{\exp \frac{\varepsilon - \mu}{\tau} - 1}$$

Le nombre de particules occupant l'état fondamental $\varepsilon = 0$ est donné par :

$$f(0, \tau) = \frac{1}{\exp \frac{-\mu}{\tau} - 1}$$

Quand la température $\tau \rightarrow 0$, on peut écrire :

$$\lim f(0, \tau) = N = \lim \frac{1}{1 - \frac{\mu}{\tau} - 1} = \frac{-\tau}{\mu}$$

Nous savons qu'au zéro absolu toutes les N particules sont dans l'état fondamental, donc $\lim f(0, \tau) = N$, mais en développant l'exponentielle, on obtient aussi :

$$\lim f(0, \tau) = \lim \frac{1}{1 - \frac{\mu}{\tau} - 1} = \frac{-\tau}{\mu}$$

Il faut donc que $\frac{\mu}{\tau} \ll 1$

On aura $N = \frac{-\tau}{\mu}$ d'où $\mu = \frac{-\tau}{N}$

Exemple : l'hélium-4

$N = 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ Si $T = 1\text{K}$ on obtient : $\mu = -1,4 \cdot 10^{-45} \text{ J}$

$\frac{-\mu}{\tau} = \frac{-\mu}{kT} = 10^{-22} \ll 1$, l'approximation est donc justifiée.

3.2 Occupation des orbitales en fonction de la température

a) Densité d'états pour un gaz de bosons

On fait le même raisonnement qu'avec les fermions, mais cette fois, il n'y a pas de dégénérescence dû a spin $\frac{1}{2}$. On a donc :

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

b) Condensation de Bose-Einstein

On sépare l'occupation en deux contributions :

$$N = N_0(\tau) + N_e(\tau)$$

$N_0(\tau)$ est le nombre de bosons dans la phase condensée au niveau fondamental

$N_e(\tau)$ est le nombre de bosons dans la phase normale excitée ;

On a : $N_0(\tau) = \frac{1}{\exp\left(\frac{-\mu}{\tau}\right) - 1}$ et $N_e(\tau) = \int_0^\infty D(\varepsilon) f(\varepsilon, \tau) d\varepsilon$

$f(\varepsilon, \tau)$ est la fonction de distribution d'une distribution de Bose-Einstein

Donc : $N_e(\tau) = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2}}{e^{-\mu/\tau} \cdot e^{\varepsilon/\tau} - 1} \cdot d\varepsilon$

Si $N_0(\tau)$ est grand, alors : $\frac{\mu}{\tau} \ll 1$ donc : $e^{-\mu/\tau} \approx 1$

On pose $x = \frac{\varepsilon}{\tau}$

On en déduit : $N_e(\tau) = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \tau^{3/2} \int_0^\infty \frac{x^{1/2}}{e^x - 1} dx$

Or : $\int_0^\infty \frac{x^{1/2}}{e^x - 1} dx = 1,306 \cdot \pi^{1/2}$

Le nombre de bosons dans l'état excité est :

$N_e(\tau) = 2,612 \cdot n_q V$ avec $n_q = \left(\frac{m\tau}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}$

Donc : $\frac{N_e}{N} = \frac{2,612 n_q V}{N} = 2,612 \frac{n_q}{n}$

Température de condensation de Bose-Einstein

C'est la température τ_e telle que $N_e(\tau_e) = N$

Donc : $\frac{N_e}{N} = 2,612 \frac{n_q}{n} = 1$

$2,612 \left(\frac{m\tau_e}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} = n = \frac{N}{V}$

$\tau_e = \frac{2\pi\hbar^2}{m} \left(\frac{N}{2,612V}\right)^{2/3}$

On peut réécrire : $\frac{N_e}{N} = 2,612 \frac{n_q}{n} \left(\frac{\tau}{\tau_e}\right)^{3/2}$

Le nombre de bosons dans l'état fondamental est :

$N_0 = N - N_e = N \left[1 - \left(\frac{\tau}{\tau_e}\right)^{3/2}\right]$

Pour l'hélium-4, on trouve $T_e = 3K$