

CORRECTION DE L'EXAMEN PARTIEL DE PHYSIQUE STATISTIQUE DU 10 MARS 2021

1 Défauts de Frenkel

N atomes dont $N - n$ occupent les N sites du réseau cristallin et n occupent les N' sites interstitiels. Coût du passage (réseau)→(site interstitiel) pour un atome : ε .

1/ Postulat fondamental de la physique statistique : « *Tous les microétats accessibles d'un système isolé et à l'équilibre (macroscopique) sont équiprobables.* »

3/ Il y a $N!/ [n!(N - n)!]$ de manières de choisir les n atomes quittant les N sites du réseau et $N'!/ [n!(N' - n)!]$ façons de les placer sur les N' sites interstitiels.

4/ Dans l'exercice, on s'intéresse aux configurations des atomes (les microétats). Leur nombre est donc

$$\Omega(n) = \frac{N!}{n!(N - n)!} \frac{N'!}{n!(N' - n)!} \simeq \frac{(N'N)^n}{(n!)^2} \quad \text{pour } n \ll N, N'. \quad (1)$$

Comme $E = n\varepsilon$, à n fixé, $\Omega(n)$ est bien le nombre de microétats *accessibles*.

5/ La formule de Boltzmann-Planck relie le nombre de microétats accessibles à l'entropie microcanonique par $S^* = k_B \ln \Omega$. Dans la limite $N, N' \gg n \gg 1$ on obtient donc (utilisant Stirling)

$$S^* \simeq n k_B \left[2 + \ln \left(\frac{N'N}{n^2} \right) \right] \quad (2)$$

6/ On déduit la température $\frac{1}{T^*} = \frac{\partial S^*}{\partial E} = \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial S^*}{\partial n} \simeq \frac{k_B}{\varepsilon} [\ln(N'N) - 2 \ln n]$, i.e.

$$T^*(E) \simeq \frac{\varepsilon/k_B}{\ln(N'N/n^2)} = \frac{\varepsilon/k_B}{\ln[N'N (\varepsilon/E)^2]} \quad (3)$$

On inverse pour exprimer plutôt n en fonction de la température

$$n \simeq \sqrt{N'N} \exp \left\{ \frac{-\varepsilon}{2k_B T^*} \right\} \quad (4)$$

Cela rend clair que le régime où $n \ll N, N'$ correspond aux basses températures $T^* \ll \varepsilon/k_B$. Dans ce régime, le nombre d'atomes quittant le réseau est exponentiellement petit dans le rapport $\varepsilon/(k_B T^*)$, i.e. décroît extrêmement vite avec la température. Ce comportement est caractéristique de l'existence d'un gap d'excitation (une énergie minimale).

2 Variables conjuguées dans l'ensemble microcanonique

Dans le chapitre "canonique" on a vu que la moyenne canonique d'une observable est donnée par la relation générale $\overline{X}^c = -\frac{\partial F}{\partial \phi}$ où ϕ est la force conjuguée de X . Nous montrons dans l'exercice qu'une relation analogue existe dans l'ensemble microcanonique

$$\boxed{\overline{X}^* = T^* \frac{\partial S^*}{\partial \phi}} \quad (5)$$

où \bar{X}^* est la moyenne microcanonique de l'observable, i.e. la moyenne sur les états accessibles : $\bar{X}^* = \Omega^{-1} \sum_{\ell \text{ t.q. } E_\ell \in [E, E+\delta E]} X_\ell$ et $X_\ell = \langle \ell | X | \ell \rangle = -\partial E_\ell / \partial \phi$ (th. de Feynman-Hellmann) est la moyenne sur le microétat $|\ell\rangle$.

On note $\Omega(E, \phi)$ le nombre de microétats accessibles.

- 1/ Si l'on change le paramètre ϕ suffisamment "doucelement", cela a du sens de suivre les énergies ¹ $E_\ell(\phi)$. En outre, si la transformation est lente, les occupations des états sont inchangées.

Dans ces conditions l'énergie du système change comme $E \rightarrow E - \bar{X}^* \delta\phi$ et il y a conservation du nombre de microétats

$$\Omega(E, \phi) = \Omega(E - \bar{X}^* \delta\phi, \phi + \delta\phi) \quad (6)$$

Ce qui est illustré sur la figure.

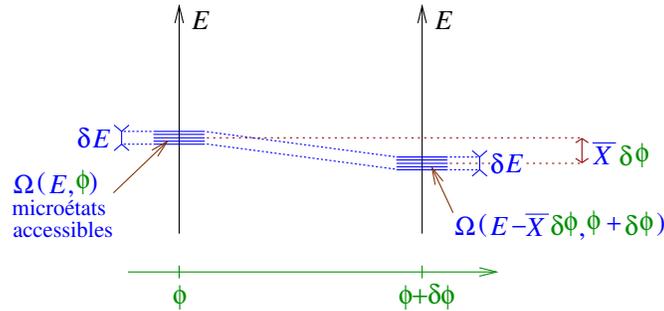


FIGURE 1 : Évolution des microétats accessibles lors d'un changement du paramètre $\phi \rightarrow \phi + \delta\phi$.

Dans la limite $\delta\phi \rightarrow 0$ nous obtenons

$$0 \simeq -\frac{\partial \Omega}{\partial E} \bar{X}^* \delta\phi + \frac{\partial \Omega}{\partial \phi} \delta\phi \quad (7)$$

En multipliant par k_B/Ω et en utilisant la définition de l'entropie microcanonique $S^* = k_B \ln \Omega$, on déduit la sublime formule (5). ²

Rq : En thermodynamique, on aurait parlé de « transformation isentropique » (à $S^* = \text{cste}$).

2/ Application : cristal de spins 1/2

On applique ces considérations dans un cas très simple : on considère un cristal (isolé) de N spins 1/2, soumis à un champ magnétique \mathcal{B} . On note n_\pm le nombre de spins dans l'état $|\pm\rangle$ d'énergie $\varepsilon_\pm = \mp \varepsilon_{\mathcal{B}}$ avec $\varepsilon_{\mathcal{B}} = m_0 \mathcal{B}$ où m_0 est l'aimantation d'un spin.

a) $\Omega = N!/[n_+!n_-!]$

b) L'entropie microcanonique est $S^* \simeq k_B [N \ln N - n_+ \ln n_+ - n_- \ln n_-]$ (en supposant $N, n_\pm \gg 1$ et utilisant Stirling). On a $n_\pm = \frac{1}{2} [1 \mp E/(N\varepsilon_{\mathcal{B}})]$, d'où la jolie forme

$$S^*(E, N, \mathcal{B}) = N k_B \sigma(E/N\varepsilon_{\mathcal{B}}) \quad \text{avec} \quad \sigma(x) = -\frac{1+x}{2} \ln \left(\frac{1+x}{2} \right) - \frac{1-x}{2} \ln \left(\frac{1-x}{2} \right) \quad (8)$$

qui met en valeur les propriétés d'extensivité. $k_B \sigma(x)$ est l'entropie par spin.

¹la notion de valeur propre n'a d'intérêt que pour les problèmes stationnaires en principe.

² L'erreur à ne pas faire : écrire « $\bar{X}^* = -\frac{\partial E}{\partial \phi} = -\frac{\partial E}{\partial S^*} \frac{\partial S^*}{\partial \phi} = -T^* \frac{\partial S^*}{\partial \phi}$ » (le signe est faux, si l'on essaie pas d'arnaquer le correcteur). Si l'on a du goût pour la thermodynamique : on part de $dE = T dS - X d\phi$, on voit que $X = -\left(\frac{\partial E}{\partial \phi}\right)_S$. En utilisant $\left(\frac{\partial E}{\partial \phi}\right)_S \left(\frac{\partial \phi}{\partial S}\right)_E \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_\phi = -1$ on déduit $X = +\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_\phi \left(\frac{\partial S}{\partial \phi}\right)_E = T \left(\frac{\partial S}{\partial \phi}\right)_E$. Qued.

c) Appliquons (5) pour calculer l'aimantation moyenne

$$\overline{M}^* = T^* \frac{\partial S^*}{\partial \mathcal{B}} = N k_B T^* \frac{\partial}{\partial \mathcal{B}} \sigma \left(\frac{E}{N m_0 \mathcal{B}} \right) = - \frac{k_B T^* E}{m_0 \mathcal{B}^2} \sigma' \left(\frac{E}{N m_0 \mathcal{B}} \right) \quad (9)$$

on calcule aussi

$$\frac{1}{T^*} = \frac{\partial S^*}{\partial E} = \frac{k_B}{m_0 \mathcal{B}} \sigma' \left(\frac{E}{N m_0 \mathcal{B}} \right) \quad (10)$$

Combinant les deux équations, on déduit

$$\overline{M}^* = - \frac{E}{\mathcal{B}}. \quad (11)$$

C'est un peu trivial! En effet, il n'y a que de l'énergie magnétique, donc $E = -\overline{M}^* \mathcal{B}$.

S'il y avait d'autres paramètres dans le problème, l'application de (5) donnerait un résultat moins trivial.

d) *Limite de haute température.* – On développe l'expression de la fonction adimensionnée : $\sigma(x) \simeq \ln 2 - x^2/2$ pour $x \ll 1$.

Dans le régime de haute température ($|E| \ll N \varepsilon_B$) on déduit

$$T^*(E) \simeq - \frac{\varepsilon_B}{k_B} \frac{N \varepsilon_B}{E} \quad (12)$$

d'où

$$\overline{M}^* = - \frac{E}{\mathcal{B}} \simeq N m_0 \frac{\varepsilon_B}{k_B T^*} = N \frac{m_0^2}{k_B T^*} \mathcal{B} \quad (13)$$

On peut écrire $\overline{M}^* \simeq \chi \mathcal{B}$ où χ est la susceptibilité magnétique, le coefficient de réponse de l'aimantation au champ magnétique.

Le comportement $\chi \propto 1/T^*$ (loi de Curie) nous dit que plus l'agitation thermique augmente, plus l'aimantation diminue (compétition entropie/énergie).

e) **Bonus** (facultatif) : La structure $S^*(E, N, \mathcal{B}) = N k_B \sigma(E/[N m_0 \mathcal{B}])$ est une conséquence de l'extensivité. Elle reste correcte dans un cas plus général (spins $s > 1/2$). En revanche, la fonction $\sigma(x)$ change.

Puisque le calcul de \overline{M}^* ne fait pas intervenir la forme précise de cette fonction, (11) reste évidemment correct, et la discussion qui suit.

3 Oscillateur anharmonique

On considère un système en contact avec un thermostat à température T .

2/ $Z = \sum_{\ell} e^{-\beta E_{\ell}}$, donc, pour faire "descendre" E_{ℓ} , on dérive par rapport à β : $\overline{E}^c = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$

3/ On considère un système unidimensionnel décrit par son hamiltonien

$$H(x, p) = \frac{p^2}{2m} + V(x) \quad (14)$$

Le système est traité classiquement.

a) La fonction de partition classique est

$$Z = \int \frac{dp dx}{h} e^{-\beta H(x,p)} = \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dp}{h} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}}}_{Z_{\text{cin}}} \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-\beta V(x)}}_{Z_{\text{pot}}} \quad (15)$$

(il y a ici une part d'arbitraire pour séparer Z_{cin} et Z_{pot} ; sans conséquence pour la suite). Cette factorisation est propre au cas *classique* (dans le cas quantique, x et p ne commutent pas).

b) Intégrale gaussienne $\Rightarrow Z_{\text{cin}} = 1/\lambda_T$ où $\lambda_T = \sqrt{2\pi\hbar^2/(mk_B T)}$ est la longueur thermique. Puisque $Z_{\text{cin}} \propto \sqrt{T} \propto 1/\sqrt{\beta}$ on a $\bar{E}_{\text{cin}}^c = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_{\text{cin}} = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \beta = \frac{1}{2} k_B T$.

c) Considérons le potentiel

$$V(x) = \frac{1}{2} \kappa x^2 + \lambda x^4 \quad (16)$$

Nous ne pouvons pas calculer Z_{pot} exactement dans ce cas. Nous recourons à des approximations.

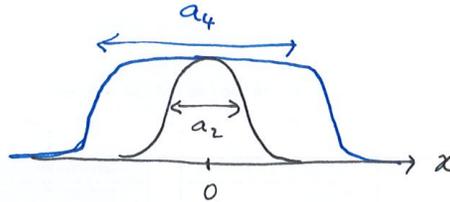
Écrivons $e^{-\beta V(x)} = e^{-\frac{1}{2}(x/a_2)^2} e^{-(x/a_4)^4}$ avec

$$a_2 = \sqrt{\frac{k_B T}{\kappa}} \quad \text{avec} \quad a_4 = \left[\frac{k_B T}{\lambda} \right]^{1/4} \quad (17)$$

d) $a_2 \propto T^{1/2}$ alors que $a_4 \propto T^{1/4}$.

Basses températures : on attend donc $a_2 \ll a_4$. Traçons dans ce cas les deux fonctions intervenant dans le calcul de

$$Z_{\text{pot}} = \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-\frac{1}{2}(x/a_2)^2} e^{-(x/a_4)^4} \quad (18)$$

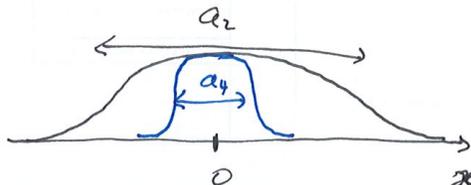


C'est la fonction la plus étroite qui l'emporte pour le calcul de l'intégrale, ce qui revient ici à négliger la partie quartique du potentiel, d'où

$$Z_{\text{pot}} \simeq \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-\frac{1}{2}(x/a_2)^2} = \sqrt{2\pi} a_2 = \sqrt{\frac{2\pi}{m\beta\omega^2}} \quad (19)$$

On déduit $\bar{E}_{\text{pot}}^c = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_{\text{pot}} \simeq \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \beta = \frac{1}{2} k_B T$ pour les basses températures.

e) **Hautes températures** : c'est le contraire, le terme quadratique de $V(x)$ est négligeable.



Par simple analyse dimensionnelle $Z_{\text{pot}} \simeq \int dx e^{-(x/a_4)^4} \sim a_4 \propto \beta^{-1/4}$ (un calcul plus précis donne $Z_{\text{pot}} \simeq \frac{1}{2}\Gamma(1/4) a_4$).

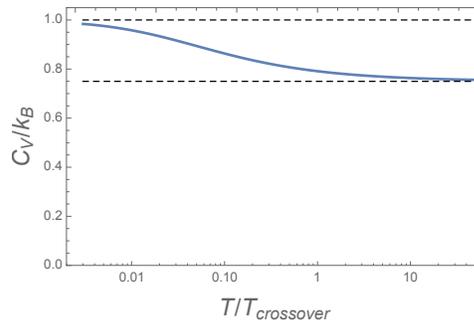
Le calcul grossier suffit : on trouve $\overline{E}_{\text{pot}}^c \simeq \frac{1}{4}k_B T$ pour les hautes températures.

f) Résumons :

- Dans la limite des basses températures, $\overline{E}^c \simeq \frac{1}{2}k_B T + \frac{1}{2}k_B T$ d'où $C_V \simeq k_B$.
- Dans la limite des hautes températures, $\overline{E}^c \simeq \frac{1}{2}k_B T + \frac{1}{4}k_B T$; la capacité calorifique est *plus petite* $C_V \simeq \frac{3}{4}k_B$.

L'échelle de température qui sépare les deux régimes est donnée en écrivant $a_2 = a_4$ d'où $T_{\text{crossover}} = \kappa^2/(k_B \lambda)$ (si l'anharmonicité disparaît, $\lambda \rightarrow 0$, $T_{\text{crossover}} \rightarrow \infty$ comme il se doit).

Pour tracer l'allure de C_V , on raccorde les deux limites (raccorder deux constantes, facile!, et les fonctions faisant intervenir des intégrales, elles doivent être smooth). Avec un ordinateur, cela donne (en échelles log-lin)



L'anharmonicité tend à diminuer la capacité calorifique. Au hautes températures, la particule explore le potentiel plus haut, i.e. est sensible à la partie quartique. Par rapport au cas harmonique, comme le potentiel croît plus vite avec x , il est plus difficile d'accéder aux hautes énergies, d'où la plus faible capacité calorifique.