

CORRECTION DE L'EXAMEN FINAL DE PHYSIQUE STATISTIQUE DU 2 JUIN 2020

QCM : deux spins en interaction AF

On considère deux spins en interaction anti-féromagnétique et soumis à un champ magnétique :

$$H = +K \sigma_1 \sigma_2 - B (\sigma_1 + \sigma_2) \quad (1)$$

où $K > 0$ est la constance de couplage AF. On suppose les spins en contact avec un thermostat.

1/ Rappel du cas paramagnétique ($K = 0$) : $Z_0 = (2 \cosh \beta B)^2$.

On déduit l'aimantation par spin $\bar{\sigma}_i = \tanh \beta B$ (les spins sont indépendants, donc $\bar{\sigma}_1 \bar{\sigma}_2 - \bar{\sigma}_1 \times \bar{\sigma}_2 = 0$).

À basse température ($|B| \ll T$) on obtient $\bar{\sigma}_i \simeq \text{sign}(B)$.

2/ Le spectre des énergies est :

le fondamental $E_{+-} = E_{-+} = -K$ est dégénéré.

Deux niveaux (non dégénérés) plus haut : $E_{++} = +K - 2B$ et $E_{--} = +K + 2B$.

3/ La fonction de partition est donc

$$Z = 2 \left[e^{+\beta K} + e^{-\beta K} \cosh(2\beta B) \right] \quad (2)$$

(on vérifie facilement que pour $K = 0$ on retrouve Z_0 puisque $1 + \cosh 2x = 2 \cosh^2 x$).

4/ L'aimantation moyenne est donnée par $\bar{M} = -\frac{\partial F}{\partial B} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial B} \ln Z$, d'où

$$\bar{\sigma}_1 = \bar{\sigma}_2 = \frac{\sinh(2\beta B)}{\cosh(2\beta B) + e^{+2\beta K}} \quad (3)$$

5/ On étudie la limite de basse température $T \ll K$, $|B|$:

$$\bar{\sigma}_1 = \bar{\sigma}_2 \simeq \frac{\text{sign}(B)}{1 + 2e^{2\beta(K-|B|)}} \quad (4)$$

(on a utilisé $\cosh x \simeq \frac{1}{2}e^{|x|}$ et $\sinh x \simeq \frac{\text{sign}(x)}{2}e^{|x|}$ pour $|x| \gg 1$).

Si $|B| > K$, on a donc $\bar{\sigma}_1 = \bar{\sigma}_2 \simeq \text{sign}(B)$ comme dans le cas paramagnétique.

Mais si $|B| < K$, on a $\bar{\sigma}_1 = \bar{\sigma}_2 \simeq 0$, les corrélations AF persistent.

Information supplémentaire : Pour mieux comprendre ce qu'il se passe, on peut étudier la corrélation

$$C = \overline{\sigma_1 \sigma_2} - \bar{\sigma}_1 \times \bar{\sigma}_2 \quad (5)$$

On utilise

$$\overline{\sigma_1 \sigma_2} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial K} \ln Z = \frac{\cosh(2\beta B) - e^{+2\beta K}}{\cosh(2\beta B) + e^{+2\beta K}} \simeq \frac{1 - 2e^{2\beta(K-|B|)}}{1 + 2e^{2\beta(K-|B|)}} \simeq \begin{cases} +1 & \text{si } |B| > K \\ -1 & \text{si } |B| < K \end{cases} \quad (6)$$

d'où

$$C \simeq \begin{cases} 0 & \text{si } |B| > K \\ -1 & \text{si } |B| < K \end{cases} \quad (7)$$

Les (anti)corrélations AF persistent bien à $T \rightarrow 0$ pour $|B| < K$. Cela n'est pas le cas dans le cas d'une interaction ferromagnétique (si l'on choisit $K < 0$, on obtient $\bar{\sigma}_1 = \bar{\sigma}_2 \simeq \text{sign}(B)$ et $C \simeq 0$, comme dans le cas paramagnétique).

1 Équation d'état des corps solides

L'objet de l'exercice est de reprendre la théorie de Debye et de modéliser la dépendance dans le volume afin d'obtenir une équation d'état. Notre point de départ est l'hamiltonien décrivant un corps solide, décomposé sur les modes propres de vibration

$$\hat{H} = \Phi(V) + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\hat{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega_i(V)^2 \hat{q}_i^2 \right), \quad (8)$$

où $\Phi(V)$ est l'énergie des atomes dans leurs positions d'équilibre, lorsque le cristal a un volume V . L'hypothèse de Grüneisen est que les fréquences propres présentent toutes la même dépendance en loi de puissance dans le volume, $\omega_i(V) \propto V^{-\gamma}$, où $\gamma > 0$ est le « paramètre de Grüneisen ».

1/ La fonction de partition canonique de l'oscillateur de pulsation ω est $z_\omega = 1/[2 \sinh(\beta \hbar \omega/2)]$.

2/ Le problème est *séparable*, i.e. les oscillateurs sont indépendants, donc la fonction de partition est factorisée

$$Z = e^{-\beta \Phi(V)} \prod_{i=1}^{3N} \frac{1}{2 \sinh(\beta \hbar \omega_i/2)} \quad (9)$$

Les contributions des oscillateurs à l'énergie libre sont additives :

$$F = \Phi(V) + \frac{1}{\beta} \sum_{i=1}^{3N} \ln [2 \sinh(\beta \hbar \omega_i/2)] \quad (10)$$

3/ L'énergie moyenne est $\bar{E}^c = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \frac{\partial}{\partial \beta} (\beta F)$, d'où

$$\bar{E}^c = \Phi(V) + \underbrace{\sum_{i=1}^{3N} \frac{\hbar \omega_i}{2} \coth(\beta \hbar \omega_i/2)}_{\equiv U} \quad (11)$$

où U est l'énergie (moyenne) de vibration.

4/ La pression canonique est définie comme $p = -\frac{\partial F}{\partial V}$. Application :

$$p = -\Phi'(V) - \sum_{i=1}^{3N} \underbrace{\frac{\partial \omega_i}{\partial V}}_{-\gamma \frac{\omega_i}{V}} \coth(\beta \hbar \omega_i/2) \quad (12)$$

On obtient l'équation de Mie-Grüneisen

$$p = -\Phi'(V) + \gamma \frac{U}{V}. \quad (13)$$

5/ a) Partons du coefficient de dilatation isobare α :

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \kappa_T \frac{\gamma}{V} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \gamma \kappa_T \frac{C_V}{V} \quad (14)$$

où l'on a utilisé l'équation de Mie-Grüneisen.

b) Si le modèle est valable, on doit avoir $\gamma = \frac{\alpha}{\kappa_T C_V/V}$ constant. En prenant les données du tableau on trouve :

Température	$\frac{\alpha}{\kappa_T C_V/V}$
100 K	1.955
300 K	2.024
700 K	2.020

Le modèle de Grüneisen repose sur deux hypothèses : (i) $\omega_i \propto V^{-\gamma}$ est une loi de puissance (ii) l'exposant est indépendant du mode. D'avoir extrait $\gamma \simeq 2$ est un *indice* que le modèle semble satisfaisant sur le domaine de températures étudiées.

- 6/ Dans les deux dernières questions, on essaie d'obtenir une forme plus explicite de l'équation d'état. Le nombre de modes est fixé, $3N = \int_0^{\omega_D} d\omega \rho(\omega)$, d'où

$$\frac{V}{6\pi^2} \left(\frac{\omega_D}{c_s} \right)^3 = N \quad \text{fixé} \quad (15)$$

Si $\omega_D(V) \propto V^{-\gamma}$ (Grüneisen), alors $c_s(V) \propto V^{1/3-\gamma}$.

- 7/ À $T = 0$, l'énergie de vibration est

$$U(T=0, V) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{\hbar\omega_i}{2} = \int_0^{\omega_D} d\omega \rho(\omega) \frac{\hbar\omega}{2} = \frac{3\hbar V \omega_D^4}{16\pi^2 c_s^3} = \frac{9}{8} N \hbar\omega_D \propto V^{-\gamma} \quad (16)$$

(où l'on a utilisé $\rho(\omega) = \frac{3V}{2\pi^2 c_s^3} \omega^2$).

Dans la limite $k_B T \ll \hbar\omega_D$, la capacité calorifique (contribution de la vibration) est donnée par $C_V(T) \simeq \frac{2\pi^2}{5} k_B V \left(\frac{k_B T}{\hbar c_s} \right)^3$, d'où

$$U(T, V) = U(T=0, V) + \int_0^T dT' C_V(T') \simeq \frac{3\hbar V \omega_D^4}{16\pi^2 c_s^3} + \frac{\pi^2}{10} V \frac{(k_B T)^4}{(\hbar c_s)^3} \quad (17)$$

(on n'ajoute pas de fonction de V seule, qui va dans $\Phi(V)$). En utilisant la dépendance en V de ω_D et c_s , on déduit la forme

$$U(T, V) \simeq a V^{-\gamma} + b V^{3\gamma} T^4 \quad (18)$$

où a et b regroupent des paramètres microscopiques. L'équation de Mie-Grüneisen donne donc plus explicitement

$$p(T, V) \simeq -\Phi'(V) + a V^{-\gamma-1} + b V^{3\gamma-1} T^4 \quad (19)$$

2 Contribution de l'adsorption à la capacité calorifique

On considère un gaz parfait monoatomique de N_{tot} atomes dans un récipient (fermé) de volume V maintenu à température T fixée. N_g atomes sont dans la phase gazeuse. Un atome dans le gaz a une énergie $\varepsilon_{\vec{p}} = \vec{p}^2/(2m)$. Les surfaces de l'enceinte piègent N_a atomes sur N_P pièges ; chaque piège peut accrocher *au plus* un atome ; l'atome piégé a alors une énergie $-\varepsilon_0 < 0$.

- 1/ La fonction de grand partition pour un piège $\xi_{\text{piège}} = 1 + e^{\beta(\varepsilon_0 + \mu)}$. Puisque les pièges sont indépendants $\Xi_a = \xi_{\text{piège}}^{N_P}$ (cf. TD 8).

- 2/ Le nombre moyen d'atomes adsorbés $\bar{N}_a = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi_a$ d'où

$$f = \frac{\bar{N}_a}{N_P} = \frac{1}{1 + e^{-\beta(\varepsilon_0 + \mu)}} \quad (20)$$

est la fraction moyenne des pièges occupés (ou la probabilité d'occupation d'un piège).

3/ On utilise $e^{\beta\mu} = n\lambda_T^3$ (fugacité du gaz parfait), d'où

$$f(T, n) = \frac{1}{1 + e^{-\beta\varepsilon_0}/(n\lambda_T^3)} \quad (21)$$

En utilisant $\lambda_T \propto 1/\sqrt{T}$, on déduit

$$\frac{\partial f}{\partial T} = -\frac{1}{T} \left(\frac{3}{2} + \frac{\varepsilon_0}{k_B T} \right) f(1-f) \quad (22)$$

4/ Si $N_g = \text{cste}$, on a $\bar{E}_{\text{gaz}} = \frac{3}{2}N_g k_B T$. Admettons que $\bar{E}_{\text{gaz}} = \frac{3}{2}\bar{N}_g k_B T$ avec l'adsorption. L'énergie moyenne totale est

$$\bar{E} = \frac{3}{2}\bar{N}_g k_B T - \bar{N}_a \varepsilon_0 = \frac{3}{2}N_{\text{tot}} k_B T - \left(\frac{3}{2}k_B T + \varepsilon_0 \right) \bar{N}_a \quad (23)$$

5/ On déduit la capacité calorifique

$$C_V = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = \frac{3}{2}N_{\text{tot}} k_B - \frac{3}{2}\bar{N}_a k_B - \left(\frac{3}{2}k_B T + \varepsilon_0 \right) \frac{\partial \bar{N}_a}{\partial T} \quad (24)$$

S'il n'y avait pas d'adsorption, on aurait $C_V = \frac{3}{2}N_{\text{tot}} k_B$. La contribution de l'adsorption est donc (on utilise l'expression de $\frac{\partial f}{\partial T}$ trouvée ci-dessus)

$$\frac{\delta C_V}{N_P k_B} = -\frac{3}{2}f + \left(\frac{3}{2} + \frac{\varepsilon_0}{k_B T} \right)^2 f(1-f) \quad (25)$$

Pour $f \ll 1$ (peu de pièges occupés) on a $\delta C_V/(N_P k_B) \simeq \left(\frac{3}{4} + 3\frac{\varepsilon_0}{k_B T} + \left(\frac{\varepsilon_0}{k_B T} \right)^2 \right) f > 0$. C'est normal : pour une même variation de température δT , il faut fournir plus d'énergie $\delta E = C_V \delta T$ pour chauffer le gaz puisqu'il faut décrocher les atomes ($C_V|_{\text{avec adsorp}} > C_V|_{\text{sans adsorp}}$).

6/ **BONUS** : S'il y a plusieurs états pour chaque piège,

$$\xi_{\text{piège}} = 1 + \sum_{\lambda} e^{-\beta(\varepsilon_{\lambda} - \mu)} = 1 + z_p e^{\beta\mu}. \quad (26)$$

où $z_p = \sum_{\lambda} e^{-\beta\varepsilon_{\lambda}}$ (avec $\varepsilon_{\lambda} < 0$).

Le calcul de f ne pose pas de problème :

$$f = \frac{1}{1 + \frac{1}{z_p} e^{-\beta\mu}} \quad (27)$$

Le calcul de l'énergie moyenne des atomes adsorbés est plus délicat (c'était la seule difficulté de la question bonus) :

$$\bar{E}_a = \left(-\frac{\partial}{\partial \beta} + \frac{\mu}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \right) \ln \Xi_a = \bar{N}_a \bar{\varepsilon} \quad \text{où } \bar{\varepsilon} \stackrel{\text{def}}{=} -\frac{\partial \ln z_p}{\partial \beta}. \quad (28)$$

($\bar{\varepsilon}$ remplace $-\varepsilon_0$ du cas à un niveau).

Mis à part cela, les calculs sont très similaires

$$\frac{\delta C_V}{N_P k_B} = \left(-\frac{3}{2} + \frac{1}{k_B} \frac{\partial \bar{\varepsilon}}{\partial T} \right) f + \left(\frac{3}{2} - \frac{\bar{\varepsilon}}{k_B T} \right)^2 f(1-f) \quad (29)$$

Comme $\frac{\partial \bar{\varepsilon}}{\partial T} > 0$ (c'est une capacité calorifique), on arrive à la même conclusion.