

Gilles Montambaux

Physique statistique

PHY 433

Recueil de problèmes récents

Département de Physique

2020

Ces huit textes présentent des problèmes récents, applications directes du cours de Physique Statistique. On notera immédiatement qu'ils sont de natures différentes.

Les deux premiers sont des problèmes "ancien style", de longs problèmes de physique moderne consistant à présenter une thématique originale, parfois proche des recherches les plus récentes, et pour lesquels tous les documents étaient autorisés. On trouvera d'autres problèmes plus anciens dans les recueils conservés à la bibliothèque de l'École.

Les plus récents sont plus simples, plus proches du cours, censés mieux refléter les connaissances acquises par les élèves. Pour ceux-ci, l'épreuve se déroule sans aucun document autre qu'un petit formulaire des principales formules distribué avec le texte du problème.

Gilles Montambaux

2013	La transition de Peierls
2014	Capacité thermique électronique Surfaces fluctuantes et transition rugueuse
2015	Fluctuations de densité dans un gaz Écrantage électrostatique et susceptibilité magnétique
2016	Dualité onde-corpuscule Température de Hagedorn
2017	L'intuition de Planck La transition de Manning
2018	Fusion de l'hélium 3 Loi de Stefan-Boltzmann
2019	Thermodynamique de cristaux ferromagnétiques, les magnons Bosons dans un système à deux niveaux
2020	Ferromagnétisme d'électrons itinérants Défauts dans les cristaux

2^{ème} CONTRÔLE CLASSANT DE PHYSIQUE PHY432

mercredi 26 juin 2013

Sujet proposé par Gilles Montambaux et Jean-Philippe Bouchaud

Durée : 3 heures (9h00-12h00)

* * *

Documents autorisés : cours de physique quantique et de physique statistique, recueil de problèmes de physique quantique, copies des diapositives, notes de cours et de PC..

La transition de Peierls

À basse température, la phase métallique d'un conducteur unidimensionnel est instable vis à vis de la formation d'un état isolant. La transition dite de Peierls décrit l'apparition spontanée d'un état isolant à basse température. Le but de ce problème est d'analyser quantitativement le mécanisme à l'origine de cette transition de phase.

On sait que le potentiel périodique du réseau atomique est à l'origine de la structure en "bandes" du spectre électronique dans un cristal, et de l'existence de métaux ou d'isolants selon le remplissage de la bande de conduction. On considère ici un métal unidimensionnel dont la bande de conduction, représentée sur la Figure (1-a), est à moitié remplie. Il s'agit de montrer ici qu'une distorsion périodique du réseau atomique peut apparaître *spontanément* et en conséquence ouvrir un "gap" *supplémentaire* au niveau de Fermi. Ce mécanisme est représenté schématiquement sur la Figure 1-b. L'ouverture de ce gap *abaisse* l'énergie totale du gaz d'électrons puisque l'énergie des états remplis *diminue* alors que celle des états vides *augmente* (Figure 1-b).

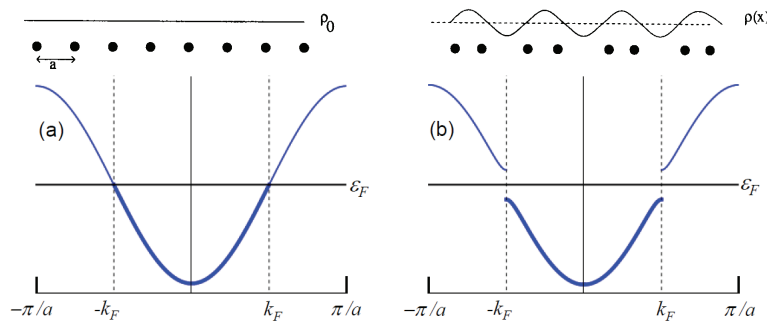


Figure 1: Bande de conduction d'un métal unidimensionnel en l'absence (a) puis en présence (b) d'une distorsion de réseau de vecteur d'onde $2k_F$. En présence d'une distorsion périodique du réseau, les états remplis voient leur énergie abaissée alors que les états vides voient leur énergie augmentée. La distorsion du réseau et l'onde de densité de charge en résultant sont représentées schématiquement sur le haut de la figure.

Une telle distorsion est-elle possible? D'un côté, comme nous venons de l'expliquer, le gaz d'électrons *gagne* de l'énergie à ouvrir un gap au niveau de Fermi. Mais d'un autre côté, la distorsion du réseau *coûte* de l'énergie élastique. Le but de ce problème est d'établir ce bilan énergétique

et de montrer que, à une dimension, le gain d'énergie électronique est toujours supérieur au coût d'énergie élastique, et qu'il y a donc formation *spontanée* d'un gap au niveau de Fermi. Le nouvel état est donc **isolant**.

Ce problème cherche à décrire successivement:

- L'effet d'un potentiel périodique sur le spectre électronique,
- L'abaissement d'énergie électronique,
- Le coût d'énergie élastique,
- Le bilan énergétique total,
- La thermodynamique de la phase isolante à toute température.

La dernière partie 6 de ce problème, consacrée à l'étude du coût d'énergie élastique, peut être traitée indépendamment.

On donne le formulaire suivant:

$$(\arccos x)' = -\frac{1}{\sqrt{1-x^2}}$$

$$\int_0^L e^{ikx} dx = L \delta_{k,0} \quad \text{pour } k = \frac{2n\pi}{L}, \quad n \in \mathbb{N}$$

$$\int \sqrt{\Delta^2 + x^2} dx = \frac{1}{2} x \sqrt{\Delta^2 + x^2} + \frac{\Delta^2}{2} \ln(x + \sqrt{\Delta^2 + x^2})$$

$$\int \frac{dx}{\sqrt{\Delta^2 + x^2}} = \ln(x + \sqrt{\Delta^2 + x^2})$$

$$1 + \cosh 2x = 2 \cosh^2 x$$

$$\int_0^{y/2} \frac{dx}{x} \tanh x = \ln(1.13y) \quad , \quad \text{pour } y \gg 1.$$

1 Bande de conduction

On considère un gaz d'électrons libres à une dimension, dans une "boîte" de longueur L , avec des conditions aux limites périodiques.

1. Rappeler comment s'écrivent les fonctions d'ondes normalisées pour ces électrons ?
2. En prenant en compte la dégénérescence de spin des électrons (pas de champ magnétique), calculer, à L grand, le nombre d'états quantiques dont le module du vecteur d'onde est inférieur à une valeur k donnée.

3. On suppose qu'il y a en fait dans la boîte des atomes formant un réseau périodique unidimensionnel de période a de sorte que, dans l'approximation de liaisons fortes, la bande de conduction peut être décrite par la relation de dispersion

$$\epsilon_k = \epsilon_0 - 2t \cos ka \quad (1)$$

où l'"amplitude tunnel" t décrit la probabilité pour un électron de sauter d'un atome vers l'un ou l'autre de ses deux premiers voisins. On prendra $\epsilon_0 = 0$ comme origine des énergies.

Calculer le nombre $N_{<}(\epsilon)$ d'états d'énergie inférieure à une énergie donnée ϵ .

4. En déduire que la densité d'états $\rho(\epsilon)$ par unité de longueur et par direction de spin s'écrit

$$\rho(\epsilon) = \frac{1}{2\pi at} \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{\epsilon^2}{4t^2}}} . \quad (2)$$

5. Chaque atome donne un électron de conduction. Montrer qu'à température nulle, les électrons occupent tous les niveaux jusqu'au "niveau de Fermi", caractérisé par le vecteur d'onde $k_F = \pi/2a$.
6. On s'intéressera particulièrement au voisinage du niveau de Fermi dans la suite de ce problème. Il sera commode de linéariser la relation de dispersion autour de $\pm k_F$. Montrer que l'on peut écrire dans ce voisinage

$$\epsilon_k = \epsilon_F + \hbar v_F (|k| - k_F) + \dots, \quad (3)$$

où $\epsilon_F = \epsilon_0 = 0$ est prise comme origine des énergies. Donner l'expression de la vitesse de Fermi v_F .

7. Montrer que la densité d'états $\rho(\epsilon_F)$ au niveau de Fermi peut s'écrire sous la forme

$$\rho(\epsilon_F) = \frac{1}{\pi \hbar v_F} . \quad (4)$$

2 Effet d'un potentiel périodique supplémentaire

On part d'un gaz d'électrons unidimensionnel dans la bande de conduction, décrits par un hamiltonien \hat{H}_0 qu'on ne cherche pas à expliciter et dont les valeurs propres et états propres sont notés respectivement ϵ_k et $|k\rangle$. On étudie l'effet d'un potentiel périodique sinusoïdal \hat{W} tel que

$$\hat{W} = 2w \cos(q\hat{x} + \varphi) \quad , \quad w \text{ réel} \quad (5)$$

que l'on décomposera sous la forme

$$\hat{W} = W_q e^{iq\hat{x}} + W_{-q} e^{-iq\hat{x}} . \quad (6)$$

1. Exprimer W_q en fonction de w et φ et vérifier que $W_q = W_{-q}^*$. On choisira $\varphi = 0$, de sorte que $W_q = W_{-q}$ est réel.
2. Calculer les éléments de matrice $\langle k' | \hat{W} | k \rangle$ en supposant que les états $|k\rangle$ sont des ondes planes normalisées.

L'effet du potentiel \hat{W} est en général petit, sauf sur des états tels que $\epsilon_k \simeq \epsilon_{k\pm q}$, qui s'hybrident fortement sous l'effet de \hat{W} . Pour décrire l'effet du potentiel au voisinage d'un état $k > 0$ tel que $\epsilon_k \simeq \epsilon_{k-q}$, on peut alors se restreindre au sous-espace $(|k\rangle, |k-q\rangle)$ (théorie des perturbations dégénérées) et chercher ainsi les états perturbés sous la forme : ¹

$$|\psi_k\rangle = A_k|k\rangle + B_k|k-q\rangle . \quad (7)$$

3. En écrivant l'équation de Schrödinger dans le sous-espace décrit par les deux états $|k\rangle$ et $|k-q\rangle$, c'est-à-dire en la projetant sur les bras correspondants, montrer que les coefficients A_k et B_k satisfont le système 2×2 :

$$\begin{aligned} (\epsilon_k - E_k)A_k + W_q B_k &= 0 \\ W_{-q}A_k + (\epsilon_{k-q} - E_k)B_k &= 0 \end{aligned} \quad (8)$$

où E_k sont les nouvelles énergies en présence du potentiel W , et ϵ_k les énergies non perturbées.

4. Montrer que ces nouvelles énergies E_k s'écrivent:

$$E_k = \frac{1}{2}(\epsilon_k + \epsilon_{k-q}) \pm \frac{1}{2}\sqrt{(\epsilon_k - \epsilon_{k-q})^2 + 4W_q^2} . \quad (9)$$

On voit que, lorsque les états $|k\rangle$ et $|k-q\rangle$ sont dégénérés, c'est-à-dire pour $k = q/2$, le potentiel périodique lève la dégénérescence et le nouveau spectre E_k présente maintenant une bande interdite ou *gap*, de largeur 2Δ (figure 1-b) avec

$$\Delta = W_q . \quad (10)$$

3 Gain d'énergie électronique

On considère maintenant le cas où $q = 2k_F$, c'est-à-dire que le potentiel W couple les états proches de k_F et $-k_F$. Le gap est alors ouvert exactement au niveau de Fermi et l'énergie électronique est abaissée car tous les états remplis voient leur énergie abaissée (Figure 1-b).

On se place d'abord à température nulle. Chaque état indexé par l'impulsion k voit son énergie passer de ϵ_k à E_k . La variation totale d'énergie électronique s'obtient en sommant la variation d'énergie de tous les états occupés.

1. En utilisant la symétrie du spectre, montrer qu'il suffit de sommer sur les états $k > 0$ et montrer que l'abaissement d'énergie totale s'écrit

$$\mathcal{E}_e = 2\frac{L}{\pi} \int_0^{k_F} (E_k - \epsilon_k) dk . \quad (11)$$

Le calcul exact de cette intégrale est difficile. Mais l'abaissement d'énergie des états $|k\rangle$ n'est important qu'au voisinage du niveau de Fermi. Au voisinage de k_F , dans une région de vecteur d'onde $[k_F - k_c, k_F + k_c]$, on peut utiliser la relation linéaire (3), voir Figure 2-a. k_c est une certaine coupure au delà de laquelle l'approximation linéaire devient mauvaise. Mais au delà de cette coupure la différence $E_k - \epsilon_k$ est négligeable. Nous discuterons plus loin le rôle de cette coupure, qui peut sembler arbitraire.

Dans la suite, on prend ϵ_F comme origine des énergies électroniques et on notera $\epsilon_F = 0$.

¹De façon symétrique, au voisinage d'un état $k < 0$ tel que $\epsilon_k \simeq \epsilon_{k+q}$, les états ont la forme

$$|\psi_k\rangle = A_k|k\rangle + B_k|k+q\rangle .$$

On considèrera dans la suite le voisinage d'un état $k > 0$.

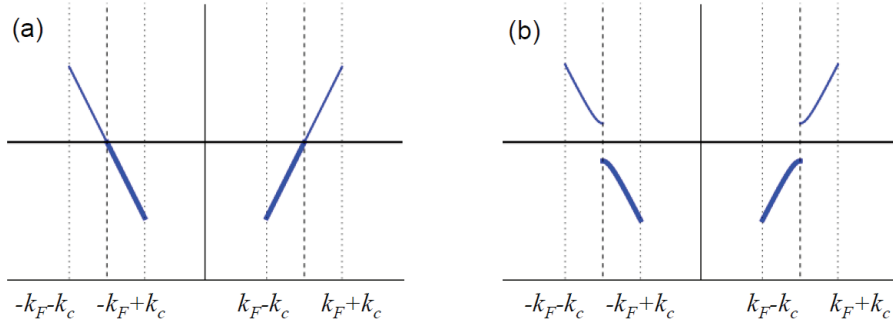


Figure 2: Spectre linéarisé (a) dans la phase métallique, (b) dans la phase avec gap.

2. Montrer que les nouvelles énergies E_k s'écrivent, autour de k_F :

$$E_k = \text{sgn}(k - k_F) \sqrt{\hbar^2 v_F^2 (k - k_F)^2 + \Delta^2} . \quad (12)$$

3. Calculer l'abaissement d'énergie électronique totale \mathcal{E}_e . Dans la limite $\Delta \ll \epsilon_c \equiv \hbar v_F k_c$, montrer que \mathcal{E}_e est donné par:

$$\mathcal{E}_e = -L\rho(\epsilon_F) \left[\frac{\Delta^2}{2} + \Delta^2 \ln \frac{2\epsilon_c}{\Delta} \right] . \quad (13)$$

où $\rho(\epsilon_F)$ est la densité d'états au niveau de Fermi, par unité de longueur et par direction de spin.

4 Bilan d'énergie totale à température nulle

On vient de montrer que l'existence d'un potentiel périodique d'amplitude W_q et de vecteur d'onde $q = 2k_F$ induit un gap $\Delta = W_q$ au niveau de Fermi et abaisse l'énergie électronique totale.

On peut montrer par ailleurs (c'est l'objet de la dernière partie 6 qui peut être traitée à part) que ce potentiel peut être engendré par une distorsion périodique du réseau atomique de la forme $x_n = na - 2\varepsilon_q \cos qna$, où na désigne la position des atomes en l'absence de distorsion et ε_q l'amplitude de leur déplacement. L'amplitude W_q du potentiel induit est simplement proportionnelle au déplacement ε_q :

$$W_q = \alpha_q \varepsilon_q . \quad (14)$$

La constante α_q décrit le couplage entre le réseau atomique et le gaz d'électrons. On montre dans la partie 6 qu'une telle distorsion périodique coûte une énergie élastique proportionnelle au carré du déplacement et au nombre N d'atomes :

$$\mathcal{E}_r = NK_q \varepsilon_q^2 , \quad (15)$$

où K_q est une certaine constante.

1. Récrire le coût d'énergie élastique sous la forme

$$\mathcal{E}_r = L \frac{\Delta^2}{\lambda} , \quad (16)$$

où $L = Na$ est la longueur du système et où le paramètre λ est la constante dite de couplage électron-réseau dont on donnera l'expression.

On cherche maintenant à établir le bilan d'énergie totale, résultant de l'abaissement d'énergie électronique dû à l'ouverture du gap et du coût d'énergie élastique dû à la déformation du réseau.

2. Écrire le bilan d'énergie totale $\mathcal{E}_T = \mathcal{E}_e + \mathcal{E}_r$ en fonction du gap Δ .
3. En minimisant cette énergie par rapport à Δ , en déduire la valeur prise par le gap. Montrer que le gap s'écrit:

$$\Delta = 2\epsilon_c e^{-1/\Lambda} . \quad (17)$$

Donner l'expression de la constante de couplage sans dimension Λ . Montrer qu'elle se met sous la forme

$$\Lambda = \lambda\rho(\epsilon_F) \quad (18)$$

Ce résultat (17) a été obtenu en supposant $\Delta \ll \epsilon_c$, par conséquent $\Lambda \ll 1$. C'est ce qu'on appelle la limite de couplage faible.

4. Vérifier que pour cette valeur du gap, l'énergie totale est toujours abaissée ($\mathcal{E}_T < 0$).
5. À température nulle et à une dimension, l'apparition d'une distorsion de réseau est donc toujours favorable. Comment varie l'amplitude de cette distorsion en fonction du couplage au réseau et de la rigidité du réseau atomique? Commenter.

5 Température finie: thermodynamique de la phase isolante

À une dimension, le bilan énergétique montre que la phase métallique est toujours instable et qu'il se forme une distorsion de réseau avec ouverture d'un gap au niveau de Fermi, conduisant à une phase isolante. On cherche maintenant à décrire la stabilité de cette phase isolante à température T finie. À température nulle le gain d'énergie électronique provient du fait que les états en-dessous du niveau de Fermi sont tous remplis alors que ceux situés au-dessus sont tous vides. Ceci n'est plus vrai à température finie où l'occupation des états est donnée par le facteur de Fermi. Il existe donc maintenant des états vides en dessous de ϵ_F et des états remplis au-dessus. On peut donc prévoir que le bilan d'énergie est moins favorable, et que la formation d'un gap est plus difficile. Qualitativement on conçoit que si la température est suffisamment grande devant le gap: $k_B T \gg \Delta$, on retrouve une phase métallique. Pour être plus précis, il faut maintenant établir un bilan non plus d'énergie mais de grand potentiel à température finie, afin de déterminer la dépendance en température du gap $\Delta(T)$. On se placera toujours dans la limite de couplage faible $\Lambda = \lambda\rho(\epsilon_F) \ll 1$.

1. On suppose que le coût d'énergie élastique de la distorsion du réseau ne dépend pas de la température. Montrer que la différence de grand potentiel entre la phase ordonnée ($\Delta \neq 0$) et la phase métallique ($\Delta = 0$) s'écrit, *par unité de longueur*

$$\mathcal{A}_T = \mathcal{A}_e(\Delta) - \mathcal{A}_e(0) + \frac{\Delta^2}{\lambda} \quad (19)$$

où la contribution électronique $\mathcal{A}_e(\Delta)$ est donnée par

$$\mathcal{A}_e(\Delta) = -\frac{k_B T}{L} \ln \mathcal{Z}_g(\Delta) \quad (20)$$

et où la fonction de partition grand-canonique est donnée par (on rappelle qu'on a pris l'origine des énergies électroniques en $\epsilon_F = 0$. Par ailleurs, le gaz d'électrons est fortement dégénéré de sorte que le potentiel chimique ne dépend pas de la température)

$$\mathcal{Z}_g(\Delta) = \prod_k [1 + e^{-\beta E_k}]^2 , \quad (21)$$

où $\beta = 1/(k_B T)$. E_k et ϵ_k sont les énergies en présence et en l'absence de la distorsion du réseau.

2. Par un changement de variable approprié, montrer que le grand potentiel peut se récrire sous la forme (19) avec

$$\mathcal{A}_e(\Delta) = -4k_B T \rho(\epsilon_F) \int_0^{\epsilon_c} \ln \left[2 \cosh \left(\frac{\beta E(\epsilon)}{2} \right) \right] d\epsilon, \quad (22)$$

où

$$E(\epsilon) = \sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2}. \quad (23)$$

ϵ_c est l'énergie de coupure définie plus haut.

3. En minimisant ce grand potentiel par rapport à Δ , démontrer l'équation, dite *équation du gap*, qui donne la valeur du gap $\Delta(T)$ en fonction de la température:

$$\int_0^{\epsilon_c} \frac{d\epsilon}{E(\epsilon)} \tanh \frac{E(\epsilon)}{2k_B T} = \frac{1}{\Lambda} \quad (24)$$

avec $E(\epsilon) = \sqrt{\Delta^2 + \epsilon^2}$. La dépendance $\Delta(T)$ obtenue à partir de cette équation implicite est montrée Figure (3).

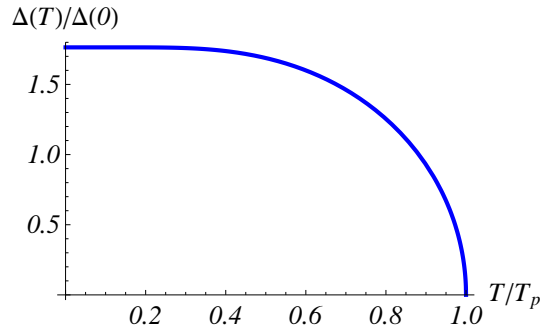


Figure 3: Variation du gap en fonction de la température

4. À partir de cette expression, retrouver la valeur du gap $\Delta(T = 0)$ à température nulle.
5. Le gap est maximal à température nulle et s'annule à la température critique T_p , appelée **température de Peierls**. Montrer que cette température critique est donnée par:

$$\int_0^{\epsilon_c} \frac{d\epsilon}{\epsilon} \tanh \frac{\epsilon}{2k_B T_p} = \frac{1}{\Lambda} \quad (25)$$

c'est-à-dire:

$$k_B T_p = 1.13 \epsilon_c e^{-1/\Lambda}. \quad (26)$$

6. En conclure que le gap à température nulle et la température critique sont reliés dans un rapport *universel*. Ce rapport est *universel* au sens où il ne dépend ni de la coupure ϵ_c ni du couplage électron-réseau, qui sont difficiles à déterminer à partir des paramètres microscopiques.
7. On peut montrer que le voisinage de la transition de Peierls peut être bien décrit en champ moyen. La figure (4) représente la dépendance en température de l'amplitude ε_q de la distorsion de réseau mesurée aux rayons X (l'intensité mesurée est proportionnelle au carré du déplacement). Commenter ces résultats et en particulier la dépendance en température au voisinage de la transition de Peierls.

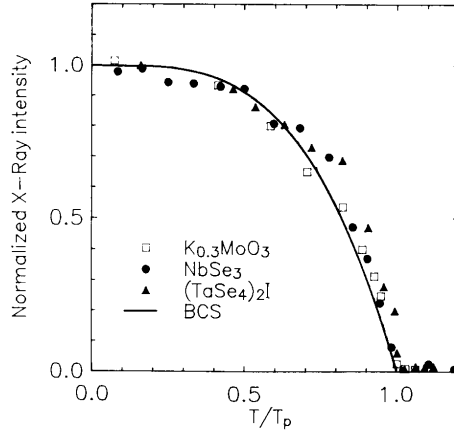


Figure 4: Amplitude de la distorsion de réseau mesurée aux rayons X, dans plusieurs composés inorganiques quasi-1D, et comparaison avec la dépendance $\Delta^2(T)$ prévue par la théorie, Eq. 24, appelée BCS dans la figure, en référence à la théorie BCS (Bardeen-Cooper-Schrieffer) de la supraconductivité dont la thermodynamique est analogue à celle de la phase de Peierls.

6 Distorsion du réseau, coût d'énergie élastique

Dans cette partie indépendante, il s'agit de montrer ici comment la distorsion du réseau atomique induit un potentiel périodique dont l'amplitude est donnée par la relation (15).

Pour cette partie, on donne le formulaire suivant:

$$\cos p - \cos q = -2 \sin \frac{p+q}{2} \sin \frac{p-q}{2}$$

Pour q et q' multiples de $2\pi/(Na)$,

$$\sum_{n=1}^N \sin^2 qa(n+1/2) = N/2$$

$$\sum_{n=1}^N \cos(qna) \cos(q'na) = \frac{N}{2} \delta_{q,q'} \quad , \quad \sum_{n=1}^N \cos(qna) \sin(q'na) = 0$$

Dans l'approximation de petits déplacements atomiques, le réseau peut-être décrit comme une chaîne de ressorts dont l'énergie potentielle totale s'écrit

$$\mathcal{E}_r = \frac{1}{2} \sum_n M \omega_0^2 (x_{n+1} - x_n - a)^2 . \quad (27)$$

M est la masse des atomes. ω_0 est la fréquence propre de vibrations reliée à la rigidité K des liaisons interatomiques: $\omega_0 = \sqrt{K/M}$. N est le nombre d'atomes de la chaîne de longueur L .

On considère une modulation périodique de la position des atomes au vecteur d'onde q de la forme:

$$x_n = na - 2\varepsilon_q \cos qna . \quad (28)$$

1. Quelles sont les valeurs de q possibles respectant les conditions aux limites périodiques ?

2. Montrer que le coût d'énergie élastique peut se réécrire, après sommation sur n :

$$\mathcal{E}_r = NM\omega_q^2 \varepsilon_q^2 \quad (29)$$

où

$$\omega_q = 2\omega_0 \left| \sin \frac{qa}{2} \right|. \quad (30)$$

est la fréquence propre de vibration associée au mode de vibration de vecteur d'onde q .

Il reste à déterminer la relation entre l'amplitude du déplacement ε_q au vecteur d'onde q et l'amplitude du potentiel V vu par le gaz d'électrons. Pour cela, on écrit de façon tout à fait générale le potentiel de réseau vu par les électrons sous la forme:

$$V(x) = \sum_n v(x - x_n), \quad (31)$$

où $v(x)$ est le potentiel créé par un atome.

3. Écrire le potentiel $V(x)$ en présence d'un déplacement modulé du réseau (28), en supposant $\varepsilon_q \ll a$ et en effectuant un développement du potentiel autour de la position d'équilibre des atomes. On notera $\alpha(x) = \partial v / \partial x$.

4. En introduisant la transformation de Fourier

$$\alpha(x) = \frac{2}{N} \sum_{q' > 0} \alpha_{q'} \cos q'x \quad (32)$$

et en sommant sur n , montrer que le potentiel en présence de distorsion de réseau devient:

$$V(x) = V_0(x) + W(x), \quad (33)$$

avec $V_0(x) = \sum_n v(x - na)$ et $W(x) = 2\alpha_q \varepsilon_q \cos qx$. Le paramètre α_q s'appelle constante de couplage électron-réseau. Il indique la force du couplage entre le déplacement des atomes du réseau et l'intensité du potentiel ainsi induit.

5. En utilisant l'équation (10), montrer la relation entre le coût d'énergie élastique \mathcal{E}_r et le gap Δ :

$$\mathcal{E}_r = NM\omega_q^2 \frac{\Delta^2}{\alpha_q^2}, \quad (34)$$

ce qui conduit à la relation (15) avec $K_q = M\omega_q^2$.



Figure 5: Sir Rudolf Peierls (1907-1995). Physicien allemand émigré en Angleterre, travaille avec Heisenberg et Pauli. Il développe la théorie des bandes et introduit la notion de "trou" dans les semi-conducteurs. Nombreuses contributions à la physique des solides et à la physique nucléaire. En 1930, il propose le mécanisme décrit dans ce problème, qui ne sera observé qu'à partir des années 1970, dans les conducteurs de basse dimensionnalité.

* * *

La transition de Peierls

* * *

corrigé

1 Bande de conduction

1. Pour des particules libres avec des conditions aux limites périodiques, les fonctions d'ondes normalisées sont de la forme

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} .$$

La périodicité implique que $\psi(x + L) = \psi(x)$, donc $e^{ikL} = 1$ et par conséquent $k = 2n\pi/L$ où $n \in \mathbb{Z}$.

2. Le nombre d'états dont le module du vecteur d'onde est inférieur à une valeur donnée k est

$$N_{<}(k) = 2 \frac{L}{2\pi} 2k = \frac{2L}{\pi} k . \quad (1)$$

$\frac{L}{2\pi}$ est la densité d'états dans l'espace k . $2k$ est le volume de l'espace des états k accessibles et il y a un facteur 2 supplémentaire pour la dégénérescence de spin.

3. D'après (1), le nombre $N_{<}(\epsilon)$ d'états dont l'énergie est inférieure à $\epsilon = -2t \cos ka$ est

$$N_{<}(\epsilon) = \frac{2L}{\pi} k(\epsilon) = \frac{2L}{\pi a} \arccos\left(-\frac{\epsilon}{2t}\right) .$$

4. On obtient la densité d'états en énergie en dérivant $N_{<}(\epsilon)$. On divise par $2L$ pour l'obtenir par direction de spin et par unité de longueur:

$$\rho(\epsilon) = \frac{1}{2L} \frac{dN_{<}(\epsilon)}{d\epsilon} = \frac{1}{2\pi a t} \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{\epsilon^2}{4t^2}}} . \quad (2)$$

La dépendance en énergie de cette densité d'états est montrée sur la figure (1).

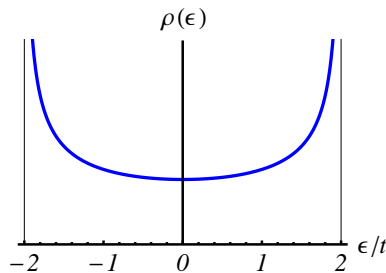


Figure 1: Densité d'états correspondant à la relation de dispersion $\epsilon = -2t \cos ka$.

5. Pour un électron de conduction par atome, la bande de conduction est à moitié remplie. La densité d'états étant uniforme en vecteur d'onde, le vecteur de Fermi est donc la moitié du vecteur correspondant au remplissage complet de la bande, c'est-à-dire $k_F = \pi/2a$.

6. On linéarise la relation de dispersion $\epsilon_k = -2t \cos ka$ autour de $\pm k_F$:

Si $k \simeq k_F$:

$$\epsilon_k = \epsilon_{k_F} + \left. \frac{\partial \epsilon}{\partial k} \right|_{k_F} (k - k_F) + \dots$$

et si $k \simeq -k_F$:

$$\epsilon_k = \epsilon_{-k_F} + \left. \frac{\partial \epsilon}{\partial k} \right|_{-k_F} (k + k_F) + \dots = \epsilon_{k_F} + \left. \frac{\partial \epsilon}{\partial k} \right|_{k_F} (-k - k_F) + \dots$$

Finalement

$$\epsilon_k = \epsilon_{k_F} + \left. \frac{\partial \epsilon}{\partial k} \right|_{k_F} (|k| - k_F) + \dots$$

avec $\epsilon_{k_F} = \epsilon_0 - 2ta \cos k_F a$, et $\left. \frac{\partial \epsilon}{\partial k} \right|_{k_F} = 2ta \sin k_F a = 2ta$. Par conséquent

$$\epsilon_k = \epsilon_{k_F} + \hbar v_F (|k| - k_F) + \dots$$

Comme on a choisi $\epsilon_0 = 0$ et $k_F a = \pi/2$, on en déduit que $\epsilon_F = 0$. La vitesse de Fermi est donnée par

$$v_F = \frac{1}{\hbar} \left. \frac{\partial \epsilon}{\partial k} \right|_{k_F} = \frac{2ta}{\hbar}.$$

En utilisant la relation (2), on peut écrire la densité d'états au niveau de Fermi ($\epsilon_F = 0$) sous la forme

$$\rho(\epsilon_F) = \frac{1}{2\pi a t} = \frac{1}{\pi \hbar v_F}.$$

Remarque: la dernière expression est très générale et ne dépend pas de la relation de dispersion. On l'obtient directement à partir de (1) :

$$\rho(\epsilon_F) = \frac{1}{2L} \left. \frac{\partial N_{<}(\epsilon)}{\partial \epsilon} \right|_{\epsilon_F} = \frac{1}{\pi} \left. \frac{\partial k}{\partial \epsilon} \right|_{\epsilon_F} = \frac{1}{\pi \hbar v_F}.$$

2 Effet d'un potentiel périodique supplémentaire

1. Le potentiel \hat{W} est la somme de deux exponentielles: $\hat{W} = w e^{i(q\hat{x} + \varphi)} + w e^{-i(q\hat{x} + \varphi)}$. On identifie ainsi $W_q = w e^{i\varphi}$ et $W_{-q} = w e^{-i\varphi}$. Si $\varphi = 0$, $W_q = W_{-q} = w$ est réel.

2. Les éléments de matrice $\langle k' | \hat{W} | k \rangle$ s'écrivent

$$\langle k' | \hat{W} | k \rangle = \frac{1}{L} \int_0^L e^{-ik'x} (W_q e^{iqx} + W_{-q} e^{-iqx}) e^{ikx} dx$$

et par conséquent : $\langle k' | \hat{W} | k \rangle = W_q \delta_{k', k+q} + W_{-q} \delta_{k', k-q}$. Le potentiel périodique couple donc les états $|k\rangle$ aux états $|k \pm q\rangle$.

3. Écrivons l'équation de Schrödinger pour l'état $|\psi_k\rangle$, $\hat{H}|\psi_k\rangle = E_k|\psi_k\rangle$:

$$\hat{H}|\psi_k\rangle = A_k \hat{H}|k\rangle + B_k \hat{H}|k - q\rangle = E_k (A_k |k\rangle + B_k |k - q\rangle).$$

En projetant sur les états $\langle k|$ et $\langle k - q|$, on obtient le système

$$\begin{aligned} A_k \langle k | \hat{H} | k \rangle + B_k \langle k | \hat{H} | k - q \rangle &= E_k A_k \\ A_k \langle k - q | \hat{H} | k \rangle + B_k \langle k - q | \hat{H} | k - q \rangle &= E_k B_k \end{aligned} \quad (3)$$

avec $\langle k|\hat{H}|k\rangle = \epsilon_k$, $\langle k-q|\hat{H}|k-q\rangle = \epsilon_{k-q}$, $\langle k-q|\hat{H}|k\rangle = W_{-q}$ $\langle k|\hat{H}|k-q\rangle = W_q$. On obtient ainsi le système de deux équations à deux inconnues:

$$\begin{aligned} (\epsilon_k - E_k)A_k + W_q B_k &= 0 \\ W_{-q}A_k + (\epsilon_{k-q} - E_k)B_k &= 0 \end{aligned} \quad (4)$$

4. Ce système 2×2 n'a de solution que si son déterminant est nul:

$$\begin{vmatrix} \epsilon_k - E_k & W_q \\ W_{-q} & \epsilon_{k-q} - E_k \end{vmatrix} = (\epsilon_k - E_k)(\epsilon_{k-q} - E_k) - |W_q|^2 = 0, \quad (5)$$

équation du second degré qui a pour solution (on note que W_q est réel):

$$E_k = \frac{1}{2}(\epsilon_k + \epsilon_{k-q}) \pm \frac{1}{2}\sqrt{(\epsilon_k - \epsilon_{k-q})^2 + 4W_q^2}. \quad (6)$$

Pour $k = q/2$, on a $E_k = \pm W_q$. Il n'y a pas d'état pour des énergies comprises entre ces deux valeurs. On note l'amplitude de ce "gap", 2Δ avec $\Delta = W_q$.

3 Gain d'énergie électronique

1. Pour chaque état $[k]$, l'abaissement d'énergie électronique est $E_k - \epsilon_k$. L'abaissement total d'énergie est donc (en tentant compte de la dégénérescence de spin):

$$\mathcal{E}_e = 2 \sum_{-k_F}^{k_F} (E_k - \epsilon_k).$$

On remplace la somme discrète par une intégrale ($\sum_k \rightarrow \frac{L}{2\pi} \int dk$). Par ailleurs, le spectre étant symétrique, on n'a intégré que sur la partie droite du spectre et doublé le résultat. En effet, l'expression (6) est valable si k est positif, autour de k_F . Pour prendre en compte la branche $k < 0$, il faudrait utiliser la même expression que (6), mais où on couple k et $k + 2k_F$. Ce qui conduirait au même abaissement d'énergie. On ne garde donc que l'expression pour $k > 0$ (on intègre donc entre 0 et k_F) et on multiplie par 2. On a ainsi

$$\mathcal{E}_e = 2 \frac{L}{\pi} \int_0^{k_F} (E_k - \epsilon_k) dk. \quad (7)$$

2. On linéarise le spectre autour de k_F . Ainsi

$$\epsilon_k = \epsilon_F + v_F(k - k_F), \quad \epsilon_{k-2k_F} = \epsilon_F - v_F(k - k_F) \quad (8)$$

et, en prenant $\epsilon_F = 0$ comme origine des énergies, et comme $q = 2k_F$,

$$E_k = \text{sgn}(k - k_F) \sqrt{v_F^2 (k - k_F)^2 + \Delta^2}. \quad (9)$$

3. Après linéarisation de la relation de dispersion, l'intégrale (7) se simplifie alors considérablement et devient:

$$\mathcal{E}_e = \frac{2L}{\pi} \int_{k_F - k_c}^{k_F} \left[-\sqrt{\Delta^2 + \hbar^2 v_F^2 (k - k_F)^2} - \hbar v_F (k - k_F) \right] dk.$$

En effectuant le changement de variable $\epsilon = \hbar v_F (k - k_F)$, l'intégrale prend la forme

$$\mathcal{E}_e = -\frac{2L}{\pi \hbar v_F} \int_{-\epsilon_c}^0 [\sqrt{\Delta^2 + \epsilon^2} + \epsilon] d\epsilon$$

avec $\epsilon_c = \hbar v_F k_c$. Le calcul de cette intégrale donnée dans le formulaire conduit au résultat:

$$\mathcal{E}_e = -\frac{L}{\hbar\pi v_F} \left[\epsilon_c \sqrt{\Delta^2 + \epsilon_c^2} + \Delta^2 \ln \frac{\epsilon_c + \sqrt{\Delta^2 + \epsilon_c^2}}{\Delta} - \epsilon_c^2 \right].$$

En supposant que $\Delta \ll \epsilon_c$, on trouve finalement:

$$\mathcal{E}_e = -\frac{L}{\pi\hbar v_F} \left[\frac{\Delta^2}{2} + \Delta^2 \ln \frac{2\epsilon_c}{\Delta} \right] \quad (10)$$

qui est mis sous la forme

$$\mathcal{E}_e = -L\rho(\epsilon_F) \left[\frac{\Delta^2}{2} + \Delta^2 \ln \frac{2\epsilon_c}{\Delta} \right], \quad (11)$$

où $\rho(\epsilon_F) = 1/(\pi\hbar v_F)$ est la densité d'états au niveau de Fermi, par unité de longueur et par direction de spin.

4 Bilan d'énergie totale à température nulle

1. Le coût d'énergie élastique peut s'écrire en fonction du paramètre Δ :

$$\mathcal{E}_r = NK_q \epsilon_q^2 = NK_q \frac{W_q^2}{\alpha_q^2} = NK_q \frac{\Delta^2}{\alpha_q^2}$$

que l'on récrit sous la forme

$$\mathcal{E}_r = L \frac{\Delta^2}{\lambda}$$

avec ($L = Na$)

$$\lambda = \frac{a\alpha_q^2}{K_q}. \quad (12)$$

2. Le bilan d'énergie totale $\mathcal{E}_T = \mathcal{E}_e + \mathcal{E}_r$ s'écrit:

$$\mathcal{E}_T = \mathcal{E}_e + \mathcal{E}_r = -L\rho(\epsilon_F) \left[\frac{\Delta^2}{2} + \Delta^2 \ln \frac{2\epsilon_c}{\Delta} \right] + L \frac{\Delta^2}{\lambda}.$$

3. On cherche la valeur de Δ qui minimise l'abaissement d'énergie totale \mathcal{E}_T :

$$\frac{\partial \mathcal{E}_T}{\partial \Delta} = -L\rho(\epsilon_F) \left[2\Delta \ln \frac{2\epsilon_c}{\Delta} + 2\frac{\Delta}{a\rho(\epsilon_F)\lambda} \right] = 0. \quad (13)$$

Cette équation a deux solutions, une qui correspond à un maximum en $\Delta = 0$ et l'autre qui correspond à un minimum en

$$\Delta = 2\epsilon_c e^{-1/\Lambda} \quad (14)$$

avec $\Lambda = \lambda\rho(\epsilon_F)$ où la constante de couplage λ est donnée par (12).

4. En insérant cette expression de Δ dans l'énergie totale, on voit que l'énergie totale est toujours abaissée

$$\mathcal{E}_T = -L\rho(\epsilon_F) \frac{\Delta^2}{2}$$

À température nulle, il y a donc formation spontanée d'une phase isolante.

5. L'amplitude Δ de la distorsion est d'autant plus grande que le gaz d'électrons est couplé au réseau (α_q grand) et que le réseau est peu rigide (K_q petit).

5 Température finie: thermodynamique de la phase isolante

1. Le bilan de grand potentiel s'écrit $\Delta\mathcal{A} = \mathcal{A}_e(\Delta) - \mathcal{A}_e(0) + \frac{\Delta^2}{\lambda}$ où la contribution électronique au grand potentiel de la phase ordonnée est $\mathcal{A}_e(\Delta) = -(k_B T/L) \ln \mathcal{Z}_g(\Delta)$. Pour la phase métallique, il suffit de faire $\Delta = 0$. La fonction de partition grand canonique est celle d'un gaz de fermions (avec un potentiel chimique pris à $\epsilon_F = 0$: $\mathcal{Z}_g = \prod_k (1 + e^{\beta E_k})^2$). La puissance 2 tient compte de la dégénérescence de spin.
2. En partant de l'expression du grand potentiel (contribution électronique)

$$\mathcal{A}_e(\Delta) = -2k_B T \sum_k \ln(1 + e^{\beta E_k}) ,$$

on remplace la somme discrète sur les k par une intégrale sur les énergies. Il faut toutefois séparer les régions de part et d'autre du niveau de Fermi, $\epsilon > 0$ et $\epsilon < 0$, pour lesquelles l'énergie dans la phase ODC est $\pm E_k$. On obtient ainsi, en notant $E = \sqrt{\Delta^2 + \epsilon^2}$,

$$\mathcal{A}_e(\Delta) = -2k_B T \rho(\epsilon_F) \left[\int_{-\epsilon_c}^0 d\epsilon \ln(1 + e^{\beta E}) + \int_0^{\epsilon_c} d\epsilon \ln(1 + e^{-\beta E}) \right]$$

que l'on peut récrire, après un changement de variable $\epsilon \rightarrow -\epsilon$ dans la première intégrale,

$$\mathcal{A}_e(\Delta) = -2k_B T \rho(\epsilon_F) \int_0^{\epsilon_c} d\epsilon \ln(2 + 2 \cosh \beta E)$$

d'où le résultat demandé.

3. Le gap est donné par la minimisation par rapport à Δ du grand potentiel:

$$\frac{\partial \Delta \mathcal{A}}{\partial \Delta} = \frac{\partial \mathcal{A}_e(\Delta)}{\partial \Delta} + \frac{2\Delta}{\lambda} = -2\rho(\epsilon_F) \int_0^{\epsilon_c} \frac{d\epsilon}{E} \tanh \frac{\beta E}{2} + \frac{2\Delta}{\lambda} = 0 \quad (15)$$

En introduisant $\Lambda = \lambda \rho(\epsilon_F)$, on obtient l'équation du gap:

$$\int_0^{\epsilon_c} \frac{d\epsilon}{E} \tanh \frac{E}{2k_B T} = \frac{1}{\Lambda} \quad (16)$$

C'est une équation implicite, dont on peut tirer la dépendance $\Delta(T)$.

4. À température nulle, la fonction $\tanh \rightarrow 1$ et l'intégrale donnée dans le formulaire devient

$$\int_0^{\epsilon_c} \frac{d\epsilon}{\sqrt{\Delta^2 + \epsilon^2}} = \ln \frac{\epsilon_c + \sqrt{\Delta^2 + \epsilon_c^2}}{\Delta} \simeq \ln \frac{2\epsilon_c}{\Delta} = \frac{1}{\Lambda} \quad (17)$$

d'où la valeur du gap à température nulle:

$$\Delta(0) = 2\epsilon_c e^{-1/\Lambda} \quad (18)$$

5. La température de Peierls est donnée par la solution de l'équation du gap pour $\Delta = 0$. En utilisant une intégrale du formulaire,

$$\int_0^{\epsilon_c} \frac{d\epsilon}{\epsilon} \tanh \frac{\epsilon}{2k_B T_p} = \ln \frac{1.13 \epsilon_c}{k_B T_p} = \frac{1}{\Lambda} \quad (19)$$

d'où la température de transition T_p :

$$T_p = 1.13 \epsilon_c e^{-1/\Lambda} \quad (20)$$

6. Le gap à température nulle et la température critique dépendent tous les deux de la coupure ϵ_c et de la constante de couplage Λ , mais leur rapport n'en dépend pas:

$$\frac{\Delta(0)}{k_B T_p} = 1.76 \quad (21)$$

On note que dans ce résultat, les paramètres microscopiques, à savoir la constante de couplage et la largeur de bande (ou la coupure en énergie) ont disparu. Ce résultat est donc *universel*, indépendant des détails microscopiques du composé.

7. Cette figure représente un signal proportionnel au carré de la distorsion, donc proportionnel à $\Delta^2(T)$. Dans une théorie de champ moyen, on s'attend à ce que $\Delta(T)$ s'annule au voisinage de la température critique T_p comme $\sqrt{T_p - T}$ (On pourrait d'ailleurs le démontrer ici à partir d'un développement du grand potentiel et de l'expression du gap au voisinage de T_p). La figure qui montre la dépendance $\Delta^2(T)$ montre bien une dépendance linéaire au voisinage de T_p .

6 Distorsion du réseau, coût d'énergie élastique

1. En prenant des conditions aux limites périodiques, on doit avoir $\cos q(n + N)a = \cos qna$, donc $qNa = 2n\pi$, c'est-à-dire $q = \frac{2n\pi}{Na} = \frac{2n\pi}{L}$ où $n \in \mathbb{Z}$.
2. Lorsque les atomes sont dans leur position d'équilibre $x_n = na$ et $\mathcal{E}_r = 0$. Une distorsion coûte l'énergie

$$\mathcal{E}_r = \frac{M\omega_0^2}{2} \sum_n 4\varepsilon_q^2 [\cos q(n+1)a - \cos qa]^2 \quad (22)$$

$$\mathcal{E}_r = 8M\omega_0^2 \varepsilon_q^2 \sum_n \sin^2 [qa(n+1/2)] \sin^2 [qa/2] \quad (23)$$

En utilisant la relation proposée, on obtient:

$$\mathcal{E}_r = 4NM\omega_0^2 \varepsilon_q^2 \sin^2 \frac{qa}{2} = NM\omega_q^2 \varepsilon_q^2 \quad (24)$$

où la pulsation ω_q est la pulsation d'un mode propre de vibration au vecteur d'onde q .

3. En présence d'une modulation périodique du réseau, le potentiel s'écrit:

$$V(x) = \sum_n v(x - na + 2\varepsilon_q \cos qna)$$

On effectue un développement au premier ordre en déplacement ε_q :

$$V(x) = V_0(x) + 2\varepsilon_q \sum_n \cos(qna) \left. \frac{\partial v}{\partial x} \right|_{x=na} = V_0(x) + \sum_n 2\varepsilon_q \cos(qna) \alpha(x - na)$$

où $V_0(x)$ est le potentiel en l'absence de déplacement.

4. On remplace $\alpha(x - na)$ par sa transformée de Fourier et on inverse les sommes sur n et q' :

$$V(x) = V_0(x) + \frac{4\varepsilon_q}{N} \sum_n \sum_{q'} \alpha_{q'} \cos qna \cos[q'(x - na)]$$

$$V(x) = V_0(x) + \frac{4\varepsilon_q}{N} \sum_{q'} \alpha_{q'} \sum_n [\cos q'x \cos qna \cos q'na + \sin q'x \cos qna \sin q'na]$$

En utilisant les relations proposées, on obtient

$$V(x) = V_0(x) + 2\varepsilon_q \alpha_q \cos qx ,$$

ce qui permet d'identifier $W_q = w = \alpha_q \varepsilon_q$.

5. Le coût d'énergie élastique s'écrit:

$$\mathcal{E}_r = NM\omega_q^2 \varepsilon_q^2 = NM\omega_q^2 \frac{W_q^2}{\alpha_q^2} = NM\omega_q^2 \frac{\Delta^2}{\alpha_q^2} .$$

que l'on écrit sous la forme

$$\mathcal{E}_r = NK_q \varepsilon_q^2 = NK_q \frac{W_q^2}{\alpha_q^2} = NK_q \frac{\Delta^2}{\alpha_q^2} .$$

avec $K_q = M\omega_q^2$.

CONTRÔLE DE PHYSIQUE STATISTIQUE – PHY432

24 Juin 2014, durée : 3 heures

IMPORTANT: *L'exercice et le problème sont indépendants. Veuillez rédiger sur copie JAUNE l'exercice et sur copie ROSE le problème.*

* * *

Exercice (6 points): Chaleur spécifique électronique

* * *

La chaleur spécifique d'un corps est une mesure directe de ses propriétés spectrales. On considère ici la contribution électronique à la chaleur spécifique de trois systèmes pour lesquels la densité d'états électroniques présente des comportements très différents au voisinage du niveau de Fermi, dans une tranche $[\epsilon_F - \epsilon_c, \epsilon_F + \epsilon_c]$, comme cela est représenté sur la figure 1 : i) une densité d'états constante, ii) une densité d'états qui s'annule linéairement autour du niveau de Fermi, iii) une densité d'états qui présente un gap. Ces trois cas correspondent respectivement à un métal, au graphène et à un semi-conducteur. On cherche à déterminer le comportement $C(T)$ de la chaleur spécifique à basse température. On suppose que $k_B T \ll \epsilon_c \ll \epsilon_F$, et on pose $\beta = 1/k_B T$.

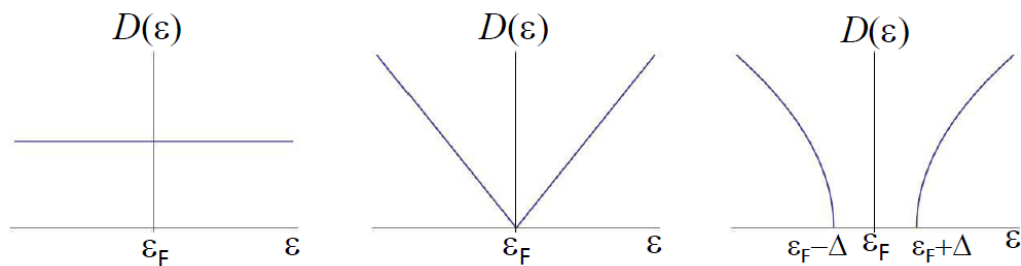


Figure 1: On considère trois comportements de la densité d'états dans une tranche de largeur $2\epsilon_c$ autour du niveau de Fermi. On notera que si $k_B T \ll \epsilon_c$, la chaleur spécifique $C(T)$ ne dépend pas de ϵ_c .

1 - Rappeler comment s'écrit l'énergie totale $E(T)$ en fonction de la densité d'états $D(\epsilon)$ et du facteur de Fermi $f(\epsilon)$. Rappeler de même comment s'écrit le nombre total de particules N (Dans l'ensemble grand-canonique, c'est le nombre moyen $\langle N \rangle$ de particules. On rappelle que dans la limite de grande taille, les fluctuations par rapport à la moyenne sont faibles).

2 - Comment varie $\left. \frac{\partial f}{\partial T} \right|_{\mu}$ en fonction de l'énergie? Quelle est la largeur typique de cette courbe?

3 - Montrer que si la densité d'états est symétrique autour de ϵ_F , le potentiel chimique μ ne dépend pas de la température et par conséquent $\mu = \epsilon_F$. On utilisera pour cela le fait que le nombre

moyen $\langle N \rangle$ de particules est fixé et ne dépend pas de la température. Pour alléger l'écriture dans cette question et les suivantes, on notera $\epsilon_F = 0$. On montrera donc que $\mu = 0$ à toute température. Les trois cas considérés ici correspondent à cette situation.

4 - Montrer que pour une densité d'états $D(\epsilon)$ symétrique autour de $\epsilon_F = 0$.

$$C(T) = \frac{1}{4k_B T^2} \int_{-\epsilon_c}^{\epsilon_c} \frac{\epsilon^2 D(\epsilon)}{\cosh^2 \frac{\beta\epsilon}{2}} d\epsilon \quad (1)$$

Expliquer pourquoi la chaleur spécifique ne dépend pas de la largeur ϵ_c à basse température (tant que $k_B T \ll \epsilon_c$), et que l'on peut prendre ainsi la limite $\epsilon_c \rightarrow \infty$.

5 - On considère maintenant les trois cas suivants – cf. Fig. 1 (on a noté $\epsilon_F = 0$)

$$a) \quad D(\epsilon) = D_0 \quad (2)$$

$$b) \quad D(\epsilon) = \alpha|\epsilon| \quad (3)$$

$$c) \quad \begin{aligned} D(\epsilon) &= A\sqrt{|\epsilon| - \Delta} && \text{si } |\epsilon| > \Delta \\ D(\epsilon) &= 0 && \text{si } |\epsilon| < \Delta \end{aligned} \quad (4)$$

où D_0 , α et A sont des constantes indépendantes de la température.

Calculer la chaleur spécifique dans les trois cas. Dans le troisième cas, on considèrera la situation où la température est beaucoup plus petite que le gap 2Δ entre la bande de valence et la bande de conduction : $\beta\Delta \gg 1$.

6 - Commenter les dépendances en température dans les trois cas étudiés.

On donne le formulaire suivant:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{x^2}{4 \cosh^2 \frac{x}{2}} dx = \frac{\pi^2}{3}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{|x|^3}{4 \cosh^2 \frac{x}{2}} dx = 9 \zeta(3)$$

$$\int_{\Delta}^{\infty} \sqrt{\epsilon - \Delta} e^{-\beta\epsilon} d\epsilon = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta^{3/2}} e^{-\beta\Delta}$$

* * *

Problème (14 points): Surfaces fluctuantes et transition rugueuse

* * *

NB: Lire attentivement l'introduction qui introduit des concepts et des notations importants pour la suite.

Ce problème concerne la mécanique statistique de surfaces élastiques, comme les membranes biologiques ou les interfaces liquide-gaz ou liquide-solide. On s'intéressera en particulier à la transition dite "rugueuse", découverte dans les années 1980, dans les cristaux d'Hélium en particulier. Comme le montre la photo ci-dessous (Fig. 2), à haute température la surface des cristaux est dite "rugueuse" (dans un sens qui sera précisé plus loin), ce qui conduit à des cristaux de forme arrondie. A basse température, en revanche, la surface devient "plate", ce qui conduit à des cristaux facettés. Il s'agit d'une véritable transition de phase, qui a lieu à une température T_R que l'on cherchera à déterminer dans la suite du problème.

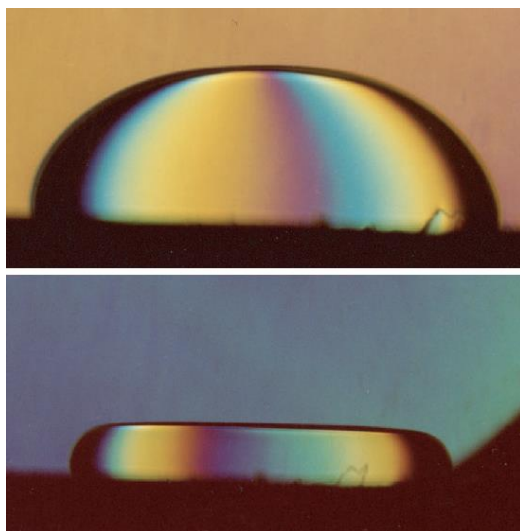


Figure 2: Forme de cristaux d'Hélium 4 au dessus (figure du haut, $T = 1.4$ K) et en dessous (figure du bas, $T = 1$ K) de la température de transition rugueuse $T_R \approx 1.3$ K. On voit clairement apparaître une facette à l'interface cristal-liquide pour $T < T_R$.

Pour décrire la surface mathématiquement, on introduit un réseau carré de maille notée a , où chaque site (indicié par deux entiers i, j , chacun prenant des valeurs de 0 à L) est caractérisé par une hauteur locale $h_{i,j} \in (-\infty, +\infty)$ qui décrit entièrement la position de la surface dans l'espace. (On suppose la surface suffisamment "plate" pour qu'à chaque i, j ne corresponde qu'une seule hauteur $h_{i,j}$. On dit alors que la surface est "mono-valuée".)

La surface est modélisée physiquement comme un ensemble de points matériels reliés par des ressorts tous identiques de raideur K . En l'absence de potentiel extérieur, l'énergie totale du système

s'écrit donc:¹

$$\mathcal{H}_0 = \frac{K}{2} \sum_{i,j=1}^L [(h_{i,j} - h_{i-1,j})^2 + (h_{i,j} - h_{i,j-1})^2] \quad (5)$$

où l'on suppose que la surface est rigidement fixée sur un cadre aux limites : $\forall j, h_{0,j} = h_{L,j} = 0$ et $\forall i, h_{i,0} = h_{i,L} = 0$. Différentes situations physiques correspondront à l'ajout d'une énergie potentielle supplémentaire de la forme:

$$\mathcal{V} = \sum_{i,j=1}^{L-1} V(h_{i,j}), \quad (6)$$

où la fonction $V(h)$ pourra prendre des formes différentes, cf. plus loin.

On notera dans la suite $\langle \dots \rangle$ la valeur moyenne thermique, prise sur toutes les configurations microscopiques du système avec le poids de Boltzmann $e^{-\beta\mathcal{H}}/Z$, où $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{V}$ et $\beta = 1/k_B T$. Ici, une configuration microscopique du système correspond à la liste de toutes les hauteurs $\{h_{i,j}\}$, $\forall i, j = 1, \dots, L-1$.

On introduira aussi les coefficients de Fourier $\phi(k, q)$ de $h_{i,j}$, définis pour $k = \pi n/L$ avec $n = 1, \dots, L-1$ (vecteur d'onde a-dimensionnel conjugué à i) et $q = \pi m/L$ avec $m = 1, \dots, L-1$ (vecteur d'onde conjugué à j):

$$h_{i,j} = \sum_{n=1}^{L-1} \sum_{m=1}^{L-1} \sin(ki) \sin(qj) \phi(k, q). \quad (7)$$

On pourra décrire les conformations de la surface aussi bien en terme des variables $h_{i,j}$ que des coefficients de Fourier $\phi(k, q)$. On rappelle aussi que:

$$\sum_{i=1}^{L-1} \sin(ki) \sin(k'i) = \frac{L}{2} \delta_{k,k'}.$$

Dans la suite, on considérera la limite de grands systèmes $L \rightarrow \infty$, pour laquelle les sommes discrètes pourront être remplacées par des intégrales continues, via la procédure suivante:

$$\sum_{n=1}^{L-1} \sum_{m=1}^{L-1} \dots \xrightarrow{L \gg 1} \frac{L^2}{\pi^2} \int_0^\pi \int_0^\pi dk dq \dots \quad (8)$$

1 Le cas d'un oscillateur unique

On commence par le cas le plus simple, $L = 2$, qui correspond à un seul oscillateur libre, $h_{1,1}$, attaché à un cadre par quatre ressorts. On rappelle que l'on néglige, ici et dans toute la suite, la partie cinétique de l'énergie.

1. Calculer la fonction de partition de ce système à température T . On rappelle la valeur de l'intégrale gaussienne:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-rx^2 - bx} = \sqrt{\frac{\pi}{r}} e^{\frac{b^2}{4r}}$$

2. Sans calcul, que vaut la valeur moyenne thermique de $h_{1,1}$?
3. En utilisant le théorème d'équipartition, donner sans calcul la variance de $h_{1,1}$, notée $\langle h_{1,1}^2 \rangle$, en fonction de la température T et de la raideur des ressorts, K .

¹Dans toute la suite on négligera la partie cinétique de l'énergie, qui joue un rôle trivial dans ce problème.

2 Surfaces libres

Dans cette partie, on suppose que la surface est libre, c'est à dire que le potentiel $V(h)$ est nul. En manipulant les transformées de Fourier, on peut montrer que dans ce cas l'énergie du système s'écrit en fonction des $\phi(k, q)$ comme :

$$\mathcal{H}_0 = L^2 \frac{K}{4} \sum_{n=1}^{L-1} \sum_{m=1}^{L-1} (2 - \cos k - \cos q) \phi^2(k, q). \quad (9)$$

1. A partir de l'expression de \mathcal{H}_0 ci-dessus, combien y a-t-il de degrés de liberté quadratiques indépendants dans ce système ? En déduire sans calcul l'énergie interne du système en fonction de la température. Que valent les moyennes $\langle \phi(k, q) \rangle$?
2. En utilisant le théorème d'équipartition pour chaque mode k, q , calculer $\langle \phi^2(k, q) \rangle$ à température T .
3. Que valent les moyennes $\langle \phi(k, q) \phi(k', q') \rangle$ si $k \neq k'$ et/ou $q \neq q'$?
4. En déduire que la fluctuation moyenne de hauteur de la surface, ℓ , définie par:

$$\ell^2 = \frac{1}{L^2} \sum_{i,j=1}^{L-1} \langle h_{i,j}^2 \rangle, \quad (10)$$

s'écrit:

$$\ell^2 = \frac{1}{L^2} \sum_{n=1}^{L-1} \sum_{m=1}^{L-1} \frac{k_B T}{2K(2 - \cos k - \cos q)}. \quad (11)$$

5. Montrer que l'approximation continue de la somme discrète ci-dessus conduit à une intégrale divergente:

$$\ell^2 \underset{L \rightarrow \infty}{\approx} \frac{k_B T}{2\pi^2 K} \int_0^\pi \int_0^\pi dk dq \frac{1}{(2 - \cos k - \cos q)} = +\infty \quad (12)$$

(Indication: on posera $k = Q \cos \theta$ et $q = Q \sin \theta$ et on étudiera l'intégrale dans la limite $Q \rightarrow 0$). En se rappelant que la plus petite valeur possible de k, q à L fini est π/L , montrer que le résultat asymptotique pour une surface de taille finie est en fait:

$$\ell^2 \underset{L \gg 1}{\approx} \frac{k_B T}{2\pi K} \ln L + O(1) \quad (13)$$

On trouve donc qu'à la limite des grands systèmes, les fluctuations thermiques de la position d'une surface sont divergentes. On dit alors que la surface est "rugueuse". Ceci dit, même si le résultat est mathématiquement divergent, cette divergence est très lente : calculer l'ordre de grandeur de la contribution divergente à ℓ pour une surface de 3 cm de côté (correspondant à $L \sim 10^8$ mailles atomiques de taille $a = 0.3$ nm) telle que $Ka^2 \approx k_B T$. Commentaires ?

3 Surfaces confinées

On suppose maintenant que chaque point matériel de la surface est soumis à un potentiel quadratique confinant, centré en $h = 0$: $V(h) = \frac{1}{2} \mu^2 h^2$.

1. Etablir que l'énergie totale de la surface s'écrit maintenant, en fonction des $\phi(k, q)$:

$$\mathcal{H}_0 = L^2 \sum_{n=1}^{L-1} \sum_{m=1}^{L-1} \left[\frac{1}{8} \mu^2 + \frac{1}{4} K(2 - \cos k - \cos q) \right] \phi^2(k, q) \quad (14)$$

2. En utilisant à nouveau le théorème d'équipartition, que vaut $\langle \phi^2(k, q) \rangle$ à température T ? Donner ensuite l'expression de l'écart-type de la hauteur de la surface, ℓ , qui généralise le résultat donné par l'Eq. (11) ci-dessus.
3. Montrer que l'approximation continue de ℓ conduit maintenant à une intégrale convergente lorsque $\mu^2 \neq 0$, mais que cette intégrale diverge lorsque $\mu^2 \rightarrow 0$, cas qui correspond à la question précédente.
4. Puisque la divergence de l'intégrale à $\mu^2 \rightarrow 0$ provient des petits vecteurs d'onde $k, q \rightarrow 0$, il est justifié d'approximer, dans cette limite, $(2 - \cos k - \cos q)$ par $\frac{1}{2}(k^2 + q^2) = \frac{1}{2}Q^2$, ce que nous ferons dans la suite de ce problème. On remplacera aussi le domaine d'intégration carré $k \in [0, \pi], q \in [0, \pi]$ par un quart de cercle $Q \in [0, \pi], \theta \in [0, \pi/2]$. Montrer que cette approximation conduit, dans la limite $\mu^2 \rightarrow 0$, à:

$$\ell^2 \underset{L \rightarrow \infty, \mu^2 \rightarrow 0}{\approx} \frac{k_B T}{2\pi K} \int_0^\pi dQ \frac{Q}{Q^2 + \frac{\mu^2}{K}} \approx \frac{k_B T}{4\pi K} \ln\left(\frac{\pi^2 K}{\mu^2}\right). \quad (15)$$

5. Le calcul précédent permet d'identifier une échelle de longueur ξ définie par $\xi^2 = a^2 K / \mu^2$. Pourquoi? Quelle est l'interprétation de cette longueur ? Pourquoi retrouve-t-on l'équation (13) lorsque $\xi/a = L$?
6. Proposer une image qualitative des conformations de la surface dans la limite où $1 \ll \xi/a \ll L$. Justifier en particulier pourquoi lorsque le point i, j est à une distance des bords très grande devant ξ , la variance de $h_{i,j}$ ne dépend plus de la position du point i, j et vaut approximativement ℓ^2 .

4 Potential d'accrochage périodique

On veut maintenant décrire les conformations de l'interface entre un cristal et son liquide. Le cristal étant un réseau périodique de période λ , celui-ci crée un potentiel d'accrochage effectif sur la hauteur de l'interface qui est lui même périodique de période λ . On suppose pour simplifier que ce potentiel est donné par un cosinus:

$$V(h) = -V_0 \cos(2\pi h/\lambda), \quad (16)$$

et on se propose d'étudier le problème d'une surface élastique soumise à un tel potentiel périodique. Par rapport au cas précédent où $V(h)$ croissait sans borne, ce qui conduisait naturellement à une surface confinée, le potentiel périodique est borné et il n'est a priori pas évident de savoir si la surface restera rugueuse. On va montrer ici qu'il existe en fait une température critique T_R en dessous de laquelle la surface devient confinée.

Le calcul exact de la fonction de partition dans le cas $V_0 \neq 0$ n'est pas possible, car l'énergie n'est plus une forme quadratique comme ci dessus. On a donc recours à une approximation dite variationnelle, qui consiste à remplacer l'énergie exacte du système, $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{V}$, par une énergie approximative quadratique:

$$\mathcal{H}_v = L^2 \sum_{n=1}^{L-1} \sum_{m=1}^{L-1} \frac{\phi^2(k, q)}{2G(k, q)}, \quad (17)$$

où les $G(k, q)$ sont des paramètres déterminés pour représenter "au mieux" le problème de départ. De façon plus précise, nous allons établir une borne supérieure calculable F_v pour l'énergie libre F du problème de départ, et ensuite déterminer les $G(k, q)$ en minimisant F_v . Dans toute la suite, l'indice $|_v$ indique que les calculs sont faits dans l'approximation variationnelle, alors que les quantités sans indice sont les quantités exactes.

Note: On peut résoudre les questions 4 et suivantes sans avoir démontré la borne (question 3.)

1. On note Z_v la fonction de partition associée à \mathcal{H}_v et $F_v = -k_B T \ln Z_v$ l'énergie libre correspondante. Montrer que l'on a :

$$F_v = -\frac{k_B T}{2} \sum_{n=1}^{L-1} \sum_{m=1}^{L-1} \ln G(k, q) + C, \quad (18)$$

où C est une constante indépendante des $G(k, q)$.

2. On note par $\langle \dots \rangle_v$ la moyenne thermique calculée avec le poids de Boltzmann approximatif $e^{-\beta \mathcal{H}_v} / Z_v$, avec $\beta = 1/k_B T$. Montrer que l'on a la relation exacte suivante :

$$Z = Z_v \langle e^{-\beta(\mathcal{H} - \mathcal{H}_v)} \rangle_v \quad (19)$$

3. On admettra qu'en utilisant la convexité de la fonction exponentielle on a, de manière générale,

$$\langle e^{-\beta(\mathcal{H} - \mathcal{H}_v)} \rangle_v \geq e^{-\beta \langle \mathcal{H} - \mathcal{H}_v \rangle_v}. \quad (20)$$

En déduire une borne supérieure pour l'énergie libre exacte F du problème :

$$F \leq F_v + \langle \mathcal{H} - \mathcal{H}_v \rangle_v. \quad (21)$$

4. En utilisant encore le théorème d'équipartition, donner $\langle \phi^2(k, q) \rangle_v$ et en déduire que $\langle \mathcal{H}_v \rangle_v$ est indépendant des $G(k, q)$. Calculer avec la même technique la moyenne de la partie quadratique de l'énergie "vraie", $\langle \mathcal{H}_0 \rangle_v$.

5. Pour calculer $\langle \mathcal{V} \rangle_v$, on notera que la distribution de tous les $\phi(k, q)$ avec le poids $e^{-\beta \mathcal{H}_v} / Z_v$ est gaussienne (puisque \mathcal{H}_v est quadratique). La distribution de chaque $h_{i,j}$ est donc elle aussi gaussienne :

$$P_v(h_{i,j}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_{ij}^2}} \exp\left(-\frac{h_{i,j}^2}{2\sigma_{ij}^2}\right), \quad (22)$$

avec $\sigma_{ij}^2 = \langle h_{i,j}^2 \rangle_v$.

- Calculer $\langle h_{i,j}^2 \rangle_v$ en fonction des $G(k, q)$ (on notera que les $\phi(k, q)$ sont des variables indépendantes avec le poids $e^{-\beta \mathcal{H}_v} / Z_v$).
- En utilisant le résultat de l'intégrale gaussienne, montrer que l'on a :

$$\langle V(h_{i,j}) \rangle_v = -V_0 \exp\left(-\frac{2\pi^2 \sigma_{ij}^2}{\lambda^2}\right). \quad (23)$$

6. On cherche une solution du problème variationnel sous la forme :

$$\frac{1}{G(k, q)} = \frac{1}{4} \mu_v^2 + \frac{1}{2} K (2 - \cos k - \cos q) \quad (24)$$

où μ_v^2 est l'unique paramètre libre, que l'on supposera très petit dans la suite. En utilisant les questions 3.4 et 3.5, expliquer pourquoi on peut supposer que pour $L \gg \xi_v/a \gg 1$, σ_{ij}^2 est, pour la majorité des sites, indépendant de i, j et vaut $\ell^2(\mu_v)$. Montrer alors que :

$$\langle \mathcal{V} \rangle_v \underset{L \gg 1}{\approx} -L^2 V_0 \exp\left(-\frac{2\pi^2 \ell^2}{\lambda^2}\right), \quad \ell^2 \approx \frac{k_B T}{4\pi K} \ln\left(\frac{\pi^2 K}{\mu_v^2}\right) \quad (25)$$

7. Rassembler les différents termes de $F_v + \langle \mathcal{H} - \mathcal{H}_v \rangle_v$ qui dépendent de μ_v^2 et montrer que la quantité à minimiser s'écrit, à la limite continue et en approximant, comme ci-dessus, $2 - \cos k - \cos q$ par $Q^2/2$ avec un domaine d'intégration sur $k = Q \cos \theta, q = Q \sin \theta$ en "quart de cercle":

$$L^2 \left[\frac{k_B T}{4\pi} \int_0^\pi Q dQ \left\{ \ln[\mu_v^2 + KQ^2] + \frac{KQ^2}{\mu_v^2 + KQ^2} \right\} - V_0 \exp\left(-\frac{2\pi^2 \ell^2}{\lambda^2}\right) \right] \quad (26)$$

8. Dérivée l'expression précédente par rapport à μ_v^2 pour finalement établir l'équation implicite suivante :

$$\frac{\mu_v^2}{\mu_v^2 + K\pi^2} = \frac{4V_0}{K\lambda^2} \left(\frac{\mu_v^2}{\pi^2 K} \right)^{T/T_R} \quad (27)$$

avec $k_B T_R = 2K\lambda^2/\pi$.

Quelle solution évidente (en μ_v^2) cette équation admet-elle ? A quoi correspond cette solution physiquement ?

9. On supposera que le potentiel d'accrochage est *faible*, c'est à dire que $4V_0 = \epsilon K\lambda^2$ avec $\epsilon \ll 1$. En posant $y = \mu_v^2/K\pi^2$, montrer que l'on peut réécrire l'équation ci-dessus comme:

$$\frac{y^{1-T/T_R}}{y+1} = \epsilon. \quad (28)$$

Tracer le membre de gauche en fonction de y pour $T > T_R$ et pour $T < T_R$ et trouver les autres solutions de l'équation. La solution $y \gg 1$ vous semble-t-elle physique ? Pourquoi ? Quelles sont donc les solutions pertinentes pour $T > T_R$ et pour $T < T_R$?

10. Montrer que lorsque l'on s'approche de T_R par valeurs inférieures, l'épaisseur ℓ d'une surface infinie ($L \rightarrow \infty$) diverge comme $(T_R - T)^{-1}$. Comment diverge la longueur de corrélation ξ ? Quelle est la symétrie qui est brisée dans la phase de basse température ?

Note: Un calcul plus savant conduit à un résultat un peu différent: $\xi \sim \exp(A/\sqrt{T_R - T})$, où A est une constante. En revanche, la relation $T_R = (2/\pi)K\lambda^2$ donnée par notre approximation est exacte.

* * *
Chaleur spécifique électronique
 * * *

corrigé

1 - L'énergie totale $E(T)$ et le nombre de particules N fixé, s'écrivent

$$E(T) = \int \epsilon D(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon \quad , \quad N = \int D(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon$$

2 - La dérivée du facteur de Fermi $\frac{\partial f}{\partial T}$ par rapport à la température est une fonction impaire de l'énergie, dont la largeur typique est d'ordre kT (Figure).

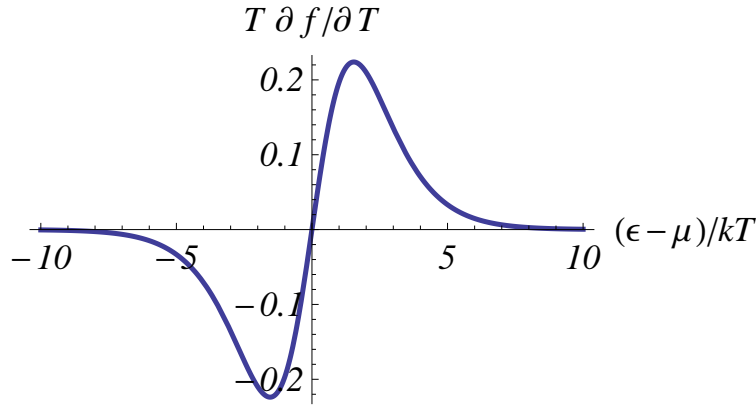


Figure 1:

3 - On note $\epsilon_F = 0$, de sorte que $f(\epsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1}$ et on veut montrer que $\mu = 0$ à toute température. Le potentiel chimique est fixé par la condition $N = \int_{-\epsilon_c}^{\epsilon_c} D(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon$. Ce nombre N ne dépend pas de la température, par conséquent, en écrivant l'intégrale à température nulle et à température finie, on a

$$N = \int_{-\epsilon_c}^0 D(\epsilon) d\epsilon = \int_{-\epsilon_c}^{\epsilon_c} D(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon$$

Par un changement de variable $\epsilon \rightarrow -\epsilon$ dans la deuxième intégrale, on obtient

$$\begin{aligned} N &= \int_{-\epsilon_c}^0 D(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon + \int_0^{\epsilon_c} D(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon \\ &= \int_{-\epsilon_c}^0 [D(\epsilon) f(\epsilon) + D(-\epsilon) f(-\epsilon)] d\epsilon \\ &= \int_{-\epsilon_c}^0 D(\epsilon) [f(\epsilon) + f(-\epsilon)] d\epsilon \end{aligned}$$

(1)

Pour la dernière ligne, on a utilisé la symétrie $D(\epsilon) = D(-\epsilon)$. En comparant la dernière expression avec l'intégrale à température nulle, on obtient la condition

$$f(\epsilon) + f(-\epsilon) = 1$$

ce qui n'est possible que si $\mu = 0$. En effet,

$$f(\epsilon) + f(-\epsilon) = \frac{2 + 2e^{-\beta\mu} \cosh \epsilon}{1 + e^{-2\beta\mu} + 2e^{-\beta\mu} \cosh \epsilon} \Rightarrow e^{-2\beta\mu} = 1 \Rightarrow \mu = 0 .$$

4 - La chaleur spécifique $C(T)$ est donnée par $C(T) = \frac{dE}{dT}$. En utilisant l'expression trouvée plus haut de $\frac{df}{dT}$, on obtient immédiatement l'expression demandée

$$C(T) = \frac{1}{4kT^2} \int_{-\epsilon_c}^{\epsilon_c} \frac{\epsilon^2 D(\epsilon)}{\cosh^2 \frac{\beta\epsilon}{2}} d\epsilon .$$

Si $kT \ll \epsilon_c$, l'intégrande est négligeable quand on a atteint les bornes de l'intégrale. On peut donc remplacer les bornes par $\pm\infty$.

5 - a) Si la densité d'états est constante,

$$C(T) = \frac{D_0}{kT^2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\epsilon^2}{4 \cosh^2 \frac{\beta\epsilon}{2}} d\epsilon = D_0 k^2 T \int_{-\infty}^{\infty} \frac{x^2}{4 \cosh^2 \frac{x}{2}} dx = \frac{\pi^2}{3} D_0 k^2 T .$$

5 - b) Si la densité d'états varie linéairement,

$$C(T) = \frac{\alpha}{kT^2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{|\epsilon|^3}{4 \cosh^2 \frac{\beta\epsilon}{2}} d\epsilon = \alpha k^3 T^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{|x|^3}{4 \cosh^2 \frac{x}{2}} dx = 9\zeta(3) \alpha k^3 T^2 .$$

5 - c) Si la densité d'états présente un gap

$$C(T) = \frac{2A}{kT^2} \int_{\Delta}^{\infty} \frac{\epsilon^2}{4 \cosh^2 \frac{\beta\epsilon}{2}} \sqrt{|\epsilon| - \Delta} d\epsilon .$$

Comme $\epsilon > \Delta$ et $\beta\Delta \gg 1$, on a $\beta\epsilon \gg 1$, et donc $4 \cosh^2 \frac{\beta\epsilon}{2} \simeq e^{\beta\epsilon}$. De plus, dans l'intégrale, on peut remplacer ϵ^2 par Δ^2 . On obtient:

$$C(T) = \frac{2A\Delta^2}{kT^2} \int_{\Delta}^{\infty} \sqrt{|\epsilon| - \Delta} e^{-\beta\epsilon} d\epsilon$$

$$C(T) = Ak\Delta^2 \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{kT}} e^{-\Delta/kT} .$$

La chaleur spécifique mesure la variation d'énergie quand on augmente la température. L'énergie apporté à chaque électron est de l'ordre de kT , mais le nombre d'électrons thermiquement excités est donné typiquement par le nombre d'états dans une tranche de largeur kT , la largeur de la distribution de Fermi. Ce nombre d'états est la densité d'états intégrée dans une largeur kT . Ainsi dans un métal où la densité d'états est constante autour du niveau de Fermi (ou ne présente pas d'accident sur une tranche de largeur kT), ce nombre est proportionnel à T . Par conséquent $E(T) \propto T^2$ et $C(T) \propto T$. C'est une caractéristique d'un métal.

Dans le graphène, la densité d'états autour du niveau de Fermi est faible et elle varie linéairement avec l'énergie. Le nombre d'états dans une tranche de largeur kT est donc proportionnel à T^2 . par conséquent $E(T) \propto T^3$ et $C(T) \propto T^2$.

Dans un semiconducteur, le même argument conduirait à $C(T) = 0$, puisque le nombre d'états dans une tranche de largeur kT est nul tant que $kT < \Delta$. Il existe une probabilité exponentielle de pouvoir exciter des électrons de part et d'autre du gap, d'où le comportement exponentiellement activé.

* * *

Surfaces fluctuantes et transition rugueuse

* * *

corrigé

1 Le cas d'un oscillateur unique

1. Pour $L = 2$, l'équation (5) donne

$$\mathcal{H}_0 = 2Kh_{1,1}^2. \quad (1)$$

En traitant les positions comme des variables classiques, on obtient

$$Z(\beta) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-2\beta Kh_{1,1}^2} dh_{1,1} = \sqrt{\frac{\pi}{2\beta K}}. \quad (2)$$

2. L'énergie est paire en $h_{1,1}$, donc la valeur moyenne de $h_{1,1}$ est nulle par symétrie.

3. D'après le théorème d'équipartition de l'énergie, la valeur moyenne de \mathcal{H}_0 est $\frac{1}{2}k_B T$. On en déduit

$$\langle h_{1,1}^2 \rangle = \frac{k_B T}{4K}. \quad (3)$$

2 Surfaces libres

1. Il y a $(L - 1)^2$ degrés de liberté quadratiques indépendants. L'énergie interne vaut donc

$$U(T) = \frac{(L - 1)^2 k_B T}{2}. \quad (4)$$

L'énergie étant paire en $\phi(k, q)$, on a $\langle \phi(k, q) \rangle = 0$ par symétrie.

2. Le théorème d'équipartition donne

$$L^2 \frac{K}{4} \langle \phi^2(k, q) \rangle = \frac{k_B T}{2}, \quad (5)$$

d'où

$$\langle \phi^2(k, q) \rangle = \frac{2k_B T}{L^2 K (2 - \cos k - \cos q)}. \quad (6)$$

3. Les variables $\phi(k, q)$ sont indépendantes, d'où

$$\langle \phi(k, q) \phi(k', q') \rangle = \langle \phi(k, q) \rangle \langle \phi(k', q') \rangle = 0. \quad (7)$$

4. On élève au carré l'équation (7) de l'énoncé. La double somme devient ainsi une quadruple somme:

$$h_{i,j}^2 = \sum_{k,k',q,q'} \sin(ki) \sin(k'i) \sin(qj) \sin(q'j) \phi(k, q) \phi(k', q'). \quad (8)$$

En sommant successivement sur i, j, k', q' , on en déduit

$$\sum_{i,j} h_{i,j}^2 = \frac{L^2}{4} \sum_{k,q} \delta_{k,k'} \delta_{q,q'} \phi(k, q) \phi(k', q') = \frac{L^2}{4} \sum_{k,q} \phi^2(k, q). \quad (9)$$

En reportant le résultat de la question précédente dans la définition de ℓ , on en déduit le résultat demandé.

5. On passe en coordonnées polaires : $dkdq = QdQd\theta$. Le domaine d'intégration est un carré de côté π , mais la contribution dominante venant des petites valeurs de Q , on l'approche par un quart de cercle $Q < \pi$. L'angle θ varie alors de 0 à $\pi/2$. Par ailleurs, pour $Q \ll 1$, $2 - \cos k - \cos q \simeq Q^2/2$. La contribution dominante à l'intégrale se réécrit

$$\ell^2 \simeq \frac{k_B T}{2\pi^2 K} \int_0^{\pi/2} d\theta \int_{\pi/L}^{\pi} \frac{QdQ}{Q^2/2} \approx \frac{k_B T}{4\pi K} \int_{\pi/L}^{\pi} \frac{2dQ}{Q} \approx \frac{k_B T}{2\pi K} \ln L \quad (10)$$

3 Surfaces confinées

1. Il y avait une coquille dans l'énoncé : le membre de gauche de l'équation (14) devait être lu \mathcal{H} et non \mathcal{H}_0 . Par définition, $\mathcal{H} = \mathcal{V} + \mathcal{H}_0$. On reconnaît dans le deuxième terme de l'équation (14) le résultat trouvé pour \mathcal{H}_0 , équation (9) de l'énoncé. Calculons maintenant le potentiel \mathcal{V} :

$$\mathcal{V} = \sum_{i,j} V(h_{i,j}) = \frac{\mu^2}{2} \sum_{i,j} h_{i,j}^2 = \frac{L^2 \mu^2}{8} \sum_{k,q} \phi^2(k, q), \quad (11)$$

où nous avons utilisé l'équation (9) obtenue à la question 2.4 ci-dessus. On retrouve bien le premier terme de l'équation (14) de l'énoncé.

2. Le hamiltonien de la question précédente est à nouveau une somme de termes quadratiques indépendants pour les $\phi(k, q)$. On peut donc lui appliquer le théorème d'équipartition de l'énergie : la moyenne de chaque terme est $k_B T/2$, ce qui donne

$$\langle \phi^2(k, q) \rangle = \frac{k_B T}{2L^2} \frac{1}{\frac{1}{8}\mu^2 + \frac{1}{4}K(2 - \cos k - \cos q)}. \quad (12)$$

On retrouve bien l'équation (6) ci-dessus lorsque $\mu = 0$.

Calculons maintenant ℓ , défini par l'équation (10) de l'énoncé. D'après le calcul fait à la question précédente,

$$\sum_{i,j} h_{i,j}^2 = \frac{L^2}{4} \sum_{k,q} \phi^2(k, q). \quad (13)$$

On en déduit

$$\begin{aligned} \ell^2 &= \frac{1}{L^2} \sum_{i,j} \langle h_{i,j}^2 \rangle \\ &= \frac{1}{4} \sum_{k,q} \langle \phi^2(k, q) \rangle \\ &= \frac{1}{L^2} \sum_{k,q} \frac{k_B T}{\mu^2 + 2K(2 - \cos k - \cos q)}. \end{aligned} \quad (14)$$

On retrouve bien l'équation (11) de l'énoncé lorsque $\mu = 0$.

3. L'approximation continue donne

$$\ell^2 = \frac{k_B T}{\pi^2} \int_0^\pi \int_0^\pi dkdq \frac{1}{\mu^2 + 2K(2 - \cos k - \cos q)}. \quad (15)$$

Cette fois, le dénominateur ne s'annule jamais puisque $\mu^2 + 2K(2 - \cos k - \cos q) \geq \mu^2 > 0$. En revanche, la divergence existe toujours pour $\mu \rightarrow 0$.

4. On passe en coordonnées polaires : $dkdq = QdQd\theta$. Le domaine d'intégration est un carré de côté π , mais la contribution dominante venant des petites valeurs de Q , on l'approche par un quart

de cercle $Q < \pi$. En intégrant sur θ de 0 à $\pi/2$ et en faisant l'approximation donnée dans l'énoncé, il vient

$$\ell^2 \approx \frac{k_B T}{2\pi} \int_0^\pi \frac{Q dQ}{\mu^2 + KQ^2}, \quad (16)$$

qui s'intègre en prenant la variable $x = Q^2$ pour donner le résultat cherché.

5. Les valeurs de Q^2 qui contribuent à l'intégrale sont de l'ordre de μ^2/K , correspondant à des modes de Fourier dont la longueur d'onde est d'ordre $\xi = a\sqrt{K}\mu$ pour un réseau de maille a . On peut donc interpréter ξ comme l'échelle de longueur sur laquelle varie la hauteur de la surface, soit encore une longueur de corrélation. Lorsque $\xi/a = L$, la longueur de corrélation est égale à la taille du réseau, ce qui est la taille maximale possible.

6. Dans la limite $1 \ll \xi/a \ll L$, la hauteur de la surface est approximativement homogène dans une zone de taille ξ . On voit donc des aspérités sur la surface, dont la largeur caractéristique est ξ et la hauteur caractéristique ℓ . Loin des bords, on ne voit plus l'effet des conditions aux limites, et tous les points sont équivalents.

4 Potentiel d'accrochage périodique

1. Avec le hamiltonien \mathcal{H}_v , les variables $\phi(k, q)$ sont indépendantes donc leurs contributions à la fonction de partition se factorisent. La contribution d'un mode est

$$Z_v(k, q) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta L^2 \phi^2 / 2G(k, q)} d\phi = \left(\frac{2\pi G(k, q)}{\beta L^2} \right)^{1/2}. \quad (17)$$

On en déduit immédiatement le résultat cherché.

2. La définition de la valeur moyenne d'une observable \mathcal{O} donne

$$\langle \mathcal{O} \rangle_v = \frac{\sum_{\text{microetats}} \mathcal{O} e^{-\beta \mathcal{H}_v}}{Z_v} \quad (18)$$

En appliquant cette définition avec $\mathcal{O} = e^{-\beta(\mathcal{H} - \mathcal{H}_v)}$, on obtient

$$\langle e^{-\beta(\mathcal{H} - \mathcal{H}_v)} \rangle_v = \frac{\sum_{\text{microetats}} e^{-\beta(\mathcal{H} - \mathcal{H}_v)} e^{-\beta \mathcal{H}_v}}{Z_v} = \frac{\sum_{\text{microetats}} e^{-\beta \mathcal{H}}}{Z_v} = \frac{Z}{Z_v}. \quad (19)$$

3. En utilisant le résultat de la question précédente et la propriété de convexité, on obtient

$$Z \geq Z_v e^{-\beta \langle \mathcal{H} - \mathcal{H}_v \rangle_v}. \quad (20)$$

D'autre part, $F = -\ln Z/\beta$, $F_v = -\ln Z_v/\beta$, d'où le résultat en prenant le ln de l'inégalité précédente.

4. Le théorème d'équipartition donne

$$\langle \phi^2(k, q) \rangle_v = \frac{k_B T G(k, q)}{L^2}. \quad (21)$$

Le théorème d'équipartition donne aussi directement

$$\langle \mathcal{H}_v \rangle_v = \langle \mathcal{H}_0 \rangle_v = \frac{(L-1)^2 k_B T}{2} \quad (22)$$

5. On utilise l'équation (8) ci-dessus. En prenant la valeur moyenne, puisque les $\phi(k, q)$ sont des variables indépendantes, tous les termes avec $k \neq k'$ ou $q \neq q'$ s'annulent, et

$$\langle h_{i,j}^2 \rangle_v = \sum_{k,q} \sin^2(ki) \sin^2(qj) \langle \phi^2(k, q) \rangle_v$$

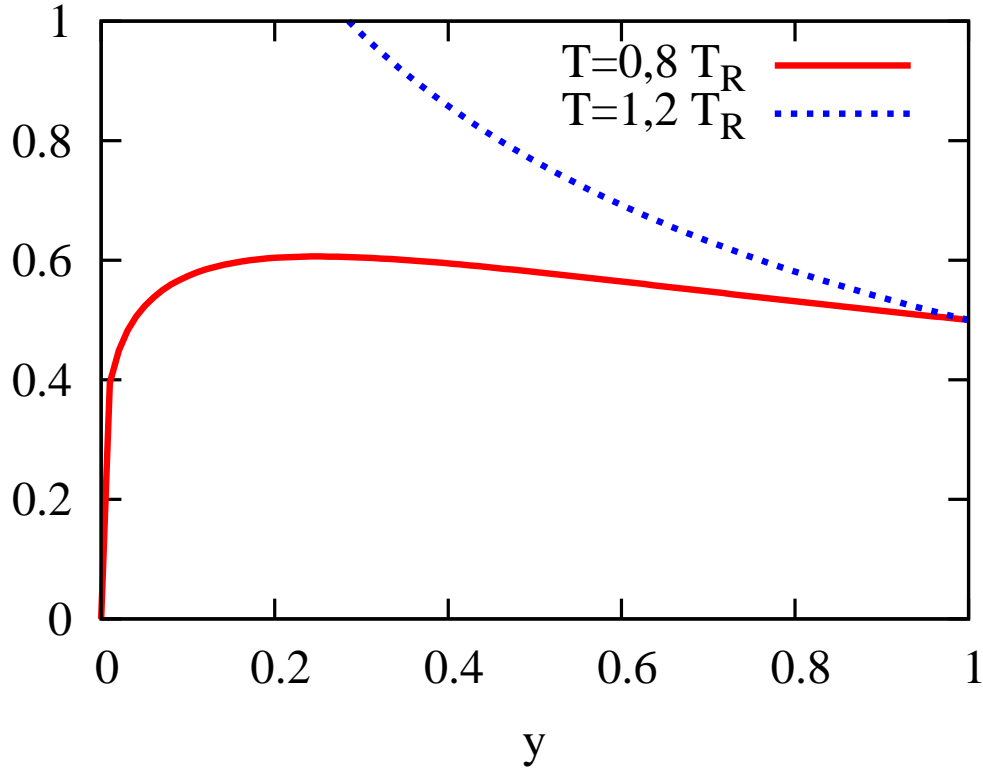


Figure 1: Membre de gauche de l'équation (28) pour deux valeurs de T .

$$= \frac{k_B T}{L^2} \sum_{k,q} \sin^2(ki) \sin^2(qj) G(k, q). \quad (23)$$

D'autre part, on a

$$\begin{aligned} \langle V(h_{i,j}) \rangle_v &= \int_{-\infty}^{+\infty} V(h_{i,j}) P_v(h_{i,j}) dh_{i,j} \\ &= -\frac{V_0}{\sqrt{2\pi\sigma_{i,j}^2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \cos(2\pi h/\lambda) \exp\left(-\frac{h^2}{2\sigma_{i,j}^2}\right) dh \\ &= -\frac{V_0}{\sqrt{2\pi\sigma_{i,j}^2}} \operatorname{Re} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(\frac{2i\pi h}{\lambda} - \frac{h^2}{2\sigma_{i,j}^2}\right) dh \right]. \end{aligned} \quad (24)$$

En utilisant l'intégrale gaussienne donnée dans l'énoncé avec $b = 2i\pi/\lambda$ et $r = 1/2\sigma_{i,j}^2$, on obtient immédiatement le résultat cherché.

6. En admettant que $\sigma_{i,j}$ est indépendant de i, j , il se confond avec sa valeur moyenne ℓ^2 , qui est donnée par le résultat de la question 3.4. L'équation (6) de l'énoncé définit \mathcal{V} comme une somme de $(L-1)^2$ termes identiques, donnés par l'équation (23). On en déduit le résultat cherché, en confondant $L-1 \approx L$ dans la limite $L \gg 1$.

7. D'une part, $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{V}$. D'autre part, $\langle \mathcal{H}_0 \rangle_v = \langle \mathcal{H}_v \rangle_v$ d'après la question 4.4. Donc

$$\langle \mathcal{H} - \mathcal{H}_v \rangle_v = \langle \mathcal{V} \rangle_v. \quad (25)$$

8.

9. L'équation (27) de l'énoncé se réécrit

$$\frac{y}{y+1} = \epsilon y^{T/T_R}, \quad (26)$$

d'où on déduit immédiatement l'équation (28) de l'énoncé. Pour $T > T_R$, l'équation a une seule solution pour $y \gg 1$. Pour $T < T_R$, l'équation a deux solutions, une pour $y \gg 1$ et une pour $y \ll 1$.

La solution $y \gg 1$ n'est pas physique car...

Donc il n'y a pas de solution pertinente pour $T > T_R$. Pour $T < T_R$, la seule solution pertinente est

$$y \simeq \epsilon^{T_R/(T_R-T)} \quad (27)$$

10. L'équation (25) de l'énoncé donne

$$\ell^2 \approx \frac{k_B T}{4\pi K} \ln \left(\frac{1}{y} \right) \quad (28)$$

CONTRÔLE CLASSANT DE PHYSIQUE STATISTIQUE PHY433

Mardi 31 mars 2015

Durée : 3 heures

IMPORTANT : *L'exercice et le problème sont indépendants. Veuillez rédiger l'exercice sur copie jaune et le problème sur copie rose.*

Un formulaire est proposé à la fin de ce texte.

* * *

Exercice (6 points) : Fluctuations de densité dans les gaz

* * *

On considère un système à l'équilibre grand canonique, c'est-à-dire pouvant échanger de l'énergie et des particules avec un réservoir, supposé beaucoup plus grand que le système. Le volume V de ce système est fixé dans tout l'exercice. On note $\beta = 1/kT$ et $\alpha = \mu/kT$, où T, μ sont respectivement la température et le potentiel chimique du réservoir.

1 - Supposant connue la fonction de partition grand canonique $\mathcal{Z}_g(\beta, \alpha)$, calculer la variance du nombre de particules dans le système, $\Delta N^2 = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2$.

2 - Montrer que

$$\Delta N^2 = \left. \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \alpha} \right|_{\beta}. \quad (1)$$

Quelle relation du même type relie la variance de l'énergie à une dérivée de la valeur moyenne de l'énergie ?

3 - On varie α de $d\alpha$, β étant fixé. Établir une relation entre la variation de pression dP et $d\alpha$ faisant intervenir la densité volumique de particules $\rho = \langle N \rangle / V$. On utilisera l'expression de $\ln \mathcal{Z}_g$ en fonction de la pression.

4 - On définit la compressibilité isotherme par

$$\kappa_T = \frac{1}{\langle N \rangle} \left. \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial P} \right|_{\beta}. \quad (2)$$

Montrer que

$$\Delta N^2 = \kappa_T kT \rho \langle N \rangle. \quad (3)$$

Commenter physiquement cette dernière formule.

5 - On considère à présent le cas particulier d'un gaz parfait de particules indiscernables. On suppose connue la fonction de partition canonique pour une particule, $Z_c(\beta, 1)$. Rappeler comment s'exprime la fonction de partition canonique pour N particules, $Z_c(\beta, N)$.

6 - En déduire l'expression de la fonction de partition grand canonique $\mathcal{Z}_g(\beta, \alpha)$ en fonction de $Z_c(\beta, 1)$ et de α .

7 - Calculer $\langle N \rangle$. Retrouver la loi des gaz parfaits.

8 - Comment se simplifie l'expression de la compressibilité isotherme κ_T ?

9 - En déduire $\Delta N^2 / \langle N \rangle$.

10 - On cherche à retrouver le résultat de la question 9 par un calcul plus direct. Le nombre total de molécules contenues dans le système et le réservoir est égal à $N_0 \gg \langle N \rangle$. Une molécule donnée $i (= 1, 2, \dots, N_0)$ est dans le système avec une probabilité $x \ll 1$, et dans le réservoir avec la probabilité $1 - x$. On note y_i la fonction indicatrice de présence de la molécule i dans le système (c'est à dire: $y_i = 1$ si i est dans le système, et $y_i = 0$ sinon), dont la distribution $\pi(y_i)$ est donc donnée par:

$$\pi(y) = x\delta_{y,1} + (1-x)\delta_{y,0}. \quad (4)$$

Comment l'hypothèse du gaz parfait se traduit-elle en termes de la distribution jointe $\Pi(y_1, y_2, \dots, y_{N_0})$ de toutes les variables y_i ? Que valent en particulier les valeurs moyennes $\langle y_i \rangle$, $\langle y_i^2 \rangle$ et $\langle y_i y_j \rangle$ ($i \neq j$) ?

11 - En écrivant que $N = \sum_{i=1}^{N_0} y_i$, en déduire les valeurs de $\langle N \rangle$ et ΔN^2 . Conclure.

* * *

Problème (14 points) : Écrantage électrostatique et susceptibilité magnétique

* * *

On considère dans ce problème un gaz d'électrons non relativistes de masse m et de charge $-e$, se déplaçant librement sur un fond fixe et uniforme de charges positives qui assurent la neutralité électrique globale. Cette modélisation peut par exemple décrire un plasma, ou, en faisant abstraction du réseau cristallin, les électrons de conduction d'un métal. Lorsqu'on ajoute à ce système une charge supplémentaire, dite "extérieure" (par exemple une impureté), les charges mobiles se déplacent de manière à "écranter" la charge supplémentaire. Ainsi le potentiel autour d'une charge ponctuelle ne varie plus en $1/r$ mais décroît exponentiellement avec la distance r . La longueur caractéristique de décroissance, appelée longueur d'écran, dépend de la densité de particules et n'est pas la même selon que ces particules forment un gaz dégénéré ou classique. Le but de ce problème est de décrire cet écrantage. On néglige les interactions entre les électrons, qu'on modélise donc comme un gaz parfait quantique.

1 - Rappeler comment sont répartis les états quantiques d'une particule libre dans l'espace des vecteurs d'onde \vec{k} pour une boîte cubique de côté L et des conditions aux limites périodiques.

2 - Calculer le nombre $N_{<}(\varepsilon)$ d'états d'énergie cinétique inférieure à une valeur donnée ε , en trois dimensions, pour des électrons. En déduire l'expression de la densité d'états $D(\varepsilon)$.

3 - Rappeler l'expression, dans l'ensemble grand canonique, du nombre moyen d'électrons, qu'on notera N_0 , en fonction du potentiel chimique μ et de la température T . On notera $f(\varepsilon)$ le facteur de Fermi.

4 - Que devient cette expression à température nulle ? Exprimer la densité volumique d'électrons n_0 en fonction du vecteur d'onde de Fermi k_F , puis de l'énergie de Fermi ε_F . Écrire l'expression de la température T_F en fonction de la densité.

On revient au cas d'une température T quelconque. On suppose maintenant que chaque électron a, en plus de son énergie cinétique, une énergie potentielle v , qu'on suppose pour l'instant constante et uniforme.

5 - Comment est modifiée l'expression du nombre moyen d'électrons en présence de l'énergie potentielle v ?

6 - Montrer qu'au premier ordre en v , la modification de la densité volumique de particules s'écrit

$$\delta n = -X v \quad \text{avec} \quad X = -\frac{1}{L^3} \int_0^\infty D(\epsilon) \frac{\partial f}{\partial \epsilon} d\epsilon. \quad (5)$$

7 - Comment se simplifie l'expression de X si le gaz de particules est dégénéré ($T \ll T_F$)?

8 - Dans la limite classique, où le facteur de Fermi se réduit à un facteur de Boltzmann, exprimer X en fonction de n_0 et T .

9 - Rappeler l'expression de v pour des électrons dans un potentiel électrostatique uniforme ϕ .

On introduit dans le système une densité de charge fixe $\rho_{\text{ext}}(\vec{r})$. On note $\phi(\vec{r})$ le potentiel électrostatique, et $v(\vec{r})$ l'énergie potentielle associée.

10. On admet que la modification de la densité électronique $\delta n(\vec{r})$ induite par le potentiel $v(\vec{r})$ est donnée par $\delta n(\vec{r}) = -Xv(\vec{r})$, ce qui revient à admettre que le résultat de la question 6 reste valable si l'énergie potentielle n'est pas uniforme. Montrer que $\phi(\vec{r})$ obéit à l'équation

$$\Delta\phi(\vec{r}) - \frac{e^2 X}{\epsilon_0} \phi(\vec{r}) = -\frac{\rho_{\text{ext}}(\vec{r})}{\epsilon_0}. \quad (6)$$

On considère maintenant le cas particulier, pour $\rho_{\text{ext}}(\vec{r})$, d'une charge ponctuelle Q placée à l'origine du système de coordonnées. On rappelle l'expression du laplacien d'une fonction possédant la symétrie sphérique: $\Delta\phi(r) = \frac{1}{r} \frac{d}{dr^2}(r\phi(r))$.

11 - Montrer que le potentiel écranté est de la forme :

$$\phi(r) = \frac{Q}{4\pi\epsilon_0 r} e^{-r/\lambda_0} \quad (7)$$

où λ_0 est une longueur caractéristique, appelée longueur d'écran, dont on donnera l'expression.

12 - Si le gaz d'électrons est dégénéré ($T = 0$ K), donner l'expression de λ_0 en fonction de la densité d'états au niveau de Fermi. Il est usuel d'exprimer la longueur d'écran en fonction du rayon de Bohr $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2} = 0,53 \text{ \AA}$. En exprimant la densité d'états en fonction de k_F , montrer que la longueur d'écran λ_0 s'écrit sous la forme :

$$\lambda_0^2 = \frac{\pi a_0}{4 k_F} \quad (8)$$

où a_0 est le rayon de Bohr. Estimer la longueur d'écran dans un métal comme le cuivre, pour lequel la densité électronique est $n_0 = 8,5 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$ et la masse effective m des électrons est proche de celle des électrons libres $m \simeq 1,3 m_e$.

13 - On considère maintenant la limite classique pour le gaz d'électrons. Montrer que la longueur d'écran est alors donnée par

$$\lambda_0^2 = \frac{\epsilon_0 kT}{e^2 n_0}. \quad (9)$$

14 - Dans un semiconducteur, la densité électronique est beaucoup plus faible que dans un métal (typiquement 10^{21} m^{-3} pour un semi-conducteur dopé), et le gaz d'électrons est classique. Montrer que le rapport des longueurs d'écran est typiquement donné par

$$\frac{\lambda_0(\text{SC})}{\lambda_0(\text{m\u00e9tal})} \simeq \sqrt{\frac{T}{T_F} \frac{n_0(\text{m\u00e9tal})}{n_0(\text{SC})}} \quad (10)$$

Estimer num\u00e9riquement ce rapport \u00e0 temp\u00e9rature ambiante. La temp\u00e9rature de Fermi du cuivre est $T_F \simeq 82000$ K.

Les questions suivantes ne concernent pas l'\u00e9crantage, mais la r\u00e9ponse d'un gaz de fermions portant un moment magn\u00e9tique \u00e0 un champ magn\u00e9tique ext\u00e9rieur.

15 - On revient maintenant au cas d'une \u00e9nergie potentielle v uniforme, mais qui affecte diff\u00e9remment les spins \uparrow et les spins \downarrow . C'est le cas en pr\u00e9sence d'un champ magn\u00e9tique B o\u00f9 l'\u00e9nergie potentielle est $v = \sigma \mu_B B$, o\u00f9 μ_B est le moment magn\u00e9tique de l'\u00e9lectron et $\sigma = \pm 1$ suivant l'\u00e9tat de spin. En s'inspirant de la relation (5), calculer la densit\u00e9 volumique d'aimantation $m(T) = \mu_B(\delta n_\downarrow(T) - \delta n_\uparrow(T))$ et la susceptibilit\u00e9 magn\u00e9tique $\chi(T) = m(T)/B$. Retrouver l'expression de la susceptibilit\u00e9 de Curie dans la limite classique ($T \gg T_F$). Dans la limite quantique ($T \ll T_F$), montrer que la susceptibilit\u00e9 est ind\u00e9pendante de la temp\u00e9rature, l'\u00e9crire en fonction de la densit\u00e9 d'\u00e9tats au niveau de Fermi, puis la mettre sous la forme

$$\chi = \frac{3}{2} n_0 \frac{\mu_B^2}{k T_F} . \quad (11)$$

Comment la susceptibilit\u00e9 varie-t-elle en temp\u00e9rature, dans un m\u00e9tal ? dans un semiconducteur ?

16 - La mod\u00e9lisation de la question 15 peut \u00eatre transpos\u00e9e \u00e0 un syst\u00e8me tr\u00e8s diff\u00e9rent du gaz d'\u00e9lectrons : l'h\u00e9lium 3 (${}^3\text{He}$) \u00e0 tr\u00e8s basse temp\u00e9rature, qui est liquide. En effet, ce liquide est assez bien d\u00e9crit comme un gaz parfait, \u00e0 condition toutefois de remplacer la masse r\u00e9elle $M_{3\text{He}}$ des atomes par une masse "effective" M^* plus grande qui vaut $M^* \simeq 2,8 M_{3\text{He}}$. Expliquer pourquoi l'atome ${}^3\text{He}$ est un fermion. La distance moyenne entre atomes est $a \simeq 4$ \u00c5. Calculer la temp\u00e9rature de Fermi de l'h\u00e9lium 3 liquide.

17 - L'atome d'h\u00e9lium 3 poss\u00e8de un moment magn\u00e9tique port\u00e9 par le noyau de l'atome. La figure pr\u00e9sente l'\u00e9volution en temp\u00e9rature du produit $T\chi(T)$ en fonction de la temp\u00e9rature, o\u00f9 $\chi(T)$ est la susceptibilit\u00e9 de ${}^3\text{He}$ liquide. Commenter cette variation et ses comportements limites.

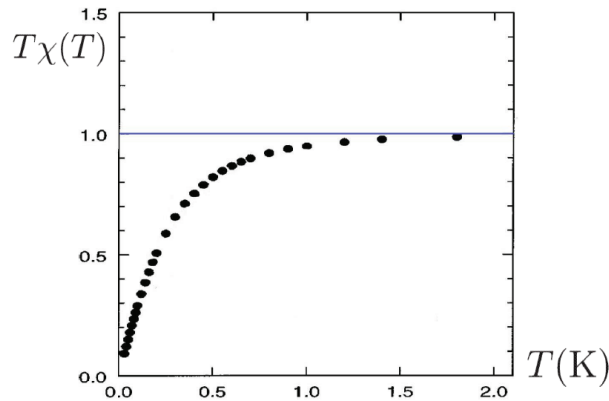


Figure 1: \u00c9volution en temp\u00e9rature du produit $T\chi(T)$ o\u00f9 $\chi(T)$ est la susceptibilit\u00e9 magn\u00e9tique de ${}^3\text{He}$ liquide.

Quelques points de repère

Microcanonique	E et N fixés			
$p_m(E) = \frac{1}{W}$	$W(E, N)$	$S(E, N) = k \ln W$	$\beta = \frac{\partial \ln W}{\partial E}$	
Canonique	$\beta = 1/kT$ et N fixés			
$p_m(E) = \frac{e^{-\beta E}}{Z_c}$	$Z_c(\beta, N) = \sum_m e^{-\beta E}$	$F(\beta, N) = -kT \ln Z_c$	$\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z_c}{\partial \beta}$	
		$F(\beta, N) = \langle E \rangle - TS$		
Grand-canonique	$\beta = 1/kT$ et $\alpha = \mu/kT$ fixés			
$p_m(E, N) = \frac{e^{-\beta E + \alpha N}}{Z_g}$	$Z_g(\beta, \alpha) = \sum_N \sum_m e^{-\beta E + \alpha N}$	$\mathcal{A}(\beta, \alpha) = -kT \ln Z_g$	$\langle E \rangle = -\left. \frac{\partial \ln Z_g}{\partial \beta} \right _{\alpha}$	
		$\mathcal{A}(\beta, \alpha) = -PV$	$\langle N \rangle = \left. \frac{\partial \ln Z_g}{\partial \alpha} \right _{\beta}$	
		$\mathcal{A}(\beta, \alpha) = \langle E \rangle - TS - \mu \langle N \rangle$		

Nombre d'états d'énergie inférieure à une énergie ε donnée (en d dimensions) :

$$N_{<}(\varepsilon) = V \frac{\text{Volume de l'espace des } \vec{k} \text{ tel que } \varepsilon_{\vec{k}} < \varepsilon}{(2\pi)^d}$$

Densité d'états $D(\varepsilon)$: $D(\varepsilon)d\varepsilon$ est le nombre d'états dans une tranche d'énergie $[\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon]$.

Facteurs de Fermi et de Bose

$$f_k^F = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)} + 1} \quad f_k^B = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)} - 1}$$

$$\langle N \rangle = \sum_k f_k \quad , \quad U = \langle E \rangle = \sum_k f_k \varepsilon_k \quad , \quad PV = -\mathcal{A} = \mp k_B T \sum_k \ln(1 \mp f_k)$$

Données numériques

Constante de Planck	$h = 2\pi\hbar = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J.s}$
Charge élémentaire	$e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$
Masse de l'électron	$m_e = 9,1 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Constante de Boltzmann	$k = k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J. K}^{-1}$
Nombre d'Avogadro	$\mathcal{N}_A = 6 \times 10^{23}$
Conversion température-énergie	$1/40 \text{ eV} \simeq k_B \times 300 \text{ K}$
Perméabilité magnétique du vide	$\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ kg.m.A}^{-2}.\text{s}^{-2}$

CONTRÔLE CLASSANT DE PHYSIQUE STATISTIQUE PHY433

Corrigé

* * *

Exercice : Fluctuations de densité dans les gaz

* * *

1 -

$$\langle N \rangle = \left. \frac{\partial \ln \mathcal{Z}_g}{\partial \alpha} \right|_{\beta}$$

$$\langle N^2 \rangle = \left. \frac{1}{\mathcal{Z}_g} \frac{\partial^2 \mathcal{Z}_g}{\partial \alpha^2} \right|_{\beta}$$

2 -

$$\Delta N^2 = \frac{\mathcal{Z}_g''}{\mathcal{Z}_g} - \left(\frac{\mathcal{Z}_g'}{\mathcal{Z}_g} \right)^2$$

où le “prime” dénote la dérivée par rapport à α . Par ailleurs,

$$(\ln \mathcal{Z}_g)'' = \left(\frac{\mathcal{Z}_g'}{\mathcal{Z}_g} \right)' = \frac{\mathcal{Z}_g''}{\mathcal{Z}_g} - \left(\frac{\mathcal{Z}_g'}{\mathcal{Z}_g} \right)^2$$

ce qui démontre l'égalité. De manière similaire on a:

$$\langle E \rangle = - \left. \frac{\partial \ln \mathcal{Z}_c}{\partial \beta} \right|_{\alpha}$$

et

$$\Delta E^2 = - \left. \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} \right|_{\alpha}.$$

3 -

$$PV = kT \ln \mathcal{Z}_g \longrightarrow dP = \frac{kT}{V} \left. \frac{\partial \ln \mathcal{Z}_g}{\partial \alpha} \right|_{\beta} d\alpha,$$

ou encore

$$dP = \frac{kT \langle N \rangle}{V} d\alpha.$$

4 -

$$\frac{1}{\langle N \rangle} \left. \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial P} \right|_{\beta} = \frac{1}{\langle N \rangle} \left. \frac{\partial^2 \ln \mathcal{Z}_g}{\partial \alpha \partial P} \right|_{\beta} = \frac{1}{\langle N \rangle} \left. \frac{\partial^2 \ln \mathcal{Z}_g}{\partial \alpha^2} \right|_{\beta} \frac{\partial \alpha}{\partial P}.$$

En utilisant la question précédente qui donne $\partial \alpha / \partial P$, on trouve:

$$\kappa_T = \frac{V}{kT \langle N \rangle^2} \Delta N^2 = \frac{1}{kT \rho \langle N \rangle} \Delta N^2$$

d'où la formule du texte, qui indique que plus un système est compressible, plus les fluctuations du nombre de particules qu'il contient sont importantes.

5 -

$$Z_c(\beta, N) = \frac{1}{N!} Z_c(\beta, 1)^N$$

6 -

$$\mathcal{Z}_g(\beta, \alpha) = \sum_{N=0}^{\infty} Z_c(\beta, N) e^{\alpha N} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} Z_c(\beta, 1)^N e^{\alpha N} = \exp [Z_c(\beta, 1) e^{\alpha}]$$

7 -

$$\langle N \rangle = \left. \frac{\partial \ln \mathcal{Z}_g}{\partial \alpha} \right|_{\beta} = Z_c(\beta, 1) e^{\alpha}.$$

Or:

$$Z_c(\beta, 1) e^{\alpha} = \ln \mathcal{Z}_g = \frac{PV}{kT}$$

D'où la loi des gaz parfaits.

8 -

$$\left. \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial P} \right|_{\beta} = \frac{V}{kT} \rightarrow \kappa_T = \frac{1}{P}$$

9 -

$$\Delta N^2 = \kappa_T kT \rho \langle N \rangle = \frac{kT \rho}{P} = \langle N \rangle$$

10 - Dans un gaz parfait, les molécules n'interagissent pas, donc les variables y_i sont indépendantes:

$$\Pi(y_1, y_2, \dots, y_{N_0}) = \prod_{i=1}^{N_0} \pi(y_i)$$

On trouve donc:

$$\langle y_i \rangle = x; \quad \langle y_i^2 \rangle = x; \quad \langle y_i y_j \rangle = x^2 \quad (i \neq j)$$

11 -

$$\langle N \rangle = N_0 x; \quad \langle N^2 \rangle = \sum_{i,j=1}^{N_0} \langle y_i y_j \rangle = N_0 x + N_0(N_0 - 1)x^2$$

Donc:

$$\Delta N^2 = N_0(x - x^2) \approx \langle N \rangle \quad (x \ll 1)$$

* * *

Écrantage électrostatique et susceptibilité magnétique

* * *

1 - Avec des conditions aux limites périodiques, $k_i = 2n_i\pi/L$ avec $n_i \in \mathbb{Z}$.

2 - En intégrant sur la boule de rayon k , on obtient

$$N_{<}(\epsilon) = 2 \frac{L^3}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{3} k^3 = \frac{k^3 L^3}{3\pi^2} = \frac{L^3}{3\pi^2} \left(\frac{2m\epsilon}{\hbar^2} \right)^{3/2} \quad (1)$$

En dérivant $D(\epsilon) = \frac{\partial N_{<}(\epsilon)}{\partial \epsilon}$, on obtient la densité d'états :

$$D(\epsilon) = \frac{L^3}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \epsilon^{1/2} . \quad (2)$$

3 - Le nombre moyen de particules est

$$N_0 = \int_0^\infty f(\epsilon) D(\epsilon) d\epsilon \quad \text{avec} \quad f(\epsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1} . \quad (3)$$

4 - À température nulle,

$$N_0 = \int_0^{\epsilon_F} D(\epsilon) d\epsilon = N_{<}(\epsilon_F) = \frac{k_F^3 L^3}{3\pi^2} = \frac{L^3}{3\pi^2} \left(\frac{2m\epsilon_F}{\hbar^2} \right)^{3/2} . \quad (4)$$

En inversant cette relation, on obtient la température de Fermi en fonction de la densité $n_0 = N_0/L^3$:

$$k_B T_F = (3\pi^2)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m} n_0^{2/3} . \quad (5)$$

5 - En présence d'une énergie potentielle v , l'énergie totale vaut $\epsilon+v$ où ϵ désigne l'énergie cinétique. La densité d'états ne dépend que de l'énergie cinétique qu'on choisit comme variable d'intégration. Le facteur de Fermi, lui, fait intervenir l'énergie totale :

$$N = \int_0^\infty f(\epsilon+v) D(\epsilon) d\epsilon. \quad (6)$$

6 - En développant au premier ordre en v , on obtient

$$N - N_0 = v \int_0^\infty \frac{\partial f}{\partial \epsilon} D(\epsilon) d\epsilon. \quad (7)$$

En divisant par le volume L^3 , on obtient donc l'expression demandée.

7 - Pour un gaz de fermions fortement dégénéré, c'est-à-dire dans la limite de température nulle, $\partial f/\partial \epsilon$ n'est non nul qu'au voisinage de μ , donc on peut remplacer $D(\epsilon)$ par $D(\mu)$ dans l'intégrale:

$$X = -\frac{D(\mu)}{L^3} \int_0^\infty \frac{\partial f}{\partial \epsilon} d\epsilon = \frac{D(\mu)}{L^3}, \quad (8)$$

où l'on a utilisé, pour la dernière égalité, le fait que f varie de 1 à 0. On peut par ailleurs remarquer que $\mu \simeq \epsilon_F$.

8 - Dans la limite classique, $f(\epsilon) \simeq e^{\beta(\mu-\epsilon)}$ et donc $\partial f/\partial \epsilon = -\beta f = -f/(k_B T)$. On en déduit

$$X = \frac{1}{L^3 k_B T} \int_0^\infty f(\epsilon) D(\epsilon) d\epsilon = \frac{N_0}{k_B T L^3} = \frac{n_0}{k_B T}, \quad (9)$$

où l'on a introduit le nombre moyen de particules N_0 calculé à la question 3, puis la densité volumique n_0 .

9 - L'énergie potentielle pour une particule de charge $-e$ est $v = -e\phi$.

10 - La densité de charge et la somme de la densité extérieure et de la densité de charge induite, créée par la modification de densité d'électrons:

$$\rho(\vec{r}) = \rho_{\text{ext}}(\vec{r}) - e\delta n(\vec{r}) = \rho_{\text{ext}}(\vec{r}) + eXv(\vec{r}) = \rho_{\text{ext}}(\vec{r}) - e^2X\phi(\vec{r}). \quad (10)$$

L'équation de Poisson $\Delta\phi(\vec{r}) = -\rho(\vec{r})/\varepsilon_0$ donne ensuite le résultat demandé.

11 - Si l'impureté est ponctuelle en $r = 0$, alors $\rho_{\text{ext}}(\vec{r}) = 0$ pour $r \neq 0$. En utilisant la symétrie sphérique, l'équation de Poisson en $r \neq 0$ s'écrit donc

$$\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2}(r\phi) - \frac{e^2X}{\varepsilon_0}\phi = 0. \quad (11)$$

En injectant dans cette équation la solution proposée, on obtient

$$\lambda_0^2 = \frac{\varepsilon_0}{e^2X}. \quad (12)$$

Vérifions maintenant les conditions aux limites: D'autre part, plus on se rapproche de l'impureté, plus on doit se rapprocher du potentiel coulombien dans le vide qui est $Q/(4\pi\varepsilon_0r)$. Enfin, à l'infini, le potentiel doit tendre vers 0, ce qui est également vérifié par la solution proposée. La solution proposée vérifie donc l'équation de Poisson et les conditions aux limites, c'est la solution.

12 - En utilisant le résultat de la question 7,

$$\lambda_0^2 = \frac{\varepsilon_0}{e^2D(\varepsilon_F)}. \quad (13)$$

Il y a plusieurs façons de récrire la densité d'états. Ici, on souhaite faire apparaître le vecteur d'onde de Fermi. D'après (1),

$$D(\varepsilon_F) = \frac{1}{3\pi^2} \left. \frac{\partial k^3}{\partial \varepsilon} \right|_{\varepsilon_F} = \frac{k_F^2}{2\pi^2} \left. \frac{\partial k}{\partial \varepsilon} \right|_{\varepsilon_F} = \frac{k_F^2}{2\pi^2} \frac{m}{\hbar^2 k_F} = \frac{mk_F}{\pi^2 \hbar^2} \quad (14)$$

La longueur d'écran s'écrit :

$$\lambda_0^2 = \frac{\varepsilon_0 \pi^2 \hbar^2}{e^2 m k_F} = \frac{\pi a_0}{4 k_F}. \quad (15)$$

On a considéré ici que $m = m_0$. Si, $m \neq m_0$, on a $\lambda_0^2 = \frac{\pi a_0}{4} \frac{m_0}{k_F m}$. Le vecteur d'onde de Fermi est relié à la densité n_0 par $k_F = (3\pi^2 n_0)^{1/3}$. Pour le cuivre, on trouve $k_F = 1,36 \text{ \AA}^{-1}$ et $\lambda_0 = 0,55 \text{ \AA}$. Dans un métal, le potentiel coulombien n'est donc pas à longue portée, il est fortement écranté par le gaz d'électrons.

13 - Pour des particules classiques, on a vu dans la question (8) que $X = n_0/k_B T$, d'où la longueur d'écran classique, dite de Debye-Hückel :

$$\lambda_0^2 = \frac{\varepsilon_0 k_B T}{e^2 n_0}. \quad (16)$$

14 - Pour comparer les cas d'un métal (dégénéré) et d'un semiconducteur, on peut récrire la longueur d'écran du métal sous la forme

$$\lambda_0^2 \simeq \frac{\varepsilon_0 k_B T_F}{e^2 n_0}, \quad (17)$$

car la densité d'états peut se récrire en fonction de l'inverse de la température de Fermi : $D(\epsilon_F) = (3/2)N_0/(k_B T_F)$. On a donc

$$\frac{\lambda_0(\text{SC})}{\lambda_0(\text{métal})} \simeq \sqrt{\frac{T}{T_F} \frac{n_0(\text{métal})}{n_0(\text{SC})}} = \sqrt{\frac{300}{82000} \frac{10^{23}}{10^{15}}} \simeq 600 . \quad (18)$$

L'écrantage est beaucoup moins bon dans un semiconducteur que dans un métal, la densité électronique étant bien plus faible.

15 - Comme $v_\sigma = \sigma \mu_B B$, on a $\delta n_\sigma = -(\sigma/2)X \mu_B B$ (le facteur 1/2 vient du fait que la densité d'états par direction de spin est la moitié de la densité d'états totale). Par conséquent, l'aimantation varie comme

$$m(T) = \mu_B (\delta n_\downarrow - \delta n_\uparrow) = \mu_B^2 X(T) B \quad (19)$$

La susceptibilité magnétique est donc donnée par $\chi(T) = \mu_B^2 X$.

Dans la limite haute température ($X = n_0/k_B T$), on retrouve la susceptibilité de Curie :

$$\chi(T) = n_0 \frac{\mu_B^2}{k_B T} . \quad (20)$$

Dans la limite dégénérée ($X = D(\epsilon_F)/L^3$), la susceptibilité devient indépendante de la température. Comme $D(\epsilon_F) = (3/2)N_0/\epsilon_F$, on obtient la susceptibilité

$$\chi(T) = \frac{3}{2} n_0 \frac{\mu_B^2}{k_B T_F} . \quad (21)$$

appelée susceptibilité de Pauli.

16 - Les atomes ${}^3\text{He}$ sont constitués d'un nombre impair de fermions, 2 protons, 2 électrons et 1 neutron. Ce sont donc des fermions. La température de Fermi de ${}^3\text{He}$ liquide est donnée par la relation

$$k_B T_F = (3\pi^2)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2M^* a^2} . \quad (22)$$

Avec les données numériques, on obtient $T_F \simeq 1,75$ K.

17 - Il est possible, en faisant varier la température autour de cette température caractéristique de mettre en évidence le caractère classique de ${}^3\text{He}$ liquide à haute température et son caractère quantique (dégénéré) à basse température. C'est ce que montre la figure.

On voit en effet un changement continu de comportement entre les régimes basse et haute température. À basse température $T\chi(T)$ varie linéairement en T . $\chi(T)$ est donc indépendant de la température (loi de Pauli). À haute température, $T\chi(T)$ devient constant. $\chi(T)$ varie donc en $1/T$, selon la loi de Curie.

CONTRÔLE CLASSANT DE PHYSIQUE STATISTIQUE PHY433

Vendredi 1^{er} Avril 2016*Durée : 3 heures*

IMPORTANT : *L'exercice et le problème sont indépendants. Veuillez rédiger le problème sur copie rose et l'exercice sur copie jaune.*

Un formulaire est proposé à la fin de ce texte.

* * *

Problème (12 points) : Dualité Onde - Corpuscule

* * *

L'explication de l'effet photoélectrique par A. Einstein en 1905 mettait fin au dogme alors universellement accepté du caractère ondulatoire de la lumière établi par A.P. Young, A. Fresnel, J.C. Maxwell. Ce dogme était déjà ébranlé par l'explication par M. Planck du rayonnement du corps noir, grâce à la quantification des échanges d'énergie. Einstein allait plus loin en affirmant que la lumière elle-même se propage sous forme de quanta d'énergie $h\nu$ qu'on appellera plus tard les photons. Cette idée mit beaucoup de temps à être acceptée et en 1909, Einstein propose la dualité onde-corpuscule par l'analyse du rayonnement du corps noir. Il montre que les fluctuations du rayonnement du corps noir peuvent être scindées en deux contributions dont l'une montre le caractère *ondulatoire* du rayonnement et l'autre est la signature du caractère *corpusculaire*. C'est ce raisonnement qui est analysé dans ce problème.

1. On considère un gaz de photons à l'équilibre thermodynamique dans une enceinte de volume V à la température T . Ce gaz peut être décrit comme une superposition de modes propagatifs du champ électromagnétique, de vecteur d'onde \vec{k} et de fréquence $\nu_{\vec{k}}$. Quelle est la relation entre fréquence $\nu_{\vec{k}}$ et vecteur d'onde \vec{k} ? (On ne confondra pas fréquence ν et pulsation $\omega = 2\pi\nu$). Quelle est la dégénérescence g associée à un vecteur d'onde \vec{k} donné ? Quelle est son origine ?
2. En vous aidant au besoin du formulaire, rappeler l'expression de la fonction de partition grand-canonique Z_g pour ce gaz de photons. On exprimera $\ln Z_g$ comme une somme discrète sur tous les modes de propagation \vec{k} de fréquence $\nu_{\vec{k}}$. Rappeler pourquoi le potentiel chimique est nul.
3. Rappeler comment on obtient l'énergie interne $\langle E(T) \rangle$ du gaz de photons à partir de la fonction de partition.
4. Exprimer l'énergie interne par unité de volume $\langle E(T) \rangle / V$ comme une intégrale sur les fréquences, en faisant apparaître la densité de modes $D(\nu) / V$ par unité de fréquence et de volume, et l'énergie moyenne $\langle E_\nu(T) \rangle$ d'un gaz de photons de fréquence donnée ν .

5. Calculer la densité $D(\nu)/V$ de modes de fréquence ν . Retrouver l'expression de la loi de Planck pour la densité d'énergie moyenne à la fréquence ν , $u(\nu, T) = \frac{D(\nu)}{V} \langle E_\nu(T) \rangle$.
6. Écrire les expressions de la loi de Wien et de la loi de Rayleigh, limites de la loi de Planck dans les régimes respectifs de haute fréquence et de basse fréquence, que l'on définira. Rappeler comment on obtient la loi de Rayleigh avec le théorème d'équipartition de l'énergie.
7. Rappeler le spectre d'énergie d'un oscillateur harmonique de fréquence ν . Calculer la fonction de partition canonique Z_c d'un tel oscillateur. En déduire son énergie moyenne que l'on écrira sous la forme $\langle E_\nu(T) \rangle + \frac{h\nu}{2}$.
8. On associe chaque mode de propagation \vec{k} du champ électromagnétique à un oscillateur de fréquence $\nu_{\vec{k}}$. Donner l'expression de l'énergie moyenne par unité de volume de cet ensemble d'oscillateurs. En mettant de côté l'énergie de point zéro qu'on ne considérera pas dans toute la suite du problème, montrer que l'expression est identique à celle obtenue à la question (3). Commenter.
9. À partir de la fonction de partition Z_c , calculer la fluctuation d'énergie ΔE_ν définie par $(\Delta E_\nu)^2 = \langle E_\nu^2 \rangle - \langle E_\nu \rangle^2$ associée à un mode de fréquence ν . Montrer qu'on peut l'écrire sous la forme :

$$(\Delta E_\nu)^2 = h\nu \langle E_\nu \rangle + \langle E_\nu \rangle^2 . \quad (1)$$

10. Montrer que le premier terme est prépondérant à haute fréquence (Wien) alors que le second terme domine à basse fréquence (Rayleigh).

On va montrer que le premier terme est la signature du caractère corpusculaire de la lumière alors que le second est caractéristique de sa nature ondulatoire.

Nature corpusculaire

11. On considère un sous-volume V d'un grand corps noir de volume V_0 contenant N_0 photons de fréquence ν . Quel est le nombre moyen $\langle N \rangle$ de photons dans le volume V ? On veut calculer la fluctuation de ce nombre de photons. Pour cela, on calcule d'abord la probabilité $w(N)$ de trouver N photons dans le volume V . Montrer que cette probabilité est donnée par une loi binomiale.
12. On considère la limite $N_0 \rightarrow \infty$, $V/V_0 \rightarrow 0$, en gardant constant le produit $\lambda = N_0 V/V_0$. Montrer que $w(N)$ tend vers la loi de Poisson. On rappelle la formule de Stirling, pour n grand: $n! \simeq n^n e^{-n}$.

$$w(N) = \frac{\lambda^N e^{-\lambda}}{N!} . \quad (2)$$

On donne : $N \ll N_0$, $\frac{N_0!}{(N_0-N)!} \rightarrow N_0^N$.

13. Vérifier que $w(N)$ est normalisée, calculer $\langle N \rangle$ et $\langle N^2 \rangle$. En déduire que

$$(\Delta E_\nu)^2 = h\nu \langle E_\nu \rangle, \quad (3)$$

ce qui est le premier terme de la relation (1).

Ce premier terme de la relation d'Einstein, dominant dans le régime de haute fréquence $h\nu \gg k_B T$ (Wien), peut donc être interprété comme une fluctuation poissonnienne d'un nombre de particules. Il est donc la signature du caractère corpusculaire de la lumière.

Nature ondulatoire

On considère, et c'était l'image qui prévalait à la fin du XIX^{ème} siècle, que dans une approche ondulatoire, l'amplitude et la phase du champ électromagnétique à la fréquence ν sont des variables aléatoires et résultent de la superposition chaotique d'un grand nombre de contributions indépendantes provenant des parois du corps noir, ou, ce qui revient au même, parties réelle et imaginaire de l'amplitude complexe $A = A_r + iA_i$ sont des variables aléatoires avec $E_\nu = A_r^2 + A_i^2$, en unités appropriées pour A_r et A_i et $\langle A_r \rangle = \langle A_i \rangle = 0$. Le théorème de la limite centrale implique que la distribution de ces amplitudes A_r et A_i sont distribuées de façon gaussienne

$$p(A_r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{A_r^2}{2\sigma^2}} \quad , \quad p(A_i) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{A_i^2}{2\sigma^2}} \quad , \quad (4)$$

avec $\sigma^2 = \langle A_r^2 \rangle = \langle A_i^2 \rangle$.

14. Montrer que cette distribution gaussienne des amplitudes implique une loi exponentielle pour la distribution pour l'intensité lumineuse, c'est-à-dire de l'énergie E_ν . On montrera qu'on peut écrire cette distribution sous la forme :

$$p(E_\nu) = \frac{1}{\langle E_\nu \rangle} e^{-E_\nu / \langle E_\nu \rangle} \quad . \quad (5)$$

15. Calculer $(\Delta E_\nu)^2$ et montrer que l'expression obtenue correspond au second terme de la relation (1).

Ce second terme de la relation d'Einstein, dominant dans le régime de basse fréquence $h\nu \ll k_B T$ (Rayleigh) peut donc être interprété comme la signature du caractère ondulatoire de la lumière.

L'existence de ces deux termes dans l'expression des fluctuations de l'énergie du corps noir obtenue par Einstein est donc la manifestation de la dualité onde-corpuscule, la nature ondulatoire se révélant à haute fréquence et la nature corpusculaire à basse fréquence. Il est à noter que la loi de Wien a été obtenue expérimentalement bien avant (1896) la loi de Planck (1900), alors que la loi de Rayleigh-Jeans n'a été obtenue que quelques semaines avant la dérivation par Planck de la loi du corps noir (1900). La dualité onde-corpuscule introduite par Einstein fut un des concepts les plus difficilement acceptés et il fallut l'introduction de la dualité onde-corpuscule par L. de Broglie pour la matière puis l'équation de Schrödinger pour qu'elle le soit définitivement. Le mot "photon" pour désigner le "quantum de lumière" introduit par Einstein date de 1926.

* * *

Exercice (8 points) : Température de Hagedorn

* * *

Dans certains modèles de physique des particules, la possibilité de créer de nouveaux degrés de liberté lorsque l'on injecte de l'énergie dans le système conduit à un phénomène inattendu: l'existence d'une température maximale T_H , appelée température de Hagedorn, miroir – en un certain sens – de la température de zéro absolu. Cet exercice permet de comprendre pourquoi.

On suppose que la prolifération de degrés de liberté (apparition de paires particules/anti-particules par exemple) conduit à un nombre d'états microscopiques à énergie ε se comportant exponentiellement en ε . Plus précisément, on suppose que le nombre d'états entre ε et $\varepsilon + d\varepsilon$ est donné par:

$$W(\varepsilon)d\varepsilon = W_0 \left[e^{\varepsilon/\varepsilon_0} - 1 \right] d\varepsilon ; \quad \varepsilon \geq 0 ,$$

et $W(\varepsilon < 0) = 0$. Dans l'équation ci-dessus, W_0 est une constante et ε_0 une certaine énergie fixée par la physique du problème.

Calcul microcanonique

1. Calculer l'entropie de Boltzmann $S(\varepsilon)$ du système.
2. En déduire la température microcanonique $T(\varepsilon)$ en fonction de son énergie, et tracer l'allure de sa variation.
3. Montrer que lorsque l'énergie augmente indéfiniment, la température sature à une valeur maximale T_H que l'on déterminera.
4. Inverser la relation $T(\varepsilon)$ pour trouver la variation de l'énergie en fonction de la température.

Calcul canonique

5. Écrire la fonction de partition $Z(T)$ du système à température T comme une certaine intégrale sur les ε . Que se passe-t-il lorsque $T \geq T_H$?
6. On se place à $T < T_H$. A partir de $Z(T)$, calculer l'énergie moyenne du système et sa capacité calorifique (chaleur spécifique).
7. Comparer la divergence de l'énergie moyenne lorsque $T \rightarrow T_H^-$ dans les cas microcanonique et canonique. Pourquoi les résultats dans les deux ensembles diffèrent-ils dans le cas présent ?

Retour sur l'hypothèse canonique pour $T > T_H$

La démonstration de la statistique de Boltzmann pour un système en contact avec un réservoir thermique à température T suppose que l'énergie du réservoir est très grande par rapport à l'énergie du système, une hypothèse qui devient fautive pour notre système lorsque T se rapproche de T_H .

8. Refaire en quelques lignes la démonstration du poids de Boltzmann $p_n = e^{-\varepsilon_n/kT} / Z$.

9. On suppose que le réservoir thermique est un gaz parfait monoatomique composé de $N \gg 1$ atomes. Rappeler la forme de l'entropie de Boltzmann de ce gaz en fonction de son énergie E_R .
Indication: on rappelle que l'énergie du gaz parfait est $E_R = \frac{3}{2}Nk_B T$, que l'on peut retrouver à partir de l'expression microcanonique de la température.
10. Le gaz parfait est initialement à une température T_0 et le système de Hagedorn à température nulle. Ces deux systèmes sont placés en contact thermique. On considère d'abord le cas $T_0 > T_H$. Montrer qu'à l'équilibre, les températures du réservoir et du système de Hagedorn sont égales à T_H (à un terme exponentiellement petit en N près) et que l'énergie du système de Hagedorn devient:

$$\varepsilon \approx \frac{3}{2}Nk_B(T_0 - T_H).$$

Commentez cette expression par rapport aux résultats des questions précédentes.

11. Que se passe-t-il lorsque $T_0 < T_H$? Donner la température et l'énergie ε du système de Hagedorn à l'équilibre dans ce cas.

L'existence de la température de Hagedorn reste une conjecture, son ordre de grandeur étant estimé à 10^{30} kelvins...

Quelques points de repère

Microcanonique	E, N fixés	$p_m(E) = \frac{1}{W}$	$W(E, N)$	$S(E, N) = k_B \ln W$	$\beta = \frac{\partial \ln W}{\partial E}$
Canonique	$\beta = \frac{1}{k_B T}, N$ fixés	$p_m(E) = \frac{e^{-\beta E}}{Z_c}$	$Z_c(\beta, N) = \sum_m e^{-\beta E_m}$	$F(\beta, N) = -k_B T \ln Z_c$	$\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z_c}{\partial \beta}$
				$F(\beta, N) = \langle E \rangle - TS$	$(\Delta E)^2 = \frac{\partial^2 \ln Z_c}{\partial \beta^2}$
Grand-canonique	$\beta = \frac{1}{k_B T}, \alpha = \frac{\mu}{k_B T}$ fixés	$p_m(E, N) = \frac{e^{-\beta E + \alpha N}}{Z_g}$	$Z_g(\beta, \alpha) = \sum_{N, m} e^{-\beta E_m + \alpha N_m}$	$\mathcal{A}(\beta, \alpha) = -k_B T \ln Z_g$	$\langle E \rangle = -\left. \frac{\partial \ln Z_g}{\partial \beta} \right _{\alpha}$
				$\mathcal{A}(\beta, \alpha) = -PV$	$\langle N \rangle = \left. \frac{\partial \ln Z_g}{\partial \alpha} \right _{\beta}$
				$\mathcal{A}(\beta, \alpha) = \langle E \rangle - TS - \mu \langle N \rangle$	$(\Delta E)^2 = \frac{\partial^2 \ln Z_g}{\partial \beta^2}$
					$(\Delta N)^2 = \frac{\partial^2 \ln Z_g}{\partial \alpha^2}$

- Nombre d'états d'énergie inférieure à une énergie ε donnée (en d dimensions) :

$$N_{<}(\varepsilon) = gV \frac{\text{Volume de l'espace des } \vec{k} \text{ tel que } \varepsilon_{\vec{k}} < \varepsilon}{(2\pi)^d}$$

où g est la dégénérescence liée à des degrés de liberté autres que translationnels.

- Densité d'états $D(\varepsilon) = \frac{dN_{<}(\varepsilon)}{d\varepsilon}$: $D(\varepsilon)d\varepsilon$ est le nombre d'états dans une tranche d'énergie $[\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon]$.
- Facteurs de Fermi et de Bose

$$f_k^F = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)} + 1} \quad f_k^B = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)} - 1}$$

- Thermodynamique des gaz quantiques

$$\langle N \rangle = \sum_k f_k \quad , \quad U = \langle E \rangle = \sum_k f_k \varepsilon_k$$

$$PV = -\mathcal{A} = k_B T \ln Z_g = -\tau k_B T \sum_k \ln(1 - \tau e^{\alpha - \beta \varepsilon_k}) = \tau k_B T \sum_k \ln(1 + \tau f_k)$$

avec (bosons : $\tau = 1$, fermions : $\tau = -1$).

Données numériques

Constante de Planck	$h = 2\pi\hbar = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J.s}$
Charge élémentaire	$e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$
Masse de l'électron	$m_e = 9,1 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Constante de Boltzmann	$k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J. K}^{-1}$
Nombre d'Avogadro	$\mathcal{N}_A = 6 \times 10^{23}$
Conversion température-énergie	$1/40 \text{ eV} \simeq k_B \times 300 \text{ K}$
Perméabilité magnétique du vide	$\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ kg.m.A}^{-2}.\text{s}^{-2}$

CONTRÔLE CLASSANT DE PHYSIQUE STATISTIQUE PHY433

Corrigé

* * *

Problème : Dualité Onde - Corpuscule

* * *

1. La fréquence ν est reliée au vecteur d'onde \vec{k} par la relation $\nu_{\vec{k}} = \frac{c}{2\pi}|\vec{k}|$. La dégénérescence associée à chaque valeur de \vec{k} est $g = 2$, car il y a deux polarisations transverses possibles.
2. Il est rappelé dans le formulaire que pour des bosons, $\ln Z_g = -\sum_k \ln(1 - e^{\alpha - \beta \epsilon_k})$, où k désigne de façon générique les états quantiques. Ici, ce sont les états propres \vec{k} de l'impulsion et les deux polarisations transverses. On a ainsi

$$\ln Z_g(\beta) = -2 \sum_{\vec{k}} \ln(1 - e^{-\beta h \nu_{\vec{k}}}) . \quad (1)$$

Le potentiel chimique est nul car il n'y a pas de contrainte sur le nombre de photons.

3. On obtient l'énergie interne à l'aide de la fonction de partition:

$$\langle E(T) \rangle = -\frac{\partial \ln Z_g}{\partial \beta} \quad (2)$$

et à l'aide de (1), on obtient:

$$\langle E(T) \rangle = 2 \sum_{\vec{k}} \frac{h \nu_{\vec{k}}}{e^{\beta h \nu_{\vec{k}}} - 1} . \quad (3)$$

4. Par définition de la densité de modes, $D(\nu) = 2 \sum_{\vec{k}} \delta(\nu - \nu_{\vec{k}})$. On peut donc récrire (3) sous la forme

$$\langle E(T) \rangle = \int_0^\infty \frac{h \nu}{e^{\beta h \nu} - 1} D(\nu) d\nu \quad (4)$$

et en divisant par le volume, et en introduisant l'énergie moyenne d'un gaz de photons de fréquence ν :

$$\frac{\langle E(T) \rangle}{V} = \int_0^\infty \langle E_\nu(T) \rangle \frac{D(\nu)}{V} d\nu \quad , \quad \text{avec} \quad \langle E_\nu(T) \rangle = \frac{h \nu}{e^{\beta h \nu} - 1} . \quad (5)$$

5. Calculons d'abord le nombre de modes de fréquence inférieure à une fréquence donnée ν

$$N_{<}(\nu) = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{3} k(\nu)^3 . \quad (6)$$

Le facteur 2 correspond aux deux polarisations. En utilisant la relation $\nu = ck/(2\pi)$ entre fréquence et nombre d'onde, on obtient

$$N_{<}(\nu) = \frac{8\pi}{3} V \frac{\nu^3}{c^3} , \quad (7)$$

et en dérivant,

$$\frac{D(\nu)}{V} = 8\pi \frac{\nu^2}{c^3} . \quad (8)$$

À partir de (5) et (8), on obtient la loi de Planck

$$u(\nu, T) = \frac{D(\nu)}{V} \langle E_\nu \rangle = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{\beta h\nu} - 1} . \quad (9)$$

6. Loi de Wien : $u(\nu, T) \rightarrow \frac{8\pi h}{c^3} \nu^3 e^{-\beta h\nu}$

Loi de Rayleigh : $u(\nu, T) \rightarrow \frac{8\pi \nu^2}{c^3} k_B T$

La loi de Rayleigh revient à donner une énergie moyenne $k_B T$ à chaque mode de propagation. C'est un résultat purement classique où la constante de Planck n'apparaît pas. Le préfacteur est la densité d'oscillateurs.

7. Les énergies propres de l'oscillateur harmonique sont données par $E_n = (n + 1/2)h\nu$. La fonction de partition canonique Z_c est donné par la somme infinie

$$Z_c(\beta) = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta h\nu(n+1/2)} = \frac{e^{-\beta h\nu/2}}{1 - e^{-\beta h\nu}} . \quad (10)$$

On en déduit l'énergie moyenne:

$$\langle E_\nu \rangle = -\frac{\partial \ln Z_c}{\partial \beta} = \frac{h\nu}{e^{\beta h\nu} - 1} + E_0 \quad (11)$$

On ne considère pas l'énergie de point zéro $E_0 = h\nu/2$.

8. Pour une densité $D(\nu)/V$ d'oscillateurs, l'énergie moyenne par unité de volume est donc, en oubliant l'énergie de point zéro:

$$\frac{D(\nu)}{V} \frac{h\nu}{e^{\beta h\nu} - 1} \quad (12)$$

qui est la même expression que celle de l'énergie moyenne par unité de volume d'un gaz de photons. Les deux points de vue consistent respectivement à considérer un gaz de particules identiques en nombre indéterminé (les photons) dont les énergies sont $h\nu_{\vec{k}}$, ou un ensemble d'oscillateurs de fréquences $\nu_{\vec{k}}$. Un photon est un degré d'excitation d'un oscillateur harmonique.

9. La variance des fluctuations d'énergie est donnée par

$$(\Delta E_\nu)^2 = \frac{\partial^2 \ln Z_c}{\partial \beta^2} = -\frac{\partial \langle E_\nu \rangle}{\partial \beta} = (h\nu)^2 \frac{e^{\beta h\nu}}{(e^{\beta h\nu} - 1)^2}$$

que l'on récrit en fonction de l'énergie moyenne

$$(\Delta E_\nu)^2 = (h\nu)^2 \frac{e^{\beta h\nu} - 1 + 1}{(e^{\beta h\nu} - 1)^2} = h\nu \langle E_\nu \rangle + \langle E_\nu \rangle^2 . \quad (13)$$

10. Le rapport entre le second terme et le premier terme est précisément le facteur de Bose. Le premier terme est donc prépondérant pour $h\nu \gg k_B T$ et dans la limite opposée, c'est le second terme qui domine.

11. Le nombre moyen est donné par le rapport des volumes

$$\frac{\langle N \rangle}{N_0} = \frac{V}{V_0} . \quad (14)$$

On décrit les photons comme un gaz de particules indépendantes et identiques. La probabilité de trouver N photons dans le volume V est

$$w(N) = \frac{N_0!}{N!(N_0 - N)!} \left(\frac{V}{V_0} \right)^N \left(1 - \frac{V}{V_0} \right)^{N_0 - N} . \quad (15)$$

Le premier terme entre parenthèses est la probabilité que N particules soient dans le volume V , le second terme entre paranthèses est la probabilité que $N_0 - N$ particules ne soient pas dans le volume V et le premier terme est un facteur combinatoire.

12. Dans la limite $V/V_0 \rightarrow 0$, $N/N_0 \rightarrow 0$, on a les limites suivantes

$$\frac{N_0!}{(N_0 - N)!} \rightarrow N_0^N \quad , \quad \left(1 - \frac{V}{V_0} \right)^{N_0 - N} \rightarrow e^{-N_0 \frac{V}{V_0}} \quad (16)$$

ce qui conduit à la distribution de Poisson:

$$w(N) = \frac{\lambda^N e^{-\lambda}}{N!} \quad (17)$$

avec $\lambda = \langle N \rangle = N_0 V/V_0$.

13. La distribution est normalisée car

$$\sum_0^{\infty} w(N) = e^{-\lambda} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\lambda^N}{N!} = 1 . \quad (18)$$

La valeur moyenne de N est donnée par:

$$\langle N \rangle = e^{-\lambda} \sum_{N=1}^{\infty} \frac{N \lambda^N}{N!} = e^{-\lambda} \sum_{N=1}^{\infty} \frac{\lambda^N}{(N-1)!} = e^{-\lambda} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\lambda^{n+1}}{n!} = \lambda = N_0 \frac{V}{V_0} . \quad (19)$$

La valeur moyenne de N^2 est donnée par

$$\langle N^2 \rangle = e^{-\lambda} \sum_{N=1}^{\infty} \frac{N^2 \lambda^N}{N!} = e^{-\lambda} \sum_1^{\infty} \frac{\lambda^N (N-1+1)}{(N-1)!} = e^{-\lambda} \left[\sum_{N=2}^{\infty} \frac{\lambda^N}{(N-2)!} + \sum_{N=1}^{\infty} \frac{\lambda^N}{(N-1)!} \right] = \lambda^2 + \lambda \quad (20)$$

Ainsi la variance $(\Delta N)^2 = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2$ est donnée par

$$(\Delta N)^2 = \lambda = \langle N \rangle . \quad (21)$$

La variance est égale à la moyenne. En reprenant l'argument pour des photons de fréquence ν , et puisque $E_\nu = h\nu N_\nu$, on en déduit immédiatement que

$$(\Delta E_\nu)^2 = h\nu \langle E_\nu \rangle \quad (22)$$

On peut donc comprendre ce premier terme de la relation d'Einstein (13) comme une fluctuation poissonnienne d'un nombre de particules. Il est donc la signature du caractère corpusculaire de la lumière.

14. Passons en coordonnées polaires et notons $\rho^2 = A_r^2 + A_i^2$. On a ainsi:

$$p(\rho)d\rho = p(A_r)p(A_i)dA_r dA_i = p(A_r)p(A_i)2\pi\rho d\rho . \quad (23)$$

Donc

$$p(\rho) = \frac{\rho}{\sigma^2} e^{-\rho^2/2\sigma^2} . \quad (24)$$

Puisque $\rho^2 = E_\nu$, on a $\frac{d\rho}{dE_\nu} = \frac{1}{2\rho}$. Par ailleurs, $p(E_\nu)dE_\nu = p(\rho)d\rho$, dont on déduit

$$p(E_\nu) = \frac{1}{2\sigma^2} e^{-E_\nu/2\sigma^2} . \quad (25)$$

Finalement, puisque $\langle E_\nu \rangle = \langle A_r^2 \rangle + \langle A_i^2 \rangle = 2\sigma^2$, on obtient la relation proposée

$$p(E_\nu) = \frac{1}{\langle E_\nu \rangle} e^{-E_\nu/\langle E_\nu \rangle} . \quad (26)$$

15. Calculons d'abord $\langle E_\nu^2 \rangle$.

$$\langle E_\nu^2 \rangle = \frac{1}{\langle E_\nu \rangle} \int_0^\infty E_\nu^2 e^{-E_\nu/\langle E_\nu \rangle} dE_\nu = 2\langle E_\nu \rangle^2 \quad (27)$$

On en déduit que les fluctuations sont de l'ordre de la moyenne:

$$(\Delta E_\nu)^2 = \langle E_\nu^2 \rangle - \langle E_\nu \rangle^2 = \langle E_\nu \rangle^2 \quad (28)$$

ce qui correspond au second terme dans la relation d'Einstein (13). Ce second terme, dominant dans le régime de basse fréquence $h\nu \ll k_B T$ (Rayleigh), peut donc être interprété comme la signature du caractère ondulatoire de la lumière.

J'ai déjà tenté de montrer qu'il fallait renoncer aux fondements actuels de notre théorie du rayonnement... À mon avis, la prochaine phase de l'évolution de la physique théorique débouchera sur une théorie de la lumière que l'on pourra interpréter comme une espèce de synthèse entre la théorie ondulatoire et la théorie de l'émission... La structure ondulatoire et la structure en quanta ne doivent pas être considérées comme mutuellement incompatibles. A. Einstein (1909)

* * *

Exercice : Température de Hagedorn

* * *

Calcul microcanonique

1. $S(\varepsilon) = k_B \log W(\varepsilon) = k_B \log [e^{\varepsilon/\varepsilon_0} - 1] + C$, où C est une constante sans importance pour la suite.
2. En utilisant la définition microcanonique de l'énergie:

$$T^{-1} = \frac{\partial S}{\partial \varepsilon} \Rightarrow k_B T = \varepsilon_0 \left[1 - e^{-\varepsilon/\varepsilon_0} \right].$$

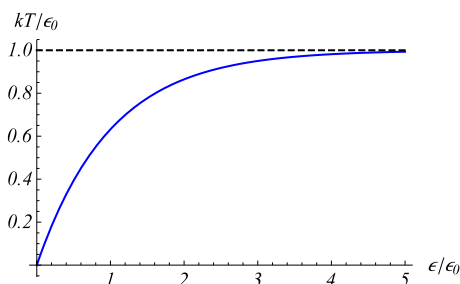


Figure 1: $T(\varepsilon)$.

3. À partir de l'expression précédente: $T \rightarrow T_H = \varepsilon_0/k_B$ lorsque $\varepsilon \rightarrow \infty$.
4. $\varepsilon = \varepsilon_0 |\log(1 - T/T_H)|$ pour $T < T_H$.

Calcul canonique

5.

$$Z(T) = \int_0^\infty W(\varepsilon) e^{-\varepsilon/k_B T} d\varepsilon$$

On voit que cette intégrale diverge lorsque $T \geq T_H$. Lorsque $T < T_H$, l'intégrale donne:

$$Z(T) = W_0 \frac{k_B T^2}{T_H - T}.$$

6.

$$\begin{aligned} \langle \varepsilon \rangle &= -\frac{\partial \log Z}{\partial \beta} = k_B T^2 \frac{\partial \log Z}{\partial T} = 2k_B T + \frac{k_B T^2}{T_H - T} \\ c &= \frac{\partial \langle \varepsilon \rangle}{\partial T} = 2k_B + k_B \frac{2TT_H - T^2}{(T_H - T)^2} \end{aligned}$$

7. L'énergie diverge comme $|\log(T_H - T)|$ dans le cas microcanonique, et comme $(T_H - T)^{-1}$ dans le cas canonique. Les deux ensembles sont équivalents lorsque l'on peut estimer la fonction de partition à partir de la méthode de Laplace, qui nécessite que l'entropie soit proportionnelle à un $N \gg 1$ (en général le nombre de particules), ce qui n'est pas le cas ici (cf. question 1 de la partie "Calcul microcanonique" ci-dessus).

Retour sur l'hypothèse canonique pour $T > T_H$

8. La probabilité $p_n(E_n)$ pour qu'un sous-système (S) soit dans un état d'énergie E_n est proportionnelle au nombre d'états du thermostat (réservoir R) d'énergie $E - E_n$, le tout étant isolé, à l'énergie E :

$$p_n(E_n) \propto W_R(E - E_n)$$

Si $E_n \ll E$, on développe

$$\begin{aligned} k_B \ln W_R(E - E_n) = S_R(E - E_n) &= S_R(E) - \frac{\partial S_R}{\partial E} E_n \\ &= S_R(E) - \frac{E_n}{T} \end{aligned} \quad (29)$$

où T est la température commune du thermostat et du petit système à l'équilibre. Par conséquent, en re-exponentiant la relation (29), on obtient

$$p_n(E_n) \propto e^{-E_n/k_B T} .$$

On normalise en sommant sur tous les microétats du système (S).

9. A partir de $1/T = \partial S_R / \partial E_R$ et $E_R = \frac{3}{2} N k_B T$ on retrouve:

$$S_R = \frac{3}{2} N k_B \log E_R + C'$$

où C' est une autre constante.

10. À l'équilibre, la situation la plus probable est telle que:

$$\frac{\partial S_R}{\partial E_R} = \frac{\partial S(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \rightarrow \frac{3N}{2E_R} = \frac{1}{\varepsilon_0} \frac{1}{1 - e^{-\varepsilon/\varepsilon_0}}$$

En anticipant que ε sera d'ordre N pour $T_0 > T_H$, on peut négliger le terme $e^{-\varepsilon/\varepsilon_0}$ dans l'équation ci-dessus pour trouver:

$$E_R = \frac{3}{2} N \varepsilon_0 = \frac{3}{2} N k_B T_H .$$

Le réservoir transfère donc une énergie $\frac{3}{2} N k_B (T_0 - T_H)$, qui se retrouve dans ε , qui est bien $\gg \varepsilon_0$. La température du système et du réservoir est donc T_H comme on pouvait s'y attendre, puisque celle-ci ne peut pas dépasser T_H pour le système. Ce qui est non standard ici est que le "petit" système prend une fraction non nulle de l'énergie du réservoir.

11. Au contraire, lorsque $T_0 < T_H$, l'équation d'égalité des températures microcanoniques ci-dessus se résout en supposant que $\varepsilon \ll E_R$, de telle manière que la température du réservoir ne change pas. On a donc dans ce cas la relation habituelle $T = T_0$ et $\varepsilon = \varepsilon_0 |\log(1 - T_0/T_H)| \ll E_R$ (tant que T_0 est suffisamment loin de T_H).

CONTRÔLE CLASSANT DE PHYSIQUE STATISTIQUE PHY433

Lundi 27 mars 2017

Durée : 3 heures

Les deux problèmes sont indépendants. Veuillez rédiger le problème I sur copie rose et le problème II sur copie jaune.

Un formulaire est proposé à la fin de ce texte, ainsi que des relations utiles à la fin de chaque problème.

Problème I - 8 points - copie rose

* * *

L'intuition de Planck

* * *

Le but de ce problème est de développer les deux arguments de Max Planck qui l'ont conduit à découvrir la loi du rayonnement du corps noir.

À la fin du XIX^{ème} siècle, la loi de distribution spectrale de la densité d'énergie du corps noir était bien décrite par la loi phénoménologique de Wien

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi b}{c^3} \nu^3 e^{-a\nu/T}, \quad (1)$$

particulièrement à haute fréquence, les coefficients a et b étant alors des constantes phénoménologiques, qui sont maintenant reliées à des constantes universelles.

Toutefois, des mesures de plus en plus fines réalisées à basse fréquence montraient des déviations importantes à la loi de Wien. Le 7 octobre 1900, Heinrich Rubens, un collègue et ami de Planck lui fait part de tout nouveaux résultats expérimentaux: à basse fréquence, au lieu de varier en ν^3 comme le suggère la loi de Wien, la densité d'énergie varie plutôt comme $\nu^2 T$. En quelques jours, Planck propose la loi qui porte son nom, à l'aide d'arguments heuristiques. Puis dans les mois qui suivent, il développe une théorie microscopique, basée sur la quantification des échanges d'énergie, et il la présente lors d'une séance de la Société Allemande de Physique, le 14 décembre 1900, date considérée maintenant comme la date de naissance de la mécanique quantique.

Pour des raisons que nous ne détaillerons pas ici, M. Planck avait compris que la distribution spectrale $u(\nu, T)$ du corps noir décrit l'équilibre d'un ensemble d'oscillateurs de fréquence ν et d'énergie moyenne $U(\nu, T)$ (dont la nature n'était alors pas comprise¹) avec le rayonnement électromagnétique et que ces deux quantités sont reliées par:

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} U(\nu, T) . \quad (2)$$

1 - Que représente le préfacteur $8\pi\nu^2/c^3$?

On s'intéresse maintenant aux propriétés thermodynamiques d'un seul oscillateur de fréquence ν . Planck pensait que la question fondamentale était de comprendre comment l'entropie d'un oscillateur varie avec son énergie U , autrement dit de déterminer la fonction $S(U)$. La relation

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U} \quad (3)$$

permet ensuite de remonter à la relation $U(T)$. Plus précisément, Planck s'intéresse à la quantité $\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)$, car, écrit-il, "elle a une signification physique simple". En effet ...

2 - ... on rappelle que, pour un système en équilibre à la température T , les fluctuations de l'énergie sont données par la variance

$$(\Delta U)^2 = -\frac{\partial U}{\partial \beta} . \quad (4)$$

À quelle quantité physique mesurable cette variance est-elle proportionnelle ? quel est le coefficient de proportionnalité ? Comment s'appelle cette relation ? Déduire de la relation (4) que

$$(\Delta U)^2 = -\frac{k_B}{\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)} . \quad (5)$$

où k_B est la constante de Boltzmann (introduite plus tard par Planck). On se servira pour cela de la relation (3).

3 - En utilisant la relation (3), montrer que la loi de Wien conduit à une relation simple entre $\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)^{-1}$ et U , que l'on déterminera.

La loi de Wien n'étant pas valable à toute fréquence, la relation obtenue dans la question précédente n'est donc pas valable pour toute énergie. Il s'agit pour Planck de la modifier. Aux basses fréquences, les mesures les plus récentes montraient que l'énergie d'un oscillateur semble ne dépendre que de la température (linéairement), mais pas de la fréquence. On l'écrit ici sous la forme

$$U(\nu, T) = \frac{b}{a} T . \quad (6)$$

4 - Montrer que cette dépendance conduit à une autre relation simple entre $\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)^{-1}$ et U , que l'on déterminera.

Afin d'interpoler entre les comportements haute et basse fréquence, Planck *suppose* simplement que la quantité $\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)^{-1}$ est simplement la *somme* des deux termes obtenus dans les deux limites de haute et basse fréquence.

¹Planck pensait qu'il s'agissait d'oscillateurs matériels à la surface du corps noir en équilibre avec le rayonnement électromagnétique. On sait maintenant que ces oscillateurs sont les modes du rayonnement lui-même.

5 - Montrer qu'il obtient ainsi un résultat de la forme

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} = \frac{\alpha}{U(\gamma + U)} \quad (7)$$

où on donnera les expressions des coefficients α et γ en fonction de a et b et de la fréquence ν .

6 - En intégrant une fois cette relation, et en vérifiant que $U(T = 0) = 0$, montrer qu'on obtient ainsi l'énergie d'un oscillateur à la température T

$$U(\nu, T) = \frac{b\nu}{e^{a\nu/T} - 1} \quad (8)$$

ce qui conduit ainsi à la loi du corps noir.

7 - Relier a et b aux constantes universelles h et k_B , toutes deux introduites par Planck, et écrire sous sa formule finale la loi du rayonnement du corps noir pour $u(\nu, T)$.

8 - En intégrant une seconde fois la relation (7), et en supposant que $S(U = 0) = 0$, montrer que l'entropie $S(U)$ s'écrit

$$S(U) = \frac{b}{a} \left[\left(1 + \frac{U}{b\nu}\right) \ln \left(1 + \frac{U}{b\nu}\right) - \frac{U}{b\nu} \ln \frac{U}{b\nu} \right] \quad (9)$$

Cette expression de l'entropie est donc équivalente à la formule du corps noir.

Il s'agit maintenant de construire une théorie pour parvenir à cette relation $S(U)$ jusque là phénoménologique. Pour cela, Planck considère un grand nombre M d'oscillateurs de fréquence ν identiques mais discernables. Ces M oscillateurs peuvent échanger de l'énergie, mais l'ensemble de ces M oscillateurs est *isolé*. Planck suppose que l'énergie de chaque oscillateur i ne peut prendre que des valeurs discrètes proportionnelles à leur fréquence, $\epsilon_i = n_i b\nu$, $n_i = 0, 1, 2, \dots$. Ainsi l'énergie totale $\mathcal{E} = \sum_{i=1}^M n_i b\nu \equiv \mathcal{N} b\nu$ est fixée. L'entropie mesure le nombre $W(\mathcal{E}) = W(\mathcal{N})$ de façons de distribuer les énergies de ces M oscillateurs.

9 - Calculer le nombre $W(\mathcal{N})$ de façons de répartir l'énergie $\mathcal{E} = \mathcal{N} b\nu$ dans ces M oscillateurs.

10 - En déduire l'entropie moyenne par oscillateur $S(U) = \frac{1}{M} k_B \ln W$, dans la limite $M, \mathcal{N} \gg 1$. En déduire la relation entre cette entropie et l'énergie moyenne par oscillateur $U = \mathcal{E}/M$ et obtenir ainsi la relation (9).

Relations utiles :

- Formule de Stirling $\ln N! \simeq N \ln N - N + \dots$
- $\int \ln x = x \ln x - x$
- $\int \frac{dx}{x(\gamma + x)} = -\frac{1}{\gamma} \ln \frac{\gamma + x}{x}$

Problème II - 12 points - copie jaune

* * *

La transition de Manning

* * *

Un polyélectrolyte est un polymère ionique, tel que l'ADN par exemple, comportant un grand nombre de sites ioniques. Une fois dissous dans un solvant polaire comme l'eau, le polymère se dissocie, libérant des charges positives qui migrent dans le solvant, laissant le squelette central chargé négativement, l'ensemble étant électriquement neutre. L'ADN par exemple est un polyanion entouré, dans le solvant, de charges positives libres, appelées contre-ions. À cause de la répulsion électrostatique entre les charges fixes du polymère, celui-ci s'étire, et on le modélise par un cylindre chargé de rayon a et de longueur L , comme le montre la figure. L'attraction électrostatique tend à condenser les contre-ions le long du polymère alors que l'agitation thermique tend à les diluer dans le solvant. Le but de ce problème est de montrer qu'il existe une température critique, dite température de Manning, qui sépare un régime où les ions sont liés au squelette central et un régime où les ions sont délocalisés dans le solvant.

Le potentiel électrostatique dû à une densité de charge linéaire $-ne$ ($e > 0$) est logarithmique et si on suppose que les N contre-ions ont une charge $+ze$, leur énergie potentielle est donnée par:

$$V = \sum_{i=1}^N V(r_i) \quad \text{avec} \quad V(r) = \frac{nze^2}{2\pi\epsilon} \ln\left(\frac{r}{L}\right) \quad (10)$$

où r_i est la coordonnée radiale de l'ion i et $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$ est la constante diélectrique du solvant. On négligera l'interaction coulombienne répulsive entre les ions.

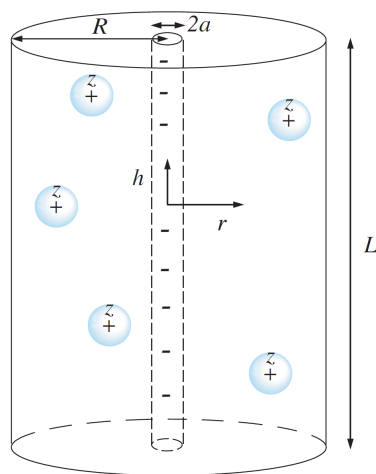


Figure 1: Le polymère est modélisé par un cylindre négativement chargé de rayon a . Il est plongé dans un récipient cylindrique de rayon R et de longueur $L \gg R$, ouvert à ses extrémités. Les contre-ions libres portent une charge ze .

1 - On considère que les contre-ions, de masse m , peuvent se déplacer dans un cylindre de rayon R et de longueur $L \gg R$ (figure). Écrire l'hamiltonien total des contre-ions. Dans la suite, on introduira le paramètre $\kappa = \frac{\beta n z e^2}{2\pi\epsilon}$, qui exprime le rapport entre énergie potentielle et énergie thermique. Vérifier que ce rapport est sans dimension.

2 - Les contre-ions forment un gaz classique de particules indépendantes et indiscernables. Montrer que la fonction de partition canonique $Z_c(\beta)$ de l'ensemble des contre-ions à la température T s'écrit sous la forme

$$Z_c(\beta) = C \left[\frac{(R/L)^\alpha - (a/L)^\alpha}{\alpha} \right]^N, \quad (11)$$

sauf pour une valeur particulière de κ , que l'on notera κ_c et que l'on déterminera. Donner les expressions de α et de C en fonction de κ et de la longueur thermique de de Broglie λ_T .

3 - Vérifier qu'on retrouve bien l'expression de la fonction de partition d'un gaz de particules libres, si la charge $z \rightarrow 0$.

4 - Donner l'expression de la fonction de partition $Z_c(\beta)$ pour la valeur particulière κ_c déterminée précédemment.

5 - À la valeur particulière κ_c , on associe une température T_c dite température critique. Donner l'expression de la température critique, puis celle du paramètre κ en fonction du rapport T/T_c .

On va montrer dans la suite que cette température critique sépare deux régimes bien différents pour la répartition des contre-ions, que l'on va caractériser.

6 - On estime qu'un contre-ion de charge $z = 1$ peut se détacher du squelette central en moyenne tous les 7 Å. En déduire la densité linéaire de charge n sur le squelette central et estimer la température critique T_c . Le solvant est de l'eau dont la constante diélectrique à température ambiante est $\epsilon_r \simeq 78,5$.

7 - Soit $p(r)$ la probabilité normalisée de trouver un contre-ion à la distance r du squelette central. Montrer qu'elle s'écrit:

$$p(r) = \frac{r e^{-\beta V(r)}}{\int_a^R r e^{-\beta V(r)} dr} \quad (12)$$

Donner son expression en fonction de r , a , R et κ (pour $T \neq T_c$).

8 - Dans la limite d'un grand récipient $R \gg a$, montrer que la probabilité s'écrit sous la forme

$$\begin{aligned} p(r) &\simeq \frac{1}{R} f_\kappa(r/R) && \text{pour } T > T_c \\ p(r) &\simeq -\frac{1}{a} f_\kappa(r/a) && \text{pour } T < T_c \\ p(r) &= \frac{1}{r \ln(R/a)} && \text{pour } T = T_c \end{aligned} \quad (13)$$

On donnera l'expression de la fonction $f_\kappa(x)$.

9 - Donner l'expression générale de la position moyenne $\langle r \rangle$ d'un ion (sauf pour $T = T_c$)?

À partir de maintenant, on reconsidère la limite $R \gg a$.

10 - Montrer que, pour $T > T_c$, la position moyenne $\langle r \rangle$ est proportionnelle à R avec un coefficient de proportionnalité dont on donnera l'expression (valable sauf au voisinage de la transition). Montrer que à haute température $\langle r \rangle \rightarrow \frac{2}{3}R$.

11 - Vérifier que, à la température critique, $\langle r \rangle = R/\ln(R/a)$.

12 - Montrer que, pour $T \ll T_c$, on a $\langle r \rangle \simeq a$.

13 - Tracer schématiquement la dépendance de $\langle r \rangle$ en fonction de T/T_c . Les contre-ions sont donc attachés au squelette polymérique en dessous de T_c et sont dilués dans le solvant au-dessus de T_c .

14 - À partir de la fonction de partition canonique, donc de l'énergie libre, calculer la pression P exercée par les contre-ions sur les parois verticales du cylindre, dans la limite $R \gg a$ et à toute température.

15 - Pour R/a quelconque, la pression n'est pas exactement nulle à la température critique. Donner son expression en fonction du rapport R/a .

16 - Les contre-ions sont des cations tétraméthylammonium $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$. Justifier brièvement pourquoi on peut effectivement les traiter effectivement comme un gaz classique.

Relation utile :

- Intégrale gaussienne : $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$

Quelques points de repère et constantes universelles

Microcanonique	E et N fixés			
$p_m(E) = \frac{1}{W}$	$W(E, N)$	$S(E, N) = k_B \ln W$	$\beta = \frac{\partial \ln W}{\partial E}$	
Canonique	$\beta = 1/k_B T$ et N fixés			
$p_m(E) = \frac{e^{-\beta E}}{Z_c}$	$Z_c(\beta, N) = \sum_m e^{-\beta E}$	$F(\beta, N) = -k_B T \ln Z_c$	$\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z_c}{\partial \beta}$	
	Énergie libre	$F(\beta, N) = \langle E \rangle - TS$	$\langle \Delta E^2 \rangle = \frac{\partial^2 \ln Z_c}{\partial \beta^2}$	
Grand-canonique	$\beta = 1/k_B T, \alpha = \mu/k_B T$ fixés			
$p_m(E, N) = \frac{e^{-\beta E + \alpha N}}{Z_g}$	$Z_g(\beta, \alpha) = \sum_N \sum_m e^{-\beta E + \alpha N}$	$\mathcal{A}(\beta, \alpha) = -k_B T \ln Z_g$	$\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z_g}{\partial \beta} \Big _{\alpha}$	
	Grand potentiel	$\mathcal{A}(\beta, \alpha) = \langle E \rangle - TS - \mu \langle N \rangle$	$\langle N \rangle = \frac{\partial \ln Z_g}{\partial \alpha} \Big _{\beta}$	
		$\mathcal{A}(\beta, \alpha) = -PV$	$\langle \Delta E^2 \rangle = \frac{\partial^2 \ln Z_g}{\partial \beta^2} \Big _{\alpha}$	
			$\langle \Delta N^2 \rangle = \frac{\partial^2 \ln Z_g}{\partial \alpha^2} \Big _{\beta}$	

- Identité thermodynamique :

$$dU = TdS - PdV$$

- Longueur thermique de de Broglie :

$$\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

- Nombre d'états d'énergie inférieure à une énergie ε donnée (en d dimensions) :

$$N_{<}(\varepsilon) = V \frac{\text{Volume de l'espace des } \mathbf{k} \text{ tel que } \varepsilon_{\mathbf{k}} < \varepsilon}{(2\pi)^d}$$

- Densité d'états $D(\varepsilon) = \frac{dN_{<}(\varepsilon)}{d\varepsilon}$: $D(\varepsilon)d\varepsilon$ est le nombre d'états dans une tranche d'énergie $[\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon]$.
- Facteurs de Fermi et de Bose

$$f_k^F = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)} + 1} \quad f_k^B = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)} - 1}$$

- Thermodynamique des gaz quantiques

$$\langle N \rangle = \sum_k f_k \quad , \quad U = \langle E \rangle = \sum_k f_k \varepsilon_k$$

$$PV = -\mathcal{A} = k_B T \ln Z_g = \pm k_B T \sum_k \ln(1 \pm e^{\alpha - \beta \varepsilon_k}) = \mp k_B T \sum_k \ln(1 \mp f_k)$$

Constantes universelles

Constante de Planck	$h = 2\pi\hbar = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J.s}$
Charge élémentaire	$e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$
	$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = 2,3 \times 10^{-28} \text{ J.m}$
Masse de l'électron	$m_e = 9,1 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Constante de Boltzmann	$k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J. K}^{-1}$
Nombre d'Avogadro	$\mathcal{N}_A = 6 \times 10^{23}$
Conversion température-énergie	$1/40 \text{ eV} \simeq k_B \times 300 \text{ K}$
Perméabilité magnétique du vide	$\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ kg.m.A}^{-2}.\text{s}^{-2}$

CONTRÔLE CLASSANT DE PHYSIQUE STATISTIQUE PHY433

Corrigé

* * *

Problème I : l'intuition de Planck

* * *

1 - La quantité $8\pi\nu^2/c^3$ représente la densité de modes à la fréquence ν .

2 - Rappel : La variance des fluctuations de l'énergie est donnée par

$$(\Delta U)^2 = \frac{\partial^2 \ln Z_c}{\partial \beta^2} = -\frac{\partial U}{\partial \beta} \quad (1)$$

où Z_c est la fonction de partition canonique et $U = -\partial \ln Z_c / \partial \beta$.

La variance est proportionnelle à la capacité thermique $C(T) = \partial U / \partial T$. En effet,

$$(\Delta U)^2 = -\frac{\partial U}{\partial \beta} = k_B T^2 \frac{\partial U}{\partial T} = k_B T^2 C(T) \quad (2)$$

C'est la relation fluctuation-réponse.

Par ailleurs

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)^{-1} = \left(\frac{\partial(1/T)}{\partial U} \right)^{-1} = \frac{1}{k_B} \frac{\partial U}{\partial \beta} = -\frac{1}{k_B} (\Delta U)^2 \quad (3)$$

d'où la formule demandée.

3 - D'après la loi de Wien, on a, pour un seul oscillateur

$$U(\nu, T) = b\nu e^{-a\nu/T} \quad \text{donc} \quad \frac{1}{T} = -\frac{1}{a\nu} \ln \frac{U}{b\nu} \quad (4)$$

Par conséquent, la dérivée seconde de l'entropie par rapport à l'énergie s'écrit:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} = \frac{\partial(1/T)}{\partial U} = -\frac{1}{a\nu U} \quad (5)$$

d'où la relation linéaire simple

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)^{-1} = -a\nu U \quad (6)$$

4 - La relation linéaire $U = (b/a)T$ conduit à

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} = \frac{\partial(1/T)}{\partial U} = -\frac{b}{aU^2} \quad (7)$$

et donc

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)^{-1} = -\frac{a}{b} U^2 \quad (8)$$

5 - Afin d'interpoler entre ces deux limites, Planck suggère simplement d'additionner les deux contributions

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)^{-1} = -\frac{a}{b}(U^2 + b\nu U) \quad (9)$$

qui est la forme demandée avec $\alpha = -b/a$ et $\gamma = b\nu$.

6 - On intègre la relation précédente et on obtient

$$\frac{\partial S}{\partial U} = -\frac{\alpha}{\gamma} \ln \frac{\gamma + U}{U} = \frac{1}{a\nu} \ln \frac{b\nu + U}{U} = \frac{1}{T} \quad (10)$$

En inversant la dernière égalité, on obtient

$$U = \frac{b\nu}{e^{a\nu/T} - 1} . \quad (11)$$

7 - $b = h$ et $a = h/k_B$, et finalement

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} U(\nu, T) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{\beta h\nu} - 1} , \quad (12)$$

avec $\beta = 1/(k_B T)$.

8 - On intègre la relation $\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{a\nu} [\ln(b\nu + U) - \ln U] \equiv f'(u)$ avec la condition $S(U = 0) = 0$.

$$S(U) = f(U) - f(0) = \frac{1}{a\nu} \left[(b\nu + U) \ln(b\nu + U) - U \ln U - b\nu \right] - (b\nu \ln b\nu - b\nu) . \quad (13)$$

En factorisant $b\nu$,

$$\begin{aligned} S(U) &= \frac{b}{a} \left[\left(1 + \frac{U}{b\nu}\right) \ln(b\nu + U) - \frac{U}{b\nu} \ln U - \ln b\nu \right] , \\ &= \frac{b}{a} \left[\left(1 + \frac{U}{b\nu}\right) \left(\ln \left(1 + \frac{U}{b\nu}\right) + \ln b\nu \right) - \frac{U}{b\nu} \ln U - \ln b\nu \right] \end{aligned} \quad (14)$$

et on obtient ainsi

$$S(U) = \frac{b}{a} \left[\left(1 + \frac{U}{b\nu}\right) \ln \left(1 + \frac{U}{b\nu}\right) - \frac{U}{b\nu} \ln \frac{U}{b\nu} \right] . \quad (15)$$

9 - $W(\mathcal{N})$ compte le nombre de façons de placer \mathcal{N} degrés d'excitation dans M oscillateurs, ou encore de placer \mathcal{N} objets dans M cases, c'est-à-dire le nombre de façons de permuter \mathcal{N} objets et $M - 1$ cloisons:

$$W(\mathcal{N}) = \frac{(\mathcal{N} + M - 1)!}{\mathcal{N}!(M - 1)!} . \quad (16)$$

10 - L'entropie par oscillateur est, dans la limite $\mathcal{N}, M \gg 1$ où on peut utiliser la formule de Stirling,

$$\begin{aligned}
S(U) &= \frac{1}{M} k_B \ln W(\mathcal{N}) = \frac{k_B}{M} [(M + \mathcal{N}) \ln(M + \mathcal{N}) - \mathcal{N} \ln \mathcal{N} - M \ln M] \\
&= k_B \left[\left(1 + \frac{\mathcal{N}}{M}\right) \ln(M + \mathcal{N}) - \frac{\mathcal{N}}{M} \ln \mathcal{N} - \ln M \right] \tag{17}
\end{aligned}$$

$$= k_B \left[\left(1 + \frac{\mathcal{N}}{M}\right) \left(\ln \left(1 + \frac{\mathcal{N}}{M}\right) + \ln M \right) - \frac{\mathcal{N}}{M} \ln \mathcal{N} - \ln M \right] \tag{18}$$

$$\tag{19}$$

c'est-à-dire

$$S(U) = k_B \left[\left(1 + \frac{\mathcal{N}}{M}\right) \ln \left(1 + \frac{\mathcal{N}}{M}\right) - \frac{\mathcal{N}}{M} \ln \frac{\mathcal{N}}{M} \right] . \tag{20}$$

L'énergie par oscillateur est $U = \mathcal{E}/M = \mathcal{N}b\nu/M$, donc $\mathcal{N}/M = U/b\nu$, ce qui conduit à la formule (15) que cherchait à obtenir Planck, avec $b/a = k_B$.

* * *

Problème II : la transition de Manning

* * *

1 - L'hamiltonien total des contre-ions est obtenu en ajoutant énergies cinétique et potentielle:

$$H = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \frac{nze^2}{2\pi\epsilon} \ln \frac{r_i}{L} \right). \quad (21)$$

On note $\kappa = \frac{\beta nze^2}{2\pi\epsilon}$. n a les dimensions de l'inverse d'une longueur. Donc ne^2/ϵ a les dimensions de $e^2/(\epsilon \times \text{longueur})$ donc d'une énergie et $\beta = 1/(k_B T)$ a les dimensions de l'inverse d'une énergie.

2 - L'hamiltonien étant la somme de termes indépendants, la fonction de partition est factorisable et est de la forme

$$Z_c = \frac{z_c^N}{N!}, \quad (22)$$

où le terme $N!$ tient compte de l'indiscernabilité des ions et où la fonction de partition z_c pour un ion s'écrit

$$z_c = \frac{1}{h^3} \int e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} d^3p \int e^{-\beta V(r)} d^3r. \quad (23)$$

La première intégrale, gaussienne, est égale à $\left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \frac{p_x^2}{2m}} dp_x \right)^3 = (2\pi m k_B T)^{3/2}$. Pour l'intégrale sur les positions, on a $\int d^3r \rightarrow L \int_a^R 2\pi r dr$. En introduisant la longueur de de Broglie, $\lambda_T = h/\sqrt{2\pi m k_B T}$ et le paramètre κ , on a

$$\begin{aligned} z_c &= \frac{L}{\lambda_T^3} \int_a^R e^{-\kappa \ln(r/L)} 2\pi r dr \\ &= 2\pi \frac{L}{\lambda_T^3} \int_a^R \left(\frac{r}{L} \right)^{-\kappa} r dr \\ &= 2\pi \frac{L^3}{\lambda_T^3} \int_{a/L}^{R/L} x^{1-\kappa} dx. \end{aligned} \quad (24)$$

$$z_c = 2\pi \frac{L^3}{\lambda_T^3} \frac{((R/L)^{2-\kappa} - (a/L)^{2-\kappa})}{2-\kappa} \quad \text{et} \quad Z_c = \frac{z_c^N}{N!} \quad (25)$$

qui est bien de la forme (11) de l'énoncé avec $\alpha = 2 - \kappa$ et $C = \frac{1}{N!} \left(2\pi \frac{L^3}{\lambda_T^3} \right)^N$.

3 - Si $z = 0$ alors $\kappa = 0$ et $\alpha = 2$ et on retrouve l'expression de la fonction de partition d'une particule libre:

$$z_{\text{libre}} = \frac{V}{\lambda_T^3} \quad \text{avec} \quad V = \pi L(R^2 - a^2). \quad (26)$$

V est le volume accessible aux ions.

4 - Pour la valeur particulière $\kappa_c = 2$, l'intégrale (24) est logarithmique et on obtient alors

$$Z_c = C \left(\ln \frac{R}{a} \right)^N. \quad (27)$$

5 - La valeur critique $\kappa_c = 2$ sépare deux comportements distincts. La température critique est donnée par

$$k_B T_c = \frac{nze^2}{4\pi\epsilon} \quad (28)$$

et κ peut se récrire sous la forme $\kappa = 2T_c/T$.

6 - Dans l'expression précédente, on prend $\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r$ avec $\varepsilon_r \simeq 78,5$. La densité linéaire est $n = 1/b$ où $b = 7\text{Å}$ est la distance entre les charges. On en déduit $T_c \simeq 300\text{K}$.

7 - La probabilité normalisée $p(r)$ est donnée par

$$p(r) = \frac{e^{-\beta V(r)} r}{\int_a^R e^{-\beta V(r)} r dr} \quad \text{avec} \quad e^{-\beta V(r)} = \left(\frac{r}{L}\right)^{-\kappa}, \quad (29)$$

c'est-à-dire

$$p(r) = \frac{(2 - \kappa)}{R^{2-\kappa} - a^{2-\kappa}} r^{1-\kappa}. \quad (30)$$

8 - On considère la limite d'un grand récipient, $R \gg a$. Pour $\kappa < 2$, c'est-à-dire $T > T_c$, la probabilité s'écrit:

$$p(r) = \frac{(2 - \kappa)}{R^{2-\kappa}} r^{1-\kappa}. \quad (31)$$

Pour $\kappa > 2$, c'est-à-dire $T < T_c$, elle s'écrit

$$p(r) = (\kappa - 2) \frac{a^{\kappa-2}}{r^{\kappa-1}}. \quad (32)$$

On trouve la forme (3) écrite dans l'énoncé avec

$$f_\kappa(x) = (2 - \kappa)x^{1-\kappa}. \quad (33)$$

Pour $T = T_c$, on a :

$$p(r) = \frac{1}{r \ln R/a}. \quad (34)$$

9 - La position moyenne $\langle r \rangle$ d'un ion est donnée par:

$$\langle r \rangle = \int_a^R r p(r) dr = L \left(\frac{2 - \kappa}{3 - \kappa} \right) \frac{(R/L)^{3-\kappa} - (a/L)^{3-\kappa}}{(R/L)^{2-\kappa} - (a/L)^{2-\kappa}}. \quad (35)$$

10 - Dans la limite $R \gg a$ et pour $T > T_c$, c'est-à-dire $\kappa < 2$, La position moyenne $\langle r \rangle$ est donnée par (résultat obtenu à partir de (35) ou de (31))

$$\langle r \rangle = \left(\frac{2 - \kappa}{3 - \kappa} \right) R, \quad (36)$$

et donc $\langle r \rangle = 2R/3$ à haute température ($\kappa \rightarrow 0$), qui est le résultat pour des particules libres dans un cylindre de rayon R .

11 - À la température critique T_c , la position moyenne $\langle r \rangle$ est donnée par (résultat obtenu à partir de (35) ou de (34))

$$\langle r \rangle = \frac{R}{\ln(R/a)}. \quad (37)$$

12 - Pour $T < T_c$, c'est-à-dire pour $\kappa > 2$, il y a une petite subtilité. Il faut en principe distinguer les régimes $\kappa > 3$ et $\kappa < 3$. En se limitant au régime $T \ll T_c$, on obtient simplement

$$\langle r \rangle \simeq \frac{(\kappa - 2)}{(\kappa - 3)} a \longrightarrow a \quad (38)$$

Pour $\kappa = 3$ ($T = 2T_c/3$), on a la valeur particulière $\langle r \rangle \simeq a \ln(R/a)$.

13 - Dans la limite $R \gg a$, la position moyenne des contre-ions est a à basse température. Les ions sont collés contre le squelette central. Au-dessus de la température critique, les ions se détachent du squelette central et leur position moyenne augmente avec la température, jusqu'à atteindre la valeur $2R/3$ qui correspond à des ions libres. *Précision qui n'était pas demandée* : Pour R/a grand mais fini, la transition n'est pas brutale (figure de droite), puisqu'on a trouvé que à la transition $\langle r \rangle = R/\ln(R/a)$ reste fini.

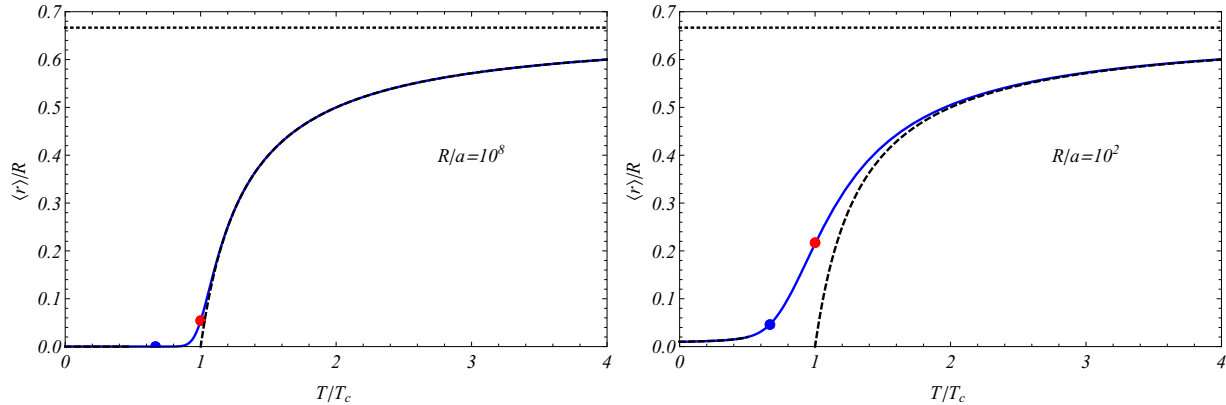


Figure 1: Évolution de la position moyenne $\langle r \rangle$ des contre-ions avec la température pour deux valeurs de R/a . Si $a \rightarrow 0$, la transition est brutale. À la température critique, $\langle r \rangle = R/\ln(R/a)$ (point rouge). À la température $2T_c/3$, on a la valeur particulière $\langle r \rangle = a \ln(R/a)$ (point bleu).

14 - La pression est la quantité conjuguée du volume:

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = k_B T \frac{\partial \ln Z_c}{\partial V} \quad (39)$$

Le volume est $V = \pi R^2 L$. La pression exercée sur les parois du cylindre est donc

$$P = \frac{k_B T}{2\pi R L} \frac{\partial \ln Z_c}{\partial R} = \frac{N k_B T}{2\pi R L} \frac{\partial \ln z_c}{\partial R} \quad (40)$$

En utilisant (25) et dans la limite $R \gg a$, on obtient pour $T > T_c$

$$P = \frac{N k_B T}{2\pi R^2 L} (2 - \kappa) = \frac{N k_B}{V} (T - T_c) \quad (41)$$

et $P = 0$ pour $T < T_c$.

15 - À la température critique, $\kappa = 2$. Pour R/a fini, revenons au calcul de la fonction de partition z_c . L'expression (25) devient

$$z_c = 2\pi \frac{L^3}{\lambda_{T_c}^3} \int_{a/L}^{R/L} \frac{dx}{x} = 2\pi \frac{L^3}{\lambda_{T_c}^3} \ln(R/a) \quad (42)$$

Donc

$$P = \frac{N k_B T_c}{2\pi R L} \frac{\partial \ln z_c}{\partial R} = \frac{N k_B T_c}{2\pi R L} \frac{1}{R \ln(R/a)} \quad (43)$$

et finalement

$$P = \frac{Nk_B T_c}{V} \frac{1}{2 \ln(R/a)} \quad (44)$$

16 - Les contre-ions sont dilués dans un solvant, typiquement de l'eau. L'eau est un liquide classique à toute température. Or, un ensemble de particules est d'autant plus classique que sa densité est faible et que la masse des constituants est grande. Les cations sont lourds et dilués dans l'eau. Il forment donc de façon évidente un ensemble "encore plus classique" que l'eau.

CONTRÔLE CLASSANT DE PHYSIQUE STATISTIQUE PHY433

Mardi 27 mars 2018

Durée : 3 heures

Les deux problèmes sont indépendants. Veuillez rédiger le problème I sur copie rose et le problème II sur copie jaune.

Un formulaire est proposé à la fin de ce texte.

Problème I - 14 points - copie rose

* * *

Fusion de l'hélium 3

* * *

On donne les intégrales éventuellement utiles:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\ln(e^x + 1)}{e^x + 1} dx = \frac{\pi^2}{6}, \quad \int_0^{\infty} \epsilon^{1/2} e^{-\beta\epsilon} d\epsilon = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{1}{\beta^{3/2}}, \quad \int_0^{\infty} \epsilon^{3/2} e^{-\beta\epsilon} d\epsilon = \frac{3\sqrt{\pi}}{4} \frac{1}{\beta^{5/2}} \quad (1)$$

L'hélium 3 présente une particularité remarquable, unique dans la nature, représentée sur la figure (1) : en dessous d'une température de l'ordre de 300mK, la courbe critique de fusion $P_c(T)$ décroît quand la température augmente, c'est-à-dire que, à pression constante, on peut liquéfier le solide en le refroidissant! Le but de ce problème est de décrire l'origine de cet effet, appelé "effet Pomeranchouk" du nom du physicien russe qui l'a prédit en 1950 avant son observation plusieurs années après.

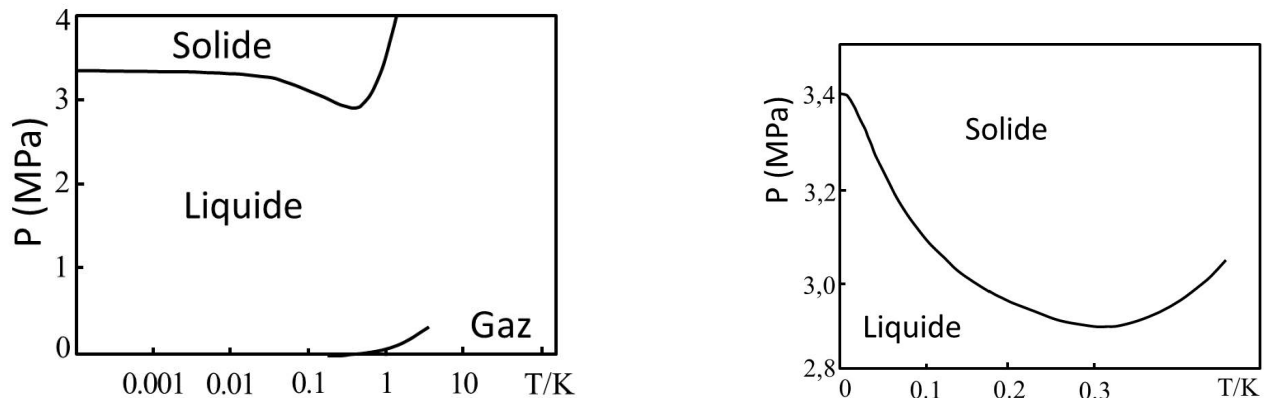


Figure 1: Diagramme de phases de ^3He . À droite, la ligne de fusion à basse température.

La figure (2) montre le diagramme de phase d'un corps usuel. La figure (1) montre celle de l'isotope ^3He de l'hélium, en coordonnées semilogarithmiques et linéaires. Comme on le voit sur cette figure (1), une première caractéristique de l'hélium (commune à ses deux isotopes ^3He et ^4He) est que, à pression ambiante, au lieu de se solidifier comme les corps usuels, l'hélium *reste liquide* jusqu'à température nulle. Cela est dû, d'une part à la faible interaction entre les atomes d'hélium et d'autre part au fort mouvement quantique de point zéro lié à la faible masse des atomes. Par conséquent, même à température nulle, c'est-à-dire en l'absence d'agitation thermique, les fluctuations quantiques ne permettent pas de stabiliser chaque atome dans le minimum de potentiel induit par ses voisins et l'hélium reste liquide (et éventuellement superfluide, mais ce n'est pas l'objet de ce problème). Une pression d'environ 30 bar (3 MPa) est nécessaire pour solidifier ^3He .

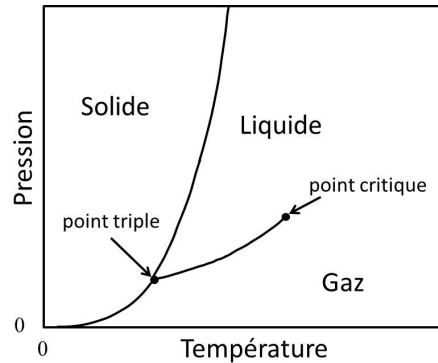


Figure 2: *Diagramme de phases typique d'un corps usuel.*

L'objet de ce problème est de comprendre pourquoi, à basse température, la courbe de fusion de ^3He possède un pente inversée par rapport à la majorité des corps classiques.

Dans une première partie (A), on rétablit deux relations fondamentales de la thermodynamique, la relation de Gibbs-Duhem et la relation de Clausius-Clapeyron, utiles pour la discussion de ce diagramme de phases. On discute ensuite (B) l'origine de cette ligne de transition particulière. La partie (C) ne concerne pas ^3He .

A - Relations thermodynamiques

On part de l'énergie interne $U(S, V, N)$, construite comme une fonction des trois variables *entropie*, *volume* et *nombre de particules*, et de la relation thermodynamique fondamentale rappelée dans le formulaire qui introduit les quantités conjuguées *température* T , *pression* P et *potentiel chimique* μ .

1. On introduit le grand potentiel $\mathcal{A}(T, V, \mu) = U - TS - \mu N$. Comment s'écrit la différentielle $d\mathcal{A}$ en fonction des variations infinitésimales dT , dV , $d\mu$?
2. Justifier la relation $\mathcal{A} = -PV$.
3. En différentiant cette dernière relation et en la comparant à la relation obtenue précédemment, déduire la relation dite de Gibbs-Duhem entre variations de potentiel chimique, de pression et de température:

$$d\mu = v dP - s dT, \quad (2)$$

où $v = V/N$ est le volume par particule et $s = S/N$ l'entropie par particule.

4. Rappeler brièvement comment la physique statistique permet de justifier que deux systèmes (1) et (2) échangeant énergie, volume et particules vérifient à l'équilibre :

$$T_1 = T_2 \quad , \quad P_1 = P_2 \quad , \quad \mu_1 = \mu_2 \quad . \quad (3)$$

5. On considère l'équilibre thermodynamique entre deux phases d'un même corps, la phase solide et la phase liquide. La coexistence entre ces deux phases peut être décrite comme l'équilibre entre deux sous-systèmes. On se déplace de manière infinitésimale dans le plan T, P , le long de la ligne de fusion $P_c(T)$. En utilisant la relation de Gibbs-Duhem dans le liquide et dans le solide, montrer que l'on a la relation:

$$\frac{dP_c(T)}{dT} = \frac{s_l - s_s}{v_l - v_s} \quad , \quad (4)$$

qui relie la pente de la ligne d'équilibre $P_c(T)$ à la différence d'entropie par particule et de volume par particule entre les deux phases. C'est la relation dite de Clausius-Clapeyron.

6. En déduire que pour les corps usuels la ligne d'équilibre $P_c(T)$ est une fonction croissante de la température. Connaissez-vous au moins une exception ?

B - La transition solide-liquide de ^3He

Il s'agit maintenant de comprendre pourquoi $\frac{dP_c(T)}{dT} < 0$ pour la ligne de fusion de ^3He à basse température. Le volume molaire (ou par particule) du solide étant inférieur à celui du liquide, c'est donc que l'entropie du solide est supérieure à celle du liquide :

Comment le liquide peut-il être plus ordonné que le solide ? !

Pour répondre à cette question, il s'agit maintenant de calculer l'entropie à basse température dans les phases liquide et solide. On suppose que v_s et v_l sont indépendants de la température.

On rappelle que ^3He est un fermion de spin 1/2.

Entropie de la phase liquide

À l'état liquide, l'hélium 3 est constitué d'atomes en interaction. La prise en compte de ces interactions est difficile. Pourtant une bonne approximation est de considérer ce système comme un gaz d'atomes sans interaction, mais avec une masse effective m^* différente de la masse réelle des atomes ^3He .

7. En rappelant tout d'abord l'expression de la densité d'états intégrée $N_{<}(\epsilon)$ pour un gaz de fermions de masse m^* à trois dimensions, rappeler la définition de l'énergie de Fermi et donner son expression en fonction de la densité N/V de particules.
8. La masse volumique de ^3He liquide est $82,6 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Évaluer sa température de Fermi, en supposant que la masse effective m^* est égale à la masse m de l'atome libre.
9. Rappeler les expressions générales du nombre de particules N , de l'énergie totale E , et du grand potentiel \mathcal{A} en fonction des énergies à une particule $\epsilon_{\vec{k}}$ et du facteur de fermi $f(\epsilon_{\vec{k}})$. On notera $f_{\vec{k}} = f(\epsilon_{\vec{k}})$.

10. En utilisant la relation entre grand potentiel, énergie interne, entropie et nombre de particules, montrer que l'entropie d'un gaz de fermions de spin 1/2 s'écrit

$$S = -2k_B \sum_{\vec{k}} [f_{\vec{k}} \ln f_{\vec{k}} + (1 - f_{\vec{k}}) \ln(1 - f_{\vec{k}})] \quad \text{avec} \quad f_{\vec{k}} = f(\epsilon_{\vec{k}}) \quad (5)$$

où la somme est effectuée sur tous les états de translation à une particule du système.

11. Remplacer cette somme discrète sur les vecteurs d'onde par une intégrale sur l'énergie en introduisant la densité d'états $D(\epsilon)$ et le facteur de Fermi $f_\epsilon = \frac{1}{e^{\beta\epsilon - \alpha} + 1}$ avec $\alpha = \beta\mu$.
12. Tracer schématiquement les fonctions f_ϵ , $-f_\epsilon \ln f_\epsilon$ et $-(1 - f_\epsilon) \ln(1 - f_\epsilon)$, à très basse température $k_B T \ll \epsilon_F$. Sur quel intervalle d'énergie caractéristique ces fonctions varient-elles ? En déduire qualitativement que l'entropie s'annule linéairement en température lorsque $T \rightarrow 0$:

$$s = ak_B \frac{T}{T_F} \quad (6)$$

où a est une constante sans dimension que l'on ne cherchera pas à calculer dans ce raisonnement qualitatif.

Calcul explicite de l'entropie

On cherche maintenant à obtenir l'expression exacte de l'entropie à basse température.

13. Dans l'expression de l'entropie obtenue à la question 11, on effectue un changement de variable $x = \beta(\epsilon - \mu)$ dans la première intégrale et $x = -\beta(\epsilon - \mu)$ dans la seconde. Montrer que l'entropie se réécrit

$$S = k_B^2 T \left[\int_{-\beta\mu}^{\infty} D(\mu + \frac{x}{\beta}) F(x) dx + \int_{-\infty}^{\beta\mu} D(\mu - \frac{x}{\beta}) F(x) dx \right] . \quad (7)$$

Donner l'expression de $F(x)$.

14. Montrer que dans la limite $T \rightarrow 0$,

$$S = \frac{\pi^2}{3} D(\epsilon_F) k_B^2 T . \quad (8)$$

15. Montrer que $D(\epsilon_F) = \frac{3}{2} \frac{N}{\epsilon_F}$ et que finalement l'entropie par particule $s = S/N$ peut s'écrire sous la forme

$$s = \frac{\pi^2}{2} k_B \frac{T}{T_F} . \quad (9)$$

On a ainsi montré la relation (6) avec $a = \pi^2/2$.

16. Rappeler comment la capacité thermique C est reliée à l'entropie et calculer la capacité thermique par particule $c = C/N$ dans cette même limite $T \rightarrow 0$.

Entropie de la phase solide

17. Dans la phase *solide* de ^3He à très basse température, on peut négliger les mouvements des atomes dont les positions sont localisées sur les nœuds d'un réseau cristallin régulier. Ces atomes peuvent donc être considérés comme discernables et leurs spins sans interaction. En déduire qu'à basse température, l'entropie du solide est donnée par :

$$s_s = k_B \ln 2 . \quad (10)$$

Ligne de transition

18. À partir des équations (9) et (10), montrer que la ligne de fusion a une pente négative jusqu'à une température T^* dont on donnera l'expression en fonction de la température de Fermi. Comparer l'expression numérique de cette température T^* au résultat expérimental de la figure (1). Comment peut-on expliquer cette différence ?
19. A votre avis, que se passe-t-il lorsque l'on applique un champ magnétique qui tend à ordonner les spins de ^3He solide ?

C - Retour sur le gaz classique

Dans cette partie qui ne concerne pas ^3He , on cherche à retrouver l'expression de l'entropie d'un gaz *classique*, à partir de l'expression obtenue à la question 11 de l'entropie d'un ensemble de fermions, en passant à la limite classique $f_\epsilon \ll 1$.

20. Montrer que dans la limite classique, l'expression obtenue à la question 11 devient

$$S = -k_B \int D(\epsilon) f_\epsilon (\ln f_\epsilon - 1) d\epsilon \quad (11)$$

où f_ϵ est une simple exponentielle.

21. Comparer cette expression à celle du nombre total de particules N et montrer la relation

$$S(T) = Nk_B \left(-\beta\mu(T) + \frac{5}{2} \right) . \quad (12)$$

où $\mu(T)$ est le potentiel chimique.

22. Rappel de cours : Tracer qualitativement $\mu(T)$ à toute température pour un gaz parfait de fermions et un gaz parfait de bosons.

Problème II - 6 points - copie jaune

* * *

La loi de Stefan-Boltzmann

* * *

La loi de Stefan-Boltzmann exprime la densité d'énergie totale du rayonnement électromagnétique $u = U/V$ (gaz de photons) en équilibre thermique à la température T

$$u(T) = K T^4 . \quad (13)$$

On peut l'obtenir par intégration sur toutes les fréquences de la formule de Planck (1900) qui donne l'expression $u(\nu, T)$ de la densité d'énergie par unité de fréquence (cours). Pourtant, cette loi a été découverte *avant* la formule de Planck et donc avant la quantification des échanges d'énergie et l'avènement de la mécanique quantique.

Elle fut d'abord découverte expérimentalement par J. Stefan, puis elle fut démontrée en 1884 par L. Boltzmann, à l'aide de deux remarques: (i) une identité thermodynamique (ii) la découverte alors récente par Maxwell que pour le rayonnement électromagnétique (on parlerait maintenant d'un gaz de photons), la pression de radiation P est proportionnelle à la densité d'énergie u :

$$P = \frac{u}{3} . \quad (14)$$

Le but de cet exercice est de démontrer la loi de Stefan-Boltzmann, en utilisant les arguments classiques de Boltzmann (dans une version plus moderne).

1. Rappeler les expressions de l'énergie interne U et du grand potentiel \mathcal{A} en fonction de la fonction de partition grand canonique. Obtenir ainsi une relation directe entre densité d'énergie interne et pression :

$$u = - \left(\frac{\partial \beta P}{\partial \beta} \right)_{\alpha} . \quad (15)$$

2. À partir de cette relation et de la relation (14) obtenue par Maxwell, en déduire la relation

$$u(T) = K(\alpha) T^4 \quad (16)$$

où la constante d'intégration K est une fonction du produit $\alpha = \beta\mu$.

Rappeler pourquoi le potentiel chimique des photons est nul. On obtient ainsi la loi de Stefan-Boltzmann.

3. Par analyse dimensionnelle, montrer que la *densité* d'énergie varie comme

$$u(T) = Cte c^{\delta} h^{\beta} k_B^{\gamma} T^4 \quad (17)$$

où Cte est sans dimension. Donner les valeurs des exposants δ, β, γ . La mécanique quantique n'est pas nécessaire pour obtenir ce résultat, mais simplement l'existence d'une échelle d'action h caractéristique.

4. On applique maintenant la même démarche que celle de Boltzmann mais pour des *particules massives*. Rappeler la relation entre énergie interne et pression pour un gaz parfait, équivalent de la relation (14) mais pour des particules massives.

5. En utilisant la relation thermodynamique obtenue à la question 1, et le même argument que précédemment, montrer que, pour des particules massives

$$u(T) = C(\alpha) T^\kappa \quad (18)$$

dont on donnera la valeur de l'exposant κ . C est constante d'intégration qui ne dépend que de α .

6. Dans le cas où α est nul, on en déduit donc la loi de puissance $u(T) \propto T^\kappa$. Connaissez vous un exemple de gaz de particules massives de potentiel chimique nul, pour lequel on trouve effectivement une énergie variant comme T^κ avec l'exposant κ trouvé ici?
7. En effectuant la même analyse dimensionnelle que pour les photons, écrire l'expression de $u(T)$ (à une constante multiplicative près) en fonction de la température T , de la masse m des particules, de la constante de Planck et de la constante de Boltzmann. Avez vous rencontré ce résultat dans le cours?

Quelques points de repère et constantes universelles

Microcanonique	E et N fixés		
$p_m(E) = \frac{1}{W}$	$W(E, N)$	$S(E, N) = k_B \ln W$	$\beta = \frac{\partial \ln W}{\partial E}$
Canonique	$\beta = 1/k_B T$ et N fixés		
$p_m(E) = \frac{e^{-\beta E}}{Z_c}$	$Z_c(\beta, N) = \sum_m e^{-\beta E}$	$F(\beta, N) = -k_B T \ln Z_c$	$\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z_c}{\partial \beta}$
	Énergie libre	$F(\beta, N) = \langle E \rangle - TS$	$\langle \Delta E^2 \rangle = \frac{\partial^2 \ln Z_c}{\partial \beta^2}$
Grand-canonique	$\beta = 1/k_B T, \alpha = \mu/k_B T$ fixés		
$p_m(E, N) = \frac{e^{-\beta E + \alpha N}}{Z_g}$	$Z_g(\beta, \alpha) = \sum_N \sum_m e^{-\beta E + \alpha N}$	$\mathcal{A}(\beta, \alpha) = -k_B T \ln Z_g$	$\langle E \rangle = -\left. \frac{\partial \ln Z_g}{\partial \beta} \right _{\alpha}$
	Grand potentiel	$\mathcal{A}(\beta, \alpha) = \langle E \rangle - TS - \mu \langle N \rangle$	$\langle N \rangle = \left. \frac{\partial \ln Z_g}{\partial \alpha} \right _{\beta}$
		$\mathcal{A}(\beta, \alpha) = -PV$	$\langle \Delta E^2 \rangle = \left. \frac{\partial^2 \ln Z_g}{\partial \beta^2} \right _{\alpha}$
			$\langle \Delta N^2 \rangle = \left. \frac{\partial^2 \ln Z_g}{\partial \alpha^2} \right _{\beta}$

- Identité thermodynamique fondamentale :

$$dU = TdS - PdV + \mu dN$$

- Longueur thermique de de Broglie :

$$\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

- Nombre d'états d'énergie inférieure à une énergie ε donnée (en d dimensions) :

$$N_{<}(\varepsilon) = g_s V \frac{\text{Volume de l'espace des } \vec{k} \text{ tel que } \varepsilon_{\vec{k}} < \varepsilon}{(2\pi)^d}$$

où g_s est la dégénérescence de spin.

- Densité d'états $D(\varepsilon) = \frac{dN_{<}(\varepsilon)}{d\varepsilon}$: $D(\varepsilon)d\varepsilon$ est le nombre d'états dans une tranche d'énergie $[\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon]$.
- Facteurs de Fermi et de Bose

$$f_k^F = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)} + 1} \quad f_k^B = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)} - 1}$$

- Thermodynamique des gaz quantiques

$$\langle N \rangle = \sum_k f_k \quad , \quad U = \langle E \rangle = \sum_k f_k \varepsilon_k$$

$PV = -\mathcal{A} = k_B T \ln \mathcal{Z}_g = \pm k_B T \sum_k \ln(1 \pm e^{\alpha - \beta \varepsilon_k}) = \mp k_B T \sum_k \ln(1 \mp f_k)$ avec le signe supérieur pour les fermions et le signe inférieur pour les bosons.

Constantes universelles

Constante de Planck	$h = 2\pi\hbar = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J.s}$
Charge élémentaire	$e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$
	$\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} = 2,3 \times 10^{-28} \text{ J.m}$
Masse de l'électron	$m_e = 9,1 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Masse du proton et du neutron	$m_n = 1,67 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Constante de Boltzmann	$k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J. K}^{-1}$
Nombre d'Avogadro	$\mathcal{N}_A = 6 \times 10^{23}$
Conversion température-énergie	$1/40 \text{ eV} \simeq k_B \times 300 \text{ K}$
Perméabilité magnétique du vide	$\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ kg.m.A}^{-2}.\text{s}^{-2}$

CONTRÔLE CLASSANT DE PHYSIQUE STATISTIQUE PHY433

Corrigé

* * *

Problème I : Fusion de l'hélium 3

* * *

A - Relations thermodynamiques

On part de l'énergie interne $U(S, V, N)$, construite comme une fonction des trois variables *entropie*, *volume* et *nombre de particules*, et de la relation thermodynamique fondamentale rappelée dans le formulaire qui introduit les quantités conjuguées *température* T , à la *pression* P et au *potentiel chimique* μ .

1. À partir de la relation fondamentale rappelée dans le formulaire

$$dU = TdS - PdV + \mu dN, \quad (1)$$

on obtient

$$d\mathcal{A} = -SdT - PdV - Nd\mu. \quad (2)$$

2. \mathcal{A} est une fonction des variables T, V, μ . Le volume V est la seule variable extensive, donc \mathcal{A} est proportionnel à V . Comme $P = -\frac{\partial \mathcal{A}}{\partial V}$, on a $\mathcal{A} = -PV$.

- 3.

$$\mathcal{A} = -PV \implies d\mathcal{A} = -PdV - VdP = -SdT - PdV - Nd\mu \quad (3)$$

$$\implies SdT - VdP + Nd\mu = 0 \quad (4)$$

et donc, par particule:

$$d\mu = vdP - sdT. \quad (5)$$

4. À l'équilibre, l'entropie est maximale par rapport aux échanges d'énergie, de volume ou de particules

$$\Delta S = \left(\frac{\partial S_1}{\partial E} - \frac{\partial S_2}{\partial E} \right) \Delta Q + \left(\frac{\partial S_1}{\partial V} - \frac{\partial S_2}{\partial V} \right) \Delta V + \left(\frac{\partial S_1}{\partial N} - \frac{\partial S_2}{\partial N} \right) \Delta N = 0 \quad (6)$$

On a donc les égalités

$$\frac{\partial S_1}{\partial X} = \frac{\partial S_2}{\partial X} \quad \text{pour, } X = E, V, N. \quad (7)$$

Ces dérivées de l'entropie par rapport à l'énergie, le volume et le nombre de particules sont respectivement liées à la température, la pression et le potentiel chimique.

5. Comme $d\mu_l = d\mu_s$, on a $v_l dP - s_l dT = v_s dP - s_s dT$, d'où la relation de Clausius-Clapeyron:

$$\frac{dP_c(T)}{dT} = \frac{s_l - s_s}{v_l - v_s} . \quad (8)$$

6. Dans les corps usuels, l'entropie du solide est inférieure à l'entropie du liquide car il est plus ordonné. Par ailleurs, le volume par particule est en général plus petit dans le solide que dans le liquide :

$$s_s < s_l \quad \text{et} \quad v_s < v_l \implies \frac{dP_c}{dT} > 0 . \quad (9)$$

Un contre-exemple bien connu est celui de l'eau pour lequel la densité du solide est *inférieure* à celle du liquide : $v_s > v_l \implies \frac{dP_c}{dT} < 0$. Voir la figure (3).

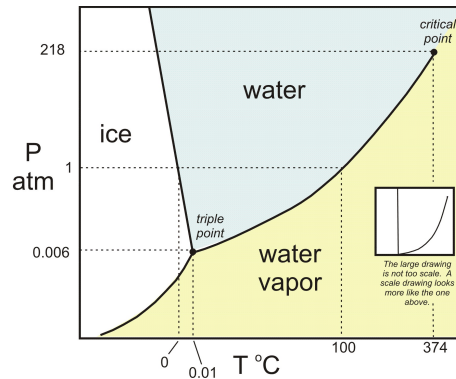


Figure 1: *diagramme de phases de l'eau. La ligne de fusion a une pente négative, contrairement à la plupart des corps.*

B - La transition solide-liquide de ^3He

Entropie de la phase liquide

7. La définition de la densité d'états intégrée est rappelée dans le formulaire:

$$N_{<}(\epsilon) = 2 \frac{V}{8\pi^3} \frac{4\pi k^3}{3} , \quad \text{avec} \quad \epsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad (10)$$

ou encore

$$N_{<}(\epsilon) = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m\epsilon}{\hbar^2} \right)^{3/2} . \quad (11)$$

L'énergie de Fermi ϵ_F est l'énergie du dernier état rempli, donc par définition

$$N_{<}(\epsilon_F) = N , \quad (12)$$

et l'énergie et la température de Fermi sont donc données par

$$\epsilon_F = k_B T_F = (3\pi^2)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3} . \quad (13)$$

8. La masse des atomes considérés comme libres est $m^* = m = 3m_n$ où m_n est la masse d'un nucléon (proton ou neutron. On néglige la masse des électrons.). Par ailleurs $N/V = \rho/m_p$. On obtient ainsi

$$T_F \simeq 4,9 \text{ K} . \quad (14)$$

9.

$$N = 2 \sum_{\vec{k}} f_{\vec{k}} \quad , \quad U = 2 \sum_{\vec{k}} f_{\vec{k}} \epsilon_{\vec{k}} \quad , \quad \mathcal{A} = 2k_B T \sum_{\vec{k}} \ln(1 - f_{\vec{k}}) \quad (\text{formulaire}) \quad (15)$$

10. On utilise la relation rappelée dans le formulaire entre grand potentiel, énergie interne, entropie et nombre de particules

$$S = \frac{1}{T}(U - \mathcal{A} - \mu N) = \frac{2}{T} \sum_{\vec{k}} [f_{\vec{k}}(\epsilon_{\vec{k}} - \mu) - k_B T \ln(1 - f_{\vec{k}})] . \quad (16)$$

En inversant l'expression du facteur de Fermi $f(\epsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1}$, on obtient la relation

$$\epsilon_{\vec{k}} - \mu = -k_B T \ln \frac{f_{\vec{k}}}{1 - f_{\vec{k}}} \quad (17)$$

que l'on injecte dans la formule précédente pour obtenir finalement

$$S = -2k_B \sum_{\vec{k}} [f_{\vec{k}} \ln f_{\vec{k}} + (1 - f_{\vec{k}}) \ln(1 - f_{\vec{k}})] . \quad (18)$$

11. Par définition de la densité d'états, pour une fonction $\varphi(\epsilon_{\vec{k}})$, on a $2 \sum_{\vec{k}} \varphi(\epsilon_{\vec{k}}) = \int D(\epsilon) \varphi(\epsilon) d\epsilon$. On obtient ainsi pour l'entropie :

$$S = -k_B \int_0^\infty D(\epsilon) [f(\epsilon) \ln f_\epsilon + (1 - f_\epsilon) \ln(1 - f_\epsilon)] d\epsilon . \quad (19)$$

12. Tracé des fonctions thermiques.

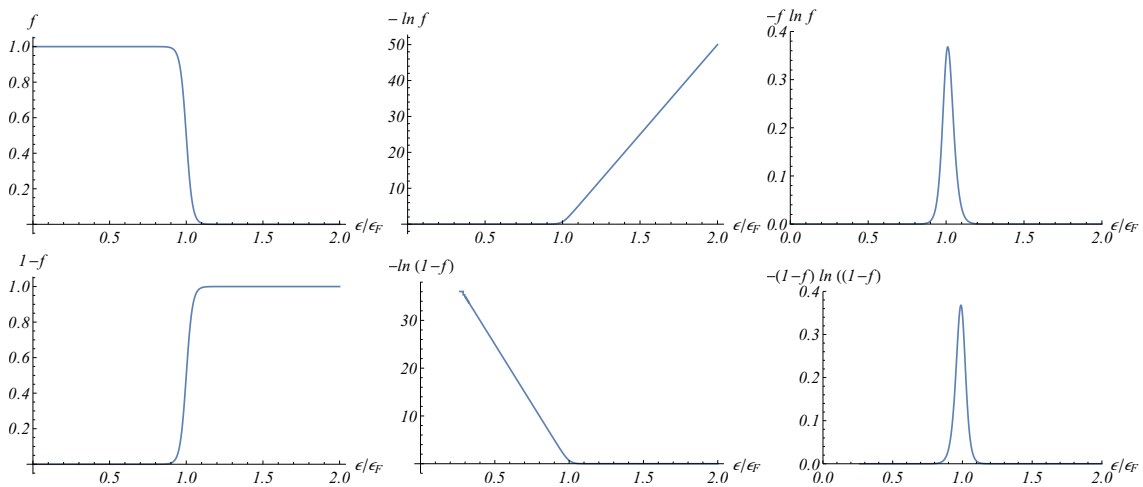


Figure 2: *Fonctions thermiques.*

La fonction de Fermi est telle que, si $T \rightarrow 0$,

$$\epsilon < \epsilon_F \rightarrow f \sim 1, \quad \ln f \sim 0, \quad f \ln f \sim 0 \quad (20)$$

$$\epsilon > \epsilon_F \rightarrow f \sim 0, \quad \ln f \sim -\infty, \quad f \ln f \sim 0 \quad (21)$$

La fonction $-f \ln f$ n'est non nulle que sur un intervalle de largeur $k_B T$. De même pour la fonction $-(1-f) \ln(1-f)$. Ces fonctions étant piquées sur une largeur $k_B T$ autour du niveau de Fermi. On a donc approximativement $S \simeq k_B \int_{\epsilon_F - k_B T/2}^{\epsilon_F + k_B T/2} D(\epsilon) d\epsilon = k_B D(\epsilon_F) k_B T$.

$D(\epsilon_F)$ a les dimensions du nombre de particules N divisé par l'énergie de Fermi, donc $S \simeq N k_B T / T_F$.

Calcul explicite de l'entropie

13. Les changements de variable conduisent à

$$S = k_B^2 T \left[\int_{-\beta\mu}^{\infty} D(\mu + \frac{x}{\beta}) F(x) dx + \int_{-\infty}^{\beta\mu} D(\mu - \frac{x}{\beta}) F(x) dx \right] \quad (22)$$

avec

$$F(x) = \frac{\ln(e^x + 1)}{e^x + 1}. \quad (23)$$

14. Dans cette limite, les bornes sont infinies et $D(\mu + x/\beta) \simeq D(\mu)$:

$$S = 2k_B^2 T D(\mu) \int_{-\infty}^{\infty} F(x) dx = \frac{\pi^2}{3} D(\mu) k_B^2 T \simeq \frac{\pi^2}{3} D(\epsilon_F) k_B^2 T \quad (24)$$

l'intégrale étant donnée dans l'énoncé.

15. On note que la densité intégrée est une loi de puissance $N_{<}(\epsilon) = A\epsilon^{3/2}$, donc la densité d'états $D(\epsilon) = dN_{<}(\epsilon)/d\epsilon = \frac{3}{2} A\epsilon^{1/2} = \frac{3}{2} N_{<}(\epsilon)/\epsilon$, d'où la forme demandée.

16. La capacité thermique est donnée en fonction de l'entropie par la relation $C = T \partial S / \partial T$. Comme l'entropie varie linéairement avec T dans ce domaine de basse température, entropie et capacité thermique sont données par la même expression :

$$c = T \frac{\partial s}{\partial T} = \frac{\pi^2}{2} k_B \frac{T}{T_F}. \quad (25)$$

Entropie de la phase solide

17. Pour une assemblée de N spins 1/2 indépendants, il y a 2^N configurations et l'entropie est donc

$$S_s = N k_B \ln 2. \quad (26)$$

Ligne de transition

18. La différence d'entropie entre le liquide et le solide

$$s_l - s_s = k_B \left(\frac{\pi^2}{2} \frac{T}{T_F} - \ln 2 \right) \quad (27)$$

est négative tant que la température T est inférieure à la température T^* donnée par

$$T^* = \frac{2 \ln 2}{\pi^2} T_F \simeq 0,14 T_F \simeq 700 \text{ mK} \quad (28)$$

Cette température est plus grande que la température observée sur la figure ($T^* \simeq 300 \text{ mK}$). Une explication possible est que la masse effective m^* d'un atome ${}^3\text{He}$ dans le liquide est supérieure à la masse m d'un atome libre.

19. Un champ magnétique ordonne les spins de ${}^3\text{He}$ solide. Son entropie qui était $Nk_B \ln 2$ disparaît. Le solide devient donc maintenant mieux ordonné que le liquide. La ligne de transition liquide-solide a maintenant une pente positive.

C - Retour sur le gaz classique

20. Dans la limite classique, $f \ll 1$ et l'entropie obtenue à la question (12), ici eq. (19), devient

$$S = -k_B \int D(\epsilon) f_\epsilon (\ln f_\epsilon - 1) d\epsilon \quad (29)$$

avec $f_\epsilon = e^{\alpha - \beta\epsilon}$.

21. En remplaçant f_ϵ par son expression, on a

$$S = k_B \int_0^\infty e^{\alpha - \beta\epsilon} (\beta\epsilon - \alpha + 1) D(\epsilon) d\epsilon . \quad (30)$$

Par ailleurs, le nombre de particules est relié à la densité d'états par :

$$N = \int_0^\infty D(\epsilon) f_\epsilon d\epsilon = \int_0^\infty D(\epsilon) e^{\alpha - \beta\epsilon} d\epsilon \quad (31)$$

Les deux derniers termes de la relation (30) donnent évidemment $Nk_B(1 - \alpha)$. Il reste le premier terme. Comme $D(\epsilon)$ est de la forme $A\epsilon^{1/2}$, ce premier terme est égal à

$$Ak_B \int_0^\infty \beta\epsilon^{3/2} e^{\alpha - \beta\epsilon} d\epsilon = \frac{3}{2} Ak_B \int_0^\infty \epsilon^{1/2} e^{\alpha - \beta\epsilon} d\epsilon = \frac{3}{2} k_B \int_0^\infty D(\epsilon) e^{\alpha - \beta\epsilon} d\epsilon = \frac{3}{2} Nk_B$$

où on a effectué une intégration par parties. On peut aussi utiliser les intégrales données dans l'énoncé. Finalement, en regroupant les trois termes, on obtient ($\alpha = \beta\mu$)

$$S = Nk_B \left(-\beta\mu + \frac{5}{2} \right) . \quad (32)$$

22. Rappel qualitatif des variations en température pour un gaz de bosons et un gaz de fermions. À haute température, le potentiel chimique est négatif et identique pour les deux gaz dans la limite classique. Pour des bosons, le potentiel chimique tend vers 0 à température nulle (avec une discontinuité s'il y a condensation de Bose à température finie, à trois dimensions). Pour des fermions, il devient positif. Sa valeur à température nulle est l'énergie de Fermi.

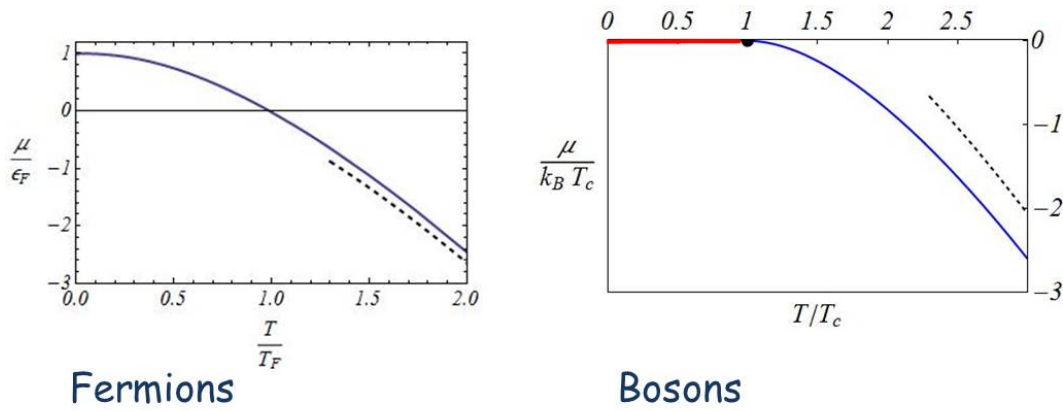


Figure 3: Variation du potentiel chimique avec la température pour un gaz parfait de fermions à gauche et de bosons à droite. La courbe en pointillés indique le comportement classique à haute température.

* * *

Problème II : la loi de Stefan-Boltzmann

* * *

1.

$$U = - \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}_g}{\partial \beta} \right)_\alpha \quad (33)$$

$$\mathcal{A} = -\frac{1}{\beta} \ln \mathcal{Z}_g \quad (34)$$

En éliminant la fonction de partition, on obtient

$$u = \left(\frac{\partial \beta \mathcal{A}}{\partial \beta} \right)_\alpha \quad (35)$$

et comme $\mathcal{A} = -PV$, on en déduit:

$$u = - \left(\frac{\partial \beta P}{\partial \beta} \right)_\alpha \quad (36)$$

2.

$$u = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial \beta \mathcal{A}}{\partial \beta} \right)_\alpha = - \left(\frac{\partial \beta P}{\partial \beta} \right)_\alpha = -\frac{1}{3} \left(\frac{\partial \beta u}{\partial \beta} \right)_\alpha \quad (37)$$

En intégrant

$$\frac{d\beta u}{\beta u} = -3 \frac{d\beta}{\beta} \quad (38)$$

on obtient

$$\beta u \propto \beta^{-3} \quad \text{d'où} \quad u \propto T^4. \quad (39)$$

La constante d'intégration est *a priori* fonction de α . Mais c'est ici une vraie constante puisque α est constant et nul.

3. On fait d'abord apparaître le produit $(k_B T)^4 \implies \gamma = 4$. On a ainsi

$$\frac{[\text{énergie}]}{[\text{volume}]} = c^\delta \hbar^\beta [\text{énergie}]^4$$

et

$$[c] = \text{L} \cdot \text{T}^{-1} \quad , \quad [\hbar] = \text{M} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{T}^{-1} \quad \text{et} \quad [\text{énergie}] = \text{M} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{T}^{-2}$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{[\text{volume}][\text{énergie}]^3} &= c^\delta \hbar^\beta \\ \frac{1}{\text{L}^3 \text{M}^3 \text{L}^6 \text{T}^{-6}} &= \text{L}^\delta \cdot \text{T}^{-\delta} \cdot \text{M}^\beta \cdot \text{L}^{2\beta} \cdot \text{T}^{-\beta} \\ &\implies \delta = \beta = -3 \end{aligned}$$

On obtient donc

$$u(T) = Cte \frac{k_B^4 T^4}{(\hbar c)^3} . \quad (40)$$

4.

$$u = \frac{3}{2} P .$$

5.

$$u = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial \beta \mathcal{A}}{\partial \beta} \right)_\alpha = - \left(\frac{\partial \beta P}{\partial \beta} \right)_\alpha = -\frac{2}{3} \left(\frac{\partial \beta u}{\partial \beta} \right)_\alpha \quad (41)$$

En intégrant

$$\frac{d\beta u}{\beta u} = -\frac{3}{2} \frac{d\beta}{\beta} \quad (42)$$

on obtient

$$\beta u \propto \beta^{-3/2} \quad \text{d'où} \quad u \propto T^{5/2} . \quad (43)$$

6. En dessous de la température de condensation de Bose-Einstein, le gaz saturé est un gaz de particules de potentiel chimique nul et son énergie varie en effet comme $T^{5/2}$.

7.

$$u(T) = Cte \frac{m^{3/2}}{h^3} (k_B T)^{5/2} . \quad (44)$$

C'est la densité d'énergie du gaz de Bose saturé, c'est-à-dire en dessous de la température de condensation de Bose-Einstein.

CONTRÔLE CLASSANT DE PHYSIQUE STATISTIQUE PHY433

Mercredi 5 juin 2019

Durée : 3 heures

Le problème et l'exercice sont indépendants. Veuillez rédiger le problème sur copie rose et l'exercice sur copie jaune.

Un formulaire est proposé à la fin de ce texte.

Problème - 14 points - copie rose

* * *

Thermodynamique de cristaux ferromagnétiques

* * *

On donne les intégrales :

$$\int_0^{\infty} dx \frac{x^{1/2}}{e^x - 1} \simeq 2,32 \quad , \quad \int_0^{\infty} dx \frac{x^{3/2}}{e^x - 1} \simeq 1,78 \quad (1)$$

On se propose d'étudier quelques propriétés de composés ferromagnétiques, notamment les comportements à basse température de leur capacité thermique et de leur aimantation. On laisse de côté les degrés de liberté associés aux électrons de conduction et aux vibrations du réseau cristallin.

Pour cela, on considère tout d'abord une chaîne unidimensionnelle de N atomes identiques, chacun portant un moment magnétique :

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{S} = \gamma \hbar \vec{S} \quad (2)$$

proportionnel à son moment cinétique $\vec{S} = \hbar \vec{S}$ (par exemple de spin). Le coefficient γ est le rapport gyromagnétique. On considère ici que les spins sont des vecteurs classiques de longueur S fixée (sans dimension) et leur interaction est décrite par l'énergie d'échange entre atomes premiers voisins (interaction de Heisenberg) :

$$E = -J \sum_n \vec{S}_n \cdot \vec{S}_{n+1} \quad (3)$$

Cette interaction, si l'intégrale d'échange J est positive, favorise l'alignement parallèle des spins et donc un état ferromagnétique à température nulle : tous les moments sont alignés le long d'un axe noté \vec{z} .

À température T finie, cette configuration est perturbée à cause de l'agitation thermique. On cherche à décrire, à basse température, l'écart à l'ordre ferromagnétique. Le but de ce problème est de calculer la capacité thermique et l'aimantation de la chaîne à température finie.

A - Ondes de spin

1. Montrer que l'on peut décrire l'interaction (3) comme l'action d'un champ magnétique effectif \vec{B}_n agissant sur l'atome n de la part de ses deux voisins $n + 1$ et $n - 1$. Donner l'expression de ce champ effectif. Montrer que l'équation différentielle liant le mouvement du spin \vec{S}_n à celui de ses deux voisins s'écrit :

$$\frac{d\vec{S}_n}{dt} = \frac{J}{\hbar} \vec{S}_n \wedge (\vec{S}_{n+1} + \vec{S}_{n-1}) . \quad (4)$$

On rappelle pour cela l'équation classique du moment cinétique \vec{S}

$$\frac{d\vec{S}}{dt} = \vec{C} \quad (5)$$

où $\vec{C} = \vec{\mu} \wedge \vec{B}$ est le couple appliqué.

2. L'équation précédente (4) est non linéaire et difficile à résoudre. À partir de maintenant, on se limite à l'étude de petits mouvements autour de l'alignement ferromagnétique, parallèle à l'axe \vec{z} . Ainsi $S_n^x, S_n^y \ll S$ et on ne garde que les termes linéaires en S_n^x et S_n^y . À cet ordre, on a donc $S_n^z \simeq S$ et les déviations sont dans le plan \vec{x}, \vec{y} , comme le montre la figure 1. Écrire les équations différentielles pour les deux coordonnées S_n^x, S_n^y .

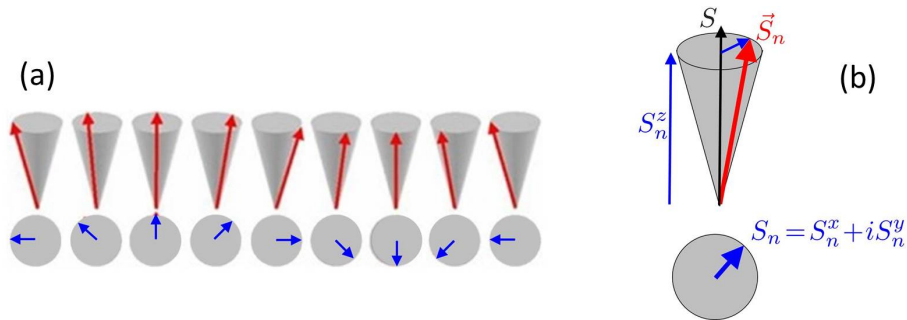


Figure 1: (a) Onde de spin. (b) $S_n = S_n^x + iS_n^y$ et S_n^z sont les coordonnées du vecteur \vec{S}_n .

3. En adoptant une notation complexe $S_n = S_n^x + iS_n^y$, remplacer les deux équations précédentes par une seule équation différentielle reliant les S_n . Montrer qu'elle s'écrit

$$\frac{dS_n}{dt} = -i \frac{JS}{\hbar} (2S_n - S_{n+1} - S_{n-1}) . \quad (6)$$

4. On cherche des solutions sous la forme d'une décomposition en modes propres

$$S_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k \hat{S}_k e^{i(kna - \omega_k t)} , \quad (7)$$

où a est la distance entre atomes et les \hat{S}_k sont des amplitudes complexes. Pour une chaîne de N atomes, quelles sont les valeurs de k permises si on choisit des conditions aux limites périodiques ?

5. Montrer que la pulsation ω_k et le vecteur d'onde k vérifient la relation de dispersion :

$$\hbar\omega_k = 2JS(1 - \cos ka) . \quad (8)$$

Ces modes propres de fréquence ω_k qui décrivent l'oscillation de l'orientation des spins sont appelés *ondes de spin*.

6. Tracer la relation de dispersion. Donner l'expression de la pulsation maximale ω_{max} . Simplifier la relation de dispersion obtenue dans le cas d'une onde dont la longueur d'onde est grande devant a . Dans la suite, on écrira la relation ainsi obtenue sous la forme

$$\hbar\omega_k = Ak^2 . \quad (9)$$

Donner l'expression de A . Expliquer pourquoi on peut définir une masse m_* de l'onde de spin, et donner l'expression de cette masse. Comparer à la relation de dispersion des phonons.

7. En fait la composante S_n^z le long de \vec{z} est inférieure à S et la correction est d'ordre deux en $S_n = S_n^x + iS_n^y$ (figure 1). À partir de la relation $|\vec{S}_n|^2 = (S_n^z)^2 + |S_n|^2 = S^2$ pour la longueur du spin, montrer que l'aimantation totale selon l'axe z s'écrit, dans la limite de petits déplacements :

$$M_z = \gamma\hbar \left(NS - \frac{1}{2S} \sum_k |\hat{S}_k|^2 \right) \quad (10)$$

On démontrera d'abord la relation

$$\sum_n |S_n|^2 = \sum_k |\hat{S}_k|^2 \quad (11)$$

en utilisant l'identité

$$\sum_{n=1,N} e^{iKna} = N\delta_{K,0} \quad (12)$$

lorsque K est multiple de $2\pi/Na$.

8. Toujours dans la limite $|S_n| \ll S$, montrer que

$$\vec{S}_n \cdot \vec{S}_{n+1} = S^2 - \frac{1}{2}|S_n - S_{n+1}|^2 . \quad (13)$$

On rappelle que les S_n (sans flèche) désignent la notation complexe.

9. En déduire que l'énergie totale d'interaction peut s'écrire

$$E = -NJS^2 + \frac{1}{2S} \sum_k |\hat{S}_k|^2 \hbar\omega_k . \quad (14)$$

B - Quantification des ondes de spin : Magnons

La quantification des ondes de spin s'effectue de la même manière que pour les photons et les phonons. On considère que chaque mode de fréquence ω_k est porté par une quasiparticule appelée *magnon* dont l'énergie $\epsilon_k = \hbar\omega_k$ en fonction du vecteur d'onde est donnée par la relation de dispersion

(8). Leur facteur d'occupation est donné par la distribution de Bose pour des particules en nombre indéterminé (c'est-à-dire $\mu = 0$):

$$n_k = n(\hbar\omega_k) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_k}{k_B T}} - 1} \quad (15)$$

L'énergie totale de la chaîne, moyenne thermique de la relation (14) s'écrit donc :

$$U(T) = \langle E \rangle = -NJS^2 + \sum_k n_k \hbar\omega_k . \quad (16)$$

10. En comparant les expressions (14) et (16), montrer que la valeur moyenne thermique $\langle |\hat{S}_k|^2 \rangle$ est proportionnelle au facteur de Bose. En déduire l'expression de l'aimantation moyenne $\mathcal{M}_z(T) = \langle M_z \rangle$.

On a ainsi écrit les deux quantités auxquelles on s'intéresse en fonction d'une somme sur les modes k avec le facteur de Bose n_k . Il reste maintenant à calculer explicitement $U(T)$ et $\mathcal{M}_z(T)$.

C - Thermodynamique des ondes de spin

Les atomes précédents sont maintenant placés aux N noeuds d'un réseau cubique de paramètre de maille a à trois dimensions. On généralise ainsi la description de la chaîne précédente.

11. Sans refaire de calcul, montrer ce que devient la relation de dispersion (8) à trois dimensions, en fonction des trois composantes du vecteur d'onde $\vec{k} = (k_x, k_y, k_z)$. Que devient la pulsation maximale ω_{max} ?

Dans la limite des grandes longueurs d'onde, montrer que la relation de dispersion est toujours donnée par la relation quadratique (9) où k est le module du vecteur d'onde \vec{k} à trois dimensions.

12. On veut calculer maintenant énergie interne et aimantation à température finie T . Montrer qu'elles peuvent s'écrire en toute généralité comme des intégrales sur les énergies $\epsilon = \hbar\omega$:

$$U(T) = -NJS^2 + \int_0^{\hbar\omega_{max}} \epsilon n(\epsilon) D(\epsilon) d\epsilon \quad (17)$$

et

$$\Delta\mathcal{M}_z(T) = \mathcal{M} - \mathcal{M}_z(T) = \gamma\hbar \int_0^{\hbar\omega_{max}} n(\epsilon) D(\epsilon) d\epsilon \quad (18)$$

où $n(\epsilon)$ est le facteur de Bose, $D(\epsilon)$ est la densité d'états à l'énergie ϵ (que l'on ne calculera pas à ce stade) et $\mathcal{M} = \mathcal{M}_z(0) = \gamma\hbar NS$ est l'aimantation à température nulle.

13. Montrer que si la température est suffisamment faible (préciser qualitativement le critère), on peut étendre les intégrales précédentes jusqu'à l'infini et utiliser la relation de dispersion obtenue à basse fréquence (éq. 9).

14. Pour cette relation de dispersion, calculer la densité d'états intégrée $N_{<}(\epsilon)$, puis la densité d'états $D(\epsilon)$, nombre d'états de magnons compris entre les énergies ϵ et $\epsilon + d\epsilon$, à trois dimensions.

15. Calculer explicitement l'aimantation à basse température. Montrer que la variation relative de l'aimantation vérifie la loi, appelée loi de Bloch :

$$\frac{\Delta\mathcal{M}_z(T)}{\mathcal{M}} = \frac{0,059}{S} \left(\frac{k_B T}{JS} \right)^{3/2} \quad (19)$$

où $\mathcal{M} = \mathcal{M}_z(0) = \gamma \hbar N S$ est l'aimantation à température nulle.

16. De la même façon, montrer que la capacité thermique à basse température varie comme :

$$C(T) = 0,113 N k_B \left(\frac{k_B T}{J S} \right)^{3/2} . \quad (20)$$

17. La figure 2 montre la variation de la capacité thermique *par unité de volume* en fonction de la température, pour du grenat Y-Fe. Plus précisément, on a tracé $C(T)/T^{3/2}$ en fonction de $T^{3/2}$. Expliquer la raison de ce choix et en quoi cela prouve, en plus de la contribution des ondes de spin, l'existence d'une autre contribution à la capacité thermique. Quelle est cette autre contribution ?

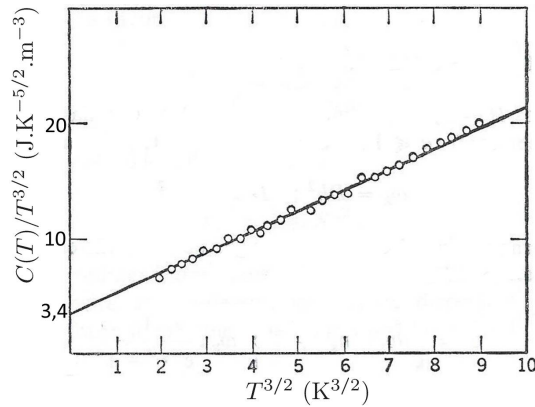


Figure 2: Capacité thermique du grenat yttrium-fer.

En déduire la valeur du couplage J/k_B en kelvins. On donne $S = 14,2$ et $a = 12,38 \text{ \AA}$.

18. Sur la base de ces valeurs numériques, justifier l'approximation faite sur la borne supérieure d'intégration et le développement de la relation de dispersion.

19. Plus généralement, pour un réseau à d dimensions, montrer que la capacité thermique et l'aimantation varient en loi de puissance à basse température :

$$\begin{aligned} \Delta \mathcal{M}_z(T) &\propto T^\alpha \\ C(T) &\propto T^\alpha \end{aligned} \quad (21)$$

où α est un nombre qui dépend de la dimension de l'espace et que l'on déterminera. On ne calculera pas les intégrales explicitement.

20. Montrer que pour $d \leq 2$, l'intégrale intervenant dans le calcul de l'aimantation diverge. Que peut-on en déduire physiquement ?

21. Retour à trois dimensions. L'échantillon est soumis à une induction magnétique B parallèle à son aimantation, c'est-à-dire le long de l'axe \vec{z} . Que devient l'équation du mouvement (4) ? Et par conséquent que devient la relation de dispersion (9) ?

22. Qu'attend-on *a priori* pour les propriétés thermodynamiques à basse température quand la relation de dispersion présente un gap ?
23. Calculer la nouvelle dépendance en température de l'aimantation et de l'énergie interne. On les écrira sous la forme

$$\Delta \mathcal{M}_z(T, B) = \Delta \mathcal{M}_z(T, 0) F\left(\frac{\Delta}{k_B T}\right) \quad (22)$$

$$U(T, B) = U(T, 0) G\left(\frac{\Delta}{k_B T}\right) \quad (23)$$

où $\Delta = \gamma \hbar B$. On donnera les expressions des fonctions $F(b)$ et $G(b)$ sous la forme deux intégrales qu'on ne calculera pas.

24. Ces fonctions sont tracées sur la figure 3. En bonne approximation, elles décroissent exponentiellement. Commenter l'évolution du moment magnétique en fonction du champ et de la température, en particulier dans les limites $\Delta \gg k_B T$ et $\Delta \ll k_B T$.

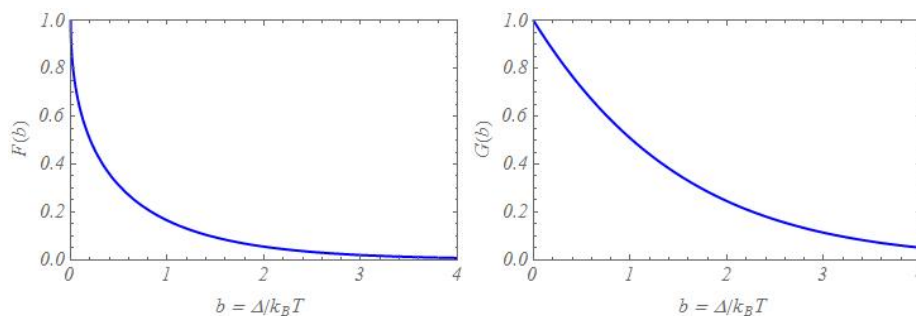


Figure 3: *Fonctions $F(b)$ et $G(b)$.*

Exercice - 6 points - copie jaune

* * *

Bosons dans un système à deux niveaux

* * *

On considère un ensemble de bosons identiques de spin nul et sans interaction, pouvant être dans deux états, l'état fondamental f d'énergie 0 et l'état excité e d'énergie ϵ . Le système est en équilibre à la température T . Puisqu'il n'y a que deux états possibles pour chaque boson, c'est un problème simple qui peut se traiter aussi bien dans l'ensemble canonique que dans l'ensemble grand canonique. Toutefois les grandeurs physiques n'étant pas ici extensives, certaines particularités apparaissent dans la description des fluctuations.

1. On considère tout d'abord l'équilibre grand canonique à la température T et au potentiel chimique μ . Calculer la fonction de partition grand-canonique $\mathcal{Z}_g(T, \alpha)$ (on pourra noter $\alpha = \beta\mu$).
2. En déduire le nombre moyen de particules $\langle N \rangle$ en fonction du potentiel chimique μ . Donner l'expression du nombre moyen d'occupation (facteur de Bose-Einstein) de chacun des deux états f et e , dénotés respectivement par $\langle n_f \rangle$ et $\langle n_e \rangle$.
3. Pour $\langle N \rangle \rightarrow \infty$, montrer que $\mu \rightarrow 0$. Comment μ dépend-il de $\langle N \rangle$ dans cette limite? Montrer que, dans la limite $\langle N \rangle \rightarrow \infty$:

$$U = \frac{\epsilon}{e^{\beta\epsilon} - 1} . \quad (24)$$

4. Pourquoi l'énergie interne n'augmente-t-elle pas quand $\langle N \rangle$ continue d'augmenter ? Montrer que dans la limite $k_B T \gg \epsilon$, on a simplement $U = k_B T$.
5. Montrer que pour les deux niveaux d'énergie ($i = e, f$), les fluctuations $\langle \Delta n_i \rangle^2 \equiv \langle n_i^2 \rangle - \langle n_i \rangle^2$ du nombre de particules dans chaque niveau d'énergie sont données par

$$\langle \Delta n_i \rangle^2 = \langle n_i \rangle + \langle n_i \rangle^2 . \quad (25)$$

Dans les deux questions suivantes, on notera $\delta n_i = \sqrt{\langle \Delta n_i \rangle^2}$ et on considèrera la limite $\langle N \rangle \rightarrow \infty$.

6. En déduire que les fluctuations relatives $\delta n_e / \langle n_e \rangle$ du nombre d'occupation de l'état excité sont d'ordre 1 à haute température et qu'elles divergent à basse température.
7. Montrer que les fluctuations relatives $\delta n_f / \langle n_f \rangle$ du nombre de particules dans le fondamental, et donc les fluctuations du nombre total de particules, sont d'ordre 1.
8. On considère maintenant l'équilibre canonique, c'est-à-dire que le nombre N de bosons est fixé. Identifier les états possibles de ce système de N bosons et en déduire la fonction de partition canonique $Z_c(T, N)$.
9. Calculer l'énergie interne U , et vérifier que si $N \rightarrow \infty$, elle tend vers la même limite que celle trouvée à la question 3.
10. Toujours dans la limite $N \rightarrow \infty$, montrer que les fluctuations de l'énergie sont données par

$$\langle \Delta E \rangle^2 = \epsilon \langle E \rangle + \langle E \rangle^2 . \quad (26)$$

11. En déduire que, tout en ayant un nombre total $N \rightarrow \infty$ de particules fixé, les nombres de particules dans le fondamental et dans l'état excité fluctuent

$$\langle \Delta n_f \rangle^2 = \langle \Delta n_e \rangle^2 = \frac{U}{\epsilon} + \frac{U^2}{\epsilon^2} . \quad (27)$$

Ainsi le fondamental joue le rôle d'un réservoir de particules pour l'état excité. Vérifier que l'on retrouve le résultat grand canonique pour $\langle \Delta n_e \rangle^2$ (mais pas pour $\langle \Delta n_f \rangle^2$).

12. Montrer que les expressions de $\mathcal{Z}_g(T, \alpha)$ et de $Z_c(T, N)$ obtenues aux questions 1 et 8 vérifient bien la relation

$$\mathcal{Z}_g(T, \alpha) = \sum_{N=0}^{\infty} Z_c(T, N) e^{\alpha N} . \quad (28)$$

Quelques points de repère et constantes universelles

Microcanonique	E et N fixés			
$p_m(E) = \frac{1}{W}$	$W(E, N)$	$S(E, N) = k_B \ln W$	$\beta = \frac{\partial \ln W}{\partial E}$	
Canonique	$\beta = 1/k_B T$ et N fixés			
$p_m(E) = \frac{e^{-\beta E}}{Z_c}$	$Z_c(\beta, N) = \sum_m e^{-\beta E}$	$F(\beta, N) = -k_B T \ln Z_c$	$\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z_c}{\partial \beta}$	
	Énergie libre	$F(\beta, N) = \langle E \rangle - TS$	$\langle \Delta E^2 \rangle = \frac{\partial^2 \ln Z_c}{\partial \beta^2}$	
Grand-canonique	$\beta = 1/k_B T, \alpha = \mu/k_B T$ fixés			
$p_m(E, N) = \frac{e^{-\beta E + \alpha N}}{Z_g}$	$Z_g(\beta, \alpha) = \sum_N \sum_m e^{-\beta E + \alpha N}$	$\mathcal{A}(\beta, \alpha) = -k_B T \ln Z_g$	$\langle E \rangle = -\left. \frac{\partial \ln Z_g}{\partial \beta} \right _{\alpha}$	
		Grand potentiel	$\langle N \rangle = \left. \frac{\partial \ln Z_g}{\partial \alpha} \right _{\beta}$	
		$\mathcal{A}(\beta, \alpha) = \langle E \rangle - TS - \mu \langle N \rangle$	$\langle \Delta E^2 \rangle = \left. \frac{\partial^2 \ln Z_g}{\partial \beta^2} \right _{\alpha}$	
		$\mathcal{A}(\beta, \alpha) = -PV$	$\langle \Delta N^2 \rangle = \left. \frac{\partial^2 \ln Z_g}{\partial \alpha^2} \right _{\beta}$	

- Identité thermodynamique fondamentale :

$$dU = TdS - PdV + \mu dN$$

- Longueur thermique de de Broglie :

$$\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

- Nombre d'états d'énergie inférieure à une énergie ε donnée (en d dimensions) :

$$N_{<}(\varepsilon) = V \frac{\text{Volume de l'espace des } \vec{k} \text{ tel que } \varepsilon_{\vec{k}} < \varepsilon}{(2\pi)^d}$$

- Densité d'états $D(\varepsilon) = \frac{dN_{<}(\varepsilon)}{d\varepsilon}$: $D(\varepsilon)d\varepsilon$ est le nombre d'états dans une tranche d'énergie $[\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon]$.
- Facteurs de Fermi et de Bose

$$f_k^F = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)} + 1} \quad f_k^B = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)} - 1}$$

- Thermodynamique des gaz quantiques

$$\langle N \rangle = \sum_k f_k \quad , \quad U = \langle E \rangle = \sum_k f_k \varepsilon_k \quad , \quad PV = -\mathcal{A} = k_B T \ln \mathcal{Z}_g$$

avec

$$\mathcal{Z}_g^{fermions} = \prod_k (1 + e^{\alpha - \beta \varepsilon_k}) \quad , \quad \mathcal{Z}_g^{bosons} = \prod_k \frac{1}{1 - e^{\alpha - \beta \varepsilon_k}} .$$

Constantes universelles

Constante de Planck	$h = 2\pi\hbar = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J.s}$
Charge élémentaire	$e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$
	$\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} = 2,3 \times 10^{-28} \text{ J.m}$
Masse de l'électron	$m_e = 9,1 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Magnéton de Bohr	$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9,27 \times 10^{-24} \text{ J.T}^{-1}$
Rapport gyromagnétique de l'électron	$\gamma = -\frac{e}{2m_e}$
Masse du proton et du neutron	$m_n = 1,67 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Constante de Boltzmann	$k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J. K}^{-1}$
Nombre d'Avogadro	$\mathcal{N}_A = 6 \times 10^{23}$
Conversion température-énergie	$1/40 \text{ eV} \simeq k_B \times 300 \text{ K}$
Perméabilité magnétique du vide	$\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ kg.m.A}^{-2}.\text{s}^{-2}$

CONTRÔLE CLASSANT DE PHYSIQUE STATISTIQUE PHY433

Corrigé

* * *

Problème : Thermodynamique de cristaux magnétiques

* * *

A - Ondes de spin

1. L'interaction entre un spin \vec{S}_n et ses deux voisins contient les termes $-J\vec{S}_n \cdot (\vec{S}_{n+1} + \vec{S}_{n-1})$. Elle est de la forme

$$-\vec{\mu}_n \cdot \vec{B}_n = -\gamma \hbar \vec{S}_n \cdot \vec{B}_n, \quad (\text{C.1})$$

ce qui définit un champ effectif $\vec{B}_n = \frac{J}{\gamma \hbar} (\vec{S}_{n+1} + \vec{S}_{n-1})$. L'équation du mouvement classique du moment cinétique $\vec{S} = \hbar \vec{S}$

$$\frac{d\hbar \vec{S}}{dt} = \vec{\mu} \wedge \vec{B} = \gamma \hbar \vec{S} \wedge \vec{B} \quad (\text{C.2})$$

conduit à l'équation du mouvement :

$$\frac{d\vec{S}}{dt} = \gamma \vec{S} \wedge \vec{B}. \quad (\text{C.3})$$

Le spin \vec{S}_n est soumis à un champ effectif de la part de ses deux voisins $n \pm 1$.

$$\frac{d\vec{S}_n}{dt} = \frac{J}{\hbar} \vec{S}_n \wedge (\vec{S}_{n-1} + \vec{S}_{n+1}). \quad (\text{C.4})$$

2. Dans la limite de petits déplacements autour de l'alignement ferromagnétique, on a $S_n^z \simeq S$. La linéarisation de l'équation (C.4) conduit à

$$\frac{d\vec{S}_n}{dt} = \frac{J}{\hbar} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ S \end{pmatrix} \wedge \begin{pmatrix} S_{n+1}^x + S_{n-1}^x \\ S_{n+1}^y + S_{n-1}^y \\ 0 \end{pmatrix} + \frac{J}{\hbar} \begin{pmatrix} S_n^x \\ S_n^y \\ 0 \end{pmatrix} \wedge \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 2S \end{pmatrix} \quad (\text{C.5})$$

d'où les deux équations couplées :

$$\begin{aligned} \frac{dS_n^x}{dt} &= \frac{JS}{\hbar} (2S_n^y - S_{n+1}^y - S_{n-1}^y) \\ \frac{dS_n^y}{dt} &= -\frac{JS}{\hbar} (2S_n^x - S_{n+1}^x - S_{n-1}^x). \end{aligned} \quad (\text{C.6})$$

3. En introduisant la notation complexe $S_n = S_n^x + iS_n^y$, ces deux équations peuvent être réécrites sous la forme :

$$\frac{dS_n}{dt} = -i \frac{JS}{\hbar} (2S_n - S_{n+1} - S_{n-1}). \quad (\text{C.7})$$

4. Les conditions aux limites périodiques imposent $S_1 = S_{n+1}$, donc $e^{ikNa} = 1$, ce qui quantifie les valeurs de k :

$$k = \frac{2n\pi}{Na} \quad \text{avec } n = 1, \dots, N. \quad (\text{C.8})$$

5. En transformée de Fourier, cette équation devient

$$-i\omega\hat{S}_k = -i\frac{JS}{\hbar}(2 - e^{ika} - e^{-ika})\hat{S}_k \quad (\text{C.9})$$

ce qui conduit à la relation de dispersion

$$\hbar\omega = 2JS(1 - \cos ka). \quad (\text{C.10})$$

6. La pulsation maximale est donnée par $\hbar\omega_{max} = 4JS$ et dans la limite de grande longueur d'onde, c'est-à-dire de basse fréquence $\omega \ll \omega_{max}$, on a :

$$\hbar\omega = JSa^2k^2 \equiv Ak^2 \equiv \frac{\hbar^2k^2}{2m_*}, \quad (\text{C.11})$$

ce qui définit $A = JSa^2$ et une masse effective $m_* = \hbar^2/(2JSa^2) = \hbar^2/(2A)$.

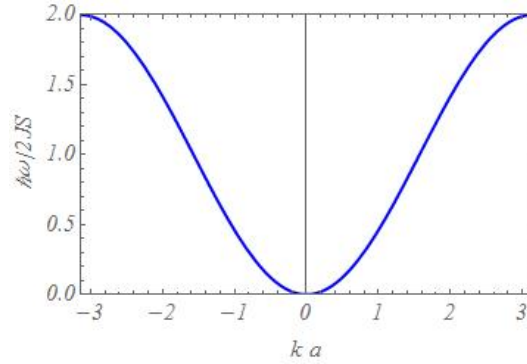


Figure 1: Relation de dispersion des ondes de spin.

7. En développant au plus bas ordre la relation

$$S_n^z = \sqrt{S^2 - |S_n|^2} \simeq S - \frac{|S_n|^2}{2S}, \quad (\text{C.12})$$

l'aimantation totale M_z s'écrit

$$M_z = \gamma\hbar \sum_n S_n^z = \gamma\hbar \left(NS - \frac{1}{2S} \sum_n |S_n|^2 \right). \quad (\text{C.13})$$

Calculons la somme :

$$|S_n|^2 = \frac{1}{N} \sum_{k,k'} \hat{S}_k \hat{S}_{k'}^* e^{i(kna - \omega_k t)} e^{-i(k'na - \omega_{k'} t)}. \quad (\text{C.14})$$

En sommant sur n et en utilisant la relation (E.11) de l'énoncé, on obtient :

$$\sum_n |S_n|^2 = \sum_k |\hat{S}_k|^2 \quad (\text{C.15})$$

d'où la relation demandée pour l'aimantation :

$$M_z = \gamma \hbar \sum_n S_n^z = \gamma \hbar \left(NS - \frac{1}{2S} \sum_k |\hat{S}_k|^2 \right). \quad (\text{C.16})$$

8. Développons la quantité

$$(\vec{S}_n - \vec{S}_{n+1})^2 = S_n^2 + S_{n+1}^2 - 2\vec{S}_n \cdot \vec{S}_{n+1} = 2(S^2 - \vec{S}_n \cdot \vec{S}_{n+1}). \quad (\text{C.17})$$

Par ailleurs

$$(\vec{S}_n - \vec{S}_{n+1})^2 \simeq (S_n^x - S_{n+1}^x)^2 + (S_n^y - S_{n+1}^y)^2 = |S_n - S_{n+1}|^2 \quad (\text{C.18})$$

la contribution $(S_n^z - S_{n+1}^z)^2$ étant d'ordre supérieur. Par conséquent

$$\vec{S}_n \cdot \vec{S}_{n+1} = S^2 - \frac{1}{2}|S_n - S_{n+1}|^2. \quad (\text{C.19})$$

9. L'énergie totale s'écrit donc:

$$E = -J \sum_n \vec{S}_n \cdot \vec{S}_{n+1} = -NJS^2 + \frac{J}{2} \sum_n |S_n - S_{n+1}|^2. \quad (\text{C.20})$$

Il reste à effectuer une transformée de Fourier analogue à celle de la question 7 :

$$|S_n - S_{n+1}|^2 = \frac{1}{N} \sum_{k,k'} \hat{S}_k \hat{S}_{k'}^* e^{i(kna - \omega_k t)} (1 - e^{ika}) e^{-i(k'na - \omega_{k'} t)} (1 - e^{ik'a}). \quad (\text{C.21})$$

En sommant sur n et en utilisant la relation (E.11) de l'énoncé, on obtient :

$$\sum_n |S_n - S_{n+1}|^2 = \sum_k |\hat{S}_k|^2 |1 - e^{ika}|^2 = 2 \sum_k |\hat{S}_k|^2 (1 - \cos ka). \quad (\text{C.22})$$

En introduisant la pulsation $\hbar\omega_k = 2JS(1 - \cos ka)$, l'énergie s'écrit :

$$E = -NJS^2 + \frac{1}{2S} \sum_k |\hat{S}_k|^2 \hbar\omega_k. \quad (\text{C.23})$$

B - Quantification des ondes de spin : Magnons

10. En comparant les relations (E.13) et (E.15) de l'énoncé, on en déduit la moyenne thermique

$$\frac{1}{2S} \langle |\hat{S}_k|^2 \rangle = n_k \quad (\text{C.24})$$

de sorte que la moyenne thermique de l'aimantation (équation 10 de l'énoncé) est donnée par

$$\mathcal{M}_z(T) = \langle M_z \rangle = \gamma \hbar \left(NS - \sum_k n_k \right). \quad (\text{C.25})$$

C - Thermodynamique des ondes de spin

11. Un atome situé en \vec{R} est maintenant couplé à deux voisins le long de chaque direction $\vec{R} \pm a\vec{x}$, $\vec{R} \pm a\vec{y}$, $\vec{R} \pm a\vec{z}$. L'équation du mouvement (E.4) de l'énoncé devient

$$\frac{d\vec{S}_{\vec{R}}}{dt} = \frac{J}{\hbar} \vec{S}_{\vec{R}} \wedge (\vec{S}_{\vec{R}+a\vec{x}} + \vec{S}_{\vec{R}-a\vec{x}} + \vec{S}_{\vec{R}+a\vec{y}} + \vec{S}_{\vec{R}-a\vec{y}} + \vec{S}_{\vec{R}+a\vec{z}} + \vec{S}_{\vec{R}-a\vec{z}}) . \quad (\text{C.26})$$

La linéarisation de cette équation analogue aux étapes (C.5-C.7) conduit à :

$$\frac{dS_{\vec{R}}}{dt} = -i \frac{J}{\hbar} (6S_{\vec{R}} - S_{\vec{R}+a\vec{x}} - S_{\vec{R}-a\vec{x}} - S_{\vec{R}+a\vec{y}} - S_{\vec{R}-a\vec{y}} - S_{\vec{R}+a\vec{z}} - S_{\vec{R}-a\vec{z}}) . \quad (\text{C.27})$$

La décomposition en modes propres

$$S_{\vec{R}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} \hat{S}_{\vec{k}} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{R} - \omega t)} , \quad (\text{C.28})$$

conduit à la généralisation de (C.10) à trois dimensions :

$$\hbar\omega = JS(6 - 2 \cos k_x a - 2 \cos k_y a - 2 \cos k_z a) . \quad (\text{C.29})$$

Le développement pour petit k donne encore

$$\hbar\omega = Ak^2 \quad (\text{C.30})$$

mais cette fois ci avec $k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$. La pulsation maximale ω_{max} est donnée par $\hbar\omega_{max} = 12JS$.

12. Il s'agit maintenant de remplacer chaque somme discrète sur les vecteurs d'onde par une intégrale sur les pulsations. Par définition de la densité d'états, pour une fonction $\varphi(\omega_k)$, on a

$$\sum_{\vec{k}} \varphi(\omega_k) = \int \varphi(\epsilon = \hbar\omega) D(\epsilon) d\epsilon \quad (\text{C.31})$$

d'où les deux relations demandées.

13. Si $k_B T \ll \hbar\omega_{max}$, seuls les modes de basse énergie sont excités. Le facteur de Bose décroît exponentiellement pour des énergies supérieures à $k_B T$. Pour les modes de basse énergie qui seuls contribuent à l'intégrale la relation de dispersion basse fréquence est suffisante. Par ailleurs la valeur de l'intégrale ne change pas si on remplace la borne supérieure par ∞ .

14. La densité d'états intégrée est donnée par

$$N_{<}(\epsilon) = \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{4\pi k^3}{3} \quad \text{avec} \quad \epsilon = \hbar\omega = Ak^2 \quad (\text{C.32})$$

$$N_{<}(\epsilon) = \frac{V}{6\pi^2} \left(\frac{\epsilon}{A}\right)^{3/2} = \frac{N}{6\pi^2} \left(\frac{\epsilon}{JS}\right)^{3/2} . \quad (\text{C.33})$$

On a utilisé $A = JSa^2$ et le volume $V = Na^3$. En dérivant, on obtient la densité d'états :

$$D(\epsilon) = \frac{N}{4\pi^2 (JS)^{3/2}} \sqrt{\epsilon} . \quad (\text{C.34})$$

15. La décroissance de l'aimantation est donnée par

$$\Delta\mathcal{M}_z = \gamma\hbar \int_0^{\hbar\omega_{max}} n(\epsilon)D(\epsilon)d\epsilon = \gamma\hbar \frac{N}{4\pi^2(JS)^{3/2}} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{1/2}}{e^{\beta\epsilon} - 1} d\epsilon \quad (\text{C.35})$$

En introduisant la variable sans dimension $x = \beta\epsilon$:

$$\Delta\mathcal{M}_z = \gamma\hbar \frac{N}{4\pi^2} \left(\frac{k_B T}{JS} \right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{x^{1/2}}{e^x - 1} dx \quad (\text{C.36})$$

et comme $\mathcal{M} = \gamma\hbar NS$,

$$\frac{\Delta\mathcal{M}_z}{\mathcal{M}} = \frac{1}{4\pi^2 S} \int_0^\infty \frac{x^{1/2}}{e^x - 1} dx \left(\frac{k_B T}{JS} \right)^{3/2} = \frac{2,32}{4\pi^2 S} \left(\frac{k_B T}{JS} \right)^{3/2} = \frac{0,059}{S} \left(\frac{k_B T}{JS} \right)^{3/2} \quad (\text{C.37})$$

d'où le résultat demandé.

16. L'énergie interne $\Delta U(T) = U(T) + NJS^2$ est donnée par

$$\Delta U(T) = \frac{N}{4\pi^2(JS)^{3/2}} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{3/2}}{e^{\beta\epsilon} - 1} d\epsilon = \frac{N}{4\pi^2} \frac{(k_B T)^{5/2}}{(JS)^{3/2}} \int_0^\infty \frac{x^{3/2}}{e^x - 1} dx = \frac{1,78}{4\pi^2} N \frac{(k_B T)^{5/2}}{(JS)^{3/2}} \quad (\text{C.38})$$

Par dérivation, on en déduit la capacité thermique :

$$C(T) = \frac{dU}{dT} = 0,113 N k_B \left(\frac{k_B T}{JS} \right)^{3/2}. \quad (\text{C.39})$$

17. La dépendance de $C(T)/T^{3/2}$ en fonction de $T^{3/2}$ est linéaire, ce qui veut dire que la capacité thermique varie comme $C(T) = \lambda T^{3/2} + \mu T^3$. Le premier terme est la contribution des ondes de spin (magnons) et le second est celle des vibrations du réseau (phonons). L'ordonnée à l'origine donne donc la contribution des magnons (alors que celle des phonons est donnée pas la pente).

La capacité thermique est ici donnée *par unité de volume*. Il faut donc diviser le résultat par V et comme $N/V = 1/a^3$, on a

$$C_{\text{u.volume}} = \frac{0,113 k_B}{a^3} \left(\frac{k_B}{JS} \right)^{3/2} = \lambda T^{3/2} \quad (\text{C.40})$$

D'après la figure $\lambda = 3,4 \text{ J.K}^{-5/2} \cdot \text{m}^{-3}$

$$\lambda = \frac{0,113 k_B}{a^3} \left(\frac{k_B}{JS} \right)^{3/2} = 3,4 \implies \frac{JS}{k_B} = \left(\frac{0,113 k_B}{\lambda a^3} \right)^{2/3} = 39\text{K} \quad (\text{C.41})$$

et comme $S = 14,2$, on en déduit le couplage $J = 2,7 \text{ K}$.

18. L'énergie de coupure est $\hbar\omega_{max} = 12JS = 468 \text{ K}$ et la mesure est effectuée à basse température où est effectuée l'expérience. Les approximations faites étaient donc justifiées.

19. À d dimensions, la densité d'états varie comme $\epsilon^{d/2-1}$ et par conséquent :

$$\Delta\mathcal{M}_z \propto \int_0^\infty \frac{\epsilon^{d/2-1}}{e^{\beta\epsilon} - 1} d\epsilon \propto T^{d/2} \int_0^\infty \frac{x^{d/2-1}}{e^x - 1} dx \quad (\text{C.42})$$

$$\Delta U(T) \propto \int_0^\infty \frac{\epsilon^{d/2}}{e^{\beta\epsilon} - 1} d\epsilon \propto T^{d/2+1} \int_0^\infty \frac{x^{d/2}}{e^x - 1} dx \quad (\text{C.43})$$

Aimantation et capacité thermique varient donc toutes deux comme $T^{d/2}$.

20. L'intégrale pour l'aimantation varie comme

$$\int_0^\infty \frac{x^{d/2-1}}{e^x - 1} dx \quad (\text{C.44})$$

À petit x , l'intégrande varie comme $x^{d/2-2}$ et par conséquent l'intégrale diverge si $d \leq 2$. Cela veut dire que le calcul supposant de petits déplacement devient incorrect. L'aimantation est nulle à température finie.

21. Le champ magnétique vu par l'atome n est maintenant le champ effectif plus le champ extérieur B :

$$\vec{B}_n = \frac{J}{\gamma} (\vec{S}_{n+1} + \vec{S}_{n-1}) + \vec{B} \quad (\text{C.45})$$

L'équation du mouvement (C.4) devient donc :

$$\frac{d\vec{S}_n}{dt} = \frac{J}{\hbar} \vec{S}_n \wedge (\vec{S}_{n+1} + \vec{S}_{n-1}) + \gamma \vec{S}_n \wedge \vec{B} \quad (\text{C.46})$$

et la relation de dispersion (C.30) devient :

$$\hbar\omega_k = Ak^2 + \hbar\gamma B. \quad (\text{C.47})$$

22. *A priori*, quand le spectre en énergie présente un gap Δ , la dépendance en température des propriétés thermodynamiques présente un comportement exponentiel du type $e^{-\Delta/kT}$.

23. Le spectre des excitations est maintenant $\epsilon = Ak^2 \rightarrow Ak^2 + \Delta$ où $\Delta = \gamma\hbar B$. La densité d'états intégrée est donc modifiée puisque le volume de l'espace des k ne varie plus comme $k^3 = \left(\frac{\epsilon}{A}\right)^{3/2}$, mais comme $k^3 = \left(\frac{\epsilon - \Delta}{A}\right)^{3/2}$. La densité d'états, qui est nulle pour $\epsilon < \Delta$ varie maintenant comme $\sqrt{\epsilon - \Delta}$ au lieu de $\sqrt{\epsilon}$. Les intégrales E.17 et E.18 de l'énoncé deviennent donc :

$$U(T) \propto \int_\Delta^\infty \epsilon(\epsilon - \Delta)^{1/2} n(\epsilon) d\epsilon \propto T^{5/2} \int_{\beta\Delta}^\infty \frac{x(x - \beta\Delta)^{1/2}}{e^x - 1} dx \quad (\text{C.48})$$

$$\Delta M_z \propto \int_\Delta^\infty (\epsilon - \Delta)^{1/2} n(\epsilon) d\epsilon \propto T^{3/2} \int_{\beta\Delta}^\infty \frac{(x - \beta\Delta)^{1/2}}{e^x - 1} dx \quad (\text{C.49})$$

En comparant au cas $B = 0$, on obtient ainsi les fonctions $F(b)$ et $G(b)$ en définissant $b = \beta\Delta$:

$$F(b) = \frac{\int_b^\infty \frac{(x - b)^{1/2}}{e^x - 1} dx}{\int_0^\infty \frac{x^{1/2}}{e^x - 1} dx} = 0,431 \int_b^\infty \frac{(x - b)^{1/2}}{e^x - 1} dx \quad (\text{C.50})$$

$$G(b) = \frac{\int_b^\infty \frac{x(x - b)^{1/2}}{e^x - 1} dx}{\int_0^\infty \frac{x^{3/2}}{e^x - 1} dx} = 0,561 \int_b^\infty \frac{x(x - b)^{1/2}}{e^x - 1} dx \quad (\text{C.51})$$

24. Lorsque $\Delta \ll k_B T$, le comportement est la loi de puissance $T^{3/2}$ observée en champ nul. Dans la limite opposée, comportement exponentiel.

* * *

Exercice : Bosons dans un système à deux niveaux

* * *

1. La fonction de partition grand canonique est donnée par l'expression générale

$$\mathcal{Z}_g(\beta, \alpha) = \prod_k \frac{1}{1 - e^{\alpha - \beta \epsilon_k}} \quad (\text{C.52})$$

Ici, il a deux états d'énergies 0 et ϵ , donc

$$\mathcal{Z}_g(\beta, \alpha) = \frac{1}{1 - e^\alpha} \frac{1}{1 - e^{\alpha - \beta \epsilon}} \quad (\text{C.53})$$

2. Le nombre moyen de particules est donné par

$$\langle N \rangle = \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}_g}{\partial \alpha} \right)_\beta = \frac{1}{e^{-\alpha} - 1} + \frac{1}{e^{\beta \epsilon - \alpha} - 1} \quad (\text{C.54})$$

Les deux termes représentent les facteurs d'occupation respectivement dans le fondamental et le premier état excité:

$$\langle n_f \rangle = \frac{1}{e^{-\alpha} - 1} \quad , \quad \langle n_e \rangle = \frac{1}{e^{\beta \epsilon - \alpha} - 1} \quad (\text{C.55})$$

3. Si $\langle N \rangle \rightarrow \infty$, le premier terme diverge comme $-1/\alpha$. Le potentiel chimique tend donc vers 0, si $\langle N \rangle$ tend vers ∞ , comme $\mu = -kT/\langle N \rangle$. Les particules sont quasiment toutes condensées dans le fondamental. L'énergie interne est donnée par

$$U = \frac{\epsilon}{e^{\beta \epsilon} - 1} \quad (\text{C.56})$$

4. Si on rajoute des particules, elles se condensent dans l'état fondamental. Le nombre de particules dans l'état excité sature à la valeur $1/(e^{\beta \epsilon} - 1)$ qui tend vers kT/ϵ à la limite classique $kT \gg \epsilon$. Dans cette limite, l'énergie moyenne est égale à kT .

5. Comme les fluctuations sont données par $\frac{\partial^2 \ln \mathcal{Z}_g}{\partial \alpha^2}$, on en déduit les fluctuations pour chacun des deux niveaux

$$\langle \Delta n_i \rangle^2 = \frac{\partial \langle n_i \rangle}{\partial \alpha} = \frac{e^{\beta \epsilon - \alpha} - 1 + 1}{(e^{\beta \epsilon - \alpha} - 1)^2} = \langle n_i \rangle + \langle n_i \rangle^2 \quad (\text{Einstein}) \quad (\text{C.57})$$

6. À haute température $\langle n_e \rangle \simeq \frac{k_B T}{\epsilon} \gg 1$, donc $\langle n_e \rangle^2 \gg \langle n_e \rangle$ et

$$\langle \Delta n_e \rangle^2 \simeq \langle n_e \rangle^2 \quad \implies \quad \frac{\delta n_e}{\langle n_e \rangle} \simeq 1 \quad (\text{C.58})$$

À basse température, $\langle n_e \rangle \ll 1$

$$\langle \Delta n_e \rangle^2 \simeq \langle n_e \rangle \quad , \quad \implies \quad \frac{\delta n_e}{\langle n_e \rangle} \simeq \frac{1}{\sqrt{\langle n_e \rangle}} \gg 1 . \quad (\text{C.59})$$

7. Dans la limite N grand,

$$\langle \Delta n_f \rangle^2 \simeq \langle \Delta N \rangle^2 = N + N^2 \simeq N^2 \quad \Longrightarrow \quad \frac{\delta n_f}{\langle n_f \rangle} \simeq \frac{\delta N}{N} \simeq 1 \quad (\text{C.60})$$

8. Les états possibles sont ($\#$ de bosons dans le fondamental, $\#$ de bosons dans l'état excité) = $(N, 0), (N-1, 1), \dots, (N-n, n), \dots, (0, N)$ d'énergies respectives $0, \epsilon, \dots, n\epsilon, \dots, N\epsilon$. La fonction de partition canonique est donc donnée par :

$$Z_c(\beta, N) = \sum_{n=0}^N e^{-\beta n\epsilon} = \frac{1 - e^{-\beta\epsilon(N+1)}}{1 - e^{-\beta\epsilon}}. \quad (\text{C.61})$$

9. L'énergie interne est donnée par

$$U = -\frac{\partial \ln Z_c}{\partial \beta} = \frac{\epsilon}{e^{\beta\epsilon} - 1} - \frac{(N+1)\epsilon}{e^{\beta\epsilon(N+1)} - 1}. \quad (\text{C.62})$$

Lorsque $N \rightarrow \infty$, on retrouve le même résultat que le résultat grand canonique.

10. Les fluctuations de l'énergie sont données par :

$$\langle \Delta E \rangle^2 = \frac{\partial^2 \ln Z_c}{\partial \beta^2} = -\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} = \epsilon \frac{e^{\beta\epsilon - \alpha} - 1 + 1}{(e^{\beta\epsilon - \alpha} - 1)^2} = \epsilon \langle E \rangle + \langle E \rangle^2. \quad (\text{C.63})$$

11. Comme l'énergie du fondamental est nulle et ne fluctue pas, cette fluctuation de l'énergie est celle de l'énergie de l'état excité. C'est donc que le nombre de particules dans l'état excité fluctue et comme le nombre total de particules en canonique est fixé, c'est aussi la fluctuation du nombre de particules dans le fondamental. Ainsi le fondamental joue de rôle de réservoir de particules qui s'échangent entre le fondamental et l'état excité. Les fluctuations sont données par

$$\langle \Delta n_f \rangle^2 = \langle \Delta n_e \rangle^2 = \frac{E}{\epsilon} + \frac{E^2}{\epsilon^2} \quad (\text{C.64})$$

ce qui est similaire au résultat de la question 5.

12. On vérifie que

$$\mathcal{Z}_g(\beta, \alpha) = \sum_{N=0}^{\infty} Z_c(\beta, N) e^{\alpha N} \quad (\text{C.65})$$

En effet,

$$\sum_{N=0}^{\infty} \frac{1 - e^{-\beta\epsilon(N+1)}}{1 - e^{-\beta\epsilon}} e^{\alpha N} = \frac{1}{1 - e^{-\beta\epsilon}} \left(\sum_{N=0}^{\infty} e^{\alpha N} - e^{-\beta\epsilon} \sum_{N=0}^{\infty} e^{(\alpha - \beta\epsilon)N} \right) = \frac{1}{1 - e^{-\beta\epsilon}} \left[\frac{1}{1 - e^{\alpha}} - \frac{e^{-\beta\epsilon}}{1 - e^{\alpha - \beta\epsilon}} \right] \quad (\text{C.66})$$

d'où finalement la vérification demandée.

CONTRÔLE CLASSANT DE PHYSIQUE STATISTIQUE PHY433

Lundi 7 septembre 2020

Durée : 3 heures

Le problème et l'exercice sont indépendants. Veuillez rédiger le problème sur copie rose et l'exercice sur copie jaune.

Un formulaire est proposé à la fin de ce texte.

Problème - deux heures conseillées - copie rose

* * *

Ferromagnétisme d'électrons itinérants

* * *

Une formule utile, le développement de Sommerfeld. Pour une fonction $g(\epsilon)$, on a le développement basse température :

$$\int_0^\infty g(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon = \int_0^\mu g(\epsilon) d\epsilon + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 g'(\epsilon_F) + \dots, \quad (1)$$

ou encore

$$\int_0^\infty g(\epsilon) f'(\epsilon) d\epsilon = -g(\mu) - \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 g''(\epsilon_F) + \dots. \quad (2)$$

où $f(\epsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1}$ est le facteur de Fermi et $\mu = \mu(T)$ est le potentiel chimique. On rappelle que $\epsilon_F = \mu(T = 0)$.

Dans un isolant ferromagnétique, l'ordre magnétique est dû à l'alignement des moments magnétiques localisés sur les sites d'un réseau. Dans un métal, les électrons qui portent le moment magnétique ne sont pas localisés aux sites d'un réseau, ils sont dits "itinérants". On cherche à décrire ici comment l'interaction entre ces électrons peut conduire à un magnétisme spontané.

On commence par considérer un gaz d'électrons plongé dans un champ magnétique \vec{B} constant et uniforme. Du fait de l'interaction Zeeman de leur moment magnétique avec le champ, le gaz d'électrons acquiert une aimantation M proportionnelle au champ appliqué. Ce phénomène est désigné sous le nom de paramagnétisme de Pauli.¹ C'est l'équivalent du paramagnétisme de Curie vu en PC pour des moments localisés.

¹Le champ magnétique modifie aussi la trajectoire des électrons, ce qui contribue à une contribution "orbitale" à l'aimantation. Cette contribution n'est pas considérée ici.

Le but de ce problème est d'abord de décrire ce paramagnétisme de Pauli, puis de montrer qu'en présence d'interactions entre électrons le système peut présenter une aimantation spontanée en l'absence de champ magnétique.

Les électrons de la bande de conduction d'un métal sont d'abord traités comme des particules *sans interaction* dans une bande d'énergie caractérisée par une densité d'états $D(\epsilon)$ où ϵ est l'énergie cinétique. Dans un champ magnétique, l'énergie d'un électron devient

$$E = \epsilon + \sigma \mu_B B \quad (3)$$

où $\sigma = \pm 1$ et μ_B est le magnéton de Bohr. On rappelle pour cela que la projection du spin de l'électron le long d'un axe de quantification z , ici la direction du champ magnétique, est $s_z = \sigma \hbar/2$ avec $\sigma = \pm 1$. Son moment magnétique est $\mu_z = -(e/m) s_z = -(e\hbar/2m) \sigma \equiv -\mu_B \sigma$ et l'interaction Zeeman est $-\mu_z B = \sigma \mu_B B$. En présence du champ, on a donc deux populations d'électrons indépendants, de spins opposés.

Cas sans interactions

1. Rappeler, en vous aidant au besoin du formulaire, pourquoi la densité d'états $D(\epsilon)$ d'électrons libres à trois dimensions se comporte comme $D(\epsilon) \propto \epsilon^b$ où on précisera la valeur de l'exposant b . Dans la suite on n'utilisera pas cette dépendance, sauf quand on considèrera explicitement le cas du gaz d'électrons libres à trois dimensions.
2. Montrer que les densités d'états pour les électrons de spin positif (\uparrow) ou négatif (\downarrow) sont égales à $\frac{1}{2}D(E \pm \mu_B B)$, en précisant bien pour chaque projection du spin quelle est la densité d'états correspondante. Représenter les deux densités d'états en précisant pour ces deux populations la position du fondamental et celle du niveau de Fermi.
3. On note N_σ le nombre total d'électrons de spins σ et N le nombre total d'électrons $N = N_\downarrow + N_\uparrow$. Montrer que l'aimantation acquise par le gaz d'électrons est :

$$M = \mu_B(N_\downarrow - N_\uparrow) = \frac{\mu_B}{2} \int_0^\infty D(\epsilon) [f(\epsilon - \mu_B B) - f(\epsilon + \mu_B B)] d\epsilon \quad (4)$$

où $f(\epsilon) = 1/(e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1)$ est le facteur de Fermi. μ est le potentiel chimique (que l'on ne confondra pas avec le moment magnétique μ_z ou le magnéton de Bohr μ_B). On rappelle que le rapport gyromagnétique pour les électrons est négatif.

4. Que devient cette expression dans la limite de champ faible ? On développera la relation précédente au premier ordre en champ.
5. On définit la susceptibilité $\chi(T)$ comme la réponse linéaire de l'aimantation au champ extérieur, par unité de volume :

$$\chi(T) = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial M}{\partial B} \right|_{B=0} \quad (5)$$

et on note $\chi_0(T)$ son expression en l'absence d'interaction entre électrons. Donner l'expression de $\chi_0(T)$ sous la forme d'une intégrale de la densité d'états. Que devient son expression $\chi_0(T=0)$ à température nulle ? On note ϵ_F l'énergie de Fermi.

6. Pour des électrons libres à trois dimensions, montrer que la susceptibilité peut se récrire

$$\chi_0(T=0) = \frac{3N}{2V} \frac{\mu_B^2}{k_B T_F} \quad (6)$$

où T_F est la température de Fermi. Comment ce comportement se compare-t-il à celui de la susceptibilité de Curie pour des moments localisés ?

7. En utilisant le développement (2), dit de Sommerfeld, écrire la susceptibilité à basse température ($T \ll T_F$) en fonction de la densité d'états et de ses dérivées, et du potentiel chimique $\mu(T)$.

Pour les deux questions suivantes, on utilisera un développement de Taylor au premier ordre en μ de la densité d'états et de la densité d'états intégrée :

$$\begin{aligned} N_{<}(\mu) &= N_{<}(\epsilon_F) + D(\epsilon_F)(\mu - \epsilon_F) + \dots \\ D(\mu) &= D(\epsilon_F) + D'(\epsilon_F)(\mu - \epsilon_F) + \dots, \end{aligned}$$

où $N_{<}(\epsilon)$ est la densité d'états intégrée: $N_{<}(\epsilon) = \int_0^\epsilon D(\epsilon') d\epsilon'$.

8. Même à basse température, le potentiel chimique n'est plus exactement égal à sa valeur à température nulle ϵ_F . Il faut maintenant déterminer la dépendance $\mu(T)$ pour $T \ll T_F$. En exprimant le fait que le nombre de particules $N = \int_0^\infty D(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon$ est indépendant de la température, c'est-à-dire $N(T) = N(T=0) = N$, et en utilisant encore le développement de Sommerfeld, en déduire la dépendance $\mu(T)$ à basse température :

$$\mu(T) = \epsilon_F - \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{D'(\epsilon_F)}{D(\epsilon_F)}. \quad (7)$$

9. Récrire la susceptibilité à basse température ($T \ll T_F$) en fonction de la densité d'états et de ses dérivées, le tout au niveau de Fermi ϵ_F .

10. Pour des électrons libres à trois dimensions, montrer qu'on peut récrire la dépendance en température sous la forme

$$\chi_0(T) = \chi_0(T=0) \left(1 - \frac{\pi^2}{12} \frac{T^2}{T_F^2} \right) \quad (8)$$

Indication : on calculera les rapports $D'(\epsilon_F)/D(\epsilon_F)$ et $D''(\epsilon_F)/D(\epsilon_F)$ en utilisant le résultat de la question 1.

Cas avec interactions - Diagramme des phases

Le modèle de Stoner est un modèle simple qui montre que la prise en compte des interactions entre ces électrons peut conduire à l'existence d'un état ferromagnétique. On suppose que les états électroniques d'un spin donné $\sigma \hbar/2$ interagissent par une interaction constante répulsive $U > 0$ avec les électrons de spin opposé. Cette interaction a tendance à favoriser l'alignement des spins itinérants. On suppose que l'énergie E d'un électron de spin σ devient

$$E_\uparrow = \epsilon + \mu_B B + U \frac{N_\downarrow - N_\uparrow}{N}, \quad E_\downarrow = \epsilon - \mu_B B + U \frac{N_\uparrow - N_\downarrow}{N} \quad (9)$$

où ϵ est l'énergie cinétique de l'électron.

11. En modifiant la relation (4), écrire la nouvelle expression de l'aimantation en présence de l'interaction U . On note qu'elle dépend elle-même de l'aimantation (relation d'autocohérence). Pour alléger les calculs, on pourra noter $\delta n = \frac{N_{\downarrow} - N_{\uparrow}}{N} = \frac{M}{\mu_B}$.
12. Dans la limite $N_{\downarrow} - N_{\uparrow} \ll N$, montrer que l'effet des interactions peut se décrire comme celui d'un champ moyen B_m donné par:

$$B_m = \lambda \frac{M}{V} \quad (10)$$
 Donner l'expression de la constante λ . Exprimer la susceptibilité $\chi(T)$ en présence d'interactions en fonction de λ et de la susceptibilité $\chi_0(T)$ sans interaction.
13. À température nulle, montrer que la susceptibilité diverge lorsque l'interaction U atteint une valeur critique que l'on déterminera. Cette divergence signale l'existence d'une aimantation spontanée lorsque $U > U_c$.
14. En partant de l'expression (8) de la susceptibilité du gaz d'électrons à trois dimensions, toujours dans la limite $T \ll T_F$, montrer que, dans le cas où $U > U_c$, la susceptibilité $\chi(T)$ diverge pour une valeur critique de la température T_c dont on donnera l'expression. On montre ainsi l'existence d'une transition paramagnétique-ferromagnétique à la température T_c .
15. Dans le plan (U, T) , représenter schématiquement le diagramme des phases paramagnétique ferromagnétique, dans la région du plan $U \simeq U_c$ et $T \simeq T_c \ll T_F$.

Cas avec interactions - Comportement critique

On veut maintenant calculer la dépendance en température de l'aimantation spontanée, en dessous de la température critique T_c . Pour cela, on aura besoin du développement de la fonction de Fermi au troisième ordre en champ B :

$$f(\epsilon - \mu_B B) = f(\epsilon) - \mu_B B \frac{\partial f}{\partial \epsilon} + \frac{1}{2} (\mu_B B)^2 \frac{\partial^2 f}{\partial \epsilon^2} - \frac{1}{6} (\mu_B B)^3 \frac{\partial^3 f}{\partial \epsilon^3} . \quad (11)$$

On notera aussi que les intégrations par parties impliquant la densité d'états et la fonction de Fermi ne font pas intervenir de terme "tout intégré" et que par exemple :

$$\int_0^{\infty} D(\epsilon) f^{(n)}(\epsilon) d\epsilon = (-1)^{n-1} \int_0^{\infty} D^{(n-1)}(\epsilon) f'(\epsilon) d\epsilon \quad (12)$$

où $\dots^{(n)}$ indique la dérivée n^{ème}.

16. Tout d'abord, dans cette question et les deux prochaines, on revient au cas sans interaction, $U = 0$. En écrivant que le nombre N de particules

$$N = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} D(\epsilon) [f(\epsilon - \mu_B B) + f(\epsilon + \mu_B B)] d\epsilon \quad (13)$$

est fixé, en déduire la dépendance $\mu = \mu(T, B)$ du potentiel chimique à l'ordre deux en température (ce qui a déjà été fait à la question 8) et en champ (on négligera les termes croisés en $T^2 B^2$).

17. En déduire la dépendance en température et en champ de la densité d'états à l'énergie $\mu(T, B)$. On la notera simplement $D(\mu)$.

18. Calculer l'aimantation au troisième ordre en champ. Montrer que, pour le gaz d'électrons à trois dimensions, et toujours en négligeant les termes croisés :

$$\frac{M}{\mu_B D(\epsilon_F)} = \mu_B B \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right] - \frac{(\mu_B B)^3}{6\epsilon_F^2} . \quad (14)$$

Ce calcul étant assez lourd, on pourra admettre et utiliser ce résultat pour les questions suivantes.

19. On revient maintenant au cas où le champ magnétique appliqué B est nul, mais où l'interaction U est finie et supérieure à la valeur critique U_c . En remplaçant dans (14) le champ extérieur par le champ effectif B_m calculé plus haut, en déduire une relation d'autocohérence pour l'aimantation, c'est-à-dire une équation non linéaire pour M . On fera apparaître la température critique T_c calculée plus haut.
20. Montrer que si $T > T_c$, cette équation n'a qu'une solution $M = 0$.
21. Montrer que si $T < T_c$, il existe deux autres solutions non nulles pour l'aimantation. Montrer qu'elles s'écrivent au voisinage de T_c :

$$\frac{M}{N\mu_B} \simeq \pm \frac{3\pi}{2} \frac{\sqrt{T_c(T_c - T)}}{T_F} . \quad (15)$$

22. Comparer cette dépendance en température au cas du modèle d'Ising en champ moyen pour des moments localisés.

Exercice - une heure conseillée - copie jaune

* * *

Défauts dans les cristaux

* * *

Rappel, la formule de Stirling, pour $X \gg 1$:

$$\ln X! = X \ln X - X + \dots \quad (16)$$

A - Lacunes

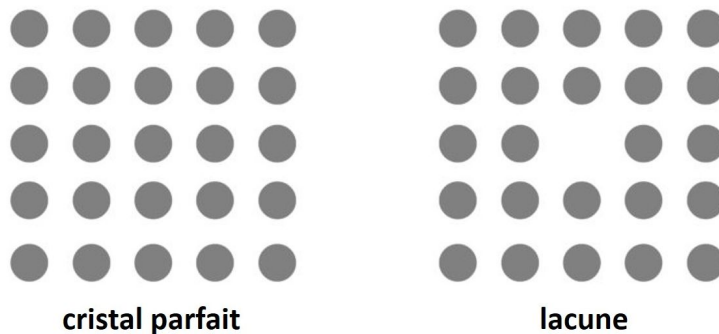


Figure 1: Un atome a migré vers l'extérieur, laissant un site vacant dans le cristal.

À très basse température, les atomes d'un cristal sont disposés aux nœuds d'un réseau cristallin régulier. Lorsque la température augmente, des atomes peuvent migrer vers l'extérieur du cristal, laissant un site vide appelé *lacune*. Ces défauts cristallins ont un coût énergétique, mais ils existent à température finie. On cherche à déterminer leur concentration en fonction de la température, sans se soucier de la cinétique de formation de ces lacunes. On note N le nombre d'atomes dans le cristal parfait.

On suppose que l'énergie $\epsilon > 0$ nécessaire à la création d'une lacune est indépendante de sa position dans le cristal et du nombre de lacunes créées. Pour calculer le nombre $n(T)$ de ces défauts à la température T , on va utiliser successivement les formalismes microcanonique et canonique.

Approche microcanonique

Le système constitué de n lacunes est isolé.

1. Calculer son énergie $E(n)$, le nombre de configurations $W(E)$ pour une énergie donnée, et l'entropie $S(n)$, dans la limite $N \gg n \gg 1$.

2. Calculer la température microcanonique $T(n)$ du système.
3. En inversant cette relation, calculer le nombre $n(T)$ de lacunes à la température T , dans la limite $k_B T \ll \epsilon$.

Approche canonique

Le cristal est en équilibre à la température T .

4. Calculer la fonction de partition canonique $Z_c(\beta)$ du système à la température T . On notera pour cela qu'il suffit de connaître la fonction de partition $z_c(\beta)$ associée à chaque site qui peut être soit occupé avec l'énergie 0, soit vide (lacune) avec l'énergie ϵ . En déduire l'énergie moyenne du système et par conséquent le nombre moyen $n(T)$ de lacunes.
5. Déterminer la contribution de ces défauts à la capacité thermique du cristal, dans la limite basse température.
6. Application numérique: calculer n/N pour $\epsilon = 1$ eV et $T = 1000$ K. On donnera une estimation la plus simple possible en rappelant la correspondance entre échelles d'énergie et de température.
7. Estimer la température de fusion du cristal (Un cristal fond quand il contient plus de 1% de lacunes).
8. Vérifier que les expressions obtenues de $W(E)$ en microcanonique et $Z_c(\beta)$ en canonique vérifient bien la relation

$$Z_c(\beta) = \sum_E W(E) e^{-\beta E} \quad (17)$$

B - Défauts de Frenkel

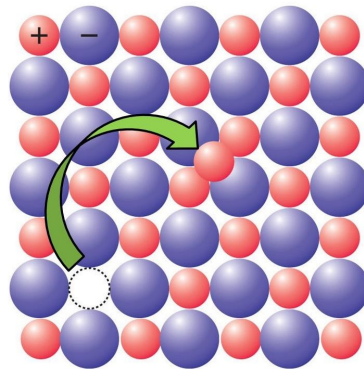


Figure 2: *Un défaut de Frenkel est constitué par la migration d'un cation vers un site interstitiel.*

On considère maintenant un cristal ionique, tel que schématisé sur la figure 2. À température finie, le plus petit des deux atomes, en général un cation, peut se déplacer vers un site dit "interstitiel" en laissant un site vacant (Figure 2). Ce défaut est appelé "défaut de Frenkel". On rencontre cette situation dans les sels où les cations sont beaucoup plus petits que les ions et peuvent migrer facilement, par exemple dans ZnS, AgCl, AgBr, AgI, où les cations Zn^{2+} et Ag^+ sont beaucoup plus petits que les anions.

Un défaut est donc constitué par la migration d'un cation d'un site régulier vers un site interstitiel. Si un cation est sur un site du cristal parfait, on dit qu'il est sur un site régulier et on note son énergie ϵ_R . S'il est sur un site interstitiel son énergie est $\epsilon_I > \epsilon_R$. N est le nombre de positions régulières, c'est aussi le nombre de paires anion-cation dans le cristal parfait (donc $2N$ ions). N_I est le nombre de positions interstitielles. N et N_I sont du même ordre de grandeur.

On suppose que l'énergie pour déplacer un cation d'un site régulier vers un site interstitiel ne dépend pas des positions de départ et d'arrivée. On la notera $\epsilon = \epsilon_I - \epsilon_R$.

L'exercice consiste à calculer, en fonction de la température, le nombre $n(T)$ de défauts c'est-à-dire le nombre de cations ayant migré de leur site régulier vers les sites interstitiels, en utilisant des approches statistiques différentes.

Approche microcanonique

9. Calculer le nombre $W(n)$ de possibilités de déplacer n atomes depuis N sites réguliers vers N_I sites interstitiels.
10. En déduire l'entropie $S(n)$ et la température microcanonique $T(n)$.
11. En inversant cette relation en déduire que, dans la limite $n \ll N, N_I$:

$$n \sim \sqrt{NN_I} e^{-\epsilon/2k_B T}. \quad (18)$$

Approche canonique

On considère que chaque site régulier est soit rempli avec l'énergie ϵ_R , soit vide avec l'énergie 0, et que chaque site interstitiel est soit rempli avec l'énergie ϵ_I , soit vide avec l'énergie 0. L'énergie d'une configuration est donc

$$E(\{n_R\}, \{n_I\}) = \sum_{r=1}^N n_R^{(r)} \epsilon_R + \sum_{i=1}^{N_I} n_I^{(i)} \epsilon_I \quad (19)$$

où $n_R^{(r)} = 0$ ou 1 est le remplissage du site régulier r avec $r \in [1, N]$ et $n_I^{(i)} = 0$ ou 1 est le remplissage du site interstitiel i avec $i \in [1, N_I]$.

12. Pourquoi ne peut-on pas factoriser la fonction de partition canonique $Z_c(\beta)$ en produit sur les sites réguliers et sur les sites interstitiels de fonctions de partition élémentaires à un site ?

Approche grand-canonique

13. Montrer que grâce au formalisme grand-canonique, on peut factoriser la fonction de partition, en introduisant le potentiel chimique adimensionné $\alpha = \beta\mu$. Calculer la fonction de partition grand-canonique $\mathcal{Z}_g(\beta, \alpha)$.
14. Calculer en fonction de α le nombre moyen $n(T)$ de cations sur les sites interstitiels et le nombre moyen $N - n(T)$ de cations sur les sites réguliers. En éliminant le potentiel chimique, en déduire le nombre moyen d'atomes $n(T)$, dans la limite $n \ll N$. Montrer que l'on retrouve le résultat de la question 11.
15. Calculer le potentiel chimique $\mu(T)$.
16. La forme de la variation obtenue vous rappelle-t-elle une expression obtenue pour le potentiel chimique d'un semi-conducteur ? Commenter l'analogie.

Quelques points de repère et constantes universelles

Microcanonique	E et N fixés		
$p_m(E) = \frac{1}{W}$	$W(E, N)$	$S(E, N) = k_B \ln W$	$\beta = \frac{\partial \ln W}{\partial E}$
Canonique	$\beta = 1/k_B T$ et N fixés		
$p_m(E) = \frac{e^{-\beta E}}{Z_c}$	$Z_c(\beta, N) = \sum_m e^{-\beta E}$	$F(\beta, N) = -k_B T \ln Z_c$	$\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z_c}{\partial \beta}$
	Énergie libre	$F(\beta, N) = \langle E \rangle - TS$	$\langle \Delta E^2 \rangle = \frac{\partial^2 \ln Z_c}{\partial \beta^2}$
Grand-canonique	$\beta = 1/k_B T, \alpha = \mu/k_B T$ fixés		
$p_m(E, N) = \frac{e^{-\beta E + \alpha N}}{Z_g}$	$Z_g(\beta, \alpha) = \sum_N \sum_m e^{-\beta E + \alpha N}$	$\mathcal{A}(\beta, \alpha) = -k_B T \ln Z_g$	$\langle E \rangle = -\left. \frac{\partial \ln Z_g}{\partial \beta} \right _{\alpha}$
	Grand potentiel	$\mathcal{A}(\beta, \alpha) = \langle E \rangle - TS - \mu \langle N \rangle$	$\langle N \rangle = \left. \frac{\partial \ln Z_g}{\partial \alpha} \right _{\beta}$
		$\mathcal{A}(\beta, \alpha) = -PV$	$\langle \Delta E^2 \rangle = \left. \frac{\partial^2 \ln Z_g}{\partial \beta^2} \right _{\alpha}$
			$\langle \Delta N^2 \rangle = \left. \frac{\partial^2 \ln Z_g}{\partial \alpha^2} \right _{\beta}$

- Identité thermodynamique fondamentale :

$$dU = TdS - PdV + \mu dN$$

- Longueur thermique de de Broglie :

$$\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

- Nombre d'états d'énergie inférieure à une énergie ε donnée (en d dimensions) :

$$N_{<}(\varepsilon) = gV \frac{\text{Volume de l'espace des } \vec{k} \text{ tel que } \varepsilon_{\vec{k}} < \varepsilon}{(2\pi)^d}$$

où g est une éventuelle dégénérescence.

- Densité d'états $D(\varepsilon) = \frac{dN_{<}(\varepsilon)}{d\varepsilon}$: $D(\varepsilon)d\varepsilon$ est le nombre d'états dans une tranche d'énergie $[\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon]$.
- Facteurs de Fermi et de Bose

$$f_k^F = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)} + 1} \quad f_k^B = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)} - 1}$$

- Thermodynamique des gaz quantiques

$$\langle N \rangle = \sum_k f_k \quad , \quad U = \langle E \rangle = \sum_k f_k \varepsilon_k \quad , \quad PV = -\mathcal{A} = k_B T \ln \mathcal{Z}_g$$

avec

$$\mathcal{Z}_g^{fermions} = \prod_k (1 + e^{\alpha - \beta \varepsilon_k}) \quad , \quad \mathcal{Z}_g^{bosons} = \prod_k \frac{1}{1 - e^{\alpha - \beta \varepsilon_k}} \quad .$$

Constantes universelles approchées

Constante de Planck	$h = 2\pi\hbar = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J.s}$
Charge élémentaire	$e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$
	$\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} = 2,3 \times 10^{-28} \text{ J.m}$
Masse de l'électron	$m_e = 9,1 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Magnéton de Bohr	$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9,27 \times 10^{-24} \text{ J.T}^{-1}$
Rapport gyromagnétique de l'électron	$\gamma = -\frac{e}{2m_e}$
Masse du proton et du neutron	$m_n = 1,67 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Constante de Boltzmann	$k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J. K}^{-1}$
Nombre d'Avogadro	$N_A = 6 \times 10^{23}$
Conversion température-énergie	$1/40 \text{ eV} \simeq k_B \times 300 \text{ K}$
Perméabilité magnétique du vide	$\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ kg.m.A}^{-2}.\text{s}^{-2}$

CONTRÔLE CLASSANT DE PHYSIQUE STATISTIQUE PHY433

Corrigé

* * *

Problème : Ferromagnétisme d'électrons itinérants

* * *

1. Le nombre d'états de vecteur d'onde inférieur à un vecteur d'onde donné k (en module) est proportionnel au volume de l'espace des phases $\propto k^d$. Pour les particules massives, la relation de dispersion est quadratique $\epsilon \propto k^2$. Le nombre d'états $N_{<}(\epsilon)$ d'énergie inférieure à une énergie donnée ϵ est donc proportionnel à $\epsilon^{d/2}$. La densité d'états est la dérivée de cette quantité. Par conséquent $D(\epsilon) \propto \epsilon^{d/2-1}$ et à trois dimensions $D(\epsilon) \propto \sqrt{\epsilon}$.
2. La densité d'états en champ nul pour chaque population de spin donné est $\frac{1}{2}D(\epsilon)$. Sous champ magnétique, l'énergie des électrons de spin σ devient $E = \epsilon + \sigma\mu_B B$. La densité d'états des électrons d'énergie E de de spin σ est maintenant $D_\sigma(E) = \frac{1}{2}D(E - \sigma\mu_B B)$ où $D(E)$ est la densité d'états en champ nul.

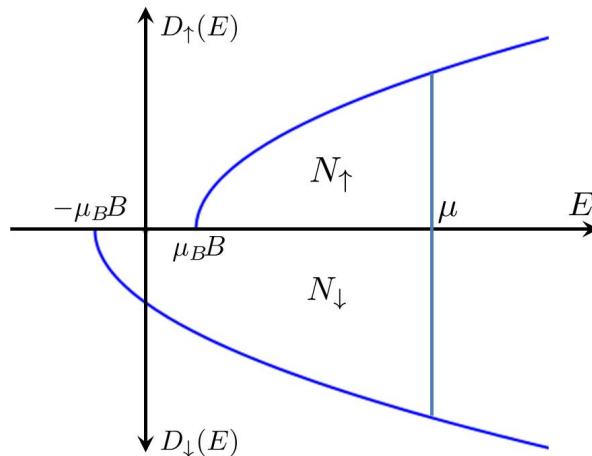


Figure 1: Densités d'états de spins \downarrow et \uparrow . Sous champ magnétique, les moments magnétiques ont tendance à s'aligner le long du champ. Le nombre d'électrons de spin \downarrow est supérieur au nombre d'électrons de spin \uparrow , d'où une aimantation finie (le rapport gyromagnétique est négatif).

3. Le nombre d'électrons de spin σ est donné par

$$N_\sigma = \int_{\sigma\mu_B B}^{\infty} D_\sigma(E) f(E) dE \quad (\text{C.1})$$

où f est le facteur de Fermi. Par conséquent l'aimantation est donnée par

$$M = \mu_B(N_{\downarrow} - N_{\uparrow}) = \mu_B \left(\int_{-\mu_B B}^{\infty} D_{\downarrow}(E) f(E) dE - \int_{\mu_B B}^{\infty} D_{\uparrow}(E) f(E) dE \right) \quad (\text{C.2})$$

$$M = \frac{\mu_B}{2} \left(\int_{-\mu_B B}^{\infty} D(E + \mu_B B) f(E) dE - \int_{\mu_B B}^{\infty} D(E - \mu_B B) f(E) dE \right) \quad (\text{C.3})$$

ou encore, avec le changement de variable $\epsilon = E - \sigma \mu_B B$, où ϵ est précisément l'énergie cinétique :

$$M = \frac{\mu_B}{2} \left(\int_0^{\infty} D(\epsilon) f(\epsilon - \mu_B B) d\epsilon - \int_0^{\infty} D(\epsilon) f(\epsilon + \mu_B B) d\epsilon \right). \quad (\text{C.4})$$

4. Si l'énergie $\mu_B B$ est faible devant l'énergie de Fermi, on peut effectuer le développement au premier ordre en champ :

$$f(\epsilon + \sigma \mu_B B) = f(\epsilon) + \frac{\partial f}{\partial \epsilon} \sigma \mu_B B, \quad (\text{C.5})$$

de sorte que l'aimantation devient :

$$M = \mu_B^2 B \int_0^{\infty} D(\epsilon) \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right) d\epsilon. \quad (\text{C.6})$$

5. On en déduit la susceptibilité $\chi_0(T)$:

$$\chi_0(T) = \frac{\mu_B^2}{V} \int_0^{\infty} D(\epsilon) \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right) d\epsilon. \quad (\text{C.7})$$

À température nulle, le facteur de Fermi est une marche d'escalier et sa dérivée une fonction δ :

$$-\frac{\partial f(\epsilon)}{\partial \epsilon} \longrightarrow \delta(\epsilon - \epsilon_F), \quad (\text{C.8})$$

et la susceptibilité devient :

$$\chi_0(T) = \frac{\mu_B^2}{V} D(\epsilon_F), \quad (\text{C.9})$$

où ϵ_F est l'énergie de Fermi.

6. À trois dimensions, la densité d'états intégrée varie comme $N_{<}(\epsilon) = \alpha \epsilon^{3/2}$ et par définition de l'énergie de Fermi, $N = N_{<}(\epsilon_F) = \alpha \epsilon_F^{3/2}$. La densité d'états varie comme $D(\epsilon) = \frac{\partial N_{<}(\epsilon)}{\partial \epsilon} = \frac{3}{2} \alpha \epsilon^{1/2} = \frac{3}{2} N_{<}(\epsilon) / \epsilon$. On a donc la relation suivante entre densité d'états au niveau de Fermi et nombre total de particules :

$$D(\epsilon_F) = \frac{3}{2} \frac{N}{\epsilon_F}. \quad (\text{C.10})$$

La susceptibilité peut donc se récrire :

$$\chi_0(T) = \frac{3}{2} \frac{N}{V} \frac{\mu_B^2}{k_B T}. \quad (\text{C.11})$$

On rappelle que pour une densité N/V de moments localisés, la susceptibilité, dite de Curie, varie comme l'inverse de la température :

$$\chi_{Curie}(T) = \frac{N}{V} \frac{\mu_B^2}{k_B T}. \quad (\text{C.12})$$

7. On utilise le développement de Sommerfeld (relation 2 de l'énoncé) avec $g(\epsilon) = -D(\epsilon)$

$$\chi_0(T) = \frac{\mu_B^2}{V} \left(D(\mu) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 D''(\epsilon_F) \right). \quad (\text{C.13})$$

8. Pour déterminer la variation du potentiel chimique à basse température, on écrit le nombre total de particules N , d'une part à température finie et d'autre part à température nulle. À température finie, en utilisant le développement de Sommerfeld, on obtient

$$N = \int_0^\infty D(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon = - \int_0^\infty N_{<}(\epsilon) f'(\epsilon) d\epsilon = N_{<}(\mu) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 D'(\epsilon_F) \quad (\text{C.14})$$

et comme à température nulle, on a par définition $N = N_{<}(\epsilon_F)$, on en déduit le développement :

$$N_{<}(\mu) = N - \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 D'(\epsilon_F) \quad (\text{C.15})$$

qui est un développement de Taylor au premier ordre

$$N_{<}(\mu) = N_{<}(\epsilon_F) + D(\epsilon_F)(\mu - \epsilon_F) + \dots \quad (\text{C.16})$$

dont on déduit la variation du potentiel chimique $\mu(T)$ à basse température.

$$\mu(T) = \epsilon_F - \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{D'(\epsilon_F)}{D(\epsilon_F)}. \quad (\text{C.17})$$

9. Dans l'expression (C.13), il faut maintenant déterminer la densité d'états $D(\mu)$ en fonction de $D(\epsilon_F)$ en utilisant le développement au premier ordre :

$$D(\mu) = D(\epsilon_F) + D'(\epsilon_F)(\mu - \epsilon_F) + \dots \quad (\text{C.18})$$

L'expression C.17 de $\mu - \epsilon_F$ conduit à :

$$D(\mu) = D(\epsilon_F) - \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{D'(\epsilon_F)^2}{D(\epsilon_F)} + \dots \quad (\text{C.19})$$

dont on déduit la susceptibilité à température finie :

$$\chi_0(T) = \frac{\mu_B^2}{V} \left[D(\epsilon_F) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left(D''(\epsilon_F) - \frac{D'(\epsilon_F)^2}{D(\epsilon_F)} \right) \right] \quad (\text{C.20})$$

ou

$$\chi_0(T) = \chi_0(T=0) \left[1 + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left(\frac{D''(\epsilon_F)}{D(\epsilon_F)} - \frac{D'(\epsilon_F)^2}{D(\epsilon_F)^2} \right) \right]. \quad (\text{C.21})$$

10. Comme $D(\epsilon) \propto \epsilon^{1/2}$, on a $D'/D = \frac{1}{2\epsilon_F}$ et $D''/D = -\frac{1}{4\epsilon_F^2}$ de sorte que, finalement

$$\chi_0(T) = \chi_0(T=0) \left(1 - \frac{\pi^2}{12} \frac{T^2}{T_F^2} \right) \quad (\text{C.22})$$

puisque $k_B T_F = \epsilon_F$.

11. La relation (4) de l'énoncé devient :

$$M = \frac{\mu_B}{2} \int_0^\infty D(\epsilon) [f(\epsilon - \mu_B B - U \delta n) - f(\epsilon + \mu_B B + U \delta n)] d\epsilon \quad (\text{C.23})$$

avec $\delta n = \frac{N_\downarrow - N_\uparrow}{N} = \frac{M}{N \mu_B}$.

12. Tout se passe comme si on avait un champ total :

$$B + \frac{U}{\mu_B} \delta n = B + \frac{U}{N\mu_B^2} M \equiv B + B_m \quad (\text{C.24})$$

où le champ effectif B_m , proportionnel lui-même à l'aimantation M , est donné par

$$B_m = \frac{U}{N\mu_B^2} M \equiv \lambda \frac{M}{V} , \quad (\text{C.25})$$

avec la constante λ :

$$\lambda = \frac{U}{(N/V)\mu_B^2} . \quad (\text{C.26})$$

Par définition de la susceptibilité, le champ total $B + B_m$ induit une aimantation qui lui est proportionnelle :

$$\frac{M}{V} = \chi_0(T)(B + B_m) = \chi_0(T)(B + \lambda \frac{M}{V}) \quad (\text{C.27})$$

De cette relation d'autocohérence, on déduit l'aimantation M en fonction du champ extérieur B :

$$\frac{M}{V} = \frac{\chi_0(T)}{1 - \lambda\chi_0(T)} B \quad (\text{C.28})$$

ce qui donne la susceptibilité en présence d'interactions :

$$\chi(T) = \frac{\chi_0(T)}{1 - \lambda\chi_0(T)} . \quad (\text{C.29})$$

avec $\chi_0 = \frac{\mu_B^2}{V} D(\epsilon_F)$, $\lambda = \frac{U}{(N/V)\mu_B^2}$ et $\lambda\chi_0 = \frac{U}{N} D(\epsilon_F)$.

13. À température nulle, la susceptibilité diverge si $\lambda\chi_0(T = 0)$ devient supérieur à 1, c'est-à-dire si l'interaction est supérieure à une valeur critique U_c donnée par

$$U_c \frac{D(\epsilon_F)}{N} = 1 \quad \text{ou} \quad U_c = \frac{2}{3} \epsilon_F . \quad (\text{C.30})$$

14. À température finie, la susceptibilité devient ($a = \frac{\pi^2}{12T_F^2}$) :

$$\chi(T) = \frac{\chi_0(1 - aT^2)}{1 - U/U_c(1 - aT^2)} \quad (\text{C.31})$$

puisque $\lambda\chi_0(T = 0) = U/U_c$. Elle ne diverge pas si $U < U_c$. Si $U > U_c$, elle diverge pour la température T_c donnée par

$$1 - aT_c^2 = \frac{U_c}{U} \quad (\text{C.32})$$

c'est-à-dire

$$T_c = T_F \frac{\sqrt{12}}{\pi} \sqrt{\frac{U - U_c}{U}} \simeq T_F \frac{\sqrt{12}}{\pi} \sqrt{\frac{U - U_c}{U_c}} . \quad (\text{C.33})$$

15. Diagramme de phases

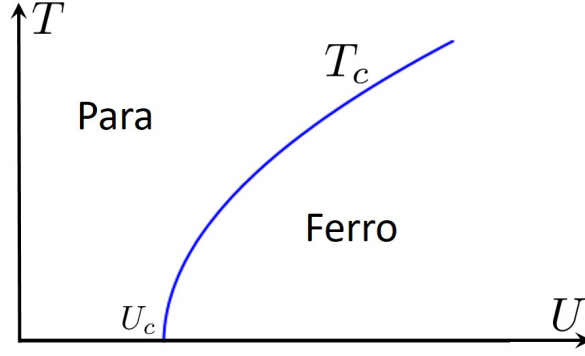


Figure 2: Diagramme de phases.

16. Écrivons que le nombre de particules est fixé. Sous champ et à température finie, il s'écrit :

$$N = \frac{1}{2} \int_0^\infty D(\epsilon) [f(\epsilon - \mu_B B) + f(\epsilon + \mu_B B)] d\epsilon, \quad (\text{C.34})$$

que l'on développe au second ordre en B :

$$N = \int_0^\infty D(\epsilon) d\epsilon + \frac{1}{2} (\mu_B B)^2 \int_0^\infty D(\epsilon) \frac{\partial^2 f}{\partial \epsilon^2} d\epsilon. \quad (\text{C.35})$$

Le premier terme a déjà été calculé (éq. C.15) à température finie et il suffit de calculer le second à température nulle ($\int_0^\infty D(\epsilon) f''(\epsilon) d\epsilon = -\int_0^\infty D'(\epsilon) f'(\epsilon) d\epsilon = D'(\epsilon_F)$) ce qui donne, à l'ordre 2 en T et en B :

$$N = \int_0^{\epsilon_F} D(\epsilon) d\epsilon = \int_0^\mu D(\epsilon) d\epsilon + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 D'(\epsilon_F) + \frac{1}{2} (\mu_B B)^2 D'(\epsilon_F) \quad (\text{C.36})$$

d'où la dépendance du potentiel chimique en T et B :

$$\mu = \mu(T, B) = \epsilon_F - \frac{D'(\epsilon_F)}{D(\epsilon_F)} \left[\frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 + \frac{1}{2} (\mu_B B)^2 \right]. \quad (\text{C.37})$$

17. À partir du développement au premier ordre $D(\mu) = D(\epsilon_F) + (\mu - \epsilon_F) D'(\epsilon_F)$, et de l'expression du potentiel chimique $\mu = \mu(T, B)$, on obtient :

$$D(\mu) = D(\epsilon_F) - \frac{D'(\epsilon_F)^2}{D(\epsilon_F)} \left[\frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 + \frac{1}{2} (\mu_B B)^2 \right]. \quad (\text{C.38})$$

18. Considérons maintenant l'aimantation

$$M = \frac{\mu_B}{2} \int_0^\infty D(\epsilon) [f(\epsilon - \mu_B B) - f(\epsilon + \mu_B B)] d\epsilon \quad (\text{C.39})$$

à l'ordre B^3 :

$$M = \mu_B^2 B \int_0^\infty D(\epsilon) \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right) d\epsilon - \frac{\mu_B^4 B^3}{6} \int_0^\infty D(\epsilon) \frac{\partial^3 f}{\partial \epsilon^3} d\epsilon \quad (\text{C.40})$$

La première intégrale a déjà été calculée et le second terme est calculé à température nulle ($\int_0^\infty D(\epsilon) f'''(\epsilon) d\epsilon = -\int_0^\infty D'(\epsilon) f''(\epsilon) d\epsilon = \int_0^\infty D''(\epsilon) f'(\epsilon) d\epsilon = -D''(\epsilon_F)$) :

$$M = \mu_B^2 B \left[D(\mu, B) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 D''(\epsilon_F) \right] + \frac{\mu_B^4 B^3}{6} D''(\epsilon_F) \quad (\text{C.41})$$

En remplaçant $D(\mu)$ par son expression, on obtient finalement à l'ordre 3 en B :

$$M = \mu_B^2 B \left[D(\epsilon_F) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left(D''(\epsilon_F) - \frac{D'(\epsilon_F)^2}{D(\epsilon_F)} \right) \right] - \mu_B^4 B^3 \left[\frac{1}{2} \frac{D'(\epsilon_F)^2}{D(\epsilon_F)} - \frac{D''(\epsilon_F)}{6} \right] \quad (\text{C.42})$$

Comme $D(\epsilon) \propto \epsilon^{1/2}$, on a $D' = \frac{D}{2\epsilon_F}$ et $D'' = -\frac{D}{4\epsilon_F^2}$. On obtient finalement à l'ordre B^3 :

$$\frac{M}{\mu_B D(\epsilon_F)} = \mu_B B \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right] - \frac{(\mu_B B)^3}{6\epsilon_F^2} \quad (\text{C.43})$$

19. Maintenant, on branche l'interaction U et le champ extérieur est nul. Dans l'équation précédente, on remplace le champ extérieur par le champ effectif calculé plus haut $B_m = \frac{UM}{N\mu_B^2}$. On obtient ainsi en champ nul une équation d'autocohérence pour l'aimantation

$$(U - U_c - aUT^2) \frac{M}{N\mu_B} - \frac{U^3}{6\epsilon_F^2} \left(\frac{M}{N\mu_B} \right)^3 = 0 \quad (\text{C.44})$$

avec $a = \frac{\pi^2}{12T_F^2}$. Pour $U > U_c$, on fait apparaître la température critique donnée calculée plus haut en (C.33), $aUT_c^2 = (U - U_c)$, et on obtient ainsi :

$$aU(T_c^2 - T^2) \frac{M}{N\mu_B} = \frac{U^3}{6\epsilon_F^2} \left(\frac{M}{N\mu_B} \right)^3. \quad (\text{C.45})$$

20. Si $T > T_c$, le coefficient du terme linéaire en M est négatif, alors que celui du terme cubique est positif. Il n'y a donc que $M = 0$ comme solution. L'aimantation est nulle si $T > T_c$
21. Si $T < T_c$, il existe deux autres solutions données par (en simplifiant par M) :

$$\frac{M^2}{N^2\mu_B^2} = \frac{6\epsilon_F^2}{U^3} a(T_c^2 - T^2) = \frac{\pi^2\epsilon_F^2}{2U^2T_F^2} (T_c^2 - T^2) \quad (\text{C.46})$$

Pour $U \gtrsim U_c$ et $T \lesssim T_c$, on remplace U par $U_c = \frac{2}{3}\epsilon_F$ et $(T_c^2 - T^2)$ par $2T_c(T_c - T)$

$$\frac{M^2}{N^2\mu_B^2} = \frac{9\pi^2}{4T_F^2} T_c(T_c - T) \quad (\text{C.47})$$

On a donc deux solutions

$$\frac{M}{N\mu_B} = \pm \frac{3\pi}{2} \frac{\sqrt{T_c(T_c - T)}}{T_F}. \quad (\text{C.48})$$

22. L'exposant 1/2 est un exposant de champ moyen que l'on retrouve dans le modèle champ moyen du modèle l'Ising ferromagnétique.

* * *

Exercice : Défauts dans les cristaux

* * *

A - Lacunes

Approche microcanonique

1. L'énergie d'une configuration de n défauts est $E = n\epsilon$. Le nombre de façon de placer ces n lacunes parmi les n sites est

$$W(E) = W(n) = \frac{N!}{(N-n)!n!} \quad \text{avec} \quad E = n\epsilon, \quad (\text{C.1})$$

et l'entropie est $S(n) = k_B \ln W(n)$. Dans la limite $N \gg n \gg 1$:

$$S(n) = k_B [N \ln N - (N-n) \ln(N-n) - n \ln n]. \quad (\text{C.2})$$

2. La température est donnée par la relation $\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}$:

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{\epsilon} \frac{\partial S}{\partial n} = \frac{k_B}{\epsilon} \ln \frac{N-n}{n} \quad (\text{C.3})$$

3. En inversant cette relation, on obtient le nombre de lacunes en fonction de la température :

$$n(T) = \frac{N}{e^{\beta\epsilon} + 1} \quad \text{et dans la limite } k_B T \ll \epsilon : \quad n(T) = N e^{-\beta\epsilon}. \quad (\text{C.4})$$

Approche canonique

4. Chaque site est dans deux états possibles, occupé avec l'énergie 0 ou vide avec l'énergie ϵ . La fonction de partition pour le cristal se factorise en N fonctions de partition à un site. On a ainsi

$$Z_c(\beta) = z_c(\beta)^N \quad \text{avec} \quad z_c(\beta) = 1 + e^{-\beta\epsilon}. \quad (\text{C.5})$$

On en déduit l'énergie moyenne

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z_c}{\partial \beta} = -N \frac{\partial \ln z_c}{\partial \beta} = \frac{N\epsilon}{e^{\beta\epsilon} + 1}, \quad (\text{C.6})$$

et dans la limite $k_B T \ll \epsilon$:

$$n(T) \simeq N e^{-\beta\epsilon}. \quad (\text{C.7})$$

On retrouve le résultat microcanonique.

5. La capacité thermique $C(T)$ est donnée par $C(T) = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T}$. Dans la limite basse température :

$$C(T) = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = -k_B \beta^2 \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} = N k_B (\beta\epsilon)^2 e^{-\beta\epsilon}. \quad (\text{C.8})$$

6. On rappelle dans le formulaire que, via la constante de Boltzmann, 1 eV correspond à une température de 10^4 K (plus précisément $e \times 1\text{V}/k_B \simeq 11600$ K). La concentration de lacunes à 1000 K est donc de l'ordre de

$$\frac{n}{N} \simeq e^{-10} \simeq 10^{-5} \quad \text{est une estimation suffisante .} \quad (\text{C.9})$$

7. Le solide fond si

$$\frac{n}{N} \simeq 10^{-2} \implies k_B T = \frac{\epsilon}{\ln 100} \simeq \frac{\epsilon}{4,6} \simeq 0,2 \text{ eV} \simeq 2000 \text{ K} . \quad (\text{C.10})$$

8. On vérifie que

$$Z_c(\beta) = \sum_E W(E) e^{-\beta E} = \sum_n W(n) e^{-\beta n \epsilon} . \quad (\text{C.11})$$

C'est en effet le développement du binôme :

$$(1 + e^{-\beta \epsilon})^N = \sum_n \binom{N}{n} (e^{-\beta \epsilon})^n (1)^{N-n} . \quad (\text{C.12})$$

B - Défauts de Frenkel

Approche microcanonique

9. Le nombre de possibilités de prendre n atomes des N sites réguliers \times le nombre de façons de les placer sur les sites interstitiels est donné par

$$W(n) = \frac{N!}{(N-n)! n!} \frac{N_I!}{(N_I-n)! n!} . \quad (\text{C.13})$$

10. L'entropie, dans la limite $n, N, N_I \gg 1$ est

$$S(n) = k_B [N \ln N - (N-n) \ln(N-n) - n \ln n + N_I \ln N_I - (N_I-n) \ln(N_I-n) - n \ln n] \quad (\text{C.14})$$

et la température microcanonique est donnée par :

$$\frac{1}{T} = \frac{k_B}{\epsilon} \ln \left(\frac{N-n}{n} \frac{N_I-n}{n} \right) , \quad (\text{C.15})$$

11. En inversant cette relation, on obtient

$$\frac{n^2}{(N-n)(N_I-n)} = e^{-\beta \epsilon} \quad (\text{C.16})$$

et dans la limite $n \ll N, N_I$:

$$n \simeq \sqrt{NN_I} e^{-\beta \epsilon / 2} . \quad (\text{C.17})$$

Approche canonique

12. Pour calculer la fonction de partition canonique, il faut sommer sur tous les remplissages, pour tous les sites, réguliers ou interstitiels :

$$Z_c(\beta) = \sum_{n_R^{(1)}, n_R^{(2)}, \dots, n_R^{(N)}, n_I^{(1)}, n_I^{(2)}, \dots, n_I^{(N_I)}} e^{-\beta \left(\sum_{r=1}^N n_R^{(r)} \epsilon_R + \sum_{i=1}^{N_I} n_I^{(i)} \epsilon_I \right)}. \quad (\text{C.18})$$

L'exponentielle se factorise en un produit d'exponentielles et on voudrait alors sommer séparément sur tous les $n_R^{(r)}$ et les $n_I^{(i)}$. Mais ils ne sont pas indépendants car le nombre de particules sur les sites réguliers plus le nombre de particules sur les sites interstitiels est fixé à N , le nombre total de cations : $\sum_{r=1}^N n_R^{(r)} + \sum_{i=1}^{N_I} n_I^{(i)} = N$. Cette contrainte ne permet pas de factoriser la fonction de partition.

Approche grand-canonique

13. Pour se libérer de cette contrainte, on introduit le potentiel chimique μ et la fonction de partition grand-canonique :

$$Z_g(\beta, \alpha) = \sum_{n_R^{(1)}, n_R^{(2)}, \dots, n_R^{(N)}, n_I^{(1)}, n_I^{(2)}, \dots, n_I^{(N_I)}} e^{-\beta \left(\sum_{r=1}^N n_R^{(r)} \epsilon_R + \sum_{i=1}^{N_I} n_I^{(i)} \epsilon_I \right) + \alpha \left(\sum_{r=1}^N n_R^{(r)} + \sum_{i=1}^{N_I} n_I^{(i)} \right)} \quad (\text{C.19})$$

avec $\alpha = \beta\mu$. Maintenant la factorisation est possible :

$$Z_g(\beta, \alpha) = \prod_{r=1}^N \left(\sum_{n_R^{(r)}=0,1} e^{n_R^{(r)}(\alpha - \beta\epsilon_R)} \right) \prod_{i=1}^{N_I} \left(\sum_{n_I^{(i)}=0,1} e^{n_I^{(i)}(\alpha - \beta\epsilon_I)} \right). \quad (\text{C.20})$$

On obtient ainsi :

$$Z_g(\beta, \alpha) = (1 + e^{\alpha - \beta\epsilon_R})^N (1 + e^{\alpha - \beta\epsilon_I})^{N_I} \equiv Z_g^{\text{réguliers}}(\beta, \alpha) Z_g^{\text{interstitiels}}(\beta, \alpha). \quad (\text{C.21})$$

14. Dans le formalisme grand-canonique, le nombre moyen de particules est donné par la dérivée de $\ln Z_g$ par rapport à α . Le découplage de la fonction de partition permet de considérer séparément les sites réguliers et les sites interstitiels :

$$n(T) = \frac{\partial \ln Z_g^{\text{interstitiels}}}{\partial \alpha}, \quad N - n(T) = \frac{\partial \ln Z_g^{\text{réguliers}}}{\partial \alpha} \quad (\text{C.22})$$

c'est-à-dire :

$$n(T) = \frac{N_I}{e^{\beta\epsilon_I - \alpha} + 1}, \quad N - n(T) = \frac{N}{e^{\beta\epsilon_R - \alpha} + 1} \quad (\text{C.23})$$

dont on déduit, dans la limite $n \ll N, N_I$:

$$e^{\beta\epsilon_I - \alpha} = \frac{N_I - n}{n} \simeq \frac{N_I}{n}, \quad e^{\beta\epsilon_R - \alpha} = \frac{n}{N - n} \simeq \frac{n}{N} \quad (\text{C.24})$$

On élimine α en faisant le rapport des deux expressions :

$$n^2 = N N_I e^{\beta(\epsilon_R - \epsilon_I)} , \quad (\text{C.25})$$

c'est-à-dire

$$n(T) = \sqrt{N N_I} e^{-\beta\epsilon/2} , \quad (\text{C.26})$$

avec $\epsilon = \epsilon_I - \epsilon_R$. On retrouve le résultat microcanonique.

15. En faisant le produit des deux expressions, on obtient le potentiel chimique

$$\mu(T) = \frac{\epsilon_R + \epsilon_I}{2} + \frac{k_B T}{2} \ln \frac{N}{N_I} . \quad (\text{C.27})$$

16. Ce problème ressemble à celui de l'équilibre entre bande de valence et bande de conduction dans un semi-conducteur. Dans un semi-conducteur, on a affaire à une bande pleine à $T = 0$ K (ici les sites réguliers) dont les électrons (ici les cations) peuvent être excités thermiquement vers la bande de conduction (ici les sites interstitiels).

Pour les semi-conducteurs, l'équivalent des sites qui sont ici vides ou occupés sont les états quantiques \vec{k} qui peuvent être vides ou simplement occupés (en oubliant le spin) et dont le remplissage à température finie donc donné par la statistique de Fermi (eqs. C.23). Dans un semiconducteur, on s'intéresse à la queue de la distribution de Fermi car peu d'électrons sont excités. De même ici, on a considéré la limite $n \ll N, N_I$. On a ainsi les analogies suivantes :

$$\text{site régulier d'énergie } \epsilon_R = \text{état de la bande de valence d'énergie } \epsilon_v \quad (\text{C.28})$$

$$\text{site interstitiels d'énergie } \epsilon_I = \text{état de la bande de conduction d'énergie } \epsilon_c \quad (\text{C.29})$$

L'équation (C.26) est l'exact équivalent de la loi d'action de masse (Eq. 8.30 du poly) pour le produit des concentrations d'électrons et de trous. Dans le semiconducteur intrinsèque, le nombre d'électrons est égal au nombre de trous. Ici le nombre de sites interstitiels remplis est égal au nombre de sites réguliers vides. Enfin l'équation (C.27) pour le potentiel chimique est l'exact équivalent de la relation (8.34) du poly pour le potentiel chimique dans le semi-conducteur intrinsèque.

Le problème du semiconducteur est légèrement plus compliqué car tous les états \vec{k} n'ont pas la même énergie.