



CentraleSupélec

Physique Quantique & Statistique



Foreword Any error or contribution should be reported in the form of an issue, or a pull request for those who can use `git` and \LaTeX , to

https://github.com/mbataillou/Summaries/tree/master/Centrale/Physique_Quantique

You can notice that there is always place for improvement and your help is therefore welcome.

Auteurs

BATAILLOU ALMAGRO Marc

—

2016

Table des matières

I	Théorie	4
1	Les Approximations	5
1.1	Méthode des perturbations stationnaires	5
1.2	La méthode variationnelle	6
2	Représentation Microcanonique	7
2.0.1	Température statistique	7
2.0.2	Pression statistique et le potentiel chimique	8
2.1	Les fluctuations	8
3	Ensemble de particules en échange avec l'extérieur	9
3.1	Le gaz parfait	10
3.2	Grandeurs Moyennes	11
3.3	Dans le cas du GP	12
3.4	Fluctuations des grandeurs	12
3.4.1	Pour le GP	13
3.5	Entropie et paradoxe de Gibbs	13
3.6	Equivalences statistique et thermodynamique	14
3.6.1	Le cas du GP	15
3.7	Énergie libre et autres fonction thermodynamiques	15
3.8	Limite thermodynamique	15
4	Statistiques quantiques	16
4.1	Pauli et les statistiques	16
4.1.1	Bosons et fermions	16
4.2	Bosons : "statistique de Panurge"	17
4.3	Les fermions : "une politique d'exclusion"	17
4.4	La limite classique	18
4.4.1	Maxwell et Boltzmann	18
4.4.2	Identiques mais discernables	18
4.4.3	La limite classique	19
4.5	Gaz Quantiques parfaits (les bosons)	20

4.5.1	Condensats de Bose	20
4.6	De l'approximation classique à la limite classique	22
5	Le gaz de fermions : un métal idéal	23
5.1	Modèle de Drude	23
5.1.1	Un modèle de conductivité électrique	23
5.1.2	Un modèle de conductivité thermique	24
5.1.3	Loi de Wiedemann-Franz	24
5.1.4	Modélisation de l'indice de réfraction	24
5.2	Sommerfeld un peu de quantique fait la différence	25
5.2.1	Approximations et hypothèses	25
5.2.2	La boîte vue par Born et von Karman	25
5.2.3	Le gaz d'électrons à $T=0K$, niveau de Fermi	26
5.2.4	Au delà de la sphère de Fermi : $T > 0K$	27
II	TD's	29
TD 11	30
	Rappels	30
	Notions importantes	31
	Résultats	32
TD 12	33
	Rappels	33
	Notions importantes	33
	Résultats	34
TD 13	35
	Rappels	35
	Notions importantes	35
TD 14	37
	Rappels	37
	Notions Importantes	37
	Résultats	38
TD 15	39
	Rappels	39
	Notions importantes	40
	Résultats	41
TD 16	42
	Rappels	42
	Notions importantes	42
	Résultats	44
TD 17	45

	Rappels	45
	Notions importantes	45
	Résultats	46
TD 18		47
	Rappels	47
	Notions importantes	47
TD 19		49
	Rappels	49
	Notions importantes	49
	Résultats	50
TD 20		51
	Notions importantes	51
TD 21		52
	Rappels	52
	Notions importantes	52
TD 22		54
	Rappels	54
	Notions importantes	54

Première partie

Théorie

Chapitre 1

Les Approximations

1.1 Méthode des perturbations stationnaires

La théorie des perturbations stationnaires se base sur l'apparition d'un potentiel perturbatif \hat{W} sous la forme d'une quantité arbitrairement petite $\epsilon \ll 1$ telle que $\hat{W} = \epsilon \hat{V}$ avec V un potentiel fini.

En fait il faut valider la condition :

$$\frac{|\langle \varphi_k^{(0)} | \hat{W} | \varphi_i^{(0)} \rangle|}{|E_n^{(0)} - E_p^{(0)}|} \ll 1$$

Il faut que les perturbations soit petites devant l'écart entre 2 niveaux énergétiques.

On trouve les relations suivantes :

❖ Au premier ordre :

❖ L'énergie :

$$E \approx E_i^{(0)} + \langle \varphi_i^{(0)} | \hat{W} | \varphi_i^{(0)} \rangle$$

❖ La fonction propre :

$$|\varphi\rangle \approx |\varphi_i^{(0)}\rangle + \sum_{i \neq k} \frac{\langle \varphi_i^{(0)} | \hat{W} | \varphi_k^{(0)} \rangle}{E_i^{(0)} - E_k^{(0)}} |\varphi_k^{(0)}\rangle$$

❖ La fonction d'onde :

$$|\varphi\rangle \approx |\varphi_i^{(0)}\rangle + \sum_{i \neq k} \frac{|\langle \varphi_i^{(0)} | \hat{W} | \varphi_k^{(0)} \rangle|^2}{E_i^{(0)} - E_k^{(0)}} |\varphi_k^{(0)}\rangle$$

❖ Au deuxième ordre :

$$\approx E_i^{(0)} + \langle \varphi_i^{(0)} | \hat{W} | \varphi_i^{(0)} \rangle + \sum_{i \neq k} \frac{|\langle \varphi_k^{(0)} | \hat{W} | \varphi_i^{(0)} \rangle|^2}{E_i^{(0)} - E_k^{(0)}}$$

1.2 La méthode variationnelle

Elle se base sur le fait que si ϕ_t est un état quelconque qui s'écrit donc sur la base des états propres $\phi_t = \sum_i c_i |\varphi_i\rangle$ on a :

$$\langle \phi_t | \hat{H} | \phi_t \rangle \geq E_0 |c_i|^2 = E_0 \langle \phi_t | \phi_t \rangle$$

On va donc chercher à minimiser la fonctionnelle

$$E = \frac{\langle \phi_t | \hat{H} | \phi_t \rangle}{\langle \phi_t | \phi_t \rangle}$$

De plus comme ϕ_t est une superposition linéaire d'états on utilisera la méthode de Ritz qui dit que minimiser la fonctionnelle revient à résoudre

$$Hc - ES c = 0$$

avec la condition que le déterminant $|H - ES|$ soit différent de 0 (pour éviter la solution nulle). Et la normalisation de la fonction d'onde nous donne les solutions de l'approximation.

Chapitre 2

Représentation Microcanonique

On représente tous les états accessibles compatibles avec l'énergie E comme un ensemble fictif de systèmes isolés.

$$\Omega(E, N)$$

On met initialement en contact 2 systèmes de constantes (N_1, V_1, T_1) et (N_2, V_2, T_2) .

Pour prédire l'évolution du système on cherche le **maximum de l'entropie**.

$$\frac{\partial S'}{\partial E'} = 0$$

De plus il est important de prendre en compte les valeurs constantes comme E, V, N

$$\begin{aligned} dE &= dE_1 + dE_2 = 0 \Rightarrow dE_1 = -dE_2 \\ dN &= dN_1 + dN_2 = 0 \Rightarrow dN_1 = -dN_2 \\ dV &= dV_1 + dV_2 = 0 \Rightarrow dV_1 = -dV_2 \end{aligned}$$

2.0.1 Température statistique

On définit la température statistique, comme la température à l'équilibre.

$$\beta \equiv \frac{\partial \ln[\Omega(E)]}{\partial E}$$

De plus s'il y a **égalité des entropies statistiques et thermodynamiques**

$$\beta = \frac{1}{kT}$$

2.0.2 Pression statistique et le potentiel chimique

$$P = T \frac{\partial S}{\partial V}$$

$$\mu = -T \frac{\partial S}{\partial N}$$

2.1 Les fluctuations

On considère les deux systèmes précédents on ajoute l'augmentation des degrés de liberté.

$$\Omega(E_1, E) \approx E_1^{f_1} (E - E_1)^{f_2}$$

avec f_1 et f_2 les degrés de liberté de E_1 et E_2 respectivement

On a donc une fonction croissante en E_1 et une autre décroissante en E_1 . Le produit sera une fonction très piquée sur une valeur que l'on notera \tilde{E}_1 .

On réalise un développement de Taylor de $\ln P(E_1)$ autour de \tilde{E}_1

$$\ln P(E_1) \approx \ln P(\tilde{E}_1) + \frac{\partial^2 P(E)}{2 \partial E^2} (E_1 - \tilde{E}_1)^2$$

Ce qui nous permet de définir

$$\frac{1}{\sigma^2} = -\frac{\partial^2 P(E)}{\partial E^2}$$

Ce qui nous permet de voir que la loi de probabilité suit une loi gaussienne.

On obtiens ensuite :

$$\Delta E_1 = \sqrt{\sigma^2} \approx kT \sqrt{\frac{f_1 f_2}{f_1 + f_2}} \quad \frac{\Delta E_1}{\tilde{E}_1} \approx kT \sqrt{\frac{f_2}{f_1 (f_1 + f_2)}}$$

Ce qui implique que pour des système de taille macroscopiques $f \approx 10^{23}$ et donc $\frac{\Delta E_1}{\tilde{E}_1} \approx 10^{-11}$ des variations quasiment indétectables.

Chapitre 3

Ensemble de particules en échange avec l'extérieur

On traite dans ce cas d'un système noté s mis en contact avec un "réservoir" on a $E_R \gg E_s$ et $N_R \gg N_s$ le réservoir n'est pas modifié par l'influence de s . On considère de plus que le système $R + s$ est isolé.

On cherche à étudier la probabilité des micro-états de s quand il n'est plus isolé. On va étudier le cas "ensemble représentatif canonique", c'est à dire sans échange de particules. On opte pour représentation microcanonique du système. La probabilité que le couple (E, N) soit réparti en $(E_R + E_s, N_R + N_s)$ est :

$$\mathbb{P}(E, E_s, N, N_s) = \frac{\Omega(E_s, N_s) \Omega(E - E_s, N - N_s)}{\Omega(E, N)}$$

On a de plus comme R est faiblement affecté par s :

$$\begin{aligned} \ln(\Omega(E - E_s, N - N_s)) &\approx \ln(\Omega(E, N)) + \frac{\partial \ln[\Omega_R(E, N)]}{\partial E} E_s - \frac{\partial \ln[\Omega_R(E, N)]}{\partial N} N_s \\ &\approx \ln(\Omega(E, N)) - \beta_R E_s + \beta_R \mu_R N_s \end{aligned}$$

On en déduit :

$$\Omega_R(E - E_s, N - N_s) = \Omega_R(E, N) \exp(-\beta_R E_s + \beta_R \mu_R N_s)$$

et donc

$$\mathbb{P}(E, E_s, N, N_s) = \frac{\Omega_s(E_s, N_s) \Omega_R(E, N)}{\Omega(E, N)} \exp(-\beta_R E_s + \beta_R \mu_R N_s)$$

On note p_s la probabilité d'un micro-état de s conduisant à E_s

$$p_s = \frac{\Omega_R(E, N)}{\Omega(E, N)} \exp(-\beta_R E_s + \beta_R \mu_R N_s)$$

avec

$$\Xi = \frac{1}{\frac{\Omega_R(E, N)}{\Omega(E, N)}}$$

La fonction de partition de l'ensemble grand canonique. On la note Z dans le cas canonique (sans échange de particules). Sa construction est complexe car elle nécessite de sommer sur tous les états possibles et donc de connaître la dégénérescence des énergies.

Note : Pour calculer la fonction de partition présentée ci-dessus on va en fait utiliser la théorie des probabilités :

$$\sum_i^N p_i = 1 \Leftrightarrow \sum_i^N \frac{\exp(-\beta_R E_i)}{Z} = 1 \Leftrightarrow Z = \sum_i^N \exp(-\beta_R E_i)$$

Z est en fait un facteur de normalisation de la probabilité.

3.1 Le gaz parfait

Un gaz parfait est un ensemble de particules pour lesquelles l'énergie est uniquement d'origine cinétique. Elles sont donc indépendantes (pas d'énergie d'interaction) et ponctuelles (pas de d'énergie due moment cinétique ou au spin). On a

$$E_s = \sum_{j=1}^{N_s} \frac{p_{s,j}^2}{2m_j}$$

On calcule la fonction de partition du gaz parfait :

$$Z_{G,P} = \sum_s e^{-\beta_R E_s} = \sum_s e^{-\beta_R \sum_j \frac{p_{s,j}^2}{2m}} = \sum_s \prod_{j=1}^N e^{-\beta_R \frac{p_{s,j}^2}{2m}}$$

On considère que l'énergie totale est la somme des énergies individuelles.

On introduit alors la fonction de partition d'une particule

$$\xi = \sum_s \frac{p_{s,j}^2}{2m}$$

On a donc (attention c'est faux mais on l'introduit pour le moment pour suivre une construction logique de la fonction) :

$$Z_{G.P} = \xi^N$$

On utilise le fait que toutes les particules ont le même spectre énergétique car la même masse.

Note : avoir des particules dans une boîte représente le puits 3D

D'où :

$$\xi = \sum_{n_x, n_y, n_z} \exp\left(\frac{-(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)^2 \beta_R \pi^2 \hbar^2}{2mL^2}\right)$$

De plus si on réalise l'approximation classique, à savoir si $\Delta E \ll E_{thermique} \ll E$, on suppose donc continuité des états énergétiques.

$$\xi = \int \exp\left(\frac{\beta_R p^2 \hbar^2}{2m}\right) \frac{d\Gamma}{\hbar^3} = V \left(\frac{m}{2\pi\beta_R \hbar^2}\right)^{3/2}$$

Pour arriver à ce résultat il y a une notion importante à cerner.

En premier lieu

$$d\Gamma = dp^3 dr^3$$

Puis

$$\Delta E \ll E_{thermique} = \frac{3}{2} kT \Rightarrow \Delta E \beta \ll 1$$

D'où

$$e^{\beta \Delta E} \approx 1 + \beta \Delta E$$

Finalement

$$Z_{G.P} = V \left(\frac{m}{2\pi\beta_R \hbar^2}\right)^{3N/2}$$

On verra plus loin que cette expression n'est vraie que si les particules sont discernables et on trouve donc :

$$Z = \frac{\xi}{N!}$$

3.2 Grandeurs Moyennes

On a vu

$$Z = \sum_n \exp(-\beta_R E_n) = \sum_{E_n} g(E_n) \exp(-\beta_R E_n)$$

Attention! Il faut prendre en compte la multiplicité des complexions partageant E_n (et N_n si échange de particules) que l'on rassemble dans $g(E_n)$ (resp $g(E_N, N_N)$)
Si on permet l'échange de particules la fonction de partition vaut :

$$\Xi = \sum_n \exp(-\beta_R E_n + \beta_R \mu_R N_n) = \sum_{E_n} g(E_n, N_n) \exp(-\beta_R E_n + \beta_R \mu_R N_n)$$

Calcul de l'énergie moyenne dans le cas canonique

$$\bar{E}_{canon} = \sum_n E_n p_n = \sum_n E_n \frac{\exp(-\beta_R E_n)}{Z} = \frac{1}{Z} \left[-\frac{\partial}{\partial \beta_R} \sum_n \exp(-\beta_R E_n) \right]$$

On trouve

$$U = \bar{E}_{canon} = -\frac{\partial \ln(Z)}{\partial \beta_R}$$

Dans le cas grand canonique

$$\bar{N}_{Gcanon} = \sum_n N_n p_n = \sum_n N_n \frac{\exp(-\beta_R E_n + \beta_R \mu_R N_n)}{\Xi} = \frac{1}{\Xi \beta_R} \left[-\frac{\partial}{\partial \mu_R} \sum_n \exp(-\beta_R E_n) \right]$$

Donc

$$\bar{N}_{Gcanon} = \frac{1}{\beta_R} \left[-\frac{\partial \ln(\Xi)}{\partial \mu_R} \right]$$

et finalement

$$U = \bar{E}_{Gcanon} = -\frac{\partial \ln(\Xi)}{\partial \beta_R} + \mu_R \bar{N}_{Gcanon}$$

3.3 Dans le cas du GP

On obtiens un résultat nous indiquant l'équipartition de l'énergie (nombre de dimensions fois l'énergie thermique)

$$U = \bar{E}_{Gcanon} = \frac{3N}{2} kT$$

3.4 Fluctuations des grandeurs

On a montré que l'équilibre thermodynamique correspond à l'équivalence de la valeur moyenne et la valeur la plus probable cependant le système oscille de manière erratique autour de la valeur la plus probable

On a

$$\sigma^2(E) = (\Delta \bar{E})^2 = \bar{E}^2 - \bar{E}^2 = \sum_n p_n E_n^2 - \left(\sum_n p_n E_n \right)^2$$

En utilisant la fonction de partition canonique :

$$(\Delta \bar{E})^2 = \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta_R} - \frac{1}{Z^2} \frac{\partial Z}{\partial \beta_R} = \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta_R^2}$$

De même on obtiens les fluctuations sur le nombre de particules pour un ensemble grand canonique :

$$\sigma^2(N) = \frac{1}{\beta_R^2} \left[\frac{\partial^2 \ln(\Xi)}{\partial \mu_R^2} \right]$$

3.4.1 Pour le GP

$$\Delta E = \sqrt{\frac{3N}{2\beta^2}}$$

$$\frac{\Delta E}{\bar{E}} = \sqrt{\frac{2}{3N}}$$

De l'ordre de 10^{-10} % pour un mol de gaz (non détectable)

Pour ce qui est des fluctuations sur le nombre de particules :

$$\frac{\Delta N}{\bar{N}} = \sqrt{\frac{1}{N}}$$

3.5 Entropie et paradoxe de Gibbs

On écrit la forme canonique de l'entropie statistique :

$$S = -k \sum_s p_s \ln(p_s) = k \ln(Z) + k\beta \bar{E}$$

et dans le cas grand canonique :

$$S = k \ln(\Xi) + k\beta(\bar{E} - \mu \bar{N})$$

On présente le paradoxe de Gibbs :

Si on a 2 systèmes chacun avec leur entropie et arrivé un moment on leur permet d'échanger leurs particules et ainsi arriver à une entropie S. Il faut que $S = S_1 + S_2$

cependant on arrive à une erreur si l'on ne prend pas en compte le fait que c'est un ensemble de particules **indiscernables** ce qui d'après le principe de Pauli, qui rend **invariant l'état de part une permutation de particules identiques et indiscernables**.

On se doit donc de corriger notre définition de ξ

$$Z = \frac{\xi}{N!}$$

On a de plus définit pour arriver à ce paradoxe :

$$S_{G.P} = kN \left[\ln\left(\frac{V}{N\lambda^3}\right) + 5/2 \right] \text{ formule de Sackur-Tétrode}$$

et

$$\lambda = \sqrt{\beta \frac{2\pi\hbar^2}{m}}$$

3.6 Equivalences statistique et thermodynamique

Concept de chaleur apportée au niveau microscopique :

Il s'agit d'une modification des probabilités d'occupation des micro-états.

$$\delta Q = \sum_s dp_s E_s$$

Il existe donc un lien avec la modification d'entropie :

$$dS = k\beta_R \delta Q$$

On retrouve $\delta Q = TdS$ avec $\beta_R = \frac{1}{kT}$ Le travail : Il peut toujours s'écrire comme une variation de l'énergie consécutive à la variation d'une variable telle la longueur, la surface, le volume, la polarisation, le moment magnétique... On écrira de manière générique

$$dE_s = \nabla_x E_s \cdot dx$$

Ainsi

$$\delta W = \sum_s p_s \nabla_x E_s \cdot dx = X \cdot dx$$

avec la force généralisée :

$$X = \sum_s p_s \nabla_x E_s = \sum_s \frac{e^{-\beta_R E_s}}{Z} = -\frac{1}{Z\beta} \sum_s \nabla_x e^{-\beta_R E_s} = -\frac{1}{\beta} \nabla_x \ln(Z)$$

Qui permet d'établir une relation entre les forces généralisées (pression, champ électrique, aimantation, force de tension de surface...) et les variables d'état externes (taille, surface, volume, polarisation...). On construit ainsi l'équation d'état de l'objet étudié.

3.6.1 Le cas du GP

On sait que

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \left[\left(\frac{n_x \pi}{L_x} \right)^2 + \left(\frac{n_y \pi}{L_y} \right)^2 + \left(\frac{n_z \pi}{L_z} \right)^2 \right]$$

Ainsi en utilisant ξ calculée plus haut :

$$F = -kT \nabla_x \ln \left((L_x L_y L_z)^N \left(\frac{m}{2\pi\beta_R \hbar^2} \right)^{3N/2} \right)$$

et avec $\nabla_x = (\partial/\partial L_x) e_x$ on obtiens

$$F = -NkT \frac{e_x}{L_x}$$

Si on étudie la force normale à $L_y \times L_z$ on obtiens la loi des gaz parfaits : $PV = NkT$

3.7 Énergie libre et autres fonction thermodynamiques

On définit

$$F = \bar{E} - TS$$

Comme l'énergie libre qui se définit comme la partie de l'énergie qui peut être transformée en travail. On peut obtenir toutes les grandeurs thermodynamiques à partir de cette dernière.

3.8 Limite thermodynamique

On a vu antérieurement que les variations relatives du nombre de particules devient négligeable quand la taille du sous-système est macroscopique. On ne distingue donc pas le cas grand canonique.

De même on a vu que les fluctuations relatives de l'énergie sont quasiment nulles on peut donc confondre les 3 représentations. On parle de la limite thermodynamique.

Chapitre 4

Statistiques quantiques

4.1 Pauli et les statistiques

On a pu observer avec le paradoxe de Gibbs qu'il est dangereux d'oublier le caractère quantique des particules. Pour le moment on a pu traiter le problème du caractère indiscernable avec le $\frac{\xi^N}{N!}$. Les complications induites par la difficulté de calculer des sommes discrètes nous ont poussé à essayer d'utiliser l'approximation classique pour transformer les sommes en intégrales. On a ainsi négligé la quantification des niveaux d'énergie.

4.1.1 Bosons et fermions

On rappelle que l'on a vu 2 grandes familles de particules qui ont chacune un comportement particulier suite à une permutation quelconque de 2 particules

❖ Les bosons, la symétrie :

$$\varphi_{bosons}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_N) = \varphi_{bosons}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_j, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N)$$

❖ Les fermions, l'anti-symétrie :

$$\varphi_{bosons}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_N) = -\varphi_{bosons}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_j, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N)$$

Pour passer à l'analyse de la physique statistique on va présenter tout de même l'ensemble dans lequel on va travailler. On travaille dans une représentation Grand canonique pour prendre en compte le nombre de particules par niveau. Cependant nous utiliserons une astuce, nous prendrons un nombre de particules suffisamment élevé pour que $\tilde{N} = N$. On a donc plus vraiment de variation de particules et μ devient un facteur de normalisation que l'on calculera à partir du nombre de particules.

4.2 Bosons : "statistique de Panurge"

On se rend compte qu'il est impossible de sommer sur tous les états comme on antérieurement si l'on prend en compte le caractère anti-symétrique. On procède donc différemment, sommons sur le nombre de particules pour chacune d'entre elles. C'est à dire :

$$\Xi_b = \sum_{\{N_i\}} e^{-\beta \sum_i N_i (\epsilon_i - \mu)}$$

Un exemple pour faciliter la compréhension.

Soit un ensemble de particules avec 2 niveaux d'énergie E_1, E_2 qui peuvent être peuplés par 2 et 1 particules respectivement.

$$\begin{aligned} \Xi_b &= \sum_{\{N_1\}, \{N_2\}} e^{-\beta \sum_i N_i (\epsilon_i - \mu)} = \sum_{N_1=\{0,1,2\}} e^{-\beta N_1 (\epsilon_1 - \mu)} \sum_{N_2=\{0,1\}} e^{-\beta N_2 (\epsilon_2 - \mu)} = \\ &= (1 + e^{-\beta (\epsilon_1 - \mu)} + e^{-\beta 2 (\epsilon_1 - \mu)}) (1 + e^{-\beta (\epsilon_2 - \mu)}) \end{aligned}$$

Prenons désormais le cas d'intérêt, les bosons, il est important de comprendre que pour les bosons il n'y a pas de limite par état puis qu'ils peuvent co-exister dans un même état. En réécrivant Ξ_b

$$\Xi_b = \sum_{\{N_i\}} e^{-\beta \sum_i N_i (\epsilon_i - \mu)} = \prod_i \sum_{N_i} e^{-\beta N_i (\epsilon_i - \mu)}$$

On se rend compte que si N grand, ce que l'on a déjà stipulé antérieurement on peut considérer $N \rightarrow \infty$ et donc utiliser la formule de la somme d'une série géométrique.

$$\Xi_b = \prod_i \frac{1}{1 - e^{-\beta N_i (\epsilon_i - \mu)}}$$

Il faut évidemment que $\mu < \epsilon_0 \leq \epsilon_i$ On calcule donc le nombre moyen de particules :

$$\bar{N} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln(\Xi_b)}{\partial \mu} = \sum_i \frac{1}{e^{-\beta (\epsilon_i - \mu)} - 1} = \sum_i \bar{N}_i$$

4.3 Les fermions : "une politique d'exclusion"

On va procéder de manière identique cependant on va prendre en compte le fait qu'au maximum $2s + 1$ particules peuvent se trouver dans un état énergétique, avec s le spin. Cependant dans un premier temps on ne le prendra pas en compte, on suppose donc qu'il peut y avoir 0 ou 1 particule par niveau énergétique. On l'applique à :

$$\Xi_f = \prod_i \sum_{N_i} e^{-\beta N_i (\epsilon_i - \mu)} = \prod_i (1 + e^{-\beta (\epsilon_i - \mu)})$$

Et donc :

$$\bar{N} = N = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln(\Xi_b)}{\partial \mu} = \sum_i \frac{1}{e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)} + 1} = \sum_i \bar{N}_i$$

4.4 La limite classique

4.4.1 Maxwell et Boltzmann

On va se centrer dans cette section sur le fait que si $\epsilon_i \gg \mu$ les deux statistiques sont similaires car l'exponentielle est grande devant 1. On est alors à la limite classique et on tend vers la distribution de Maxwell-Boltzmann.

$$\bar{n}_i \approx e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)}$$

De plus à la limite classique on dit que les fonctions de partition prennent la forme des "faibles nombres d'occupation". Cette forme est en fait due au fait que les bosons ont tendance à se séparer à haute température et on à des niveaux occupés par 0 ou 1 particule.

On obtiens donc :

$$\Xi_b = \prod_i \sum_{N_i} e^{-\beta N_i (\epsilon_i - \mu)} = \prod_i (1 + e^{-\beta N_i (\epsilon_i - \mu)}) = \Xi_f$$

Essayons d'exprimer nos fonctions de partition avec ξ :

❖ Bosons :

$$\ln \Xi_b = \sum_i \ln [1 - e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)}]^{-1} \approx \sum_i e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)} \approx e^{\beta\mu} \sum_i e^{-\beta\epsilon_i} \approx e^{\beta\mu} \xi$$

❖ Fermions :

$$\ln \Xi_f = \sum_i \ln [1 + e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)}]^{+1} \approx \sum_i e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)} \approx e^{\beta\mu} \sum_i e^{-\beta\epsilon_i} \approx e^{\beta\mu} \xi$$

On a utilisé $\ln(1 + x) \approx x$ avec $x \ll 1$

4.4.2 Identiques mais discernables

On présente ce fait, bien que paradoxal il est réalisable. Par exemple sur un réseau cristallin ou encore des particules piégées dans divers pièges qui ont une position

discernable.

On a alors :

$$Z = \xi^N$$

De plus la probabilité qu'une particule a soit dans l'état ϵ_i est :

$$P_{a,i} = \frac{e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)}}{\xi} \left(\frac{e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)}}{\xi} \right)^{N-1} = \frac{e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)}}{\xi}$$

Puis

$$\bar{N}_i = NP_{a,i} = N \frac{e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)}}{\xi}$$

qui est l'expression de Maxwell-Boltzmann

4.4.3 La limite classique

Cette partie permet de connecter beaucoup d'éléments que l'on avait admis jusqu'ici. La limite classique, on avait déjà entendu parler de cette notion dans le TD 1 on parlait à ce moment là d'une comparaison entre la longueur d'onde de De Brooglie et la distance caractéristique. Voyons voir comment on y arrive.

On a vu que pour parler de limite classique il fallait que $e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)} \gg 1$ et donc $\beta(\epsilon_i - \mu) \gg 1$, dans l'idéal $e^{-\beta\mu} \gg 1$. On notera $\beta\mu = \alpha$, la "fugacité". Calculons μ dans le cas du gaz parfait.

$$\mu_{GP} = \frac{\partial F}{\partial N} = \frac{\partial}{\partial N} [-NkT(1 - \ln(n\lambda^3))] = kT \ln(n\lambda^3)$$

Ou on a utilisé $Z = \frac{\xi^N}{N!}$ qui ne s'applique s'il y a faible occupation des états (comme vu antérieurement)

On obtiens donc :

$$e^{\beta\mu} = n\lambda^3 \ll 1 \quad \beta\mu \rightarrow -\infty \Rightarrow n^{-1/3} \gg \lambda$$

En effet :

$$n\lambda^3 \rightarrow 0 \Rightarrow n^{1/3}\lambda \rightarrow 0$$

Avec n la densité de particules en N/m^3

On obtiens aussi la condition :

$$\xi \gg N$$

4.5 Gaz Quantiques parfaits (les bosons)

4.5.1 Condensats de Bose

Si on prend l'énergie du fondamental comme nulle, $\epsilon_0 = 0$. On doit nécessairement avoir pour la convergence de la statistique de Bose-Einstein $\mu \leq 0$. Il existe une température que l'on nomme "température de Bose" à laquelle $\mu = 0$. La statistique n'est plus capable de décrire toutes les particules.

Réfléchissons à la condition pour laquelle un nombre macroscopique de particules serait dans l'état ϵ_0

$$N_{macro} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_0 - \mu)} - 1} \Rightarrow \mu_c = -\frac{1}{N_{macro}\beta}$$

On a donc μ_c proche de 0.

Dans ces conditions les particules vont en fait se condenser dans une zone très réduite de l'espace des phases. A cette température c'est le comportement quantique qui l'emporte, on ne parle plus de superposition statistique d'états mais d'un état quantique unique. On laisse ci-après une suite d'images extraites d'une vidéo produite par le groupe de recherche "La physique autrement" qui permettent de visualiser ce phénomène.

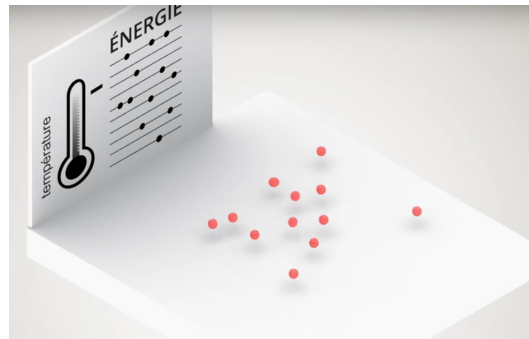


FIGURE 4.1 – Un ensemble de bosons dans un puits 2D à une température ambiante

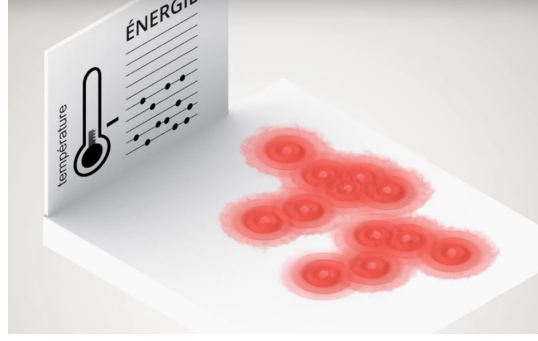


FIGURE 4.2 – Un ensemble de bosons dans un puits 2D à une température inférieure à l’antérieure, se rapprochant de la température de Bose

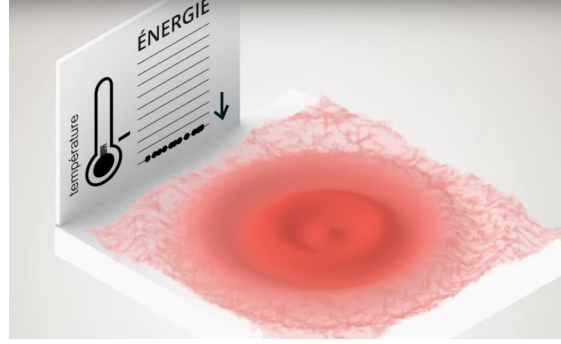


FIGURE 4.3 – Un ensemble de bosons dans un puits 2D à une température extrêmement proche de celle de Bose

Les photons

Une petite incision sur le cas des photons. Ce sont des bosons on peut donc écrire :

$$\bar{n} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_0 - \mu)} - 1}$$

Cependant ils existe de multiples phénomènes qui vont faire varier le nombre de particules. Cependant on peut essayer de calculer le nombre moyen optimum de photons (dans une enceinte de volume fini et en contact avec un thermostat) et minimisant l’énergie libre. $\frac{\partial F}{\partial N} = 0$ on donc $\mu = 0$.

On obtiens ensuite facilement les relations ci-dessous en prenant en compte que $E_i = n_i \hbar \omega_i$ et que l’on néglige les énergies de point zéro.

$$\bar{n}_{phot,i} = \frac{1}{e^{\beta(\hbar \omega_i)} - 1}$$

$$\langle \epsilon_i \rangle = \bar{n}_{phot,i} \hbar \omega_i = \frac{\hbar \omega_i}{e^{\beta(\hbar \omega_i)} - 1}$$

4.6 De l'approximation classique à la limite classique

On traite ici de la différence entre ces 2 notions qui peuvent porter confusion.

❖ Approximation Classique

- ❖ Utilités : On peut traiter l'énergie comme un continuum. On peut remplacer les sommes discrètes par des intégrales
- ❖ Conditions d'application : $kT \gg \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2}$ et molécules mono-atomiques car sinon d'autres paramètres sont à prendre en compte dans le calcul de l'énergie.

❖ Limite classique

- ❖ Utilités : Elle permet de négliger le caractère quantique, on confond par exemple la statistique de B-E et F-D.
- ❖ Conditions d'application :

$$\lambda \ll n^{-1/3}$$

Chapitre 5

Le gaz de fermions : un métal idéal

On va dans ce chapitre essayer de comprendre le fonctionnement des métaux. On va réaliser comme d'habitude une exposition chronologique des faits. On débute par l'approche de Drude qui ne prend pas en compte le caractère quantique et statistique des électrons.

5.1 Modèle de Drude

5.1.1 Un modèle de conductivité électrique

On suppose les électrons libres et indépendants. Cependant ils obtiennent une accélération constante pour une simple différence de potentiel. $\sum F = ma$ donc $q\Delta V = ma$. Alors Drude propose que les ions s'opposent au déplacement. On obtiens alors une équation du mouvement des électrons comme il suit :

$$\frac{dp}{dt} = -\frac{p}{\tau} + qE$$

τ représente le temps moyen entre 2 collisions. En plus on voit que si le champ électrique est coupé il traduit le temps de retour à l'équilibre. $p = e^{-t/\tau} + p_0$

On analyse le cas stationnaire pour obtenir :

$$\langle p \rangle = q\tau E$$

Et définir ainsi une densité de courant en fonction de la densité d'électrons (nbre/-vol) :

$$j = \rho q \frac{\langle p \rangle}{m} = \frac{\rho q^2 \tau}{m} E$$

On rappelle l'expression d'une densité de courant $j = \rho q v$

On a donc pu trouver qu'il existe une conductivité $\sigma = \frac{\rho q^2 \tau}{m}$

5.1.2 Un modèle de conductivité thermique

On sait que si l'on met en contact deux sources S_1, S_2 à températures différentes $T_1 > T_2$ on aura un transfert d'énergie afin d'atteindre l'équilibre à une température T_f . Soit ϕ le flux d'énergie entre les deux sources mise en contact en x .

$$\phi = \rho \frac{v}{2} \Delta E \approx \rho \frac{v}{2} \frac{dE}{dx} dx$$

Avec $dx = v\tau$ la distance moyenne entre 2 chocs. En plus on ajoute le fait que l'énergie acquise dépend en fait de T on procède à un changement de variable. $x = T(x)$ et on obtiens $\frac{dE(T)}{dT} \frac{dT}{dx}$
D'où

$$\phi \approx -\rho v^2 \tau c_p \frac{dT}{dx}$$

Avec c la capacité calorifique. De plus on ajoute le fait que dans un système isotrope la vitesse quadratique selon la normale est le tiers de la vitesse quadratique moyenne.

Donc :

$$\phi \approx -\rho v^2 / 3 \tau c_p \frac{dT}{dx}$$

On trouve alors une conductivité thermique $k = \rho v^2 / 3 \tau c_p$ on va donc essayer d'appliquer la loi de Wiedemann-Franz.

5.1.3 Loi de Wiedemann-Franz

On calcule le rapport :

$$\frac{k}{\sigma} = c_p \frac{mv^2}{3q^2}$$

Avec les résultats de la théorie cinétique des gaz et la loi de Dulong et Petit :

$$\frac{k}{\sigma} = \frac{3}{2} \left(\frac{k_b}{q} \right)^2 T$$

Selon la loi de Wiedemann-Franz la rapport calculé est constant ce que l'on vérifie avec modèle. Cependant le modèle comporta des erreurs qu'il va falloir corriger.

5.1.4 Modélisation de l'indice de réfraction

On observe qu'avec ce modèle on trouve une très bonne approximation de l'indice de réfraction mais on entrera pas plus loin dans les commentaires.

5.2 Sommerfeld un peu de quantique fait la différence

On observe que l'on rencontre des problèmes dans le modèle à basse température. On va donc essayer de construire un nouveau modèle moyennant certaines approximations.

5.2.1 Approximations et hypothèses

En ce qui concerne les électrons de valence du métal.

- ❖ Le système est séparé en 2
 - Les électrons ionisés avec leurs électrons de coeur
 - Les électrons de valence
- ❖ Les électrons sont libres de bouger dans la limite des bords de l'échantillon.
- ❖ L'influence des ions se résume à un potentiel constant que l'on simplifiera en prenant l'origine de l'énergie à sa hauteur.
- ❖ Les électrons n'ont aucune interaction électrique entre eux (répulsion)
- ❖ Si la boîte est très grande on néglige les problèmes de forme et de frontière. On la suppose donc cubique de taille L et volume V .
- ❖ conditions aux limites périodique, moins strictes que puits infini car permet de ne plus considérer les ondes stationnaires comme seules solutions du problème.

5.2.2 La boîte vue par Born et von Karman

Les conditions de périodicité aux limites :

$$\varphi(x, y, z) = \varphi(x + L, y, z) = \varphi(x, y + L, z) = \varphi(x, y, z + L)$$

A une dimension on observe comment cette condition transforme un segment en un cercle. Cependant on doit souvent maintenir la condition d'annulation dans la dimension la plus étroite. En fait cette hypothèse a été faite pour exprimer la grande dimension de l'échantillon.

Si on résout l'équation de schrodinger aux valeurs propres. On trouve :

$$\varphi = Ce^{ikr}$$

On a posé $k = \sqrt{\frac{\epsilon 2m}{\hbar^2}}$ donc $\epsilon = \frac{k^2 \hbar^2}{2m}$

Pour trouver k on impose les conditions aux limites.

$$e^{ikL} = 1 \Rightarrow \cos(kL) + i\sin(kL) = 1 \Rightarrow \cos(kL) = 1 \cap \sin(kL) = 0 \Rightarrow kL = 2\pi n$$

On obtiens donc k pour chaque direction. On observe que ces vecteurs d'onde sont quantifiés ils ne sont donc pas tous permis. On pourra donc attribuer un volume effectif à chaque état quantique de $\frac{(2\pi)^3}{V}$. Ce résultat est important car il nous permettra lors de l'approximation classique de définir la densité d'états $g(k) = \frac{V}{(2\pi)^3}$

5.2.3 Le gaz d'électrons à $T=0K$, niveau de Fermi

On a étudié le cas d'un seul électron mais que se passe-t-il quand il y en a plusieurs. Ils vont tendre à minimiser leur énergie tout en respectant le principe d'exclusion qui permettra d'occuper un niveau d'énergie par 2 électrons.

Note : État fera référence à $|k, s_z\rangle$, on observe de plus que dans le volume d'états avant introduit on peut placer 2 électrons.

On va donc supposer que les électrons vont petit à petit remplir les niveaux de plus basse énergie et que haut dessus du dernier niveau il n'y aura plus aucun électron. Ce qui est en accord avec la statistique de F-D.

Voir démonstration ci-dessous. Si on se souvient de la statistique de F-D

$$\bar{N} = \sum_i \frac{g(\epsilon_i)}{e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)} + 1}$$

On observe que si on prend :

$$\lim_{T \rightarrow 0} \bar{N} = \lim_{\beta \rightarrow \infty} \bar{N}_i = \begin{cases} 1 & E_i < \mu_F \\ 0 & E_i > \mu_F \end{cases}$$

On se place désormais dans un système de taille humaine ce qui nous permet de réaliser l'approximation classique et d'attribuer une densité d'états $g = 2 \frac{V}{(2\pi)^3}$ (le nombre 2 prends le spin en compte).

Comment calculer k_f qui délimite l'espace des états occupés. On raisonne géométriquement, on suppose que les états sont dans une sphère de rayon k_f et on divise le volume de cette dernière par la densité d'un état pour obtenir le nombre d'électrons qui lui est connu. On trouve donc :

$$2 \frac{4/3\pi k_f^3}{(2\pi)^3/V} = N \Rightarrow k_f = (3\rho\pi^2)^{1/3}$$

De ce résultat on déduit plusieurs valeurs comme l'impulsion de Fermi la vitesse de Fermi et le niveau énergétique de Fermi qui après calcul est de l'ordre de 5eV.

On peut désormais calculer l'énergie totale :

$$E_{tot} = 2 \sum_k \bar{N}_i \epsilon_i = 2 \sum_k \delta_{[0, k_f]} \epsilon_i = 2 \sum_{k < k_f} \epsilon_i$$

En utilisant l'approximation classique

$$E_{tot} = 2 \int_0^{k_f} \frac{k^2 \hbar^2}{2m} 4\pi k^2 g(k) dk = V \frac{\hbar^2}{10m\pi^2} k_f^5$$

Ce qui nous permet de calculer l'énergie moyenne par électron :

$$\frac{E_{tot}}{N} = \frac{3}{5} \epsilon_f$$

On va désormais étudier ce qui se passe en augmentant la température cependant si on définit :

$$T_f = \frac{\epsilon_f}{k_B}$$

On trouve $T_f \approx 10^4$ donc les énergies ne devraient pas être trop modifiées à température ambiante. On observe l'importance du caractère fermionique qui a fait diverger notre résultat du résultat des gaz parfaits $3/2 k_B T$.

5.2.4 Au delà de la sphère de Fermi : $T > 0K$

On a vu que l'augmentation de la température ne modifierait pas les énergies cependant comme il y a une perturbation ce sont les électrons les plus énergétiques qui vont réagir d'abord (ont dit que les électrons du centre son gelés). Les électrons de la périphérie ont une probabilité non nulle de quitter leurs états.

On sait comment fonctionne ce phénomène car on connaît la statistique de F-D :

$$n_i = \frac{1}{e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)} + 1}$$

Note : μ fait référence au potentiel chimique.

- ❖ Le potentiel chimique traduit l'augmentation d'énergie du système (à entropie et volume constants) lorsqu'on ajoute des particules
- ❖ à $T=0$ $\mu = E_F$ c'est l'énergie à partir de laquelle la population chute brutalement.

On peut désormais calculer l'énergie moyenne totale moyennant l'approximation classique

$$E_{tot} = \int \epsilon_k 2g(k) \bar{n}_k dk^3$$

Pour dénombrer par énergies on va définir une nouvelle densité d'états :

$$g(\epsilon) d\epsilon = 2g(k)/V dk^3$$

Cette densité est en quelque sorte un tout en un, elle prend en compte le nombre d'états, le spin et on rajoute un caractère volumique pour exprimer nos quantités par unité de volume. On obtiens ainsi 2 quantités importantes.

La densité volumique énergétique :

$$\frac{E_{tot}}{V} = u = \int_0^\infty \epsilon g(\epsilon) \bar{n}_\epsilon d\epsilon$$

La densité volumique moyenne d'électrons

$$\frac{N}{V} = \rho = \int_0^\infty g(\epsilon) \bar{n}_\epsilon d\epsilon$$

Ces quantités dans le cas des électrons libre ne sont pas exactes cependant Sommerfeld a réussi à réaliser quelque bonnes approximations. Et l'on tire le résultat important que μ ne se dévie de E_f que d'environ 10%. De plus on peut évaluer la contribution des électrons à la chaleur spécifique.

$$c_v = \frac{\partial u}{\partial T} = \frac{\pi^2}{3} k_b^2 g(\epsilon_f) T$$

On va souligner l'importance de ce résultat :

- ❖ Elle ne dépend pas du modèle choisi
- ❖ Un résultat très différent du résultat classique $c_{class} = \frac{3}{2} \rho k_b$. On observe une diminution d'un facteur 100 à T ambiante.
- ❖ Le problème se pose souvent de déterminer $g(\epsilon)$, c'est là qu'une modélisation s'impose. On sait que ce qui différencie un métal d'un isolant est l'existence d'une bande interdite. Pour les isolants cette bande comprend l'énergie de Fermi. Ce qui implique que $g(\epsilon_f)$ est nul pour les isolants, il n'y a donc pas de contribution électronique à la chaleur spécifique.
- ❖ L'interprétation du résultat pour les électrons libres. L'augmentation de la température de 0 à T implique qu'un nombre $k_b T g(\epsilon_f)$ a vu son énergie de $3kT/2$. La variation d'énergie est donc $\frac{3}{2} g(\epsilon_f) (k_b T)^2$ ce qui conduit à une chaleur spécifique d'environ $3g(\epsilon_f) k_b^2 T$

Deuxième partie

TD's

TD 11

Rappels

Développements de Taylor (en 0)

$$(1+x)^a \approx 1 + ax + \frac{a(a-1)}{2}x^2 + \dots + \frac{a(a-1)\dots(a-n+1)}{n!}x^n + o(n)$$

$$e^x \approx 1 + x + \frac{x^2}{2} + \dots + \frac{x^n}{n!} + o(n)$$

L'oscillateur harmonique

❖ Le hamiltonien et ses valeurs propres :

$$\hat{H} = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}mw^2 \quad E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right), n \in \mathbb{N}$$

❖ Les opérateurs création et annihilation :

$$a^\dagger = \frac{1}{2} \left(\frac{x}{\sigma_{x_0}} - i \frac{p}{\sigma_{p_0}} \right) \quad a = \frac{1}{2} \left(\frac{x}{\sigma_{x_0}} + i \frac{p}{\sigma_{p_0}} \right) \quad N = a^\dagger a$$

❖ Leurs actions sur un état $|n\rangle$:

$$a^\dagger |n\rangle = \sqrt{n+1} |n+1\rangle \quad a |n\rangle = \sqrt{n} |n-1\rangle \quad N |n\rangle = n |n\rangle$$

❖ L'opérateur \hat{x} :

$$\begin{aligned} x &= \sigma_{x_0} (a^\dagger + a) & x^2 &= \sigma_{x_0}^2 (a^2 + aa^\dagger + a^\dagger a + a^{\dagger 2}) = \sigma_{x_0}^2 (a^2 + 2N + 1 + a^{\dagger 2}) \\ [a, a^\dagger] &= aa^\dagger - a^\dagger a = 1 & x^3 &= x^2 x = \sigma_{x_0}^2 (a^2 + 2N + 1 + a^{\dagger 2})(a + a^\dagger) \end{aligned}$$

❖ L'action de x, x^2, x^3 :

$$\langle n | x^2 | k \rangle = \sigma_{x_0}^2 (\sqrt{k-1} \sqrt{k} \delta_{n,k-2} + (1+2k) \delta_{n,k} + \sqrt{k+1} \sqrt{k+2} \delta_{n,k+2})$$

$$\begin{aligned} \langle n | x^3 | k \rangle &= \sigma_{x_0}^3 (\sqrt{k-3} \sqrt{k-1} \sqrt{k} \delta_{n,k-2} + 3k^{3/2} \delta_{n,k-1} \\ &\quad + 3(k+1)^{3/2} \delta_{n,k+1} + \sqrt{k+1} \sqrt{k+2} \sqrt{k+3} \delta_{n,k+3}) \end{aligned}$$

Notions importantes

Analyse du potentiel

— La parité :

La parité du potentiel implique la nécessité de la parité ou imparité des fonctions propres. De plus si on le couple au théorème de Sturm-Liouville, à savoir, *on peut classer les niveaux par valeur croissante de l'énergie en fonction du nombre de nœuds (changement de signe) de la fonction d'onde*. On obtiens que les états associés à une valeur paire de l'énergie son pairs et vice-versa.

On tire de cette information que la fonction d'onde est nécessairement paire dans le cas d'un potentiel pair.

Ce qui implique :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x)|\phi|^2 = 0 \quad \text{avec f une fonction impaire}$$

— La forme :

Si le potentiel est plus raide (forme de la fonction) dans une zone que dans une autre on aura une diminution de la probabilité de présence dans cette zone par rapport à une autre ou serait plus "mou" (moins raide).

Les formules des perturbations

❖ Au premier ordre :

❖ L'énergie :

$$E \approx E_i^{(0)} + \langle \varphi_i^{(0)} | \hat{W} | \varphi_i^{(0)} \rangle$$

❖ La fonction propre :

$$|\varphi\rangle \approx |\varphi_i^{(0)}\rangle + \sum_{i \neq k} \frac{\langle \varphi_i^{(0)} | \hat{W} | \varphi_k^{(0)} \rangle}{E_i^{(0)} - E_k^{(0)}} |\varphi_k^{(0)}\rangle$$

❖ La fonction d'onde :

$$|\varphi\rangle \approx |\varphi_i^{(0)}\rangle + \sum_{i \neq k} \frac{|\langle \varphi_i^{(0)} | \hat{W} | \varphi_k^{(0)} \rangle|^2}{E_i^{(0)} - E_k^{(0)}} |\varphi_k^{(0)}\rangle$$

❖ Au deuxième ordre :

$$\approx E_i^{(0)} + \langle \varphi_i^{(0)} | \hat{W} | \varphi_i^{(0)} \rangle + \sum_{i \neq k} \frac{|\langle \varphi_k^{(0)} | \hat{W} | \varphi_i^{(0)} \rangle|^2}{E_i^{(0)} - E_k^{(0)}}$$

Résultats

- ❖ On a vu que l'approche par la théorie des perturbations (quantique) et le développement limité arrivent au même résultat. Ce qui confirme la proximité du développement de l'approche quantique de ce dernier.
- ❖ Dans le cas du potentiel morse on observe une diminution de l'écart entre niveaux énergétiques lorsque n augmente.

TD 12

Rappels

Flux conductif

$$\phi = -\lambda \frac{dT}{dx}$$

Équivalence avec l'énergie d'un photon

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

Quelques valeurs numériques

$$h \approx 6,6 \cdot 10^{-34} \quad c \approx 3 \cdot 10^8 \quad 1\text{eV} \approx 1,6 \cdot 10^{-19} \quad 1\text{\AA} = 10^{-10} m$$

Le modèle Hydrogenoïde

❖ Les couches et leurs occupations

n	l	Sous-couche électronique	Nombre d'électrons maximum dans la sous-couche
n=1	l=0	1s	2 électrons
n=2	l=0	2s	2 électrons
n=2	l=1	2p	6 électrons
n=3	l=0	3s	2 électrons
n=3	l=1	3p	6 électrons
n=3	l=2	3d	10 électrons

On pourrait continuer mais le principe ne varie pas on a toujours $2(2l + 1)$ possibilités par couche ce qui correspond aux différentes possibilités d'états quantiques. L'impossibilité de cohabitation provient du principe de Pauli.

❖ L'énergie :

En valeur absolue

$$E_n = 13,6 \cdot \frac{Z^2}{n^2}$$

Notions importantes

Le couplage L-S, il décrit l'interaction entre les 2 moments dipolaires de l'électron qui orbite autour du noyau. On définit donc 2 nouveaux nombres quantiques à savoir m_j j qui vont caractériser le spin total :

$$J = L + S$$

Le couplage L-S va modifier l'énergie des niveaux atomiques on voit apparaître un autre terme dans le hamiltonien :

$$H_{SO} = \xi(r) \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \xi(r) \frac{1}{2} (J^2 - L^2 - S^2)$$

On verra donc apparaître l'apparition de 2 nouveaux niveaux d'énergie que l'on notera $2p_{1/2}$, $2p_{3/2}$, qui peuvent accueillir respectivement 2 et 4 électrons. La somme fait bien 6 électrons comme le niveau $2p$.

La notion d'intensité d'une raie K_α est couplé à la probabilité de réalisation de la transition. Qui est en fait en directe relation avec le nombre de cas possibles (supérieur pour $2p_{1/2}$ que pour $2p_{3/2}$) ce qui se connecte avec les principes de la physique statistique.

Résultats

- ❖ On a observé que l'on peut identifier un élément de part l'analyse de ses raies de fluorescence qui constituent une signature unique de ce dernier. On peut avec un étalonnage préalable connaître les proportions de certains éléments sans détruire l'échantillon, ce qui est de grande utilité dans plusieurs domaines (Peintures, alliages..)
- ❖ L'efficacité de l'effet photo-électrique augmente avec l'intensité et l'énergie du flux de photons incident. Cependant il existe une limite à cette efficacité.
- ❖ Il existe deux grandes méthodes d'utilisation des rayons X. La première se base sur la différence d'absorption des rayons X par les différents éléments (radiographie médicale) pour mettre en évidence leur présence. La deuxième utilise la variation des taux d'absorption des différentes espèces pour se centrer sur l'une d'entre elles (Art).

TD 13

Rappels

L'équation de Schrodinger En régime stationnaire on va résoudre l'équation aux valeurs propres qui nous permet d'obtenir une base sur laquelle on pourra exprimer toutes les fonctions d'état du système.

L'équation :

$$\hat{H}|\varphi\rangle = E|\varphi\rangle$$

Il faut de plus prendre en compte les conditions de continuité de la fonction d'onde.

Le puits infini 1D Le puits infini est caractérisé par un potentiel de la forme suivante :

$$\begin{cases} V(x) = 0, & \forall x \in [0, L] \\ V(x) = \infty, & \forall x \notin [0, L] \end{cases}$$

On aura donc la continuité de la fonction mais pas de la dérivée.

Les conditions de continuité sont :

$$\varphi(0) = \varphi(L) = 0$$

On résout l'équation de Schrödinger et on obtiens les résultats suivants :

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \qquad \langle x|n\rangle = n(x) = \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

Ce qui fait apparaitre le résultat très important de partition de l'énergie.

Notions importantes

La 3D Il suffit de comprendre que le hamiltonien s'exprime comme la somme de 3 hamiltoniens indépendants :

$$\hat{H} = h_x + h_y + h_z$$

Et si on prend comme fonction d'onde le produit des fonctions d'onde on observe qu'elle est solution de l'équation. On joint la démonstration ci-dessous :

$$\begin{aligned} \hat{H}|\varphi_x \varphi_y \varphi_z\rangle &= (h_x + h_y + h_z)|\varphi_x \varphi_y \varphi_z\rangle = \\ h_x|\varphi_x \varphi_y \varphi_z\rangle + h_y|\varphi_x \varphi_y \varphi_z\rangle + h_z|\varphi_x \varphi_y \varphi_z\rangle &= E_x|\varphi_x \varphi_y \varphi_z\rangle + E_y|\varphi_x \varphi_y \varphi_z\rangle + E_z|\varphi_x \varphi_y \varphi_z\rangle = \\ (E_x + E_y + E_z)|\varphi_x \varphi_y \varphi_z\rangle &= E|\varphi_x \varphi_y \varphi_z\rangle \end{aligned}$$

La densité énergétique

$$\frac{dN}{dE}$$

Approche quantique On calcule le nombre d'états entre E et E+dE. On sait qu'ils sont présents sur la sphère.

$$n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = \frac{E2mL^2}{\pi^2\hbar^2} = R^2$$

Donc calcule le nombre d'états en R et R+dR, l'astuce est d'utiliser si c'est possible l'approximation classique et donc dire que :

$$N \approx V$$

Approche classique On utilise la même résolution mais en utilisant l'espace des phases.

On sait que :

$$p = \sqrt{2mE} \quad dp = \frac{dE\sqrt{2m}}{2\sqrt{E}} \quad d\Gamma = dr^3 dp^3$$

La différence d'approche se base sur l'attribution d'une position à la particule et au lieu de prendre V on prend dR (autour de la particule) que par la suite on confondra.

On se rattache au côté quantique en divisant par \hbar^3 , la justification de cette division est le fait qu'en quantique on a :

$$pr > \hbar$$

ou encore le fait que $p\lambda$ est homogène à \hbar

TD 14

Rappels

L'énergie potentielle d'interaction entre 2 charges

$$E = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 |r|}$$

L'approximation de Bohr-Oppenheimer Elle se base sur le fait que la masse du noyau est beaucoup plus élevée que celle de l'électron ($\approx 10^3$) ce qui nous permet de négliger l'énergie cinétique du noyau par rapport à celle de l'électron en se plaçant dans le référentiel du centre de masse.

L'atome d'hydrogène La fonction d'onde de l'état fondamental :

$$\phi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} e^{-\frac{Zr}{a}}$$

Notions Importantes

Formulaire

$S_{ij} = \int \phi_{1s}(r_i) \phi_{1s}(r_j) d^3r = \langle \phi_i \phi_j \rangle$	$H_{ij} = \int \phi_{1s}(r_i) H \phi_{1s}(r_j) d^3r = \langle \phi_i H \phi_j \rangle$
$S_{11} = S_{22}$	$H_{11} = H_{22} = E_H + 2E_H \left[\frac{a}{d} - \left(1 + \frac{a}{d}\right) e^{-d/a} \right]$
$S_{12} = S_{21} = S = \left(1 + \frac{d}{a} + \frac{d^2}{3a^2}\right) e^{-\frac{d}{a}}$	$H_{11} = H_{22} = E_H S_{12} + 2E_H \left(1 + \frac{d}{a}\right) e^{-\frac{d}{a}}$
$a = \frac{\mu e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2} = 52,9 \cdot 10^{-12} m$	$E_H = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a} = -13,6 eV$

La méthode variationnelle Elle se base sur le fait que si ϕ_t est un état quelconque qui s'écrit donc sur la base des états propres $\phi_t = \sum_i c_i |\phi_i\rangle$ on a

$$\langle \phi_t | \hat{H} | \phi_t \rangle \geq E_0 |c_i|^2 = E_0 \langle \phi_t | \phi_t \rangle$$

On va donc chercher à minimiser la fonctionnelle

$$E = \frac{\langle \phi_t | \hat{H} | \phi_t \rangle}{\langle \phi_t | \phi_t \rangle}$$

De plus comme ϕ_t est une superposition linéaire d'états on utilisera la méthode de Ritz qui dit que minimiser la fonctionnelle revient à résoudre

$$Hc - ES c = 0$$

avec la condition que le déterminant $|H - ES|$ soit différent de 0 (pour éviter la solution nulle). Et la normalisation de la fonction d'onde nous donne les solutions de l'approximation.

La stabilité Un état est plus ou moins stable si son énergie de liaison (minimum de la fonctionnelle) est plus ou moins élevé.

Un point important est le fait que s'il n'y a pas de minimum de l'énergie en fonction de d/a il ne peut pas y avoir de stabilité car la molécule va se dissocier pour minimiser son énergie, on parle d'état anti-liant.

Résultats

La molécule H_2^+ est plus stable que l'atome H

TD 15

Rappels

Approximation de Bohr-Oppenheimer Cette approximation est très importante dans le cours de physique quantique. On présente donc ses fondements ci-dessous. Pour un atome d'hydrogène les hamiltonien se décompose comme il suit.

$$\hat{H} = \frac{p_z^2}{2M_z} + \frac{p_e^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0|r_e - R_z|}$$

Cependant il est très intéressant d'étudier le problème dans le référentiel du centre de masse.

$$r = r_e - R_z \qquad R = \frac{r_e m_e + M_z R_z}{m_e + M_z} \qquad m = \frac{m_e + M_z}{m_e M_z}$$

$$\hat{H} = \frac{p^2}{2M} + \frac{p^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0|r|}$$

Et donc à un millièmè près R est l'observable du noyau et r de l'électron. Mais ou on veut en venir ?

Si on observe l'équation on peut démontrer comme avec la 3D du puits infini que les solution peuvent s'exprimer comme produit de solutions des termes impliquant le noyau et de termes impliquant l'électron. C'est à dire on peut résoudre les 2 problèmes suivants.

$$\begin{aligned} \hat{H}_z|\phi_z\rangle &= \frac{p^2}{2M}|\phi_z\rangle = E_z|\phi_z\rangle \\ \hat{H}_e|\phi_e\rangle &= \left(\frac{p^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0|r|} \right) |\phi_e\rangle = E_e|\phi_e\rangle \end{aligned}$$

Et dans le cas d'une molécule diatomique ?

Hamiltonien d'une molécule diatomique En fait on se base sur le fait que l'on veut analyser le comportement des noyaux et on doit donc juste analyser l'équation aux valeurs propres des noyaux. Cependant il faut noter que nous ajoutons une liaison ce qui va modifier notre hamiltonien initial comme il suit (on se replace à nouveau dans un référentiel du centre de masses pour simplifier le problème).

$$h = h_{tr} + h_{rot} + h_{vib}$$

avec

$$h_{tr} = \frac{p^2}{2M}, h_{rot} = \frac{L^2}{2I}, h_{vib} = \frac{p_x^2}{2\mu} + \frac{\mu\omega^2 x^2}{2}$$

Avec μ la masse réduite du système noyau noyau, M la masse total de ce dernier. I le moment d'inertie de la molécule $I = \mu r_0^2$, r_0 étant la longueur moyenne de la liaison. On ne considérera que des variations infinitésimales de la longueur pour utiliser les résultats de l'oscillateur harmonique obtenus antérieurement. De plus on précise qu'il y a un potentiel d'interaction entre les noyaux mais on va prendre que le potentiel à r_0 , minimum de ce dernier, est nul.

On pourrait réécrire le hamiltonien comme il suit :

$$h = \frac{p^2}{2M} + \frac{p_x^2}{2\mu} + V_{eff}$$

Cependant n'oublions pas que nous traiterons la vibration comme avec l'oscillateur harmonique donc comme dans h_{vib} On déduit donc les valeurs propres de l'opérateur.

$$\epsilon = \epsilon_{tr} + \epsilon_{rot} + \epsilon_{vib}$$

avec

$$\epsilon_{rot} = BJ(J+1), \text{ dégénéré } 2J+1 \text{ fois } J \in \mathbb{N}$$

$$\epsilon_{vib} = \hbar\omega(n+1/2) \quad n \in \mathbb{N}$$

La limite classique

$$\lambda_{debrooglie} \approx d_{caracteristique}$$

Notions importantes

Chaleur Molaire

$$C = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T}$$

Si

$$\Delta E > E_{thermique} = kT$$

Alors on dit que la "raison" de cette énergie est "gelée" et sa contribution à la chaleur molaire est faible.

Dans le cas ou :

$$\Delta E \ll E_{thermique} = kT$$

La molécule ne sera plus dans son état électronique fondamental et tendra à se dissocier, on étudie le **comportement asymptotique de la chaleur spécifique**.

Énergie moyenne du système de N molécules, mis en contact avec un thermostat T

$$\bar{E} = -\frac{\partial \ln(Z)}{\partial \beta}, \quad Z = \sum_{\text{états } r \text{ accessibles}} e^{-\beta E_r}$$

Avec si les conditions de validité de la limite classique sont satisfaites et les particules sont indiscernables :

$$Z = \frac{\xi^N}{N!}$$

Résultats

$$C = C_{rot} + C_{tr} + C_{vib}$$

TD 16

Rappels

Trigonométrie

❖ Trigonométrie hyperbolique réelle

$$ch = \frac{e^x + e^{-x}}{2} \quad sh = \frac{e^x - e^{-x}}{2} \quad th = \frac{sh}{ch} = \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}}$$

$$ch^2 - sh^2 = 1$$

$$sh' = ch$$

$$ch' = sh$$

$$th' = \frac{1}{ch^2} = 1 - th^2$$

$$\cosh(a+b) = \cosh a \cosh b + \sinh a \sinh b$$

$$\cosh(a-b) = \cosh a \cosh b - \sinh a \sinh b$$

$$\cosh 2a = \cosh^2 a + \sinh^2 a = 2 \cosh^2 a - 1$$

$$\sinh(a+b) = \sinh a \cosh b + \cosh a \sinh b$$

$$\sinh(a-b) = \sinh a \cosh b - \cosh a \sinh b$$

$$\sinh 2a = 2 \sinh a \cosh a$$

❖ Trigonométrie hyperbolique complexe (formules d'Euler)

$$\sin(x) = \frac{e^{ix} - e^{-ix}}{2i}$$

$$e^{ix} = \cos x + i \sin x$$

$$\cos(x) = \frac{e^{ix} + e^{-ix}}{2}$$

$$\cos^2 x + \sin^2 x = 1$$

Energie potentielle due à l'interaction entre un champ magnétique \vec{B} et un moment dipolaire μ

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$$

Notions importantes

La combinatoire Une notion essentielle dans le cadre de la représentation micro-canonique est la notion de combinatoire.

$$C_N^k = \frac{N!}{(N-k)!k!}$$

Quelques notions et formules physiques

❖ La relation entropie, énergie, et température

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}$$

❖ L'aimantation

$$M = \frac{n_+\mu - n_-\mu}{V}$$

De plus si on remarque l'expression de l'énergie moyenne totale

$$\bar{E} = -\frac{\partial \ln(Z)}{\partial \beta} = \sum_s p_s E_s = -\bar{\mu} H_0$$

On se rend compte que finalement

$$M = -\frac{\bar{E}}{VB}$$

La dernière façon que j'ai trouvé de voir ce résultat et de comprendre le fait que finalement la partie de l'énergie apportée par cette force externe est vouée à modifier les niveaux d'énergie. C'est un travail, ce qui nous permet de comprendre que c'est en fait la partie libre de l'énergie qui vas contribuer au moment magnétique.

$$F = \bar{E} - ST$$

Donc finalement on aurait

$$M = -\frac{\partial F}{V \partial B}$$

Ici on peut faire surgir quelques doutes...

$$dE = TdS - \mu dB \rightarrow \mu = -\frac{\partial E}{\partial B} = T \frac{\partial S}{\partial B}$$

Et alors pourquoi ne pas dériver \bar{E} ? Attention il ne faut pas confondre E et \bar{E}

Dans notre cas $E = \sum_i \epsilon_i$ et $\bar{E} = \sum_s p_s E_s$

Une dernière précision

$$F = \bar{E} - ST \Rightarrow dF = d(\bar{E} + dE) - dST - SdT = dE - dST - SdT$$

$d\bar{E} = 0$ c'est une valeur moyenne on exprime une variation de cette dernière comme une augmentation d'énergie par rapport à elle même.

Fluctuations

$$(\Delta E)^2 = \frac{\partial^2 \ln(Z)}{\partial \beta^2}$$

$$\frac{\Delta E}{E} \approx \frac{1}{\sqrt{N}}$$

Résultats

On observe que pour N grand (de l'ordre d'un mol) les approches canoniques et micro-canoniques sont équivalentes à quelques fluctuations (négligeables) près.

TD 17

Rappels

Approximation de Stirling

$$\ln(X!) \approx X \ln(X) - X$$

Somme série géométrique

$$\sum_{i=p}^{\infty} r^i = \frac{r^p}{1-r}$$

Notions importantes

Ensembles canoniques et fonctions de partition

- ❖ Variation du nombre de molécules et de l'énergie implique ensemble grand canonique.
- ❖ On peut considérer que le réservoir n'a pas de modification de l'énergie ni du nombre de ses molécules

$$E_R \gg E_s \quad N_R \gg N_s$$

C'est à dire qu'on peut le traiter comme un système isolé

- ❖ Pour calculer Ξ on calcule initialement ξ puis on utilise

$$\Xi = \xi^N$$

Qui n'est valable que dans le cas de particules **discernables**

- ❖ Il est important de comprendre que les fonctions de partitions peuvent se "partitionner" en fonctions de partition de chaque terme énergétique indépendant :

$$E = E_1 + E_2$$

$$\Xi = \Xi_1 \Xi_2$$

- ❖ À l'équilibre

$$\bar{N} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu}$$

$$\mu = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial N g} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial N g}$$

Dans le cas d'un gaz parfait

$$\xi = V \left(\frac{m}{2\pi\beta_R \hbar^2} \right)^{3/2}$$

et comme le gaz fait office de réservoir et ses particules sont indiscernables

$$Z = \frac{\xi^N}{N!} = V \left(\frac{m}{2\pi\beta_R \hbar^2} \right)^{3N/2}$$

Et la fameuse loi :

$$PV = NkT$$

Résultats

La température permet comme il est logique de faciliter la libération des particules piégés en leur donnant plus d'énergie pour sortir du puits. On obtiens les lois d'adsorption et de Clapeyron avec cette modélisation.

TD 18

Rappels

Taylor

$$e^x \approx 1 + x + \frac{x^2}{2} + \dots + \frac{x^n}{n!}$$

Notions importantes

Nombre moyen d'occupation On vas réaliser quelques précisions sur ce que signifie en fait le nombre moyen d'occupation. En effet on a présenté antérieurement (dans le cas des bosons) :

$$\bar{N} = \sum_i \frac{1}{e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)} - 1}$$

Ce qui est tout à fait juste mais cette expression ne prend pas en compte la multiplicité que peut avoir une énergie. En effet cette expression nous dit qu'à l'énergie ϵ_i il devrait y avoir $\bar{N} = \sum_i \frac{1}{e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)} - 1}$ Mais que se passe-t-il si cette énergie est dégénérée? Et bien il y aura autant de fois plus de particules qu'elle est dégénérée c'est à dire :

$$\bar{N} = \sum_i \frac{g(\epsilon_i)}{e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)} - 1}$$

L'explication est assez logique si je dis que dans une boîte si par exemple je veux compter les éléments menant à une norme = 2 (norme euclidienne). J'ai dans \mathbb{R}^2 2 possibilités puis dans \mathbb{R}^3 4 possibilités. C'est à dire qu'il y a plusieurs façons d'arriver à une norme=2. Le raisonnement est le même, il y a plusieurs formes d'arriver à une même énergie.

Le potentiel chimique Cette subsection est importante car on aura souvent besoin de le trouver. La méthode que l'on utilise dans ce TD est la générale mais elle peut s'avérer être complexe à mettre en oeuvre.

❖ Première méthode (utilisée dans ce TD)

$$\bar{N} = \sum_i \frac{g(\epsilon_i)}{e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)} - 1}$$

Et on connaît \bar{N} il nous suffit donc d'isoler μ .

❖ Deuxième méthode :

Elle consiste à employer des développement limités si $\beta(\epsilon - \mu)$

❖ Troisième méthode (cas particulier) :

Dans le cas des fermions on peut jouer avec la limite quand $T \rightarrow 0$ pour trouver μ_F

Chaleur molaire Attention ! Si l'on a l'énergie moyenne d'une particule on aura :

$$C = N_a \frac{\partial \bar{E}}{\partial T}$$

Si on a l'énergie moyenne de l'ensemble :

$$C = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T}$$

Les ordres de grandeur de l'énergie thermique

$$E_t = \frac{f k T}{2}$$

Avec f le nombre de degrés de liberté.

A température ambiante $E_t = 1/40$ eV donc toute énergie de l'ordre de l'eV est très supérieure à l'énergie thermique.

TD 19

Rappels

Aire d'un polyèdre régulier

$$A = \frac{nah}{2}$$

Avec h le rayon du cercle inscrit (apothème), a la longueur d'un côté et n le nombre de côtés.

Énergie puits infini 2D

$$\frac{(n_x^2 + n_y^2)\pi^2\hbar^2}{2mL^2}$$

Notions importantes

Les ordres de grandeur de l'énergie thermique

$$E_t = \frac{fkT}{2}$$

Avec f le nombre de degrés de liberté. A température ambiante $E_t = 1/40$ eV donc tout énergie de l'ordre de l'eV est très supérieure à l'énergie thermique.

Chaleur molaire Attention ! Si l'on a l'énergie moyenne d'une particule on aura :

$$C = N_a \frac{\partial \bar{E}}{\partial T}$$

Si on a l'énergie moyenne de l'ensemble :

$$C = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T}$$

Nombre moyen d'occupation Dans le cas des fermions (l'explication est analogue à celle pour les bosons voir TD18) :

$$\bar{N} = \sum_i \frac{g(\epsilon_i)}{e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)} + 1}$$

Calculs de densité d'états et états maximaux On introduit ici plusieurs notions importantes qui sur lesquelles on a pas trop insisté antérieurement.

❖ Calcul de l'écart énergétique maximal dans un puits 2D :

$$\Delta E = E(n_{i+1}, n_j) - E(n_i, n_j) = \frac{[(n_i + 1)^2 - n_i^2]\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} = \frac{(2n_i + 1)\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \approx \frac{n_i \hbar^2}{mL^2}$$

Mais comment calculer n_i ?

Dans le cas où tous les niveaux les plus bas d'énergie sont occupés. On aurait par niveau énergétique 2 électrons (en considérant le spin) de plus il faut prendre en compte que le nombre d'états augmente quadratiquement en fonction de n_i (on peut le voir facilement en calculant les combinaisons possibles de $(n_{max} = 3, 3)$). Donc si on assimile au nombre total d'électrons le nombre total d'états différents, une bonne approximation de n_{max} est $\frac{1}{2}\sqrt{\text{Nombre d'électrons}}$. Cependant les états de plus basse énergie ne sont pas remplis la plus part du temps donc un peu faire une approximation de n_{max} en l'augmentant de 2 ordres de grandeur. On verra dans ce TD's que la seule façon qu'ils soient remplis est d'atteindre de très basses températures.

- ❖ Combien d'états dans une surface S? Si on attribue à chaque couple (n_i, n_j) un carré de surface 1 u.a Alors le nombre d'états est égal à la surface en question. Attention aux unités en question.
- ❖ Comment sont répartis les états en fonction de l'énergie?

$$n_x^2 + n_y^2 = \frac{E 2mL^2}{\pi^2 \hbar^2} = R^2$$

Mais on ne doit que prendre en compte les $n_i > 0$ et le fait que pour chaque état il y a la variation de spin il faudra donc diviser par 4 et multiplier par 2.

Résultats

Les électrons à de basses températures se réunissent dans les niveaux les plus faibles en respectant le principe d'exclusion de Pauli.

TD 20

Notions importantes

Ce TD n'a pas vraiment de notions importantes autres que l'énergie du puits infini.

vap's vep's puits infini 2D

$$E_{n_x, n_y} = \frac{(n_x^2 + n_y^2)\pi^2 \hbar^2}{2mL^2}$$
$$\phi_{n_x, n_y} = A \sin\left(\frac{n_x x \pi}{L}\right) \sin\left(\frac{n_y y \pi}{L}\right)$$

Le phénomène absorption émission Ce phénomène est commun à plusieurs phénomènes physiques que l'on a rencontré au long du cours. Il consiste en l'absorption d'un photon par un électron. On peut voir suite à l'absorption 2 cas. Le premier consiste en l'effet photo-électrique qui conduit à une libération de l'électron de son piège. Dans le deuxième cas l'électron va passer dans un niveau plus excité.

Pour ce qui concerne l'émission d'un photon, si on est dans le premier cas elle peut se produire par la volonté d'un électron d'un électron plus excité de prendre la place de celui qui vient d'être éjecté (on se place dans un scénario précis par exemple atome). Dans le deuxième cas l'électron va se désexciter en émettant un photon.

TD 21

Rappels

Trigonométrie

$$\sin(x) = \frac{e^{ix} - e^{-ix}}{2i}$$

$$e^{ix} = \cos x + i \sin x$$

$$\cos(x) = \cos(-x)$$

$$\cos(x) = \frac{e^{ix} + e^{-ix}}{2}$$

$$\cos^2 x + \sin^2 x = 1$$

$$\sin(x) = -\sin(-x)$$

Les énergies Dans le cadre de la résolution de l'équation de schrodinger avec un hamiltonien réduit au terme de translation on peut rencontrer 2 cas :

— État non lié

$$H|\phi\rangle = E|\phi\rangle$$

$$\Rightarrow k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$$

$$E > 0$$

$$\phi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$$

— État lié

$$H|\phi\rangle = E|\phi\rangle$$

$$\Rightarrow k = \sqrt{\frac{-2mE}{\hbar^2}}$$

$$E < 0$$

$$\phi(x) = Ae^{kx} + Be^{-kx}$$

Notions importantes

Densité d'états et nombre moyen d'occupation La densité d'états $g(k)$ ou $g(E)$ représente la quantité $\frac{dN}{dE}$ à ne pas confondre avec le nombre moyen d'occupation \bar{n} qui lui représente le nombre moyen de particules dans chaque un des états contenus dans $g(E)dE$.

La masse effective On parle de masse effective lorsqu'on réalise un développement de Taylor autour d'un extremum de l'énergie. En fonction des 2 cas présentés plus haut on trouve une énergie en αx^2 ou en $-\alpha x^2$. La masse effective est en fait la masse fictive qui apparait dans le développement. On observe que dans les cas antérieurs il y a simplement un changement de signe.

La théorie des barres On introduit ici une théorie qui sera importante dans ce TD ainsi que dans le suivant. On sait que le spectre énergétique d'un atome est discret. Un solide est un ensemble d'atomes, de par le principe de d'exclusion les électrons de l'atome ne vont pas pouvoir se placer tous sur les mêmes énergies, ils vont interagir et créer des variations autour des énergies discrètes en laissant apparaître des bandes d'énergies possibles et interdites (voir figure ci-dessous).



FIGURE 1 – Un atome et son spectre énergétique quantifié

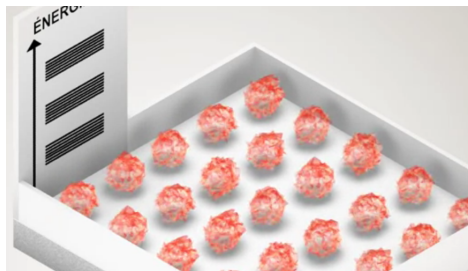


FIGURE 2 – Plusieurs atomes et la modification du spectre énergétique

TD 22

Ce TD trouve beaucoup de notions importantes et de rappels en commun avec l'antérieur on ira donc se renseigner sur ce dernier pour compléter les informations ci-dessous.

Rappels

Quelques approximations mathématiques et autres

$$1 - \frac{1}{e^x + 1} = \frac{e^x}{e^x + 1} = \frac{1}{e^{-x} + 1}$$

Si x grand $e^x \gg 1$

Notions importantes

Fonctionnement des dopants

- ❖ Donneur Les donneurs vont "donner" un électron afin d'augmenter le nombre d'électrons dans la bande de conduction. De plus s'il y a assez de donneurs ($N_d > N_c$) alors on peut arriver à éliminer la bande interdite et créer ainsi un conducteur.
- ❖ Accepteur Les accepteurs, vont "accepter" un électron afin d'augmenter la bande interdite et créer ainsi un isolant.