

## Chapitre 3

# Application de la distribution grand-canonique à des systèmes ouverts de particules identiques sans interaction

### 3.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous appliquerons la distribution grand-canonique à l'étude de systèmes ouverts constitués de particules *identiques*, que nous supposons par la suite ne pas interagir entre elles. Nous utiliserons systématiquement la description quantique, ce qui nous conduira à l'étude de l'analogie quantique du gaz parfait classique.

Le premier point important est que, les particules considérées étant supposées identiques, elles sont *indiscernables*. Cette indiscernabilité a pour conséquence qu'une permutation quelconque des particules entre elles ne change pas l'état du système qu'elles constituent. Du point de vue de la mécanique quantique, cela implique que sous l'effet d'une telle permutation la fonction d'onde d'un ensemble de particules identiques ne peut que rester identique à elle-même ou simplement changer de signe. Toutes les particules observées jusqu'à présent se classent effectivement en deux catégories qui se distinguent par leur comportement vis-à-vis des permutations. La première, mise en évidence la première historiquement, est celle des *bosons*, dont la particularité est que la fonction d'onde d'un système de bosons identiques est *symétrique* lorsqu'on permute deux quelconques de ces particules. La seconde catégorie est celle des *fermions* pour lesquels la fonction d'onde d'un système de fermions identiques est *antisymétrique* lorsqu'on permute deux quelconques de ces particules. Une découverte fondamentale a été celle de la corrélation entre ce comportement et le *spin* des particules. En effet, tous les bosons ont un spin *entier* (0, 1, ...) alors que les fermions ont un spin *demi-entier* (1/2, 3/2, ...). C'est ce qu'on appelle la corrélation "spin-statistique". Actuellement, les tables qui répertorient les particules dites élémentaires observées jusqu'à présent en comptent environ 200, se partageant à peu près pour moitié en bosons et pour l'autre moitié en fermions. Le boson le plus connu est le photon, particule médiatrice des interactions électromagnétiques, mais il en existe bien d'autres comme les particules *W* et *Z*, partenaires du photon dans l'interaction fondamentale dite "électro-faible"<sup>1</sup>, ou, à une autre échelle, les atomes d'Hélium IV, ou encore les *phonons*, qui sont des quasi-particules. Les fermions les plus connus sont l'électron, le proton, le neutron, le muon, et les neutrinos.

Les bosons et les fermions se distinguent aussi par le type de statistique que l'on doit appliquer aux systèmes macroscopiques constitués par l'une ou l'autre espèce de particules. Supposons maintenant que l'on puisse négliger les interactions que pourraient avoir les particules entre elles. Sous cette condition, la notion d'état quantique à une particule, indépendamment des autres, a un sens. Soit

---

<sup>1</sup>Découvertes en 1982-1983

$r$  le nombre d'états quantiques possibles pour une particule, ce nombre  $r$  pouvant être infini. Soit  $\epsilon_i$  l'énergie correspondant à l'état quantique numéroté  $i$ . On notera bien que cet indice  $i$  caractérise un état et non une énergie donnée. Cette manière de faire prend donc directement en compte une éventuelle dégénérescence des niveaux d'énergie. Un état quantique du système en entier sera donc caractérisé par la donnée des  $r$  nombres  $n_i$  ( $i = 1, 2, \dots, r$ ) où  $n_i$  est le nombre de particules occupant l'état  $i$ . L'énergie correspondante de cet état noté  $a$  de façon générique est

$$E_a = \sum_{i=1}^r n_i \epsilon_i \quad (3.1)$$

avec

$$N_a = \sum_{i=1}^r n_i \quad (3.2)$$

où  $N_a$  est le nombre total de particules pour cet état  $a$ . Pour un système ouvert, ce nombre  $N_a$  peut varier de zéro à l'infini.

Pour un tel système, la sommation sur ses états quantiques ( $a$ ) revient à sommer sur les nombres possibles  $n_i$ . Ainsi, la fonction de partition canonique prend la forme (voir 1.23)

$$Z_{N_a} = \sum_{n_1} \cdots \sum_{n_j} \cdots \sum_{n_r} \prod_i \exp(-\beta \epsilon_i n_i) \quad (3.3)$$

où les nombres  $n_i$  sont contraints à vérifier 3.2. On en déduit la fonction de partition grand-canonique (voir 1.25)

$$Z = \sum_{N_a=0}^{\infty} \phi^{N_a} \sum_{\{n_i\}} \prod_i \exp(-\beta \epsilon_i n_i) \quad (3.4)$$

En utilisant la relation 3.2, on peut présenter cette fonction de partition sous la forme

$$Z = \sum_{N_a=0}^{\infty} \sum_{\{n_i\}} \prod_i \phi^{n_i} \exp(-\beta \epsilon_i n_i) = \sum_{N_a=0}^{\infty} \sum_{\{n_i\}} \prod_i y_i^{n_i} \quad (3.5)$$

où l'on a posé

$$y_i = \exp(\beta[\mu - \epsilon_i]) \quad (3.6)$$

A ce point, la distinction entre bosons et fermions s'effectue de la manière suivante. Pour les bosons, il n'y a aucune contrainte sur les nombres  $n_i$  : un état donné  $i$  peut être occupé par un nombre quelconque de bosons identiques. Cette absence de contrainte conduit pour les bosons à la statistique dite de *Bose-Einstein*. Par contre, pour les fermions, il y a un *principe d'exclusion* ou *principe de Pauli*<sup>2</sup>, selon lequel deux fermions identiques ne peuvent occuper le même état, du fait de l'antisymétrie de la fonction d'onde. Dans ce cas, les nombres  $n_i$  ne peuvent qu'être égaux à 0 ou 1. Cette contrainte conduit pour les fermions à la statistique dite de *Fermi-Dirac*.

## 3.2 La statistique de Bose-Einstein

Cette statistique a été introduite par S.N. Bose en 1924 pour l'étude des systèmes de photons, puis généralisée par A. Einstein la même année.

Pour cette statistique, les nombres  $n_i$  n'ont pas de limitation de principe étant donné que chaque état  $i$  peut recevoir un nombre quelconque de particules. Dans l'expression de la fonction de partition de l'ensemble canonique, ils ne sont limités que par le fait que leur somme doit rester égale au nombre

---

<sup>2</sup>Dû à W. Pauli (1925).

$N_a$  de particules qui est alors fixé. Comme on sait, cette condition complique considérablement le calcul de la fonction de partition.

Dans la distribution grand-canonique, le nombre  $N_a$  n'est plus fixé et peut varier entre zéro et l'infini. Comme nous allons le voir, cette circonstance permet de contourner la précédente contrainte sur les  $n_i$  et par là même de simplifier les calculs.

Dans l'expression 3.5 de la fonction de partition grand-canonique, introduisons ladite contrainte dans la somme partielle sur les  $n_i$  sous la forme d'un symbole de Kronecker, soit  $\delta_{N_a, \Sigma}$ , où  $\Sigma = n_1 + n_2 + \dots + n_r$ . Grâce à ce subterfuge, on peut maintenant faire varier les  $n_i$  indépendamment les uns des autres de zéro à l'infini et considérer  $N_a$  comme un simple nombre additionnel compris entre zéro et l'infini et contraint, par le symbole de Kronecker, à être égal à  $\Sigma$ . On peut alors intervertir les signes sommatoires et écrire

$$Z = \sum_{N_a=0}^{\infty} \sum_{\{n_i\}} \delta_{N_a, \Sigma} \prod_i y_i^{n_i} = \sum_{\{n_i\}} \prod_i y_i^{n_i} \sum_{N_a=0}^{\infty} \delta_{N_a, \Sigma} = \prod_i \sum_{n_i=0}^{\infty} y_i^{n_i} \quad (3.7)$$

On voit donc que la fonction de partition se présente sous une forme factorisée, chaque facteur

$$z_i = \sum_{n_i=0}^{\infty} y_i^{n_i} \quad (3.8)$$

étant attaché à un état  $i$  particulier. On notera bien que ce type de factorisation est totalement différent de celui obtenu dans le cas d'un gaz parfait classique, où chaque facteur intervenant dans la fonction de partition y est plutôt attaché à une particule et non pas à un état donné comme ici.

Il est évident que chaque facteur  $z_i$  n'est bien défini que si  $y_i$  est strictement inférieur à 1. En conséquence, le potentiel chimique  $\mu$  ne peut qu'être strictement inférieur à la plus petite des énergies  $\epsilon_i$ . Notons cette dernière  $\epsilon_0$  : c'est l'énergie du niveau fondamental des états à une particule. On a donc nécessairement

$$\mu < \epsilon_0 \quad (3.9)$$

Sous cette condition chaque facteur  $z_i$  prend la forme

$$z_i = \frac{1}{1 - y_i} \quad (3.10)$$

et le potentiel grand-canonique s'écrit alors

$$\Omega_{BE} = k_B T \sum_i \log(1 - y_i) \quad (3.11)$$

En utilisant le formulaire du chapitre 1, on peut alors déduire les diverses grandeurs thermodynamiques relatives à un système ouvert de bosons identiques sans interaction, qui constitue l'analogie quantique du gaz parfait classique, sans toutefois se confondre avec lui, comme nous le constaterons par la suite.

On obtient ainsi

– l'entropie

$$S_{BE} = - \left( \frac{\partial \Omega_{BE}}{\partial T} \right)_{\mu, V} = -k_B \sum_i \log(1 - y_i) - \frac{1}{T} \sum_i (\mu - \epsilon_i) \frac{y_i}{1 - y_i} \quad (3.12)$$

– la pression

$$P_{BE} = - \left( \frac{\partial \Omega_{BE}}{\partial V} \right)_{\mu, T} = - \sum_i \frac{y_i}{1 - y_i} \frac{d\epsilon_i}{dV} \quad (3.13)$$

– le nombre moyen de bosons

$$N_0^{BE} = - \left( \frac{\partial \Omega_{BE}}{\partial \mu} \right)_{T, V} = \sum_i \frac{y_i}{1 - y_i} = \sum_i \frac{1}{\exp\left(\frac{\epsilon_i - \mu}{k_B T}\right) - 1} \quad (3.14)$$

Comme

$$N_0^{BE} = \sum_i \langle n_i \rangle_{BE} \quad (3.15)$$

on en déduit par identification le nombre moyen  $\langle n_i \rangle_{BE}$  de bosons occupant l'état  $i$

$$\langle n_i \rangle_{BE} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\epsilon_i - \mu}{k_B T}\right) - 1} \quad (3.16)$$

C'est cette expression que l'on considère couramment comme la signature de la distribution de Bose-Einstein. Elle permet de calculer aisément l'énergie interne comme

$$U_{BE} = \sum_i \epsilon_i \langle n_i \rangle_{BE} = \sum_i \frac{\epsilon_i}{\exp\left(\frac{\epsilon_i - \mu}{k_B T}\right) - 1} \quad (3.17)$$

Les nombres moyens peuvent être calculés d'une autre manière. On note en effet une ressemblance frappante entre la formule 1.75 donnant la fonction de partition grand-canonique d'un système ouvert comportant plusieurs espèces chimiques et la formule 3.7 que l'on peut présenter sous la forme

$$Z = \sum_{n_r=0}^{\infty} \cdots \sum_{n_1=0}^{\infty} \exp\left(\beta\left(\sum_i n_i \mu - \sum_i n_i \epsilon_i\right)\right) \quad (3.18)$$

Si, formellement, on attribue à chaque état  $i$  un potentiel chimique différent  $\mu_i$ , quitte à le prendre de nouveau égal à  $\mu$  par la suite, on pourra obtenir la valeur moyenne de  $n_i$  par dérivation de  $\Omega$  par rapport à  $\mu_i$ . Ainsi, écrivant

$$\Omega_{BE} = k_B T \sum_i \log(1 - \exp(\beta(\mu_i - \epsilon_i))) \quad (3.19)$$

on vérifie facilement la relation suivante

$$\langle n_i \rangle_{BE} = - \left[ \left( \frac{\partial \Omega_{BE}}{\partial \mu_i} \right)_{T, V, \mu_j \neq i} \right]_{\mu_k = \mu} \quad (3.20)$$

Les particules d'un gaz parfait quantique sont supposées ne pas interagir entre elles. Pour un tel système, les états à une particule sont donc les mêmes que ceux d'une particule de masse  $m$  enfermée dans une boîte de volume  $V_A$ . Pour simplifier, nous supposons cette boîte de forme cubique. Comme on sait, les niveaux d'énergie sont alors donnés par

$$\epsilon_i = \epsilon_{n_x, n_y, n_z} = \frac{\hbar^2}{8mV_A^{2/3}} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (3.21)$$

où  $n_x, n_y$  et  $n_z$  sont des entiers différents de 0<sup>3</sup>. Cette énergie a pour dérivée par rapport au volume

$$\frac{d\epsilon_i}{dV_A} = -\frac{2}{3} \frac{\epsilon_i}{V_A} \quad (3.22)$$

En reportant cette expression dans celle de la pression, on obtient la relation

$$P_{BE} V_A = \frac{2}{3} U_{BE} \quad (3.23)$$

On retrouve ici la même relation entre pression, volume et énergie interne que celle pour un gaz parfait classique.

On remarquera que dans ce modèle de gaz parfait quantique, l'énergie la plus basse des états à une particule est

---

<sup>3</sup>Le cas correspondant à des valeurs nulles de ces entiers conduit à une fonction d'onde strictement nulle, et n'a donc pas à être considéré.

$$\epsilon_{1,1,1} = \frac{3h^2}{8mV_A^{2/3}} \quad (3.24)$$

Il est toujours possible de redéfinir les niveaux d'énergie en leur soustrayant l'énergie la plus basse, de telle sorte que l'énergie du niveau fondamental soit nulle. On peut donc toujours considérer que  $\epsilon_0 = 0$ . Avec cette convention, le potentiel chimique pour les bosons est donc nécessairement *négatif*.

Il est possible d'exprimer l'entropie uniquement en fonction des nombres moyens d'occupation  $\langle n_i \rangle$ . En effet, comme

$$y_i = \exp(\beta(\mu - \epsilon_i)) = \frac{\langle n_i \rangle}{\langle n_i \rangle + 1} \quad (3.25)$$

et que

$$\beta(\mu - \epsilon_i) = \log y_i = \log \left[ \frac{\langle n_i \rangle}{\langle n_i \rangle + 1} \right] \quad (3.26)$$

un calcul simple montre que

$$S_{BE} = k_B \sum_i [(\langle n_i \rangle + 1) \log(\langle n_i \rangle + 1) - \langle n_i \rangle \log \langle n_i \rangle] \quad (3.27)$$

### 3.3 La statistique de Fermi-Dirac

Cette statistique a été proposée pour l'étude des systèmes d'électrons par E. Fermi en 1926 et replacée dans le contexte de la mécanique quantique par P.A.M. Dirac la même année.

La fonction de partition relative à cette statistique s'obtient par une formule analogue à 3.7, avec cette différence importante que maintenant les nombres  $n_i$  ne peuvent prendre que les valeurs 0 et 1, comme conséquence du principe d'exclusion. On en déduit immédiatement

$$Z_{FD} = \prod_i z_i \quad (3.28)$$

où maintenant

$$z_i = 1 + y_i \quad (3.29)$$

Le grand-potentiel a pour expression

$$\Omega_{FD} = -k_B T \sum_i \log(1 + y_i) \quad (3.30)$$

d'où l'on tire

– l'entropie

$$S_{FD} = - \left( \frac{\partial \Omega_{FD}}{\partial T} \right)_{\mu, V} = k_B \sum_i \log(1 + y_i) - \frac{1}{T} \sum_i (\mu - \epsilon_i) \frac{y_i}{1 + y_i} \quad (3.31)$$

– la pression

$$P_{FD} = - \left( \frac{\partial \Omega_{FD}}{\partial V} \right)_{\mu, T} = \sum_i \frac{y_i}{1 + y_i} \frac{d\epsilon_i}{dV} \quad (3.32)$$

– le nombre moyen de fermions occupant l'état  $i$

$$\langle n_i \rangle_{FD} = - \left[ \left( \frac{\partial \Omega_{FD}}{\partial \mu_i} \right)_{T, V, \mu_{j \neq i}} \right]_{\mu_k = \mu} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\epsilon_i - \mu}{k_B T}\right) + 1} \quad (3.33)$$

Cette dernière expression est considérée comme caractérisant la distribution de Fermi-Dirac. On notera que ces nombres moyens sont, comme il se doit, inférieurs à 1, et que, par ailleurs, le potentiel chimique peut prendre ici n'importe quelle valeur positive ou négative.

Le nombre total moyen s'en déduit facilement

$$N_0^{FD} = \sum_i \langle n_i \rangle_{FD} = \sum_i \frac{y_i}{1 + y_i} = \sum_i \frac{1}{\exp\left(\frac{\epsilon_i - \mu}{k_B T}\right) + 1} \quad (3.34)$$

ainsi que l'énergie interne

$$U_{FD} = \sum_i \epsilon_i \langle n_i \rangle_{FD} = \sum_i \frac{\epsilon_i}{\exp\left(\frac{\epsilon_i - \mu}{k_B T}\right) + 1} \quad (3.35)$$

Les particules étant supposées ne pas interagir entre elles, la relation

$$P_{FD} V_A = \frac{2}{3} U_{FD} \quad (3.36)$$

est valable ici encore.

L'entropie peut aussi être réécrite en fonction des  $\langle n_i \rangle$  uniquement. On trouve cette fois

$$y_i = \exp(\beta(\mu - \epsilon_i)) = \frac{\langle n_i \rangle}{1 - \langle n_i \rangle} \quad (3.37)$$

et

$$\beta(\mu - \epsilon_i) = \log y_i = \log \left[ \frac{\langle n_i \rangle}{1 - \langle n_i \rangle} \right] \quad (3.38)$$

d'où

$$S_{FD} = k_B \sum_i [(\langle n_i \rangle - 1) \log(1 - \langle n_i \rangle) - \langle n_i \rangle \log \langle n_i \rangle] \quad (3.39)$$

### 3.4 La limite classique : distribution de Maxwell-Boltzmann

Il est intéressant de comparer les expressions des  $\langle n_i \rangle$  données par les distributions de Bose-Einstein et de Fermi-Dirac, dans leurs évolutions en fonction de la quantité  $u = \beta(\epsilon_i - \mu)$ . Dans la distribution de Bose-Einstein,  $u$  ne peut qu'être positif. Pour  $u \rightarrow 0^+$ ,  $\langle n_i \rangle_{BE} \rightarrow +\infty$  tandis que pour  $u \gg 1$ ,

$$\langle n_i \rangle_{BE} \approx \exp(\beta(\mu - \epsilon_i)) \quad (3.40)$$

Dans la distribution de Fermi-Dirac,  $u$  peut varier de  $-\infty$  à  $+\infty$ . Lorsque  $u \rightarrow -\infty$ ,  $\langle n_i \rangle_{FD} \rightarrow 1$ . Pour  $u = 0$  on a  $\langle n_i \rangle_{FD} = 1/2$ , et pour  $u \gg 1$ ,

$$\langle n_i \rangle_{FD} \approx \exp(\beta(\mu - \epsilon_i)) \quad (3.41)$$

On constate donc que pour  $u = \beta(\epsilon_i - \mu) \gg 1$  les deux distributions ont la même forme asymptotique, qui est la distribution de Maxwell-Boltzmann :

$$\langle n_i \rangle_{MB} = \exp(\beta(\mu - \epsilon_i)) \quad (3.42)$$

c'est-à-dire la distribution obtenue en statistique classique. Pour l'une comme pour l'autre des deux statistiques quantiques, cette limite correspond à des nombres moyens d'occupation très faibles :

$$\langle n_i \rangle \ll 1 \quad (3.43)$$

Cette circonstance intervient lorsque le nombre total moyen de particules est très faible en regard du nombre d'états disponibles. On est alors en présence d'un gaz très dilué.

Pour être plus précis, posons  $X = \exp(-u)$ . Pour une même valeur de  $u$  telle que  $u \gg 1$ , on a

$$\frac{\langle n_i \rangle_{BE}}{\langle n_i \rangle_{MB}} \approx 1 + X \qquad \frac{\langle n_i \rangle_{FD}}{\langle n_i \rangle_{MB}} \approx 1 - X \qquad (3.44)$$

où l'on voit que les distributions quantiques diffèrent de la distribution classique de moins de 5% pour  $X \leq 20$ , c'est-à-dire pour  $u \geq 3$ .

En règle générale, la condition  $u \gg 1$  n'est satisfaite que pour des températures suffisamment élevées, pour lesquelles le potentiel chimique  $\mu$  prend des valeurs négatives, grandes en valeurs absolues. Dans ce domaine, les différences d'origine quantique entre bosons et fermions disparaissent pour ce qui concerne les distributions statistiques, et la limite, dite classique, de Maxwell-Boltzmann s'applique. Les écarts par rapport à cette limite se manifestent plutôt à des températures suffisamment basses. On dit qu'apparaît alors une *dégénérescence quantique*, et les systèmes considérés dans ces conditions sont dits *dégénérés*. Au zéro absolu, la dégénérescence est dite complète.

Il est utile de préciser ici que l'applicabilité de la limite classique de Maxwell-Boltzmann ne signifie pas pour autant que l'on puisse traiter le système étudié par la mécanique classique, c'est-à-dire au moyen d'un espace des phases. Il s'agit là de deux sortes d'approximation dont les conditions d'application sont différentes <sup>4</sup>.

Examinons de plus près l'évolution des distributions quantiques en fonction de la température. Nous admettrons ici que le potentiel chimique particulaire  $\mu$  est une fonction décroissante de la température.

### 3.4.1 Distribution de Bose-Einstein

Dans le cas de la distribution de Bose-Einstein, le potentiel chimique reste négatif. On voit alors que si  $\mu$  reste fini lorsque  $T \rightarrow 0$ , tous les nombres moyens d'occupation  $\langle n_i \rangle$  tendent vers 0, y compris celui du niveau fondamental. Ceci est inacceptable puisqu'on a affaire, a priori, à un système non exempt de particules. Force est donc d'admettre que  $\mu$  doit tendre vers 0 vers les basses températures. On montre en effet que lorsque la température décroît,  $\mu$  augmente, atteint la valeur 0 pour une certaine température  $T_c$ , et garde cette valeur nulle jusque  $T = 0$ . En dessous de cette température  $T_c$ , on assiste à un phénomène d'accumulation des particules bosoniques dans l'état fondamental. Ce phénomène baptisé "condensation de Bose-Einstein" s'apparente à la formation de gouttes de liquide dans un gaz, tout en étant de nature très différente des changements d'état usuellement observés<sup>5</sup>. Cet effet prévu par Einstein en 1925 a finalement été mis en évidence expérimentalement en 1995 par E. A. Cornell et C. E. Wiemann et indépendamment par W. Ketterle, ce qui leur a valu de recevoir le prix Nobel de Physique en 2001<sup>6</sup>. Dans cet état extrême de la matière appelé "condensat de Bose-Einstein"<sup>7</sup>, les particules agissent de façon collective. Cette découverte ouvre ainsi la voie à la réalisation de sources atomiques cohérentes qui représenteraient, pour les ondes de matière, l'équivalent des sources maser ou laser pour les ondes électromagnétiques, avec des applications dans les mesures de précision et la nanotechnologie <sup>8</sup>.

On notera que ce phénomène de condensation intervenant pour des températures voisines du zéro absolu peut être prévu théoriquement en considérant la bien nommée fonction de partition. Celle-ci est en effet la somme de termes tels que  $\exp \beta(E_a + |\mu|)$  qui, lorsque  $T$  tend vers zéro, sont tous nuls, à l'exception du terme correspondant au niveau fondamental d'énergie nulle, et pourvu que la limite de  $\beta|\mu|$  soit bien zéro. La fonction de partition devient alors égale à 1. Il s'ensuit que l'entropie et

<sup>4</sup>Une discussion sur ce sujet peut être trouvée dans l'ouvrage de R. Castaing, "Thermodynamique statistique", Masson et Cie, 1970, paragraphe XI 8.

<sup>5</sup>Actuellement, on estime que la transition de phase observée dans l'Hélium IV où ce liquide passe de la phase I dite normale à la phase II dite superfluide est due à une condensation de Bose-Einstein.

<sup>6</sup>cf : <http://www.colorado.edu/physics/2000/bec/>;

<http://physicsweb.org/article/world/10/3/3>;

<http://atomoptic.iota.u-psud.fr/francais/rech/bec/main.html>.

<sup>7</sup>Cornell et Wieman ont obtenu un condensat pur d'environ 2000 atomes de rubidium à la température de 20 nK!

<sup>8</sup>Voir à ce sujet "Le laser à atomes en quête d'un futur industriel", C. Westbrook, P. Bouyer, C. Michaut, La Recherche, n° 367, septembre 2003.

les capacités calorifiques tendent vers zéro, conformément au 3<sup>ème</sup> principe de la Thermodynamique, ou principe de Nernst-Planck. Cette conclusion, conforme à l'expérience et que les théories classiques ne pouvaient prévoir, a constitué un succès pour les statistiques quantiques. Ceci révèle également la différence de nature entre un gaz parfait classique et un gaz parfait quantique. Bien que les interactions entre particules aient été négligées, il subsiste néanmoins une corrélation entre les particules, provenant de l'indiscernabilité et des symétries qui en résultent. Cette corrélation donne l'effet le plus sensible à basse température : dans le cas de la statistique de Bose-Einstein, il n'y a qu'un seul état fondamental où il est permis à toutes les particules bosoniques de se rassembler<sup>9</sup>.

Pour  $T \gg T_c$ ,  $\mu$  devient suffisamment grand en valeur absolue pour que soit valable l'approximation classique de la distribution de Bose-Einstein en distribution de Maxwell-Boltzmann. Cette température  $T_c$  joue le rôle de température de dégénérescence, au-dessous de laquelle le gaz de Bose est dégénéré<sup>10</sup>.

### 3.4.2 Distribution de Fermi-Dirac

Dans le cas de la distribution de Fermi-Dirac, le potentiel chimique peut prendre des valeurs négatives ou positives. Considérons encore le cas où  $T \rightarrow 0$ . Nous admettrons qu'à la limite  $T = 0$ ,  $\mu$  prend une valeur finie positive notée  $\epsilon_F$  et appelée "niveau de Fermi"<sup>11</sup>. On voit alors que les nombres moyens d'occupation  $\langle n_i \rangle$  sont nuls pour tous les états d'énergie supérieure à  $\epsilon_F$ , et égaux à 1 pour les états d'énergie inférieure à  $\epsilon_F$  :

$$\begin{aligned} \langle n_i \rangle &= 1 & \text{si } \epsilon_i < \epsilon_F \\ \langle n_i \rangle &= 0 & \text{si } \epsilon_i > \epsilon_F \end{aligned} \quad (3.45)$$

En d'autres termes, au zéro absolu, on assiste ici aussi à une sorte d'accumulation des particules vers les niveaux d'énergie les plus bas, les niveaux d'énergie inférieurs au niveau de Fermi étant alors les seuls occupés. Cependant, de par le principe d'exclusion, les particules fermioniques ne peuvent toutes se condenser dans un seul et même état. Aussi, au zéro absolu, d'autres états que l'état fondamental doivent être occupés. Ceci explique pourquoi au zéro absolu le potentiel chimique correspondant ne tend pas vers zéro, mais vers une valeur finie positive qui représente l'énergie maximum que peuvent posséder ces particules fermioniques au zéro absolu. Rappelons aussi que le potentiel chimique particulière représente le travail à fournir pour augmenter d'une unité le nombre de particules.

A température finie, et pour un potentiel chimique positif, c'est-à-dire pour des températures relativement basses, le nombre moyen  $\langle n_i \rangle$  prend la valeur 0,5 pour  $u = 0$ , et passe de la valeur 0,12 pour  $u = 2$  à la valeur 0,88 pour  $u = -2$ . Ainsi, dans l'intervalle  $-2 \leq u \leq 2$  on observe une évolution rapide du nombre moyen depuis des valeurs faibles dans le domaine  $u \geq 2$  à des valeurs voisines de 1 dès que  $u$  devient négatif. On peut donc dire qu'à relativement basse température, le changement brusque des nombres moyens d'occupation des états intervient pour des états dont l'énergie est voisine du niveau de Fermi, dans un intervalle dont l'extension est de l'ordre de  $4/\beta = 4k_B T$ , donc très étroite à basse température.

On montre qu'à mesure que la température augmente, le potentiel chimique diminue. Il s'annule pour une température voisine<sup>12</sup> de la température dite température de Fermi, définie par

$$T_F = \frac{\epsilon_F}{k_B} \quad (3.46)$$

Pour des températures supérieures, le potentiel chimique devient négatif, et pour  $T \gg T_F$ , la distribution de Fermi-Dirac prend la forme de la distribution limite classique de Maxwell-Boltzmann. La

---

<sup>9</sup>L'effet le plus spectaculaire s'expliquant par le principe d'exclusion est sans doute l'apparition d'une pression, dite de dégénérescence, exercée par les électrons de la matière confinée d'une naine blanche : cette pression s'oppose aux forces de gravitation et empêche par là-même l'effondrement de l'étoile.

<sup>10</sup>On pourra trouver une étude détaillée de la condensation de Bose-Einstein dans les ouvrages suivants : A. Sommerfeld, "Thermodynamics and Statistical Mechanics", Academic Press Inc., 1956, & 38; G. Bruhat, A. Kastler, "Thermodynamique", Masson Ed., 1962, & 156; B. Diu, G. Guthmann, D. Lederer, B. Roulet, "Physique Statistique", Hermann Ed., 1989, p. 801.

<sup>11</sup>Ou énergie de Fermi.

<sup>12</sup>La température à laquelle le potentiel chimique s'annule est  $T_F \sqrt{\frac{12}{\pi^2}} \approx 1,1 T_F$ .



température de Fermi peut être considérée comme la température de dégénérescence au-dessous de laquelle le gaz de Fermi devient “dégénéré”. On notera cependant la grande différence de comportement dans leurs domaines respectifs de dégénérescence entre un gaz de Bose et un gaz de Fermi. Pour le gaz de Fermi, on n’observe rien de comparable à la condensation du gaz de Bose à la température de dégénérescence : en fait, il ne se passe rien de particulier à la température  $T_F$ .

On montre que la température de Fermi  $T_F$  croît avec la densité  $N/V$  du gaz et est inversement proportionnelle à la masse des particules constituantes<sup>13</sup>. De ce fait, sa valeur peut être très différente d’un système à un autre. Ainsi, pour des systèmes constitués d’atomes ou de molécules de spins demi-entiers,  $T_F$  est de l’ordre du Kelvin. Par contre, pour les électrons de conduction d’un métal,  $T_F$  est de l’ordre  $10^4$  K. Pour décrire les propriétés de conduction d’un métal, on assimile couramment l’ensemble des électrons de conduction à un gaz parfait de Fermi. Etant donné la très grande valeur de la température de Fermi correspondante, il est légitime d’utiliser pour ce gaz l’approximation de basses températures. Avec un bon degré d’approximation, les électrons de conduction peuvent donc être considérés comme formant un gaz de Fermi complètement dégénéré.

L’application de la statistique quantique de Fermi aux électrons d’un solide enregistra un succès spectaculaire en fournissant une explication au fait qu’aux températures usuelles le gaz d’électrons donne une contribution négligeable à la capacité calorifique des solides, qui reste alors régie par la loi de Dulong et Petit<sup>14</sup>.

### 3.5 Fonction de partition canonique d’un gaz parfait dans la limite classique

Dans la limite des nombres moyens d’occupation très faibles (eq. 3.43), l’entropie d’un gaz parfait quantique (de Bose, eq. 3.27, ou de Fermi, eq. 3.39) prend la forme

$$S \approx k_B \sum_i \langle n_i \rangle [1 - \log \langle n_i \rangle] \quad (3.47)$$

avec

$$\langle n_i \rangle \approx y_i = \exp \beta(\mu - \epsilon_i) \quad (3.48)$$

On en déduit

$$\frac{S}{k_B} \approx \langle N \rangle (1 - \beta\mu) + \beta U \quad (3.49)$$

et l’énergie libre

$$F = U - TS = \frac{1}{\beta} \left( \beta U - \frac{S}{k_B} \right) \approx \frac{1}{\beta} (\beta\mu - 1) \langle N \rangle \quad (3.50)$$

Or

$$\langle N \rangle = \sum_i \langle n_i \rangle \approx \exp \beta\mu \sum_i \exp(-\beta\epsilon_i) = \exp \beta\mu z_{\text{part}} \quad (3.51)$$

où

$$z_{\text{part}} = \sum_i \exp(-\beta\epsilon_i) \quad (3.52)$$

est la fonction de partition pour une particule. D’où

$$\beta\mu \approx \log \frac{\langle N \rangle}{z_{\text{part}}} \quad (3.53)$$

et

---

<sup>13</sup>  $T_F = \frac{\hbar^2}{2mk_B} (3\pi^2 \frac{N}{V})^{2/3}$

<sup>14</sup>Pour l’application de la statistique de Fermi aux semi-conducteurs, voir par exemple P. Kireév, “La physique des semi-conducteurs”, Ed. Mir, 1975.

$$\beta F \approx \langle N \rangle \log \frac{\langle N \rangle}{e z_{\text{part}}} = \log \left( \frac{\langle N \rangle}{e z_{\text{part}}} \right)^{\langle N \rangle} \quad (3.54)$$

avec  $e = 2,71828\dots$ . Effectuons alors un passage de la distribution grand-canonique à la distribution canonique en imposant que le nombre de particules soit fixe et égal à  $N_0$ . On identifie alors la valeur moyenne  $\langle N \rangle$  à  $N_0$ , et la fonction de partition à

$$Z_0 = \exp -\beta F \quad (3.55)$$

On trouve ainsi

$$Z_0 = \frac{z_{\text{part}}^{N_0}}{\left(\frac{N_0}{e}\right)^{N_0}} \quad (3.56)$$

Ce résultat est à comparer au résultat classique

$$Z_0 = \frac{z_{\text{part}}^{N_0}}{N_0!} \quad (3.57)$$

où le facteur  $N_0!$  est généralement introduit de façon ad hoc pour tenir compte de l'indiscernabilité des particules. Bien que, selon l'approximation de Stirling, les deux nombres  $N_0!$  et  $\left(\frac{N_0}{e}\right)^{N_0}$  soient pratiquement égaux lorsque  $N_0$  est suffisamment grand, ils sont néanmoins différents en principe. La prise en compte de l'indiscernabilité des particules dans l'ensemble grand-canonique, et ce, dans le cadre de l'étude des statistiques quantiques, permet donc de trouver très directement l'expression correcte de la fonction de partition canonique d'un gaz parfait. Une approche plus sophistiquée, basée sur une méthode due à C. G. Darwin et R. H. Fowler, conduit au même résultat<sup>15</sup>.

### 3.6 Distributions statistiques dans une bande d'énergie

Les distributions statistiques dont il a été question dans les précédents paragraphes expriment le nombre d'occupation moyen  $\langle n_i \rangle$  d'un état donné  $i$  d'énergie  $\epsilon_i$ . Si ce niveau d'énergie est dégénéré, c'est-à-dire s'il lui correspond plusieurs états  $i$  en nombre  $g(\epsilon_i)$ , le nombre moyen de particules d'énergie  $\epsilon_i$  est

$$\langle N(\epsilon_i) \rangle = g(\epsilon_i) \langle n_i \rangle \quad (3.58)$$

Cette formule générale est valable aussi bien pour les distributions quantiques de Bose-Einstein et de Fermi-Dirac que pour leur limite classique de Maxwell-Boltzmann.

Pour les systèmes macroscopiques, le nombre de niveaux d'énergie par particule est si important que l'on peut souvent considérer l'ensemble de ces niveaux non plus comme une suite discrète mais plutôt comme un ensemble continu. On est alors amené à définir le nombre moyen de particules occupant une bande d'énergie  $d\epsilon$  au voisinage d'une énergie  $\epsilon$  comme

$$d \langle N(\epsilon) \rangle = g(\epsilon) d\epsilon \langle n(\epsilon) \rangle \quad (3.59)$$

où cette fois  $g(\epsilon)$  représente la *densité d'états*. On a ainsi

$$d \langle N(\epsilon) \rangle = \frac{g(\epsilon) d\epsilon}{\exp \beta(\epsilon - \mu) + B} \quad (3.60)$$

avec  $B = -1, +1$  ou  $0$  selon que l'on applique la statistique de Bose-Einstein, la statistique de Fermi-Dirac ou celle de Maxwell-Boltzmann, respectivement.

---

<sup>15</sup>Cette approche est exposée dans le livre de A. Sommerfeld, "Thermodynamics and statistical mechanics", p. 261.

### 3.7 Traitement classique des degrés de liberté de translation

Pour un gaz parfait enfermé dans un volume cubique d'arête  $L$ , les niveaux d'énergie de translation d'une particule sont donnés par la formule

$$\epsilon_i = \epsilon_{n_x, n_y, n_z} = \frac{h^2}{8mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (3.61)$$

où  $n_x$ ,  $n_y$  et  $n_z$  sont des entiers différents de 0. Le traitement par la mécanique classique de ces degrés de liberté de translation n'est possible que si l'écart entre deux niveaux d'énergie est petit par rapport à  $k_B T$ , ce qui conduit en gros à la condition

$$\Delta\epsilon \sim \frac{h^2}{8mL^2} \ll k_B T \quad (3.62)$$

Introduisant la longueur d'onde thermique<sup>16</sup>

$$\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad (3.63)$$

la condition précédente revient à la suivante

$$\lambda_T \ll L \quad (3.64)$$

qui exprime que la longueur d'onde associée à l'agitation thermique doit être faible par rapport à la dimension caractéristique  $L$  du volume enfermant le gaz.

Revenons alors à la condition d'application de la limite classique de Maxwell-Boltzmann

$$\langle n_i \rangle \approx \exp \beta(\mu - \epsilon_i) \ll 1 \quad (3.65)$$

Cette condition est satisfaite dès lors que

$$\exp \beta\mu \ll 1 \quad (3.66)$$

c'est-à-dire pour  $\mu$  négatif et tel que

$$-\beta\mu \gg 1 \quad (3.67)$$

D'après l'équation (3.53), cette condition revient à

$$z_{\text{part}} \gg \langle N \rangle \quad (3.68)$$

Or, si l'on estime  $z_{\text{part}}$  au moyen de la mécanique classique, c'est-à-dire avec une intégration dans l'espace des phases d'une particule classique, on trouve

$$z_{\text{part}} = \frac{V}{\lambda_T^3} \quad (3.69)$$

où  $V = L^3$  est le volume offert au gaz. Par conséquent, la condition d'application de la limite classique de Maxwell-Boltzmann s'écrit

$$\lambda_T \ll \left( \frac{V}{\langle N \rangle} \right)^{1/3} = \frac{L}{(\langle N \rangle)^{1/3}} \quad (3.70)$$

On note que  $V / \langle N \rangle$  représente le volume moyen disponible pour une particule dans le gaz, et que la statistique classique s'applique dès lors que la longueur d'onde thermique est faible par

---

<sup>16</sup>Celle-ci se déduit en égalant à  $\pi k_B T$  l'énergie cinétique de translation  $\frac{p^2}{2m}$ , et en tenant compte de la relation de de Broglie  $\lambda = \frac{h}{p}$ .

rapport à la dimension caractéristique de ce volume moyen. Comme cette condition est plus restrictive que la condition d'application de la mécanique classique (puisque  $\langle N \rangle \gg 1$  pour des systèmes macroscopiques), on voit que dès lors que la statistique de Maxwell-Boltzmann peut être appliquée, les degrés de liberté de translation peuvent être traités classiquement.

Rappelons alors qu'en mécanique classique un état d'une particule sans structure est caractérisé par la donnée de ses trois coordonnées de position,  $x$ ,  $y$  et  $z$ , et par les trois composantes  $p_x$ ,  $p_y$  et  $p_z$  de sa quantité de mouvement, et que l'on représente cet état par un point de coordonnées  $x$ ,  $y$ ,  $z$ ,  $p_x$ ,  $p_y$  et  $p_z$  dans un espace à *six dimensions*, appelé *espace des phases* de la particule. Classiquement, un point particulier dans cet espace caractérise donc un état, ou une phase, de la particule. Cependant, pour assurer la cohérence de la description au moyen de l'espace des phases avec les résultats rigoureux de la mécanique quantique, on est amené à attribuer à chaque état non pas un point mais un volume d'extension  $h^3$  au voisinage de chaque point dans cet espace. Ceci fait qu'un volume élémentaire  $d\Gamma = dx dy dz dp_x dp_y dp_z$  de l'espace des phases contient en fait  $d\Gamma/h^3$  états de la particule. Ainsi, pour un gaz parfait formé de particules sans structure et sans spin, la formule semi-classique donnant le nombre moyen de particules occupant un état dont le point représentatif se trouve dans  $d\Gamma$  est

$$d \langle N \rangle = \frac{d\Gamma}{h^3} \exp \beta(\mu - \epsilon) \quad (3.71)$$

où  $\epsilon = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$  est l'énergie cinétique de translation. Si les particules ont un spin  $s$ , chaque niveau d'énergie a une dégénérescence égale à  $2s + 1$  et l'on écrira alors

$$d \langle N \rangle = (2s + 1) \frac{d\Gamma}{h^3} \exp \beta(\mu - \epsilon) \quad (3.72)$$

L'intégration de cette formule sur toute la région d'espace des phases disponible (volume  $V$  dans l'espace ordinaire, composantes de la quantité de mouvement variant entre  $-\infty$  et  $+\infty$ ) donne

$$\langle N \rangle = (2s + 1) \frac{\exp \beta\mu}{h^3} V \left[ \int_{-\infty}^{+\infty} dp_x \exp \left( -\frac{\beta p_x^2}{2m} \right) \right]^3 \quad (3.73)$$

soit, tous calculs faits,

$$\langle N \rangle = (2s + 1) \frac{V}{\lambda_T^3} \exp \beta\mu \quad (3.74)$$

On peut étendre les formules précédentes au cas où le gaz est plongé dans un champ de forces extérieur dérivant de l'énergie potentielle  $V(x, y, z)$ . Dans ce cas, on a

$$\epsilon = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + V(x, y, z) \quad (3.75)$$

### 3.8 Fluctuations

Nous nous bornerons ici au calcul des écarts quadratiques moyens des nombres  $n_i$  de particules occupant un état  $i$ . Il est facile de montrer que ces grandeurs s'obtiennent par simple dérivation des valeurs moyennes  $\langle n_i \rangle$  (voir eq. 3.20) :

$$\Delta_i^2 = \langle n_i^2 \rangle - \langle n_i \rangle^2 = \frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial \langle n_i \rangle}{\partial \mu} \right)_{T,V} \quad (3.76)$$

Ecrivons alors  $\langle n_i \rangle$  sous la forme

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{\exp \beta(\epsilon_i - \mu) + B} \quad (3.77)$$

avec  $B = -1$ ,  $+1$  ou  $0$  selon que l'on applique la statistique de Bose-Einstein, la statistique de Fermi-Dirac ou celle de Maxwell-Boltzmann, respectivement.

Il vient

$$\frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial \langle n_i \rangle}{\partial \mu} \right)_{T,V} = \frac{\exp \beta(\epsilon_i - \mu)}{(\exp \beta(\epsilon_i - \mu) + B)^2} = \langle n_i \rangle^2 \left( \frac{1}{\langle n_i \rangle} - B \right) \quad (3.78)$$

La fluctuation relative est donc

$$r_i = \frac{\Delta_i}{\langle n_i \rangle} = \sqrt{\frac{1}{\langle n_i \rangle} - B} \quad (3.79)$$

soit, explicitement,

$$\begin{aligned} r_i^{FD} &= \sqrt{\frac{1}{\langle n_i \rangle} - 1} \\ r_i^{BE} &= \sqrt{\frac{1}{\langle n_i \rangle} + 1} \end{aligned} \quad (3.80)$$

$$r_i^{MB} = \sqrt{\frac{1}{\langle n_i \rangle}} \quad (3.81)$$

Comme on pouvait s'y attendre, ces fluctuations relatives sont d'autant plus importantes que les nombres moyens  $\langle n_i \rangle$  sont faibles. Ceci est le cas d'une façon générale pour la limite classique de Maxwell-Boltzmann, intervenant lorsque  $\langle n_i \rangle \ll 1$ , mais aussi pour les gaz quantiques dans les circonstances suivantes :

- pour le gaz de Fermi-Dirac dégénéré, pour des états tels que  $\epsilon_i > \epsilon_F$  ;
- pour le gaz de Bose-Einstein dégénéré, pour les états autres que l'état fondamental.