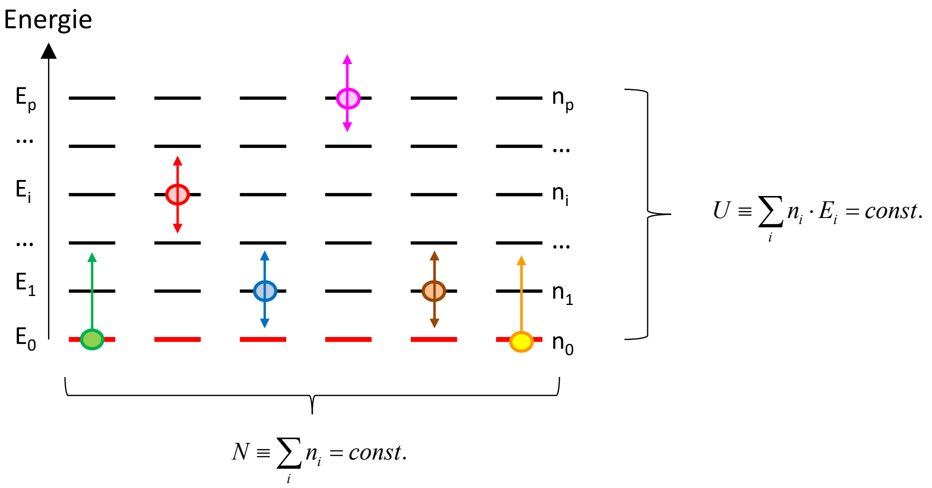
Statistique de Boltzmann (1)



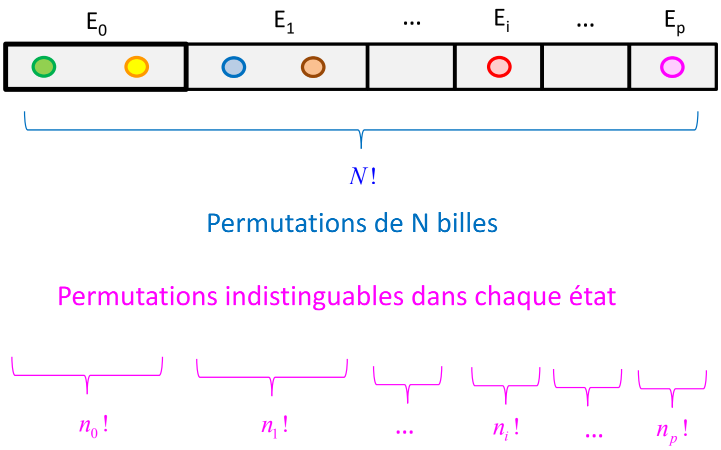
Toutes les particules sont distinctes mais identiques.
Les niveaux d'énergie sont identiques.

Toutes les configurations ont la même probabilité, mais elles doivent maintenir constants le nombre d'atomes et l'énergie totale.

Considérons N molécules identiques mais distinctes (on peut les discerner individuellement). Chaque molécule peut prendre p niveaux d'énergie, aussi identiques mais distincts (le niveau i d'une molécule ne peut être occupé que par l'électron de cette même molécule, autrement dit: les billes sur la figure ne se déplacent que verticalement).
Le nombre N de molécules, mais aussi l'énergie totale U du système est conservée. Chaque configuration a la même probabilité d'occurrence. Nous voulons déterminer le nombre n_i de particules le plus probable sur l'état E_i.

Exemple:
Calcul de la répartition des électrons sur les niveaux énergétiques d'un gaz de molécules identiques.

Statistique de Boltzmann (2)



Conditions

$$N \equiv \sum_i n_i = const.$$

$$U \equiv \sum_i n_i \cdot E_i = const.$$

Nombre W de configurations possibles avec N particules dans les états (n_0, n_1, … n_i, … n_p)

$$W(n_0, n_1, \ldots, n_i, \ldots, n_p) = \frac{N!}{\prod_{i=0}^{p} n_i!}$$

Chaque molécule doit être classée dans un des niveaux E_i. Il faut donc calculer les permutations de n billes distinctes (ici de couleur différentes). → N! possibilités.

Mais dans chaque état E_i, l'ordre des billes n'importe pas. → il faut diviser par les permutations des billes dans chaque niveau → n_i! Possibilités.

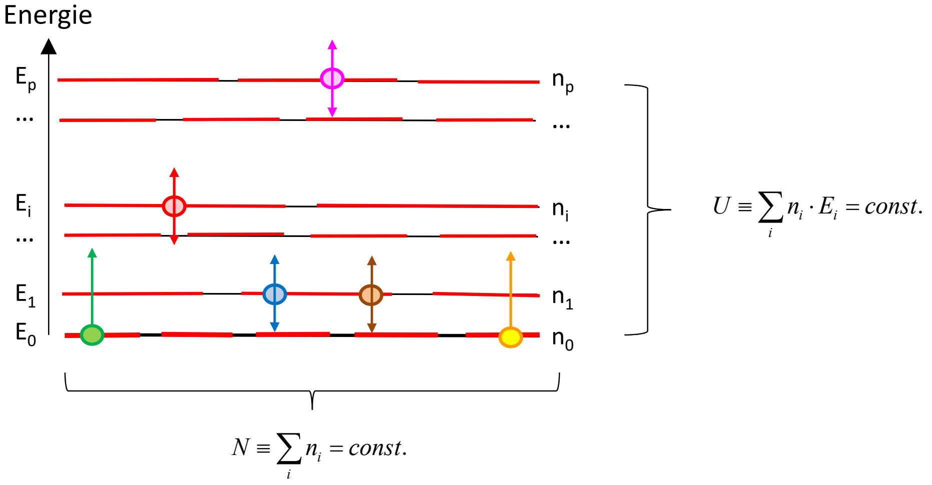
Au final:

$$W(n_0, n_1, \ldots, n_i, \ldots, n_p) = \frac{N!}{\prod_{i=0}^{p} n_i!}$$

Rem:

Dans un niveau E_i, chaque molécule a une seule place possible. La dégénérescence (que nous introduirons au slide suivant est g_i=1).

Statistique de Boltzmann (1 bis)



Les billes sont distinctes («colorées»), mais les niveaux sont partagés et irréguliers. Ils peuvent contenir plusieurs billes.

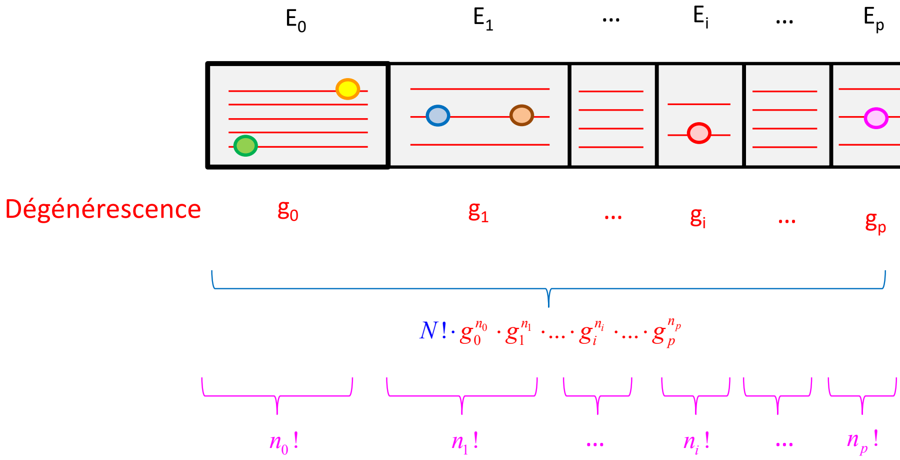
Toutes les configurations ont la même probabilité, mais elles doivent maintenir constants le nombre d'atomes et l'énergie totale.

Considérons maintenant une situation différente: N particules identiques mais distinctes avec des états partagés. De manière générale, le niveau d'énergie E_i peut correspondre à plusieurs états (on dit que le niveau est dégénéré). Dans une même niveau E_i, un état peut être occupé par n'importe quelle particule. De même un état peut contenir plusieurs particules.

Le nombre N de molécules, mais aussi l'énergie totale U du système est conservée. Chaque configuration a la même probabilité d'occurrence. Nous voulons déterminer le nombre n_i de particules le plus probable sur l'état E_i.

<u>Exemple:</u>
Calcul de la distribution de la distribution de l'énergie cinétique dans un gaz. Dans ce cas la dégénérescence est donnée par la densité ρ_i d'états avec la même énergie.

Statistique de Boltzmann (2bis)



$$N! \cdot g_0^{n_0} \cdot g_1^{n_1} \cdot \ldots \cdot g_i^{n_i} \cdot \ldots \cdot g_p^{n_p}$$

Conditions

$$N \equiv \sum_i n_i = const.$$

$$U \equiv \sum_i n_i \cdot E_i = const.$$

Nombre W de configurations possibles avec N particules dans les états (n_0, n_1, … n_i, … n_p)

$$W(n_0, n_1, \ldots, n_i, \ldots, n_p) = \frac{N! \cdot \prod_{i=0}^{p} g_i^{n_i}}{\prod_{i=0}^{p} n_i!}$$

Nous pouvons refaire le même calcul que dans le cas précédent.
Chaque molécule doit être classée dans un des niveaux E_i. Il faut donc calculer les permutations de n billes distinctes (ici de couleur différentes). → N! possibilités.

Mais dans chaque état E_i, l'ordre des billes n'importe pas. → il faut diviser par les permutations des billes dans chaque niveau → n_i! Possibilités.

Dans chaque état E_i, chaque particule possède g_i possibilités d'état → introduction d'un facteur $g_i^{n_i}$

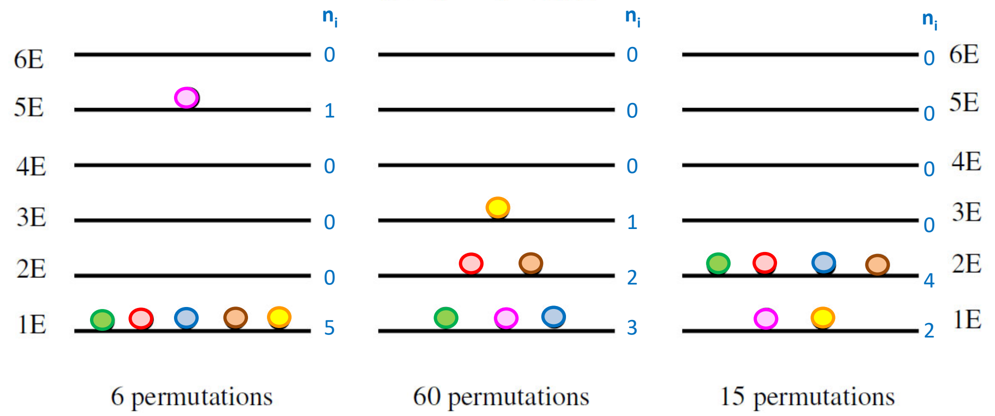
Au final:

$$W(n_0, n_1, \ldots, n_i, \ldots, n_p) = \frac{N! \cdot \prod_{i=0}^{p} g_i^{n_i}}{\prod_{i=0}^{p} n_i!}$$

<u>Rem:</u>
Si nous considérons g_i=1, nous obtenons la formule du cas précédent. On peut donc calculer les deux cas ensemble.

Statistique de Boltzmann (exemple avec g_i=1)

N = 6 U = 10 E



THERMODYNAMIQUE, cours EPFL, Prof. TRAN Minh Tâm

Conditions

$$N \equiv \sum_i n_i = const.$$

$$U \equiv \sum_i n_i \cdot E_i = const.$$

Les permutations sont données par: $$W(n_0, n_1, \ldots, n_i, \ldots, n_p) = \frac{N! \cdot \prod_{i=0}^{p} g_i^{n_i}}{\prod_{i=0}^{p} n_i!}$$

Déterminer n_i → Maximiser W par les multiplicateurs de Lagrange → Boltzmann

Dans cet exemple g_i=1. Les niveaux sont équidistants. Il y a 6 billes et l’énergie totale est de 10 E.

L’occurrence de la distribution (3,2,1,0,0,0) est nettement plus grande que les autres cas.

Statistique de Boltzmann (3)

$$W = \frac{N! \cdot \prod_{i=0}^{p} g_i^{n_i}}{\prod_{i=0}^{p} n_i!} \quad \Rightarrow \quad Ln(W) = Ln(N!) + \sum_{i=0}^{p} n_i Ln(g_i) - \sum_{i=0}^{p} Ln(n_i!)$$

Formule de Stirling $\quad Ln(A!) \cong A \cdot Ln(A) - A$

$$Ln(W) = \underbrace{N \cdot Ln(N)}_{\text{Const.}} + \sum_{i=0}^{p} n_i \cdot \underbrace{Ln(g_i)}_{\text{Const.}} - \sum_{i=0}^{p} n_i \cdot Ln(n_i) - \underbrace{N + \sum_{i=0}^{p} n_i}_{\text{Const.}}$$

$$\partial Ln(W) = \sum_{i=0}^{p} \partial n_i \cdot Ln(g_i) - \sum_{i=0}^{p} \left[\partial n_i \cdot Ln(n_i) + n_i \frac{1}{n_i} \partial n_i \right] + \sum_{i=0}^{p} n_i \frac{1}{n_i} \partial n_i$$

$$\boxed{\partial Ln(W) = \sum_{i=0}^{p} Ln\left(\frac{g_i}{n_i}\right) \cdot \partial n_i}$$

Pour déterminer la répartition la plus probable, nous considérons un grand nombre de billes. Nous déterminons Ln(W) et l'approximons en utilisant la formule de Stirling pour A très grand.

Nous voulons maximiser Ln(W), donc il faut calculer les variations de Ln(W) lorsque les n_i varient.

Statistique de Boltzmann (4)

$$N = \sum_{i=0}^{p} n_i = const. \quad \Rightarrow \quad \partial N = 0 = \sum_{i=0}^{p} \partial n_i \qquad\qquad U = \sum_{i=0}^{p} E_i \cdot n_i = const. \quad \Rightarrow \quad \partial U = 0 = \sum_{i=0}^{p} E_i \cdot \partial n_i$$

Multiplicateurs de Lagrange: $\partial Ln(W) - \alpha \cdot \partial N - \beta \cdot \partial U = 0$

$$\sum_{i=0}^{p} \left[Ln\left(\frac{g_i}{n_i}\right) - \alpha - \beta E_i \right] \cdot \partial n_i = 0 \qquad pour\ tout\ \partial n_i$$

$$Ln\left(\frac{g_i}{n_i}\right) = \alpha + \beta E_i \quad \Rightarrow \quad \frac{n_i}{g_i} = e^{-(\alpha + \beta E_i)}$$

$$N = \sum_{i=0}^{p} n_i \quad \Rightarrow \quad e^{-\alpha} = \frac{N}{\sum_{i=0}^{p} g_i \cdot e^{-\beta E_i}} \quad \Longrightarrow \quad \boxed{\frac{n_i}{g_i} = \underbrace{\left(\frac{N}{\sum_{i=0}^{p} g_i \cdot e^{-\beta E_i}} \right)}_{\text{Const.}} \cdot e^{-\beta E_i}}$$

Nous introduisons les multiplicateurs de Lagrange pour introduire les deux conditions N= const et U= const.

L'équation résultante doit être valide pour touts les δn_i → les termes entre parenthèse doivent donc être tous nuls.

N étant la somme de tous les n_i, il est possible d'éliminer la constante α.

Statistique de Boltzmann (5)

$$U=\sum_{i=0}^{p}E_i\cdot n_i=\sum_{i=0}^{p}E_i\cdot\left(\frac{g_i\cdot N}{\sum_{i=0}^{p}g_i\cdot e^{-\beta E_i}}\right)\cdot e^{-\beta E_i}=\frac{1}{\beta}\cdot\frac{\sum_{i=0}^{p}\beta E_i\cdot g_i\cdot e^{-\beta E_i}}{\sum_{i=0}^{p}g_i\cdot e^{-\beta E_i}}\cdot N$$

Théorie des gaz: $U=N\cdot\frac{3}{2}kT$ $\qquad g_i\approx\sqrt{E_i}$

$$\frac{3}{2}kT=\frac{1}{\beta}\cdot\frac{\sum_{i=0}^{p}(\beta E_i)^{1.5}\cdot e^{-\beta E_i}}{\sum_{i=0}^{p}(\beta E_i)^{0.5}\cdot e^{-\beta E_i}}=\frac{1}{\beta}\cdot\frac{\int_0^\infty x^{3/2}e^{-x}dx}{\int_0^\infty x^{1/2}e^{-x}dx}=\frac{1}{\beta}\cdot\frac{\Gamma(5/2)}{\Gamma(3/2)}=\frac{1}{\beta}\cdot\frac{3}{2}\quad\Rightarrow\quad\beta=\frac{1}{kT}$$

$$\Rightarrow\quad \boxed{\frac{n_i}{g_i}=\underbrace{\left(\frac{N}{\sum_{i=0}^{p}g_i\cdot e^{-E_i/kT}}\right)}_{\text{Const.}}\cdot e^{-E_i/kT}=\frac{1}{e^{\frac{E_i-\mu}{kT}}}}$$

Boltzmann

Pour déterminer la constante β, il faut analyser l'énergie totale U=const. Elle peut s'exprimer en fonction de β.

- Pour un gaz, U=N. 3/2. kT
- Dans ce cas, la dégénérescence correspond à la densité d'état dans un volume cubique donc g_i est proportionnelle à la racine carrée de E_i.
- Les intégrales correspondent à des fonctions $\Gamma(5/2)$ et $\Gamma(3/2)$.
  (voir Abramowitz, «handbook of mathematical functions», p. 255 et 256)
- On peut utiliser la formule: $\Gamma(z+1)=z.\Gamma(z)$
  (voir Abramowitz, «handbook of mathematical functions», p. 257)

→ $\beta=1/kT$.

De plus, on peut définir une énergie μ, telle que la constante est exprimée par $e^{\mu/kT}$.

Au final on obtient la distribution de Boltzmann. Elle est correcte pour les deux cas décrits précédemment.

Théorie des gaz

Une seule particule de gaz:

Variation d'impulsion sur une surface $\Delta p_x = 2 \cdot m v_x$

Force d'une particule: $F_x = \dfrac{\Delta p_x}{\tau_c} = \dfrac{2 \cdot m v_x^2}{l_c}$ avec distance inter-collision $l_c = v_x \cdot \tau_c$

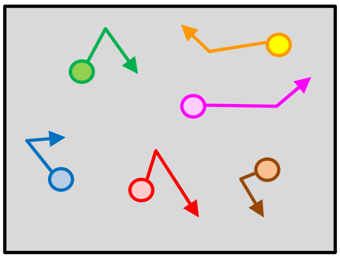
Ensemble de particules de gaz:

Pression $P = \left(\dfrac{n}{6} \cdot l_c\right) \cdot F_x = \dfrac{2}{3} \cdot n \cdot E_{kin} \quad avec \quad E_{kin} = \dfrac{1}{2} m v^2$

Energie $P \cdot V = \dfrac{2}{3} \cdot N \cdot E_{kin} \quad \Rightarrow U \equiv N \cdot E_{kin} = \dfrac{3}{2} P \cdot V = \dfrac{3}{2} \cdot n_{mol} RT = \dfrac{3}{2} \cdot N \cdot kT$

$$P \cdot V = \frac{2}{3} \cdot N \cdot E_{kin} = N \cdot kT \quad \Rightarrow E_{kin} = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{3}{2} \cdot kT$$

Exemple: Distribution de Maxwell



Dégénérescence en 3D: $g_i = \rho(E)\cdot dE \cong \sqrt{E}\cdot dE$

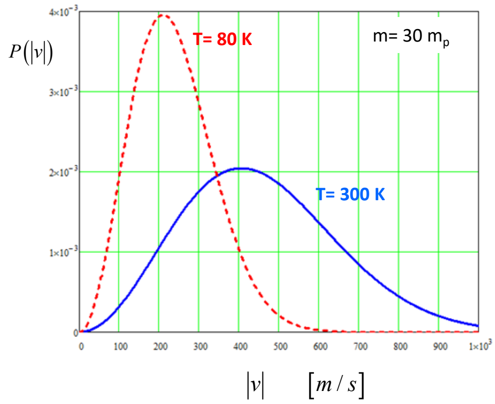
Nombre de particules: $n_i = n(E)\cdot dE = A\cdot\sqrt{E}\cdot e^{-\frac{E}{kT}}\cdot dE$

$$N = \int_0^\infty n(E)\cdot dE \quad \Rightarrow \quad A = \frac{N}{(kT)^{3/2}\cdot\Gamma(3/2)} = \frac{2N}{\sqrt{\pi}\cdot(kT)^{3/2}}$$

$$\boxed{P(E)dE \equiv \frac{n(E)dE}{N} = \frac{2\sqrt{E}}{\sqrt{\pi}(kT)^{3/2}}e^{-\frac{E}{kT}}dE}$$

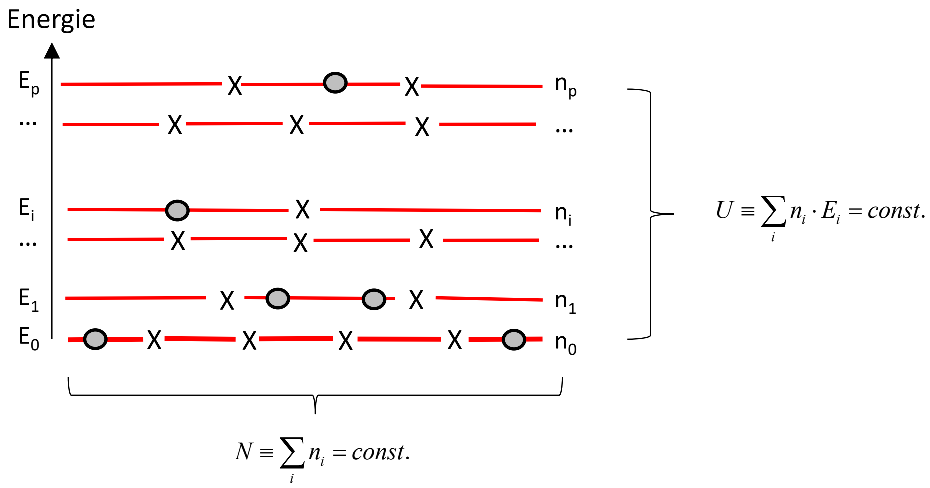
$$E = \frac{1}{2}m|v|^2 \qquad dE = m|v|\cdot d|v|$$

$$\boxed{P(|v|)\cdot d|v| \equiv \frac{n(|v|)\cdot d|v|}{N} = \frac{\sqrt{2}m^{3/2}}{\sqrt{\pi}(kT)^{3/2}}\cdot|v|^2\cdot e^{-\frac{m|v|^2}{2kT}}\cdot d|v|}$$



Comme exemple, considérons le cas de molécules distinctes mais identiques dans une boite. La dégénérescence correspond à la densité d'états dans cette boite et elle est donnée par la racine carrés de l'énergie. La constante A peut être obtenue en calculant le nombre total de molécules.
Cela permet de déterminer la distribution de l'énergie cinétique ½.mv². On peut transformer cette distribution en la distribution de la norme de la vitesse des molécules. Cette fonction est connue sous le nom de distribution de Maxwell.

Statistique de Bose-Einstein (1)



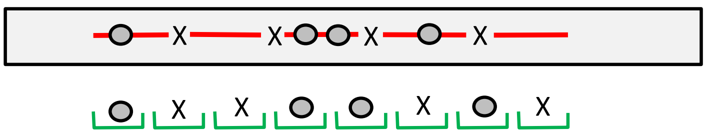
Toutes les configurations ont la même probabilité, mais elles doivent maintenir constants le nombre d'atomes et l'énergie totale.

Les billes sont indistinctes («noires»)

Dans la statistique de Bose-Einstein les particules sont indistinguables.
Chaque niveau d'énergie est composé de plusieurs états de même énergie. Il y a g_i-1 séparation entre ces états d'une même énergie.

Statistique de Bose-Einstein (2)

Etats d'énergie E_i



n_i billes et g_i-1 séparations → répartir n_i billes dans n_i+g_i-1 places

$$W_i = \frac{(n_i + g_i - 1)!}{n_i!\,(g_i - 1)!}$$

Configuration totale

Nombre W de configurations possibles avec N particules dans les états (n_0, n_1, … n_i, … n_p)

$$W(n_0, n_1, \ldots, n_i, \ldots, n_p) = \prod_{i=0}^{p} W_i = \prod_{i=0}^{p} \frac{(n_i + g_i - 1)!}{n_i!\,(g_i - 1)!}$$

Conditions

$$N \equiv \sum_i n_i = const.$$

$$U \equiv \sum_i n_i \cdot E_i = const.$$

Considérons un des niveaux d'énergie.
Il peut se modéliser par n_i+(g_i-1) places dans lesquelles nous devons répartir n_i particules. L'occurrence est donc donnée par la «combinaison» de n_i particules dans n_i+g_i-1 places.

Statistique de Bose-Einstein (3)

$$W = \prod_{i=0}^{p} \frac{(n_i + g_i - 1)!}{n_i!\ (g_i - 1)!} \quad \Rightarrow \quad Ln(W) = \sum_{i=0}^{p} Ln\left[(n_i + g_i - 1)!\right] - Ln(n_i!) - \sum_{i=0}^{p} Ln\left[(g_i - 1)!\right]$$

Formule de Stirling $\quad Ln(A!) \cong A \cdot Ln(A) - A$

$$Ln(W) = \sum_{i=0}^{p} (n_i + g_i - 1) \cdot Ln(n_i + g_i - 1) - \sum_{i=0}^{p} n_i \cdot Ln(n_i) \underbrace{- (g_i - 1) \cdot Ln(g_i - 1)}_{\text{Const}}$$

$$\partial Ln(W) = \sum_{i=0}^{p} \partial n_i \cdot Ln(n_i + g_i - 1) - \sum_{i=0}^{p} \partial n_i \cdot Ln(n_i)$$

$$\boxed{\partial Ln(W) = \sum_{i=0}^{p} Ln\left(1 + \frac{g_i - 1}{n_i}\right) \cdot \partial n_i}$$

On peut de nouveau utiliser les multiplicateurs de Lagrange pour résoudre ce problème et déterminer la distribution la plus probable.

Statistique de Bose-Einstein (4)

$$N = \sum_{i=0}^{p} n_i = const. \quad \Rightarrow \quad \partial N = 0 = \sum_{i=0}^{p} \partial n_i \qquad\qquad U = \sum_{i=0}^{p} E_i \cdot n_i = const. \quad \Rightarrow \quad \partial U = 0 = \sum_{i=0}^{p} E_i \cdot \partial n_i$$

Multiplicateurs de Lagrange: $\partial Ln(W) - \alpha \cdot \partial N - \beta \cdot \partial U = 0$

$$\sum_{i=0}^{p} \left[Ln\left(1 + \frac{g_i - 1}{n_i}\right) - \alpha - \beta E_i \right] \cdot \partial n_i = 0 \qquad pour\ tout\ \partial n_i$$

$$Ln\left(1 + \frac{g_i - 1}{n_i}\right) = \alpha + \beta E_i \quad \Rightarrow \quad \frac{n_i}{g_i} \cong \frac{n_i}{g_i - 1} = \frac{1}{e^{\alpha + \beta E_i} - 1}$$

$$\alpha \equiv -\frac{\mu}{kT}$$

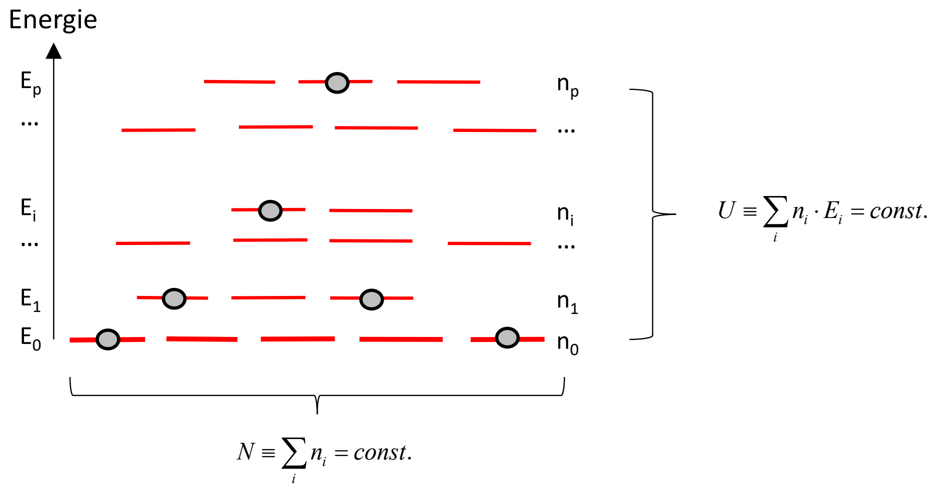
$$\beta \equiv \frac{1}{kT}$$

$$\Rightarrow \quad \boxed{\frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{e^{\frac{E_i - \mu}{kT}} - 1}}$$

Bose-Einstein

On obtient la statistique de Bose-Einstein.

Statistique de Fermi-Dirac (1)



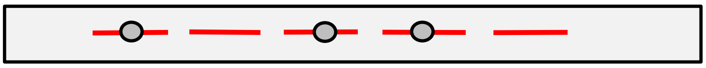
Toutes les configurations ont la même probabilité, mais elles doivent maintenir constants le nombre d'atomes et l'énergie totale.

Les billes sont indistinctes («noires») et principe d'exclusion

Le cas de particules indistinguables mais avec le principe d'exclusion est décrit ici.

Statistique de Fermi-Dirac (2)

Etats d'énergie E_i



n_i billes et $n_i \leq g_i$ → répartir n_i billes dans g_i places

$$W_i = \frac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!}$$

Configuration totale

Nombre W de configurations possibles avec N particules dans les états (n_0, n_1, … n_i, … n_p)

$$W(n_0, n_1, \ldots, n_i, \ldots, n_p) = \prod_{i=0}^{p} W_i = \prod_{i=0}^{p} \frac{g_i!}{n_i!\ (g_i - n_i)!}$$

Conditions

$$N \equiv \sum_i n_i = const.$$

$$U \equiv \sum_i n_i \cdot E_i = const.$$

Il n'y a qu'une seule particule par état. Pour chaque état, il faut donc répartir n_i billes dans g_i places.

Statistique de Fermi-Dirac (3)

$$W = \prod_{i=0}^{p} \frac{g_i\,!}{n_i\,!\;(g_i - n_i)!} \quad \Rightarrow \quad Ln(W) = \sum_{i=0}^{p} Ln(g_i\,!) - \sum_{i=0}^{p} Ln(n_i\,!) - \sum_{i=0}^{p} Ln\left[(g_i - n_i)!\right]$$

Formule de Stirling $\quad Ln(A!) \cong A \cdot Ln(A) - A$

$$Ln(W) = \underbrace{\sum_{i=0}^{p} g_i \cdot Ln(g_i)}_{\text{Const}} - \sum_{i=0}^{p} n_i \cdot Ln(n_i) - \sum_{i=0}^{p} (g_i - n_i) \cdot Ln(g_i - n_i)$$

$$\partial Ln(W) = -\sum_{i=0}^{p} \partial n_i \cdot Ln(n_i) + \sum_{i=0}^{p} \partial n_i \cdot Ln(g_i - n_i)$$

$$\boxed{\partial Ln(W) = \sum_{i=0}^{p} Ln\left(\frac{g_i}{n_i} - 1\right) \cdot \partial n_i}$$

De nouveau on applique les multiplicateurs de Lagrange.

Statistique de Fermi-Dirac (4)

$$N = \sum_{i=0}^{p} n_i = const. \quad \Rightarrow \quad \partial N = 0 = \sum_{i=0}^{p} \partial n_i \qquad\qquad U = \sum_{i=0}^{p} E_i \cdot n_i = const. \quad \Rightarrow \quad \partial U = 0 = \sum_{i=0}^{p} E_i \cdot \partial n_i$$

Multiplicateurs de Lagrange: $\partial Ln(W) - \alpha \cdot \partial N - \beta \cdot \partial U = 0$

$$\sum_{i=0}^{p} \left[Ln\left(\frac{g_i}{n_i} - 1 \right) - \alpha - \beta E_i \right] \cdot \partial n_i = 0 \qquad \textit{pour tout } \partial n_i$$

$$Ln\left(\frac{g_i}{n_i} - 1 \right) = \alpha + \beta E_i \quad \Rightarrow \quad \frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{e^{\alpha + \beta E_i} + 1}$$

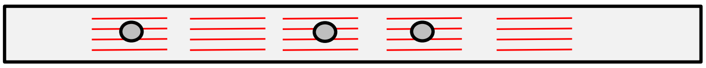
$$\alpha \equiv -\frac{\mu}{kT} \qquad \beta \equiv \frac{1}{kT} \qquad \Rightarrow \qquad \boxed{\frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{e^{\frac{E_i - \mu}{kT}} + 1}} \qquad \text{Fermi-Dirac}$$

Et la solution correspond à la statistique de Fermi-Dirac.

Statistique de Fermi-Dirac avec dégénérescence (2bis)

Etats d'énergie E_i

G_i possibilités dans chaque état



n_i billes et $n_i \leq g_i$ → répartir n_i billes dans g_i places

$$W_i = \frac{g_i\,!}{n_i\,!\left(g_i - n_i\right)!} \cdot G_i^{n_i}$$

Configuration totale

Nombre W de configurations possibles avec N particules dans les états (n_0, n_1, … n_i, … n_p)

$$W(n_0, n_1, \ldots, n_i, \ldots, n_p) = \prod_{i=0}^{p} W_i = \prod_{i=0}^{p} \frac{g_i\,!}{n_i\,!\ (g_i - n_i)!} \cdot G_i^{n_i}$$

Conditions

$$N \equiv \sum_i n_i = const.$$

$$U \equiv \sum_i n_i \cdot E_i = const.$$

Il n'y a qu'une seule particule par état. Pour chaque état, il faut donc répartir n_i billes dans g_i places.
Mais chaque état offre G_i positions possibles pour la bille qu'il accueille.

Statistique de Fermi-Dirac avec dégénérescence (3bis)

$$W=\prod_{i=0}^{p}\frac{g_i\,!}{n_i\,!\;(g_i-n_i)!}\cdot G_i^{n_i}\quad\Rightarrow\quad Ln(W)=\sum_{i=0}^{p}Ln(g_i\,!)-\sum_{i=0}^{p}Ln(n_i\,!)-\sum_{i=0}^{p}Ln\left[(g_i-n_i)!\right]+\sum_{i=0}^{p}n_i\ln(G_i)$$

Formule de Stirling $\quad Ln(A!)\cong A\cdot Ln(A)-A$

$$Ln(W)=\underbrace{\sum_{i=0}^{p}g_i\cdot Ln(g_i)}_{\text{Const}}-\sum_{i=0}^{p}n_i\cdot Ln(n_i)-\sum_{i=0}^{p}(g_i-n_i)\cdot Ln(g_i-n_i)+\sum_{i=0}^{p}n_iLn(G_i)$$

$$\partial Ln(W)=-\sum_{i=0}^{p}\partial n_i\cdot Ln(n_i)+\sum_{i=0}^{p}\partial n_i\cdot Ln(g_i-n_i)+\sum_{i=0}^{p}\partial n_i\cdot Ln(G_i)$$

$$\boxed{\partial Ln(W)=\sum_{i=0}^{p}Ln\left(\left(\frac{g_i}{n_i}-1\right)\cdot G_i\right)\cdot\partial n_i}$$

De nouveau on applique les multiplicateurs de Lagrange.

Statistique de Fermi-Dirac avec dégénérescence (4bis)

$$N = \sum_{i=0}^{p} n_i = const. \quad \Rightarrow \quad \partial N = 0 = \sum_{i=0}^{p} \partial n_i \qquad\qquad U = \sum_{i=0}^{p} E_i \cdot n_i = const. \quad \Rightarrow \quad \partial U = 0 = \sum_{i=0}^{p} E_i \cdot \partial n_i$$

Multiplicateurs de Lagrange: $\partial Ln(W) - \alpha \cdot \partial N - \beta \cdot \partial U = 0$

$$\sum_{i=0}^{p} \left[Ln\left(\left(\frac{g_i}{n_i} - 1 \right) \cdot G_i \right) - \alpha - \beta E_i \right] \cdot \partial n_i = 0 \qquad pour\ tout\ \partial n_i$$

$$Ln\left(\left(\frac{g_i}{n_i} - 1 \right) \cdot G_i \right) = \alpha + \beta E_i \quad \Rightarrow \quad \frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{\left(\frac{1}{G_i} e^{\alpha + \beta E_i} \right) + 1}$$

$$\alpha \equiv -\frac{\mu}{kT}$$

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

$$\boxed{\frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{\left(\frac{1}{G_i} e^{\frac{E_i - \mu}{kT}} \right) + 1}}$$

Fermi-Dirac avec dégénérescence

Et la solution correspond à la statistique de Fermi-Dirac avec dégénérescence.

Par exemple dans le silicium, avec les donneurs: G=2 car ils peuvent être occupés par deux spins différents, mais avec qu'une seule place !

Toujours dans le silicium, pour les accepteurs: G=4 car ils peuvent être occupés par deux spins différents sur deux orbitales différentes mais de même énergie. Par contre ils n'ont qu'une place à disposition.

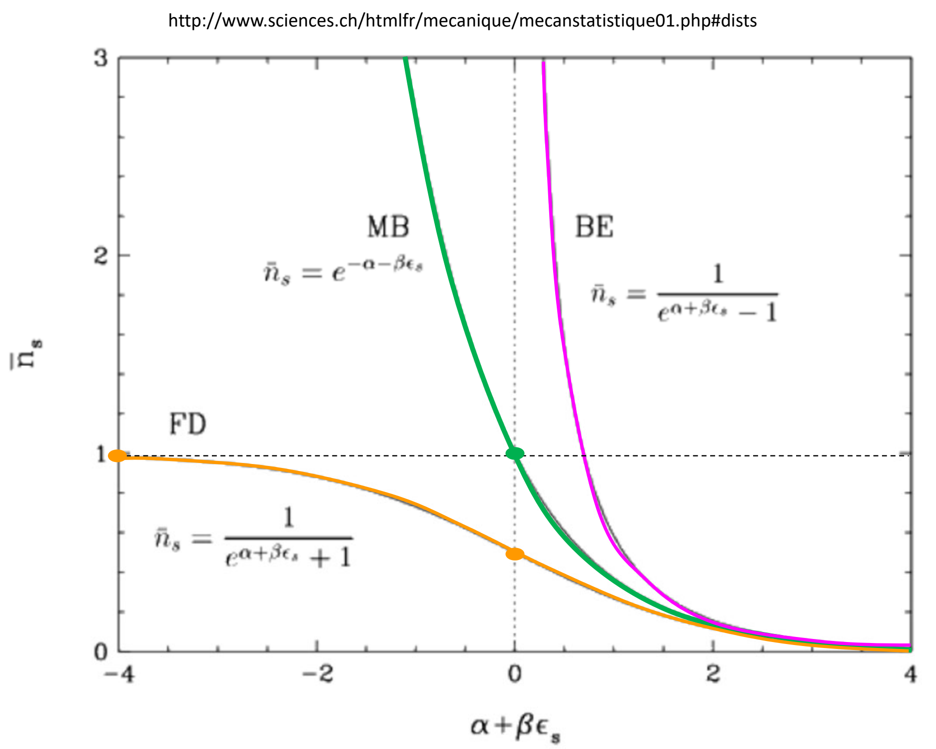
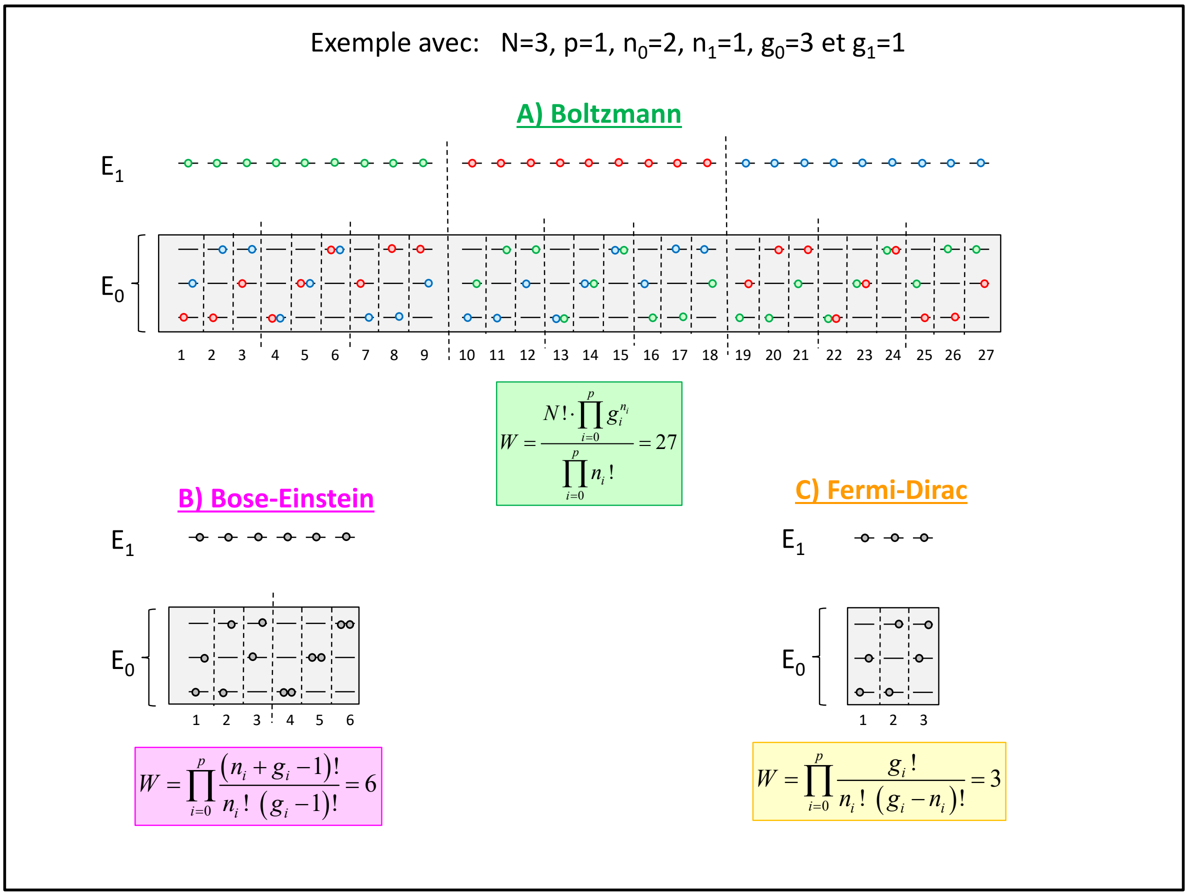


Figure: 32.9 - Exemple de tracé des trois distributions

Voici une comparaison des trois fonctions statistiques.



Considérons un exemple qui permet de comparer les 3 statistiques: Boltzmann, Bose-Einstein et Fermi-Dirac. Il n'y a que 2 niveaux d'énergie possibles (p=1), avec 3 particules. Le niveau de base contient 3 états de même énergie (g_0=3) alors que le niveau excité (E_1) ne contient lui qu'un seul état (g_1=1). Nous considérons le nombre de possibilité d'obtenir la distribution (n_0,n_1)=(2,1).

Boltzmann: il y a 3x9=27 possibilités avec des billes de couleur différentes. Les solutions 1 à 9 correspondent à la boule verte sur l'état excité et aux possibilités de varier les positions des boules rouge et bleue sur les niveaux de base. On remplace ensuite la boule verte par la boule rouge puis la boule bleue pour obtenir les solutions 10 à 27.

Bose-Einstein: Les boules sont indistinctes («grises»). Les solutions 10 à 27 (boules rouge ou bleue sur l'état excité) se confondent avec les solutions 1 à 9 (boule verte sur l'état excité). De plus, les solutions 7,8 et 9 sont identiques maintenant aux solutions 1,2 et 3. → il ne reste que 6 possibilités différentes.

Fermi-Dirac: Les boules sont indistinctes, et en plus il ne faut mettre qu'au plus une boule par état (principe d'exclusion de Fermi). Les solutions 4, 5 et 6 disparaissent et il ne reste que 3 possibilités.