

IV)Ensemble grand canonique, **Particules indiscernables**

1°)Particules indiscernables

2°)Lien entre Ω, Z discernables et indiscernables

3°)Principe (de Bose et) de Pauli

4°)Conclusion

5°)Espace des états de Particules indiscernables

6°)Conclusion-Répétita

7°)Ensemble grand canonique

...

11°)Statistique de Bose Enstein

a)Rayonnement du corps Noir

b)Condensation de Bose-Enstein

IV) Ensemble Grand canonique.

Particules indiscernables

1°) Particules indiscernables

Le but de ce paragraphe est d'identifier et de savoir dénombrer les μ états de particules indiscernables.

Les états de particules indiscernables peuvent se déduire de ceux de particules discernables :

Dans le cas simple où les particules n'ont pas d'interactions entre elles, les états 'à une particule' $|k\rangle$ sont bien définis et sont états propres de h_i de une particule.

Discernables: il suffit de donner le 'k' de chaque particule 'i', soit $|\Psi_{\text{disc}}\rangle = |\{k_i\}\rangle$

Indiscernables: il suffit de donner le nombre de particules dans chaque 'k' $|\Psi_{\text{ind}}\rangle = |\{n_k\}\rangle$

Ce deuxième formalisme peut être introduit de façon plus rigoureuse, ce que nous ferons plus bas.

2°) Lien entre Ω, Z discernable et indiscernable

Prenons un $|\{n_k\}\rangle$, combien de $|\{k_i\}\rangle$ correspondent à ce même $\{n_k\}$?

Il y a $\frac{N!}{\prod_k n_k!}$ façons différentes de répartir N particules

numérotées dans les boîtes 'k', avec $\{n_k\}$ donné.

L'état $|\{n_k\}\rangle$ est donc réalisé par $\frac{N!}{\prod_k n_k!}$ μ états distincts

de N particules discernables.

Hypothèse: si dans les états qui contribuent significativement à Ω_{disc} ou Z_{disc} on a $\langle n_k \rangle \ll 1$ pour tout k

Alors $\Omega_{\text{disc}} \sim N! \Omega_{\text{ind}}$ ou $Z_{\text{disc}} \sim N! Z_{\text{ind}}$

On peut le voir très précisément non pas sur Ω mais sur Z :

$$Z_{\text{disc}} = \prod_i z_i = z_1^N \text{ avec } z_1 = \sum_k \exp(-\beta e_k)$$

$$= \sum_{\{n_k\}} \frac{N!}{\prod_k n_k!} \prod_k \exp(-\beta e_k n_k)$$

Par contre :

$$Z_{\text{ind}} = \sum_{\{n_k\}} 1 \prod_k \exp(-\beta e_k n_k)$$

On constate bien que **SI** pour tout $k : \langle n_k \rangle \ll 1$ (i.e. $n_k \neq 1$), on a $Z_{\text{disc}} \sim N! Z_{\text{ind}}$. Dans le cas où il peut arriver que $n_k > 1$ pour certains k , la relation est faussée.

Remarque: les deux sommes sur $\{n_k\}$ sont limitées à $\sum_k n_k = N$

Remarque: on sait calculer exactement Z_{disc} dès que l'on connaît les e_k . Par contre, Z_{ind} ne se factorise pas, la principale difficulté étant la contrainte $\sum_k n_k = N$.

On peut s'en affranchir ou avec les multiplicateurs de Lagrange, ou avec l'ensemble grand canonique, ou le système est en contact avec un réservoir.

Il est important de souligner que cet ensemble grand canonique n'a aucun sens pour des particules discernables.

3°) Principe (de Bose et) de Pauli

La somme dans Z_{ind} est aussi soumise, pour des fermions, au principe d'exclusion de Pauli:

-Pour des Fermions, on a au plus $n_k = 1$ (exclusion)

Pour des Bosons, il n'y a pas cette restriction.

-Pour des Bosons, on a $n_k = 0, \dots, \infty$

$$Z_{\text{bose}} = \sum_{\{n_k=0..\infty\}} \prod_k \exp(-\beta e_k n_k) \text{ et } \sum_k n_k = N$$

a donc deux valeurs (éventuellement très) différentes:

$$Z_{\text{fermi}} = \sum_{\{n_k=0 \text{ ou } 1\}} \prod_k \exp(-\beta e_k n_k) \text{ et } \sum_k n_k = N$$

4°) Conclusion

Pour identifier un métabolisme de particules indiscernables indépendantes, il suffit de donner $\{n_k\}$, qui est (pour des fermions) contraint par le principe de Pauli.

5°) L'espace des états de plusieurs particules indiscernables.

Les résultats et le formalisme ci dessus sont simples, mais se généralisent à des particules en interaction mutuelles. Une description mathématique précise de l'espace vectoriel des états est souhaitable dans ce cadre.

a) Soit $|\Psi\rangle$ un état de N particules. On peut définir l'**action sur Ψ d'une permutation σ des particules**:
 $(\sigma\Psi)(r_1, \dots, r_N) = \Psi(r_{\sigma 1}, \dots, r_{\sigma N})$.

Ψ est acceptable comme état de particules indiscernables si Ψ et $\sigma\Psi$ sont physiquement identiques, c'est à dire que ils sont égaux à un facteur de phase près $\sigma\Psi = \alpha_\sigma\Psi$, $|\alpha_\sigma|=1$.

b) L'ensemble des permutation est un groupe fini ($N!$ elements) dont on connait les générateur: les permutations P_{ij} : $P_{ij}(i)=j, P_{ij}(j)=i, P_{ij}(k \neq i, j)=k$.

Tout σ peut être décomposé en permutations successives.

Il suffit donc de connaître le facteur de phase de un P_{ij} quelconque. Pour un σ il suffit alors d'en faire les produits : $\alpha_\sigma = \prod \alpha_{P_{ij}}$.

Si on applique $P_{ij}P_{ij} = Id$, on a $\alpha_{P_{ij}}^2 = 1$, soit $\alpha_{P_{ij}} = \pm 1$.

Comme toutes les particules sont identiques, c'est le même $\alpha_{P_{ij}}$ pour tout ij . On le note $\epsilon = \pm 1$.

c) Pour σ quelconque, on aura alors $(\sigma\Psi) = \epsilon(\sigma)\Psi$, avec $\epsilon(\sigma) = \epsilon^{g(\sigma)}$ ou $g(\sigma)$ est le nombre (en fait la parité) de permutation deux à deux suivant lequel on peut décomposer σ .

Les deux sous espaces vectoriels correspondant à $\epsilon=1$ (états symétriques) et $\epsilon=-1$ sont nécessairement orthogonaux.

d) Le principe de Pauli généralisé est donc celui ci:

Le système n'occupe que des états totalement antisymétriques ($\epsilon=-1$) pour des fermions.

Pour des bosons:

Le système n'occupe que des états totalement symétriques ($\epsilon=+1$) pour des fermions.

Exemple:

*Soit $|\Psi\rangle$ un état, fonction propre de H , de N particules identiques mais discernables . H commute avec toute permutation σ des particules. C'est à dire que si $\Psi(r_1, \dots, r_N)$ est **vp**, $(\sigma\Psi)(r_1, \dots, r_N) = \Psi(r_{\sigma 1}, \dots, r_{\sigma N})$, l'est aussi avec la meme energie, pour tout σ .

*On peut a partir de $|\Psi\rangle$ fabriquer $N!$ fonctions $\{\sigma|\Psi\rangle\}$, qui sont dégénérées en énergie ; on peut également en faire des combinaisons linéaires.

*Deux fonctions très importantes baties avec ψ quelconque sont:

$|\Psi^S\rangle = \sum_{\sigma} \sigma |\Psi\rangle$. $|\Psi^S\rangle$ est alors totalement symétrique:

$P_{ij}|\Psi^S\rangle = |\Psi^S\rangle$, et plus généralement $\sigma|\Psi^S\rangle = |\Psi^S\rangle$

$|\Psi^A\rangle = \sum_{\sigma} \epsilon(\sigma) \sigma |\Psi\rangle$ ou $\epsilon(\sigma) = \pm 1$. $|\Psi^A\rangle$ est alors totalement

antisymétrique: $P_{ij}|\Psi^A\rangle = -|\Psi^A\rangle$, et plus généralement $\sigma|\Psi^A\rangle = \epsilon(\sigma) |\Psi^A\rangle$

*Ces deux fonctions ont pour particularité cruciale de diagonaliser à la fois H et **tous** les σ (valeur propre $\varepsilon(\sigma)$), (en particulier tous les P_{ij}).
C'est exactement ça que l'on attend d'un état de N particules indiscernables : lorsque l'on applique un σ quelconque, on reste (à un facteur de phase ± 1 près) dans le même état.

*Evidemment, il peut se faire que $|\Psi^A\rangle$ soit nul (c'est le cas si Ψ est symétrique au départ.

Evidemment, il peut se faire que $|\Psi^S\rangle$ soit nul (c'est le cas si Ψ est antisymétrique au départ.

*Les deux espaces $\varepsilon=\pm 1$ sont stables par les opérations d'antisymétrisation et de symétrisation.

La normalisation de ces opérations se fait d'ailleurs avec cet argument:

Si ψ est antisymétrique: $|\Psi^A\rangle = \sum_{\sigma} \varepsilon(\sigma) \varepsilon(\sigma) |\Psi\rangle = N! |\Psi\rangle$

Si ψ est symétrique: $|\Psi^S\rangle = \sum_{\sigma} 1 |\Psi\rangle = N! |\Psi\rangle$

Il faut donc prendre $|\Psi^S\rangle = \frac{1}{N!} \sum_{\sigma} |\Psi\rangle$ et $|\Psi^A\rangle = \frac{1}{N!} \sum_{\sigma} \varepsilon(\sigma) |\Psi\rangle$

Les deux espaces sont alors strictement invariants par les opérations en question.

Exemple de base:

*On prend pour $|\Psi\rangle = |\{k_i\}\rangle$ construit avec des états à une particule $|k\rangle$: $\langle r|k\rangle = \psi_k(r)$.

On a simplement $\psi(r_1, \dots, r_N) = \psi_{k1}(r_1) \psi_{k2}(r_2) \dots \psi_{kN}(r_N)$

On a alors :

$$\Psi^S(r_1, \dots, r_N) = \frac{1}{N!} \sum_{\sigma} \psi_{k1}(r_{\sigma 1}) \psi_{k2}(r_{\sigma 2}) \dots \psi_{kN}(r_{\sigma N})$$

$$\Psi^A(r_1, \dots, r_N) = \frac{1}{N!} \sum_{\sigma} \varepsilon(\sigma) \psi_{k1}(r_{\sigma 1}) \psi_{k2}(r_{\sigma 2}) \dots \psi_{kN}(r_{\sigma N})$$

Cette fonction Ψ^A est en fait un déterminant (de Slater) :

$(\frac{1}{N!})^*$

$$\begin{vmatrix} \psi_{k1}(r_1) \psi_{k1}(r_2) \dots \psi_{k1}(r_N) \\ \psi_{k2}(r_1) \psi_{k2}(r_2) \dots \psi_{k2}(r_N) \\ \dots \dots \dots \\ \psi_{kN}(r_1) \psi_{kN}(r_2) \dots \psi_{kN}(r_N) \end{vmatrix}$$

Il est nul si deux lignes sont égales, c'est à dire deux particules dans le même état. C'est le principe de Pauli faible.

Pour les Bosons ce problème n'existe pas.

6°) Conclusion-Répétition

Pour identifier un métats de particules indiscernables indépendantes, il suffit de donner $|\{n_k\}\rangle$ qui détermine de façon univoque un vecteur d'état de parité donnée (± 1 pour les bosons/fermions).

Pour identifier un métats de particules indiscernables il suffit de donner $|\Psi\rangle$ parité donnée (± 1 pour les bosons/fermions).

On voit que l'espace des états de particules indiscernables se construit naturellement à partir de celui de particules discernables.

Il faut encore retenir que l'espace des états de particules indiscernables est beaucoup plus petit (e.g en dimension) que celui de particules discernables.

La réduction de dimensions est d'environ $N!$

7°) L'ensemble grand canonique.

Les fonctions de partitions

$$Z_{\text{fermi}} = \sum_{\{n_k=0 \text{ ou } 1\}} \prod_k \exp(-\beta e_k n_k) \quad \text{et} \quad \sum_k n_k = N$$

et Z_{bosons} , souffrent d'une complication majeure qui est la contrainte: $\sum_k n_k = N$ qui est 'non locale' dans l'espace des 'k'.

Ce type de contrainte est identique à celui qui existait dans l'ensemble microcanonique pour des sous systèmes pouvant occuper des états 'i'.

$$S = \sum_{\{n_i=0 \dots \infty\}} \prod_i \exp(-\beta e_i n_i) \quad \text{et} \quad \sum_i e_i n_i = E$$

Elle serait levée si on était en contact avec un reservoir de particules, que nous prendrons lui même en contact avec le même thermostat à T.

On a alors :

$\Omega_{\text{th+res+p}}(|p, N_p\rangle) = \Omega_{\text{th}}(E_{\text{tot}}) Z_{\text{res}}(N_{\text{tot}} - N_p) \exp(-\beta E_p)$
 états de l'ensemble th+res+p ou (p) est dans l'état $|p, N_p\rangle$.
 En utilisant $\mu = \partial F / \partial N$ pour le reservoir, et en supposant que pour tout N_p , le développement de Taylor à l'ordre 1 est suffisant (i.e. μ_{res} ne dépend pas de N_p) on a:

$$Z_{\text{res}}(N_{\text{tot}} - N_p) \sim Z_{\text{res}}(N_{\text{tot}}) \exp(+\beta \mu_{\text{res}} N_p)$$

$$\text{Soit } \Omega_{\text{th+res+p}}(|p, N_p\rangle) = \Omega_{\text{th}}(E_{\text{tot}}) Z_{\text{res}}(N_{\text{tot}}) \exp(-\beta(E_p - \mu_{\text{res}} N_p))$$

distribution grand-canonique

On peut lire cette formule de plusieurs façons. Le résultat clef est que :

$$P(|p, N_p\rangle) = \exp(-\beta(E_p - \mu_{\text{res}} N_p)) / \Xi \text{ avec } \Xi = \sum_p \exp(-\beta(E_p - \mu_{\text{res}} N_p))$$

Cette distribution ne dépend d'aucune propriétés de (Th) et de (Res), autres que T_{th} et μ_{res} .

Signification de $\Omega = -k_B T \text{Log}(\Xi)$

On a par ailleurs:

$Z_{\text{res}+p} = Z_{\text{res}}(N_{\text{tot}}) \Xi$: le grand potentiel $\Omega = -k_B T \text{Log}(\Xi)$ est la contribution de (p) à l'énergie libre.

$\Omega_{\text{th}+\text{res}+p} = \Omega_{\text{th}}(E_{\text{tot}}) Z_{\text{res}}(N_{\text{tot}}) \Xi$: $k_B \text{Log}(\Xi)$ est la contribution de (p) à l'entropie totale.

Valeurs de N

Le nombre de particules, qui fluctue, est donné par $\langle N \rangle = k_B T \partial \text{Log} \Xi / \partial \mu|_{V, T}$, soit:

$$\langle N \rangle = -\partial \Omega / \partial \mu$$

De même que dans l'ensemble grand canonique $\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2$

$$\langle N \rangle = k_B T \partial \Xi / \Xi \partial \mu|_{V, T},$$

$$\partial \langle N \rangle / \partial \mu = k_B T \{ \partial^2 \Xi / \Xi \partial \mu^2|_{V, T} - (\partial \Xi / \Xi \partial \mu|_{V, T})^2 \}$$

$$\langle N^2 \rangle = (k_B T)^2 \partial^2 \Xi / \Xi \partial \mu^2|_{V, T}$$

$$\langle N \rangle^2 = (k_B T)^2 (\partial \Xi / \Xi \partial \mu|_{V, T})^2$$

$$\text{Et } k_B T \partial \langle N \rangle / \partial \mu = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2$$

Système (p) grand

Dans ce cas Ξ (qui est une fonction de partition partielle, sommée sur N_p) est dominée par le terme qui minimise:

$F_p(N_p) - \mu_{\text{res}} N_p$, c'est à dire le $\langle N_p \rangle$ tel que $\mu_p = \mu_{\text{res}}$

on a alors $\Omega = F - \mu_{\text{res}} N_p$

8°) Particules indiscernables.

$$\Xi = \sum_{\{n_k\}} \prod_k \exp(-\beta(e_k - \mu) n_k)$$

Cette somme n'est plus restreinte à $\sum_k n_k = N$ et se calcule

aisément car elle se factorise, comme si les 'k' constituaient des 'systèmes indépendants':

$$\Xi = \prod_k \xi_k$$

$$\xi_k = \sum_{n_k} \exp(-\beta(e_k - \mu) n_k)$$

On en déduit :

a) Fermions:

$$\xi_k = 1 + \exp(-\beta(e_k - \mu))$$

$$P(n_k=0) = 1/\xi_k$$

$$P(n_k=1) = \exp(-\beta(e_k - \mu)) / \xi_k = 1 / (\exp(\beta(e_k - \mu)) + 1)$$

Plus généralement : pour $n > 0$, $\langle n_k^n \rangle = \langle n_k \rangle = 1 / (\exp(\beta(e_k - \mu)) + 1)$
qui est la distribution de F.D.

$$\text{On a encore } \langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2 = \langle n \rangle - \langle n \rangle^2 = \langle n \rangle (1 - \langle n \rangle)$$

b) Bosons:

$$\xi_k = 1 / (1 - \exp(-\beta(e_k - \mu)))$$

$$P(n_k) = \exp(-\beta n_k (e_k - \mu)) / \xi_k = t^{n_k} (1 - t) \text{ avec } t = \exp(-\beta(e_k - \mu))$$

Soit en particulier $\langle n_k \rangle = 1 / (\exp(\beta(e_k - \mu)) - 1)$
qui est la distribution de B.E.

$$\text{On a encore } \langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2 = \langle n \rangle (1 + \langle n \rangle)$$

c) Classiquons:

Ca n'existe pas, mais ca serait des particules pour lesquelles

$$Z_N = \frac{z_1^N}{N!}$$

$$\text{Soit } \Xi = \sum_N \frac{e^{\beta \mu N} z_1^N}{N!}$$

$$= \exp(z_1 e^{\beta \mu})$$

Ou encore:

$$\Xi = \prod_k \xi_k,$$

$$\xi_k = \sum_n \frac{1}{n!} \exp(-\beta(e_k - \mu)n)$$

$$= \exp(-e^{\beta(e_k - \mu)})$$

$$\text{soit } P_k(n) = \frac{t^n}{n!} e^{-t}, \quad t = \langle n \rangle = e^{-\beta(e_k - \mu)}$$

$$\text{et } \langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2 = \langle n \rangle$$

d) De façon générale:

• On a $\langle N \rangle = \sum_k \langle n_k \rangle$ qui lie implicitement μ à $\langle N \rangle$

$$\text{De même } \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = \sum_k \langle n_k^2 \rangle - \langle n_k \rangle^2$$

• Quelle signification donner au résultat $\Xi = \prod_k \xi_k$?

Ceci montre simplement que l'on peut considérer le système (p) comme une collection de sous systèmes indépendants (les "k"), dont les états individuels sont les $|n_k\rangle$ (nombre de particules dans $|k\rangle$).

Cette vision, mais si elle paraît paradoxale, est tout à fait exacte: les états à une particule deviennent des sous systèmes discernables indépendants, dont les états sont des nombres de particules.

·Avant d'aller plus loin, nous devons nous interroger sur la validité des lois $P_k(n)$ que nous avons trouvées, dans le cas où (p) n'est pas en contact avec un réservoir. Ces lois continuent-elles à être valables?

-Dans cette situation, les sous systèmes " k ", ne sont plus statistiquement indépendants, car ils sont liés par $\sum_k n_k = N$

-La réponse est cependant positive, si (p) est assez grand ($\langle N \rangle \gg 1$).

En effet, pour un état " k " fixé, l'ensemble de tous les autres constitue un système très grand: un réservoir. Ce " k " est alors dans l'ensemble grand canonique.

On peut alors évaluer $\Omega = \sum_k \omega_k$, qui permet de trouver $F = \Omega + \mu N$,

qui est le potentiel utile dans l'ensemble canonique.

Simplement, il ne faut pas oublier que dans cette expression $\mu(N/V, T)$ ou bien $N/V(\mu, T)$.

e) Évaluation de l'entropie

Bien que l'on puisse l'évaluer en écrivant $S = -\partial \Omega / \partial T|_{\mu, V}$, on peut l'exprimer sous une forme beaucoup plus parlante, en évaluant $-\sum p_i \log(p_i)$, en faisant très attention à ce qu'est ' i '. L'intérêt principal du résultat est de montrer que s_k ne dépend que de $\langle n_k \rangle$

·On a d'abord (évidemment) $S = \sum_k s_k$

·Et $s_k / k_B = -\sum_n P_k(n) \log(P_k(n))$

Soit pour des Bosons, $P(n) = t^n (1-t)$, $t = n_k / (n_k + 1)$:

(Nous avons déjà fait ce calcul pour des oscillateurs harmoniques)

$$s_k / k_B = -\{\log(1-t) + \langle n \rangle \log(t)\} = \{(1+n_k) \log(1+n_k) - n_k \log(n_k)\}$$

Soit pour des Fermions, (en notant $n_k = \langle n_k \rangle$):

$$s_k / k_B = -\{(1-n_k) \log(1-n_k) + n_k \log(n_k)\}$$

Cette expression est utile, principalement parcequ'elle montre que seuls les " k ", pour lesquels $n_k \neq 0, 1$, (c'est à dire pour $|\epsilon_k - \mu| \sim 1$) contribuent à S .

Exercice: retrouver ces résultats à partir de

$$\xi_k = (e^{\beta(\epsilon_k - \mu)} - \epsilon)^{-\epsilon}$$

9°) Limite classique.

a) Cas où elle s'applique

Si pour tout k , on a $\langle n_k \rangle \ll 1$, c'est à dire $e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)} \ll 1$, les trois statistiques sont identiques:

$\langle n_k \rangle = e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)}$. $P(0) = 1 - \langle n_k \rangle$, $P(1) = \langle n_k \rangle$, les termes suivants étant négligeables.

Il faut nécessairement que $e^{\beta\mu} \ll 1$ (faire $\epsilon_k = 0$ pour le fondamental)

On a alors $\langle N \rangle = e^{\beta\mu} z_1$, on retrouve le fait que pour que cette limite soit valable il faut $\langle N \rangle / z_1 = e^{\beta\mu} \ll 1$.

Dans cette même limite, on a $\Omega = -k_B T z_1 e^{\beta\mu} = -k_B T \langle N \rangle = -PV$, on retrouve la loi des gaz parfaits.

Si on fait bien attention aux dérivées partielles, on a aussi accès à $S, C_{V,P}$ etc...

b) Cas où elle ne s'applique pas

Dans ce cas, il faut faire un calcul explicite, dont la logique est cependant la même:

a) Obtenir $\Omega = \sum_k \omega_k$,

b) en déduire $P(\mu, T) = -\Omega / V$

c) en déduire aussi $\langle N \rangle = - \left. \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right|_{T, V}$

On a alors une relation entre P et $\langle N \rangle / V$ sous forme implicite: la donnée de $\langle N \rangle / V$ fixe μ qui fixe alors P .

10°) Statistique de Fermi-Dirac.

Elle joue un rôle vital en physique du solide, car les électrons sont des fermions, et dans beaucoup de situations, $\langle n_k \rangle$ peut être très proche de 1.

Nous allons traiter d'abord le cas de fermions libres et sans spins, pour généraliser ensuite à des électrons dans un cristal. Les conclusions essentielles, une fois bien formulées sont alors inchangées.

a) Electrons libres

Soit $n = \langle N \rangle / V$, la densité électronique (qui compense celle des noyaux chargés+). Dans la réalité physique, μ s'ajuste forcément de façon à ce que $n = n_0$, mais néanmoins, nous prenons l'ensemble grand canonique, μ étant ajusté ensuite de façon à ce que $n = n_0$.

• 1) $T = 0$

La sphère (mer de Fermi) $e_k < \mu$ est remplie ($n_k = 1$), l'extérieur est vide. On a alors $N = \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{3} k_F^3$, avec

$$\hbar^2 k_F^2 / 2m = \mu$$

• L'énergie μ prend alors le nom de niveau de Fermi. Rappelons à nouveau que $\mu = \partial E / \partial N|_{V,S}$ signifie que μ est l'énergie que doit avoir une particule pour être rajoutée de façon adiabatique et à volume constant, ce qui signifie ici 'la poser' au dessus de la mer de Fermi.

• 2) $T \neq 0$

Calcul de l'Entropie.

On le fait à μ fixe

$$\begin{aligned} S/k_B &= \sum_k -\{(1-n_k) \log(1-n_k) + n_k \log(n_k)\} = \\ &= V \int d\epsilon \rho(\epsilon) -\{(1-n) \log(1-n) + n \log(n)\} \\ &= V k_B T \int dx \rho(\mu + k_B T x) -\{(1-n) \log(1-n) + n \log(n)\} \end{aligned}$$

En utilisant comme variable $x = \beta(\epsilon - \mu)$. En remplaçant $\rho(\mu + k_B T x) \sim \rho(\mu)$

$$S/k_B \sim V k_B T \rho(\mu) \int dx -\{(1-n) \log(1-n) + n \log(n)\}$$

avec $e^x = (1-n)/n$, soit $dx = - \frac{dn}{n(1-n)}$

$$S/k_B = V k_B T \rho(\mu) \int_0^1 dn -\left\{ \frac{\log(1-n)}{n} + \frac{\log(n)}{(1-n)} \right\}$$

Cette intégrale se calcule et vaut $\pi^2/3$

$$S/k_B = \frac{\pi^2}{3} V \rho(\mu) k_B T.$$

(Vérifier les dimensions)

$$\gamma = C_{V,p} / T |_{T \rightarrow 0} = \frac{\pi^2}{3} V \rho(\mu) k_B^2$$

Le point crucial de ce résultat est :

-seuls les "k" dans une fenêtre $k_B T$ autour de μ contribuent à S. Chacun contribue $\sim k_B$

-Leur nombre est $\sim V \rho(\mu) k_B T$

Le résultat est donc $S/k_B \sim V \rho(\mu) k_B T$

Variation $\mu(T)$.

La formule $n_k = \frac{1}{e^{\beta(e_k - \mu)} + 1}$, montre que :

$$T \partial n_k / \partial T|_{\mu} = \beta(e_k - \mu) n(1-n)$$

-cette dérivée change de signe au niveau de Fermi: les niveaux au dessus se peuplent, se en dessous se dépeuplent, lorsque T augmente.

-seuls les k tels que $\beta(e_k - \mu) \sim 1$ ont une variation significative.

Cette 'fenêtre' est très étroite lorsque $T \rightarrow 0$. Dans cette limite, les $T \partial n_k / \partial T|_{\mu}$ donne des contributions qui se compensent presque exactement et μ garde sensiblement sa valeur de $T=0$ (en fait en T^2).

En effet: $T \partial n_k / \partial T|_{\mu} = \beta(e_k - \mu) n(1-n)$ est strictement impaire en fonction de $x = \beta(e_k - \mu)$.

$$T \partial N / \partial T|_{\mu} = \sum_K \beta(e_k - \mu) n(1-n)$$

En passant à une intégrale sur k, et en prenant comme variable $e = e_k$,

$$T \partial N / \partial T|_{\mu} = \sum_K \beta(e_k - \mu) n(1-n) = \int de V \rho(e) \beta(e - \mu) n(1-n)$$

Ou $V \rho(e)$ est le nombre de valeur de k permis, entre e et $e+de$ ($\rho(e)$ est la densité d'états par unité d'énergie et de volume)

En prenant la variable $x = \beta(e - \mu)$ (la seule dont dépend n_k),

$$T \partial N / \partial T|_{\mu} = k_B T \int dx V \rho(\mu + k_B T x) x n(1-n)$$

On constate bien que si on considère que $\rho(\mu + k_B T x) = \rho(\mu)$ pour $T \rightarrow 0$, le résultat est nul (intégrale impaire)

Il faut inclure le terme $\rho(\mu + k_B T x) = \rho(\mu) + k_B T \frac{d\rho}{de} x$:

$$T \partial N / \partial T|_{\mu} = (k_B T)^2 V \frac{d\rho}{de} \int dx x^2 n(1-n)$$

avec $n = 1/(e^x + 1)$

L'intégrale se calcule ($\pi^2/12$). Le résultat important est que N, à μ fixé varie comme T^2 . Donc si N doit rester fixe, μ varie comme T^2 , (d'une quantité que l'on peut calculer).

Ce calcul est d'ailleurs instructif:

$$\delta N|_{\mu} = \frac{1}{2} (k_B T)^2 V \frac{d\rho}{de} \int dx x^2 n(1-n)$$

Par ailleurs

$$\delta N|_T = V \rho(\mu) \delta \mu$$

Au total $\delta N = \delta N|_{\mu} + \delta N|_T$, soit pour imposer $\delta N = 0$:

$$\delta\mu = -\frac{1}{2}(k_B T)^2 \frac{d\rho}{d\epsilon} \int dx x^2 n(1-n)$$

Si $\frac{d\rho}{d\epsilon} > 0$, μ doit baisser si N est fixé car trop de fermions sont ajoutés au dessus de μ en comparaison de ceux qui disparaissent pour $\epsilon < \mu$.

A-t-on calculé C_p ou C_v ou C_μ ?

Nous avons en fait calculé $\partial S / \partial T|_{\mu, V}$, c'est à dire plutôt C_μ .

On pourrait essayer d'évaluer S par $N d\mu = -S dT + V dP$

Comme $S \propto T$, on retrouve bien que $\Delta \mu \propto T^2$, mais il y a un gros souci qui est que l'on aurait ici:

$S \propto T^2 d\rho/d\epsilon$ alors que nous avons trouvé $S \propto T^2 d\rho/d\epsilon$.

Ceci vient du fait que dans $N d\mu = -S dT + V dP$, nous avons fait $N = C^{te}$, qui ne correspond pas à $dP = 0$

La conclusion réelle de cette discussion, est (sans démonstration) que nous avons évalué C_μ , qui est sensiblement $C_{V/N}$, mais pas C_p .

b) Cas plus réalistes

• Effet du spin

Tout d'abord, les électrons ont un spin, il y a donc plusieurs (souvent 2) états distincts pour un $\mathbf{k}$ donné. On peut donc mettre deux e^- 'dans un $\mathbf{k}$ '. Ceci modifie très peu l'analyse ci dessus, si on suppose que $N_+ = N_-$, on a simplement une densité d'état deux fois plus grande, à ϵ donnée. Le k_F s'en ressent bien entendu.

Si les e^- sont aimantés ($N_+ \neq N_-$), la situation est un tout petit peu plus complexe, elle est laissée en exercice.

• Bandes ϵ_k .

Dans ce cas, la surface de Fermi est toujours une surface iso énergie dans l'espace des $\mathbf{k}$. Son intérieur est rempli d'électrons, son extérieur est vide. Le nombre total d'électrons étant en général connu par ailleurs, cette surface est la seule surface iso-énergie dont le volume dans l'espace des $\mathbf{k}$ contient exactement N (resp $N/2$) vecteurs autorisés:

$$N = \int_{\epsilon_k < \epsilon_F = \mu} \frac{V d^3 k}{(2\pi)^3}$$

On peut d'ailleurs en déduire la densité d'état $\rho(\epsilon)$ par :

$$V \rho(\epsilon) d\epsilon = \delta N, \text{ avec } \delta N = \int_{\epsilon < \epsilon_k < \epsilon + \delta\epsilon} \frac{V d^3 k}{(2\pi)^3}$$

Ceci est le volume d'une fine couche parallèle à la surface $e_k=e$, d'épaisseur $dk = \frac{de}{|\mathbf{grad}_k e_k|}$, c'est à dire:

$$\rho(e)de = \int \frac{d^2k}{(2\pi)^3} \frac{de}{|\mathbf{grad}_k e_k|}$$

Par ailleurs $\mathbf{v}_k = \partial e_k / \partial \mathbf{p} = \partial e / \hbar \partial \mathbf{k}$

Soit:
$$\rho(e) = \int \frac{d^2k}{(2\pi)^3} \frac{1}{\hbar v_k}$$

Qui ne fait intervenir que les $\mathbf{k}$ sur la S.F

Une fois connu $\rho(e)$, le calcul fait plus haut est strictement indépendant du fait de savoir si les électrons sont libres.

Expressions générales pour $\rho(e)$, vers les extremas de e :

Bords de bandes:

1d	2d	3d
$1/\sqrt{ e-e_0 }$	Cte	$\sqrt{ e-e_0 }$

Démonstration:

1d: $L_k = \sqrt{2m_x |e-e_0|} / \hbar^2$

2d: $S = \pi ab$, $a = \sqrt{2m_x |e-e_0|} / \hbar^2$, $b = \sqrt{2m_y |e-e_0|} / \hbar^2$, $S \propto |e-e_0|$

2d: $V = \pi abc$, $a = \sqrt{2m_x |e-e_0|} / \hbar^2$, $b = \sqrt{2m_y |e-e_0|} / \hbar^2$,

et $c = \sqrt{2m_z |e-e_0|} / \hbar^2$, $S \propto |e-e_0|^{3/2}$

Points cols:

1d	2d	3d
N.A.	$\text{Log}(e-e_0)$	$\sqrt{ e-e_0 }$ ou Cte

doubles cols:

a voir en Phys du solide

c) Isolants ou semi conducteurs

Dans ce cas les électrons à $T=0$ remplissent exactement un nombre entier de bandes. La(les) dernière (s) sont pleines, la (les) suivante (s) sont vides à $T=0$. Un 'gap' les sépare.

μ va être entre E_v et E_c , nous allons voir que à $T=0$ $\mu = \mu^0 = (E_v + E_c)/2$. Vers $T=0$, μ se déplace beaucoup plus vite que T^2 .

A $T \neq 0$, on peut écrire $e_k^{(c)} = \mu^0 + \Delta + \varepsilon_k^c$, $e_k^{(v)} = \mu^0 - \Delta + \varepsilon_k^v$ avec $\mu^0 = (E_v + E_c)/2$, et $\Delta = (E_v - E_c)/2$, ε_k^i de type parabollique.

Pour trouver $N^{(c)}$ d'électrons dans la bande (c), on peut écrire que $n_k \ll 1$, et la statistique de F.D devient sensiblement M.B: $N^{(c)} \sim \sum_K \exp(-\beta(\epsilon_k^c + \Delta + \mu^0 - \mu))$

De la forme $N_{e-}^{(c)} \sim \exp(\beta(\mu - \mu^0)) \exp(-\beta\Delta) V / \lambda_c^3$

De même le nombre d'électrons en moins dans (v) ou de trous en plus dans (v) est de la forme:

$N_{e+}^{(v)} \sim \exp(-\beta(\mu - \mu^0)) \exp(-\beta\Delta) V / \lambda_v^3$

Pour que le cristal reste neutre, il faut $N_{e+} = N_{e-}$

Soit $\exp(-\beta(\mu - \mu^0)) / \lambda_v^3 = \exp(\beta(\mu - \mu^0)) / \lambda_c^3$

Dont on déduit que:

$$(\mu - \mu^0) = \frac{1}{2} k_B T \log(\lambda_c^3 / \lambda_v^3)$$

Pour $T=0$, $\mu = \mu^0$, c'est à dire le milieu du gap

Pour $T \neq 0$, $\Delta \mu \propto T$, ce qui est très différent des métaux.

d) Semi conducteurs dopés

On introduit des impuretés (p/ex $Z+=1$, donneurs), qui créent des niveaux liés légèrement sous E_c , en $E_d = E_c - \epsilon_p$.

A $T=0$, ces niveaux sont pleins. On a alors $\mu \geq E_d$.

De fait, on va avoir $\mu = (E_d + E_c) / 2$ à $T=0$, et μ va tendre vers μ^0 pour $k_B T \gg \epsilon_d$

A basse température, en mesurant μ par rapport à E_c

$N_{e-}^{(c)} \sim \exp(\beta\mu) V / \lambda_c^3$

Alors que $N_{e-}^{(1)} = V \frac{n}{\exp(\beta(-\epsilon_1 - \mu)) + 1}$

Soit $N_{e+}^{(1)} = V \frac{n}{\exp(\beta(\epsilon_1 + \mu)) + 1}$

Pour avoir la neutralité:

$\exp(\beta\mu) / \lambda_c^3 = \frac{n}{\exp(\beta(\epsilon_1 + \mu)) + 1} \sim n \exp(-\beta(\epsilon_1 + \mu))$

Soit $\mu = -\epsilon_1 / 2 + k_B T \log(n \lambda_c^3)$

On a globalement:

$\exp(\beta\mu) = n \lambda_c^3 \exp(-\beta\epsilon_1 / 2)$

Et $N_{e-}^{(c)} = V n \exp(-\beta\epsilon_1 / 2)$

A plus haute température, la discussion rigoureuse est longue à mener, mais on va avoir des niveaux (d) fortement ionisés.

en posant $t = \exp(\beta\mu)$, $t^0 = \exp(-\beta\epsilon_1) (\ll 1)$

$t = \frac{n \lambda_c^3}{t/t^0 + 1}$

Soit $t^2 / t^0 + t - n \lambda_c^3 = 0$

$$\Delta = t^0 + 4t^0 n_{\lambda c}^3, t = \frac{-t^0 \pm \sqrt{t^0^2 + 4t^0 n_{\lambda c}^3}}{2}$$

La solution - n'est pas acceptable, et

$$t = \frac{\sqrt{t^0^2 + 4t^0 n_{\lambda c}^3} - t^0}{2}$$

Pour $n_{\lambda c}^3 \gg t^0$ (B.T)

$$t = \sqrt{t^0 n_{\lambda c}^3} \Rightarrow \mu \sim -\varepsilon_1/2$$

Pour $n_{\lambda c}^3 \ll t^0$ (M.T)

$$t = t^0 \frac{\sqrt{1 + 4n_{\lambda c}^3/t^0} - 1}{2} = n_{\lambda c}^3/2 \Rightarrow \mu \sim 0 \text{ (du moins } |\mu| \ll \varepsilon_1)$$

1/2 con dégénéré

Si n est trop grand, les e⁻ dans (c) peuvent être dégénérés, le calcul ci dessus perd alors son sens. Il faut FD dans (1) et (v).

e) Longueur d'écran de Thomas-Fermi et Debye-Huckel

• Il faut savoir distinguer le potentiel chimique mesuré par rapport à un bord de bande (échelle relative au cristal, ne faisant pas intervenir d'énergie potentielle extérieure due à des charges), du potentiel chimique réel, ou électrochimique, qui intègre également l'énergie potentielle locale $\mu_{ec} = \mu_{bande} + qV_{ext}$ (avec $q = -|e|$)

• A l'équilibre, en présence de V_{ext} , μ_{ec} qui est le vrai μ , est uniforme dans le cristal: $\mu_{bande} + qV_{ext} = \mu_{ec} = C^{te}$.
D'où les dessins de bandes dépendant de la position.

• Si V_{ext} dépend de $\mathbf{r}$, μ_{bande} en dépend, et il apparaît un surplus d'électron lorsque μ_{bande} est plus grand (charge d'espace).

• Si V_{ext} est due à une charge localisée (impureté), ce surplus de charge 'écran' petit à petit V_{ext} .

L'équation de base est : $-\varepsilon_0 \Delta V_{ext} = \rho_{ext} + \rho_e$
Avec ρ_e l'excès de charge due à V_{ext}

Thomas-Fermi (Métaux froids)

$\rho_e = q \rho(\mu) \cdot (-qV_{ext})$, avec $\rho(\mu)$ la DOS à μ

$$\Delta V_{ext} - (q^2 \rho(\mu) / \varepsilon_0) \cdot V_{ext} = -\rho_{ext} / \varepsilon_0$$

Il apparaît ainsi une longueur $\Lambda^{-2} = q^2 \rho(\mu) / \varepsilon_0$

$$\text{Avec : } \Delta V_{ext} - \frac{V_{ext}}{\Lambda^2} = -\rho_{ext} / \varepsilon_0$$

Pour $\rho_{ext} = \text{charge } Q \text{ localisée}$, on trouve le potentiel de Coulomb écranté:

$$V_{\text{ext}} = \frac{Q}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^{-r/\Lambda}}{r}$$

Debye-Hückel (electrolytes)

$$\rho_Z \sim Ze \rho_Z^0 \cdot (\exp(+\beta Ze V_{\text{ext}}) - 1) \sim Z^2 e^2 \rho_Z \cdot \beta V_{\text{ext}}$$

Où ρ_Z^0 est la concentration d'équilibre en ions type Z.

$$\Delta V_{\text{ext}} - (Z^2 e^2 \rho_Z^0 \beta / \epsilon_0) \cdot V_{\text{ext}} = -\rho_{\text{ext}} / \epsilon_0$$

Il apparaît ainsi une longueur $\Lambda^{-2} = Z^2 e^2 \rho_Z^0 / \epsilon_0 k_B T$

$$\text{Avec : } \Delta V_{\text{ext}} - \frac{V_{\text{ext}}}{\Lambda^2} = -\rho_{\text{ext}} / \epsilon_0$$

Pour ρ_{ext} = charge Q localisée, on trouve le potentiel de Coulomb écranté.

En présence de plusieurs ions ($\pm, H^+$ etc..), il suffit d'ajouter leurs Λ^{-2} .