

EXAMEN DU 12 MAI 2017 — SOLUTIONS

1 Fluctuations de l'énergie dans un gaz parfait classique

1/ **Ensemble microcanonique.**— l'énergie est fixée $\Rightarrow \Delta E^* = 0$.

2/ **Ensemble canonique.**

a & b) cf. cours

c) La fonction de partition du gaz parfait classique est reliée à celle à une particule

$$z = \frac{V}{h^3} \int d^3\vec{p} e^{-\beta\vec{p}^2/(2m)} \propto \beta^{-3/2} \quad \text{d'où } Z = \frac{z^N}{N!} \propto \beta^{-3N/2}$$

On déduit $\overline{E}^C = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z = 3N/(2\beta) = 3Nk_B T/2$.

d) Variance $\text{var}(E) = -\frac{\partial \overline{E}^C}{\partial\beta} = 3N/(2\beta^2) = 3N(k_B T)^2/2$, d'où

$$\boxed{\frac{\Delta E^C}{\overline{E}^C} = \sqrt{\frac{2}{3N}}} \quad (5)$$

Les fluctuations *relatives* deviennent négligeables à la limite thermo.

3/ **Ensemble grand canonique.**

a & b) Pas de difficulté. Cf. cours

c) Pour le gaz parfait classique $\ln \Xi = z e^{\beta\mu}$, d'où

$$\overline{N}^G = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial\mu} z e^{\beta\mu} = z e^{\beta\mu}$$

de même

$$\overline{E}^G = \left(-\frac{\partial}{\partial\beta} + \frac{\mu}{\beta} \frac{\partial}{\partial\mu} \right) z e^{\beta\mu} = -\frac{\partial z}{\partial\beta} e^{\beta\mu} - \mu z e^{\beta\mu} + \mu z e^{\beta\mu} = \frac{3z}{2\beta} e^{\beta\mu}$$

d) On réécrit

$$\overline{E}^G = \frac{3}{2} \overline{N}^G k_B T.$$

Variance :

$$\text{var}(E) = \left(-\frac{\partial}{\partial\beta} + \frac{\mu}{\beta} \frac{\partial}{\partial\mu} \right) \overline{E}^G = \frac{15z}{4\beta^2} e^{\beta\mu} = \frac{15\overline{N}^G}{4\beta^2}$$

Les fluctuations relatives sont cette fois

$$\boxed{\frac{\Delta E^G}{\overline{E}^G} = \sqrt{\frac{5}{3\overline{N}^G}}} \quad (6)$$

4/ **Conclusion.**— On a donc

$$0 = \frac{\Delta E^*}{E} < \frac{\Delta E^C}{\overline{E}^C} < \frac{\Delta E^G}{\overline{E}^G}$$

La dernière inégalité s'interprète comme suit : dans l'ensemble canonique, les fluctuations de l'énergie se font par échange d'énergie avec le thermostat. Dans l'ensemble grand canonique, les fluctuations du nombre de particules apportent une contribution supplémentaire aux fluctuations.

Soyons plus précis :

- à N fixé (canonique) on a trouvé que les fluctuations de l'énergie par particule $\varepsilon \stackrel{\text{def}}{=} E/N$ sont $\text{var}(\varepsilon) = (k_B T)^2 \times 3/(2N) = \bar{\varepsilon}^2 \times 2/(3N)$.
- Les fluctuations du nombre de particules (grand canonique) sont $\text{var}(N) = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \bar{N}^G = \bar{N}^G \equiv \bar{N}$, qui contribuent aux fluctuations de l'énergie totale $E = N\varepsilon$ comme suit :

$$\text{var}(N\varepsilon) = \text{var}(N)\bar{\varepsilon}^2 + \bar{N}^2 \text{var}(\varepsilon) = \bar{N} \bar{\varepsilon}^2 + \bar{N}^2 \frac{2}{3\bar{N}} \bar{\varepsilon}^2 = \frac{5}{3} \bar{N} \bar{\varepsilon}^2 = \frac{5}{3\bar{N}} \bar{E}^2$$

QED. (pour l'argument, on a admis que N et ε ne sont pas corrélés).

2 Gaz de photons

1/ La densité d'états individuels (les ondes planes) est

$$\rho(\varepsilon) = g_s \sum_{\vec{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}}) = \frac{g_s V}{(2\pi)^3} \int d^3 \vec{k} \delta(\varepsilon - \hbar ||\vec{k}||c) = \frac{g_s V}{(2\pi)^3} 4\pi \int_0^\infty dk k^2 \delta(\varepsilon - \hbar kc) = \frac{V}{\pi^2 (\hbar c)^3} \varepsilon^2.$$

Seconde méthode : on calcule $\Phi(\varepsilon) = g_s \frac{V}{\hbar^3} \int d^3 \vec{p} \theta_H(\varepsilon - ||\vec{p}||c) = \dots$ puis on déduit $\rho(\varepsilon) = \Phi'(\varepsilon)$.

A. Gaz classique de particules ultrarelativistes

2/ la fonction de partition d'une particule est $z = \sum_\lambda e^{-\beta \varepsilon_\lambda}$. On insère $\rho(\varepsilon) = \sum_\lambda \delta(\varepsilon - \varepsilon_\lambda)$ pour écrire $z = \int d\varepsilon \rho(\varepsilon) e^{-\beta \varepsilon}$.

Puisque $\rho(\varepsilon) \propto \varepsilon^2$, l'intégrale est simplement reliée à la fonction Γ :

$$z = \frac{V}{\pi^2 (\hbar c)^3} \int_0^\infty d\varepsilon \varepsilon^2 e^{-\beta \varepsilon} = \frac{V}{\pi^2 (\hbar c)^3} \frac{\Gamma(3)}{\beta^3} = \frac{2}{\pi^2} \frac{V}{\lambda_T^3} \quad \text{où } \lambda_T \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\hbar c}{k_B T}$$

est la longueur thermique ultrarelativiste.

Démonstration alternative : L'intégration dans l'espace des phases donne facilement la fonction de partition d'une particule

$$z = g_s \frac{V}{\hbar^3} \int d^3 \vec{p} e^{-\beta ||\vec{p}||c} = g_s \frac{V}{\hbar^3} 4\pi \int_0^\infty dp p^2 e^{-\beta pc} = \frac{g_s}{\pi^2} \frac{V}{\lambda_T^3}$$

il faut seulement prendre garde à ne pas oublier la dégénérescence de spin $g_s = 2$.

3/ À l'approximation de Maxwell-Boltzmann, on a $Z_N^{\text{MB}} = (1/N!)z^N$. On obtient l'énergie libre

$$F^{\text{MB}}(T, V, N) = -Nk_B T \left\{ 1 + \ln \left[\frac{2/\pi^2}{n \lambda_T^3} \right] \right\}. \quad (7)$$

4/ On a $Z_N^{\text{MB}} \propto \beta^{-3N}$ d'où $\bar{E}^C = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_N = 3Nk_B T$. D'autre part $Z_N^{\text{MB}} \propto V^N$, ce qui nous permet de retrouver l'équation du gaz parfait classique $p = nk_B T$. Le potentiel chimique est

$$\mu \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\partial F}{\partial N} \stackrel{\text{MB}}{\rightarrow} \mu = k_B T \ln(N/z) = k_B T \ln \left[(\pi^2/2) n \lambda_T^3 \right]. \quad (8)$$

5/ **Photons.**— Si $\mu = 0$, alors $n = (2/\pi^2) \lambda_T^{-3}$. On déduit $F^{\text{MB}} = -Nk_B T = -Vk_B T n = -\frac{2}{\pi^2} V (k_B T)^4 / (\hbar c)^3$.

B. Traitement grand canonique.

6/ La fonction de partition grand canonique pour un état individuel est définie comme $\xi_\lambda = \sum_n e^{-n\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)}$. Pour les bosons, $n \in \mathbb{N}$, d'où $\xi_\lambda^{\text{B}} = 1/(1 - e^{-\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)})$ à condition que $\mu < \varepsilon_0$, le fondamental individuel.

7/ Expressions générales (pour des particules sans interaction) :

$$\bar{N}^G = \sum_{\lambda} \bar{n}^B(\varepsilon_{\lambda}) = \int d\varepsilon \rho(\varepsilon) \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1} \quad \text{et} \quad \bar{E}^G = \sum_{\lambda} \bar{n}^B(\varepsilon_{\lambda}) \varepsilon_{\lambda} = \int d\varepsilon \rho(\varepsilon) \frac{\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1} \quad (9)$$

8/ Pour les photons, on fixe $\mu = 0$. Les deux intégrales se calculent alors facilement : un changement de variable $x = \beta\varepsilon$ permet de ramener ces deux intégrales à celles données en annexe :

$$\bar{N}^G = \frac{V}{\pi^2(\hbar c)^3} (k_B T)^3 \Gamma(3)\zeta(3) \quad \text{et} \quad \bar{E}^G = \frac{V}{\pi^2(\hbar c)^3} (k_B T)^4 \Gamma(4)\zeta(4). \quad (10)$$

9/ La pression canonique est $p = -\frac{\partial F}{\partial V}$. Ici on a donc simplement $p = -F/V$. On utilise $F = J = -(1/3)\bar{E}^G = -\frac{V}{\pi^2(\hbar c)^3} (k_B T)^4 2\zeta(4)$, d'où

$$F = -\frac{\pi^2}{45} V \frac{(k_B T)^4}{(\hbar c)^3} \quad \text{et} \quad p = \frac{\pi^2}{45} \frac{(k_B T)^4}{(\hbar c)^3}. \quad (11)$$

10/ À la question 5, on avait obtenu $F^{\text{MB}} = -\frac{2}{\pi^2} V \frac{(k_B T)^4}{(\hbar c)^3}$, ce qui est assez proche du résultat exact. En utilisant l'expression de \bar{N}^G , on déduit finalement $F = -\eta \bar{N}^G k_B T$ et donc $p = \eta n k_B T$ avec $\eta = \zeta(4)/\zeta(3) \simeq 0.901$. Il est maintenant aisé de vérifier que $\bar{E}^G = 3\eta \bar{N}^G k_B T$. Nous n'avons donc raté qu'un facteur $\eta \simeq 0.9$ dans la partie A.

Le facteur est $\eta < 1$ ce qui traduit l'effet du postulat de symétrisation pour les bosons : corrélations positives qui favorisent le regroupement des bosons et diminuent la pression par rapport au cas classique.

3 Métal bidimensionnel

0/ Densité d'états : on calcule $\Phi(\varepsilon) = g_s \frac{A}{\hbar^2} \int d^2\vec{p} \theta_H(\varepsilon - \vec{p}^2/(2m_*)) = g_s \frac{A}{\hbar^2} \pi 2m_*\varepsilon$ donc $\rho_0 = \Phi'(\varepsilon) = \mathcal{A} m_*/(\pi\hbar^2)$ est constante.

1/ cf. cours.

2/ Le nombre moyen de fermions est

$$\bar{N}^G(T, \mathcal{A}, \mu) = \rho_0 \int_0^{\infty} d\varepsilon \bar{n}^F(\varepsilon) = \rho_0 \left[-\frac{1}{\beta} \ln \left(1 + e^{-\beta(\varepsilon-\mu)} \right) \right]_{\varepsilon=0}^{\varepsilon=\infty} = \frac{\rho_0}{\beta} \ln \left(1 + e^{\beta\mu} \right).$$

3/ À la limite thermodynamique, $\bar{N}^G \rightarrow N$, et on inverse la relation précédente :

$$\mu^C(T, n) = \frac{1}{\beta} \ln \left(e^{N\beta/\rho_0} - 1 \right)$$

L'énergie de Fermi est définie comme

$$\varepsilon_F \stackrel{\text{def}}{=} \lim_{T \rightarrow 0} \mu^C(T, n) = \frac{N}{\rho_0} \quad \Rightarrow \quad \boxed{\varepsilon_F = \frac{\pi \hbar^2 n}{m_*}}$$

On peut donc écrire $\mu^C(T, n) = k_B T \ln \left(e^{\varepsilon_F/k_B T} - 1 \right)$ ou encore

$$\boxed{\mu^C(T, n) = \varepsilon_F + k_B T \ln \left(1 - e^{-T_F/T} \right)}$$

qui montre plus explicitement que $\mu^C(T, n) = \varepsilon_F + \mathcal{O}(e^{-T_F/T})$ pour $T \ll T_F$.

La correction au résultat de $T = 0$ est beaucoup plus petite qu'une loi de puissance ($\propto (T/T_F)^2$ habituellement). On pourra la négliger.

4/ A.N. : on considère un gaz à une interface GaAs/GaAlAs. On obtient $T_F \approx 150$ K. Contrairement à un métal usuel (cuivre,...) le métal 2D semble plutôt dans le régime classique à température ambiante $T = 300$ K (en pratique le confinement transverse est moins efficace et le gaz n'est plus parfaitement 2D dans ce cas). En revanche, le gaz est dégénéré si $T = 1$ K.

5/ En utilisant la formule de l'annexe avec $\varphi(\varepsilon) = \varepsilon$, on déduit

$$E(T, N) = \rho_0 \int_0^\infty d\varepsilon \varepsilon \bar{n}^F(\varepsilon) = \rho_0 \left[\frac{\varepsilon_F^2}{2} + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 + \mathcal{O}(T^4) \right]$$

d'où (4).

6/ La capacité calorifique est donc $C_V = (\pi^2/3) N k_B (T/T_F)$ pour $T \ll T_F$, où le facteur de réduction ($T/T_F \ll 1$, par rapport à $C_V^{\text{class}} = N k_B$ (gaz parfait en 2D), est dû au principe de Pauli.

7/ [BONUS] Puisque $C_V = T \frac{\partial S^C}{\partial T} \propto T$, on a simplement $S^C \simeq C_V$. Dans le régime de basse température nous avons obtenu l'énergie d'excitation $E^* \stackrel{\text{def}}{=} E(T, N) - E(0, N) \simeq (\pi^2/6) N \varepsilon_F (T/T_F)^2$, d'où, en utilisant l'équivalence des ensembles

$$S^C(T, N) \simeq \frac{\pi^2}{3} N k_B \frac{T}{T_F} = S^*(E^*, N) \simeq \pi N k_B \sqrt{\frac{2E^*}{3N\varepsilon_F}} = N k_B \sqrt{\frac{\mathcal{A} 2\pi m_* E^*}{N 3\hbar^2 N}}$$

Nous pouvons déduire la densité d'états à N fermions :

$$\rho_{\text{ferm}}(E^*, N) \sim e^{S^*(E^*, N)/k_B} \sim \exp \left\{ N \pi \sqrt{\frac{2 E^*}{3 N \varepsilon_F}} \right\}$$

Attention : cette expression est valable pour $T/T_F \ll 1$ i.e. $E^* \ll N \varepsilon_F$.

Dans le cas classique on obtient (en utilisant la formule de Stirling $N! \simeq N \ln N - N$)

$$\rho_{\text{class}}(E, N) \sim e^{2N} \left(\frac{\mathcal{A}}{N} \right)^N \left(\frac{m_* E}{2\pi \hbar^2 N} \right)^N \sim e^{2N} \left(\frac{E}{N \varepsilon_F} \right)^N$$

Remarquons que c'est seulement dans le régime $T/T_F \gg 1$ (i.e. $E \gg N \varepsilon_F$) que l'on attend $\rho_{\text{ferm}}(E^*, N) \approx \rho_{\text{class}}(E^*, N)$.

Le principe de Pauli diminue le nombre d'états accessibles et donc réduit la densité d'états (mais cela ne saute pas aux yeux sur les deux expressions approchées).