Examen SAPH-214
Physique statistique

(2ème semestre 2023-2024)

Problème I : Statistiques classiques.
Capacité calorifique et dilatation thermique d'un solide en situation canonique.

I.1. Capacité calorifique d'un solide (situation canonique).

On modélise l'agitation thermique des atomes d'un solide par N oscillateurs (type masse-ressort) unidimensionnels, identiques, en contact avec un thermostat imposant la température T. Le Hamiltonien d'un oscillateur (masse-ressort) unidimensionnel s'écrit :
$H(p,q) = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} q^2$
où p est l'impulsion de l'oscillateur, q est la position de sa masse m, et ω est sa pulsation propre.

On appelle Z la fonction de partition du système global composé des N oscillateurs. Et on appelle $\mathfrak{z}$ la fonction de partition d'un sous-système constitué d'un oscillateur.
Le but de cette partie I.1 est de calculer la capacité calorifique C_p du solide à température ambiante (statistiques classiques).

I.1.a. Donner le lien entre Z et $\mathfrak{z}$ (cas d'oscillateurs discernables et indépendants).

I.1.b. Pour un sous-système, donner l'expression (sous forme d'une intégrale) de la fonction de partition $\mathfrak{z}$ exprimée avec le Hamiltonien $H(p,q)$.

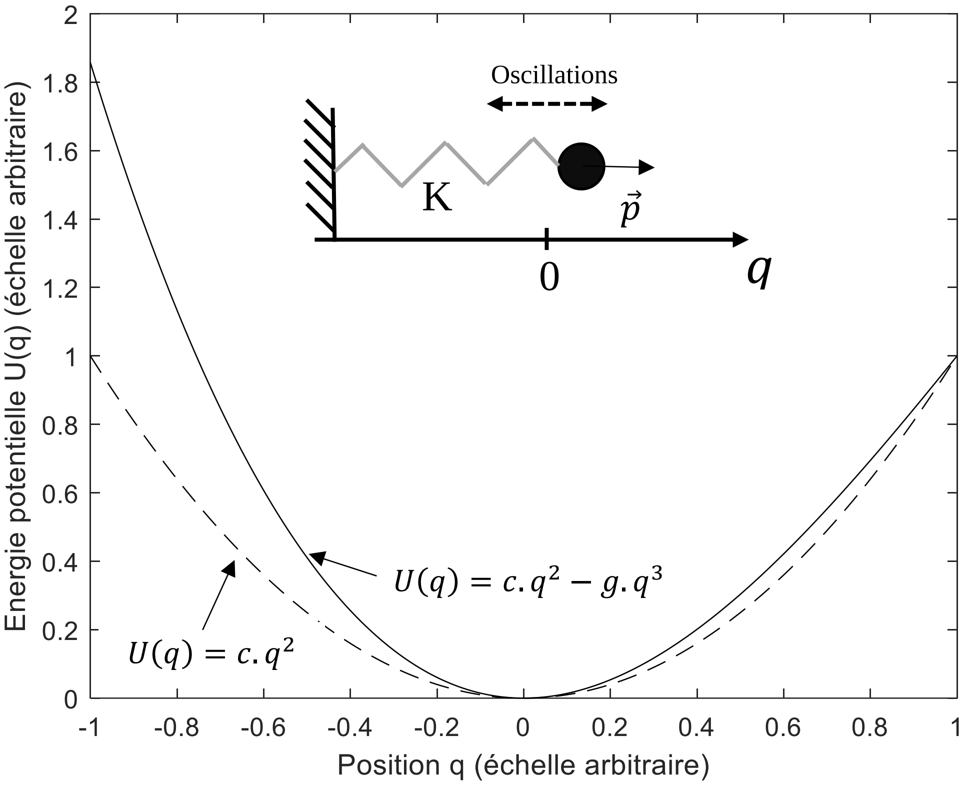
I.1.c. Calculer l'intégrale (on pourra s'aider du formulaire) et en déduire Z (il est à noter que l'intégration doit se faire sur les intervalles $-\infty < p < +\infty$ et $-\infty < q < +\infty$).

I.1.d. A partir de Z**,** déterminer l'énergie $\bar{E}$ du système de N oscillateurs. En déduire la capacité calorifique C_p du solide.

I.2. Dilatation thermique d'un solide (situation canonique).

On souhaite déterminer la loi de dilatation thermique pour un solide. Pour cela on raisonne sur un sous-système constitué par un oscillateur masse-ressort à une dimension. Dans la partie précédente, on avait pris (en 1ère approximation) une énergie potentielle élastique (énergie stockée dans le ressort) de la forme $U(q) = c.q^2$ avec $c = \frac{m\omega^2}{2}$. Or, ce potentiel a une forme

quadratique (donc symétrique par rapport à $q = 0$) et il ne peut donc pas rendre compte du phénomène de dilatation thermique.
On introduit donc une énergie potentielle asymétrique (plus réaliste) de la forme $U(q) = c.q^2 - g.q^3$ où c et g sont des constantes positives (voir figure ci-dessous). Il est à noter que la position $q = 0$ est la position d'équilibre d'un atome à $T = 0$.



Déterminer la dilatation thermique revient à déterminer, en fonction de la température T, la position moyenne $< q >$ d'un atome oscillant de façon non symétrique. Dans la suite du problème, on prendra comme Hamiltonien :
$H(p,q) = E_c(p) + U(q) = E_c(p) + c.q^2 - g.q^3$ où $E_c(p)$ représente l'énergie cinétique d'un oscillateur (qui ne dépend que de p).

I.2.a. Pour un oscillateur (= un sous-système), donner l'expression de $< q >$ comme le rapport de deux intégrales dépendantes de p et q (on pourra s'aider du formulaire). Montrer qu'on peut simplifier l'expression de $< q >$ comme le rapport de deux intégrales indépendantes de p.

I.2.b. Calculer l'intégrale au dénominateur. On fera ici l'approximation $U(q) \cong c.q^2$. (On s'aidera du formulaire).

I.2.c. Calculer l'intégrale au numérateur. On prendra $U(q) = c.q^2 - g.q^3$ et on se placera dans l'approximation $g.q^3 << k_BT$ c'est-à-dire $\frac{g.q^3}{k_BT} << 1$. On pourra donc développer l'exponentielle au 1er ordre selon : $e^{\frac{g.q^3}{k_BT}} \cong 1 + \frac{g.q^3}{k_BT} = 1 + \beta g q^3$. (Et on s'aidera du formulaire).

I.2.d. Donner le ratio des deux intégrales. En déduire une expression de $< q >$ donnée en fonction de g, c, k_B, et T.

FORMULAIRE DE LA PARTIE I :

On rappelle la valeur moyenne $< A(p,q) >$ d'une variable interne $A(p,q)$ quelconque d'un système canonique à *f* degrés de liberté :

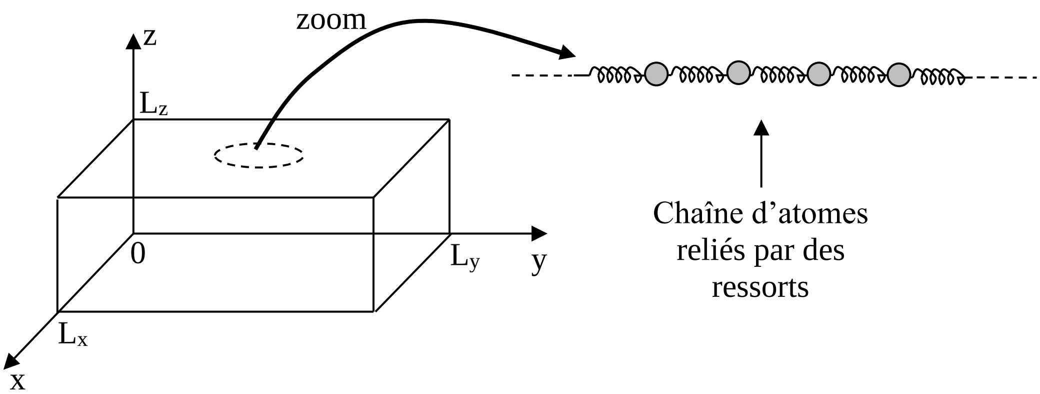
$$< A(p,q) > = \frac{\int_{0 \leq H(p,q) < +\infty} A(p,q).\, e^{-\beta H(p,q)}\ d^f p\ .\ d^f q}{\int_{0 \leq H(p,q) < +\infty} e^{-\beta H(p,q)}\ d^f p\ .\ d^f q}$$

Rappels mathématiques :

On pose $I_n = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-ax^2)\, x^n dx$ où a > 0 et n ≥ 0.
On montre par récurrence que : $I_n = \frac{n-1}{2a} I_{n-2}$
Et par calcul direct que : $I_0 = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$ et $I_1 = 0$

Problème II : Statistiques quantiques. Capacité calorifique d'un solide dans l'approximation basse température.

On considère un solide cristallin, de forme parallélépipédique de volume V, d'arrêtes de longueurs L_x, L_y, et L_z, et composé de N atomes identiques. Le couplage mécanique entre ces atomes « agités thermiquement » peut être représenté par des ressorts.
On obtient ainsi un système de N oscillateurs couplés dont le comportement global peut être mis en équations.
La résolution d'un tel problème indique que les vibrations couplées des atomes sont équivalentes à des ondes acoustiques de natures quantiques qui se développent dans les 3 directions x, y, et z du solide.
On appelle phonons ces ondes acoustiques « d'agitation thermique ». Un phonon possède un spin nul (s=0), une masse nulle (m=0) et son énergie ε dépend de la fréquence f suivant $\varepsilon = hf$, où h est la constante de Planck.



Le but de ce problème est de calculer la capacité calorifique du solide de volume V dans l'approximation basse température. Et pour cela on est obligé d'utiliser les statistiques quantiques.

II.1. A quelle catégorie de particules quantiques appartiennent les phonons ? Argumenter votre réponse.

II.2. On considère pour l'instant des phonons se déplaçant suivant la seule direction x. A ces phonons, on associe des ondes stationnaires $\varphi(x)$ qui se développent en nombres entiers de longueur d'onde et avec les conditions aux limites $\varphi(x=0) = \varphi(x=L_x) = 0$.
Faire un dessin représentant les 2 ou 3 modes $\varphi(x)$ de plus basse énergie. Donner le nombre d'onde $k_x(n_x)$ du $n^{ième}$ mode pour des phonons se déplaçant dans la direction x. En déduire le vecteur d'onde $\vec{k}$ pour un phonon se déplaçant dans une direction quelconque dans le solide.

II.3. Quel est le volume occupé par un mode dans l'espace des nombres d'onde ?

Déterminer le nombre de mode Ω(k, k+dk) dont le nombre d'onde est compris entre k, et k+dk. En déduire le nombre de mode Ω(f, f+df) dont la fréquence est comprise entre f, et f+df. On introduira la célérité c des phonons (et des ondes associées) que l'on considérera indépendante de la fréquence.
En fait, il faudra multiplier par 3 le nombre de modes précédemment obtenus. En effet, pour une fréquence donnée, il y a 3 polarisations acoustiques possibles (une longitudinale et deux transversales).

II.4. Donner (sans la démontrer) la relation donnant le nombre moyen $\overline{n}(f)$ d'occupation d'un état individuel de fréquence f pour un système constitué de phonons où le potentiel chimique est nul (μ = 0). En déduire l'énergie moyenne d'un état de fréquence f.

II.5. Calculer l'énergie totale $\bar{E}$ du système de phonons. On considérera que le nombre de modes est infini* (approximation basse température) et qu'ils sont suffisamment rapprochés pour faire le calcul sur un intervalle continu et infini de fréquence $[0; +\infty[$. On s'aidera du formulaire en dernière page pour le calcul de l'intégrale.

II.6. En déduire la capacité calorifique à volume constant C_V du solide (approximation basse température).

*En fait, le nombre de modes est fini (car on a un nombre fini d'atomes dans le solide) et donc on devrait intégrer sur la plage de fréquence $[0; f_{max}]$, où f_{max} est le mode avec la fréquence la plus élevée. Cependant, à faible température, on peut faire le calcul sur la plage $[0; +\infty[$ car la contribution de l'intégrale sur la plage $[f_{max}; +\infty[$ est alors négligeable.

FORMULAIRE DE LA PARTIE II :

$$\Gamma(n+1) = n\,\Gamma(n)$$

$$\Gamma(n+1) = n! \quad \text{if } n = 0, 1, 2, \ldots \text{ where } 0! = 1$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-(ax^2+bx+c)}\,dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}\,e^{(b^2-4ac)/4a}$$

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-ax}\,dx = \frac{\Gamma(n+1)}{a^{n+1}}$$

$$\int_0^{\infty} x^m e^{-ax^2}\,dx = \frac{\Gamma[(m+1)/2]}{2a^{(m+1)/2}}$$

$$\int_0^{\infty} e^{-(ax^2+b/x^2)}\,dx = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{a}}\,e^{-2\sqrt{ab}}$$

$$\int_0^{\infty} \frac{x\,dx}{e^x-1} = \frac{1}{1^2}+\frac{1}{2^2}+\frac{1}{3^2}+\frac{1}{4^2}+\cdots = \frac{\pi^2}{6}$$

$$\int_0^{\infty} \frac{x^{n-1}}{e^x-1}\,dx = \Gamma(n)\left(\frac{1}{1^n}+\frac{1}{2^n}+\frac{1}{3^n}+\cdots\right)$$

$$\int_0^{\infty} \frac{x\,dx}{e^x+1} = \frac{1}{1^2}-\frac{1}{2^2}+\frac{1}{3^2}-\frac{1}{4^2}+\cdots = \frac{\pi^2}{12}$$

$$\int_0^{\infty} \frac{x^{n-1}}{e^x+1}\,dx = \Gamma(n)\left(\frac{1}{1^n}-\frac{1}{2^n}+\frac{1}{3^n}-\cdots\right)$$

$$\frac{1}{1^2}+\frac{1}{2^2}+\frac{1}{3^2}+\frac{1}{4^2}+\cdots = \frac{\pi^2}{6}$$

$$\frac{1}{1^4}+\frac{1}{2^4}+\frac{1}{3^4}+\frac{1}{4^4}+\cdots = \frac{\pi^4}{90}$$

$$\frac{1}{1^6}+\frac{1}{2^6}+\frac{1}{3^6}+\frac{1}{4^6}+\cdots = \frac{\pi^6}{945}$$

$$\frac{1}{1^2}-\frac{1}{2^2}+\frac{1}{3^2}-\frac{1}{4^2}+\cdots = \frac{\pi^2}{12}$$

$$\frac{1}{1^4}-\frac{1}{2^4}+\frac{1}{3^4}-\frac{1}{4^4}+\cdots = \frac{7\pi^4}{720}$$

$$\frac{1}{1^6}-\frac{1}{2^6}+\frac{1}{3^6}-\frac{1}{4^6}+\cdots = \frac{31\pi^6}{30{,}240}$$

$$\frac{1}{1^2}+\frac{1}{3^2}+\frac{1}{5^2}+\frac{1}{7^2}+\cdots = \frac{\pi^2}{8}$$

$$\frac{1}{1^4}+\frac{1}{3^4}+\frac{1}{5^4}+\frac{1}{7^4}+\cdots = \frac{\pi^4}{96}$$

$$\frac{1}{1^6}+\frac{1}{3^6}+\frac{1}{5^6}+\frac{1}{7^6}+\cdots = \frac{\pi^6}{960}$$

$$\frac{1}{1^3}-\frac{1}{3^3}+\frac{1}{5^3}-\frac{1}{7^3}+\cdots = \frac{\pi^3}{32}$$

$$\frac{1}{1^3}+\frac{1}{3^3}-\frac{1}{5^3}-\frac{1}{7^3}+\cdots = \frac{3\pi^3\sqrt{2}}{128}$$