

Exercice 1 : Cristal paramagnétique et températures négatives

1. Les ions sont formellement indiscernables en accord avec le postulat quantique. Par contre les places qu'ils occupent sur les noeuds du réseau cristalin, elles, sont discernables.
2. L'énergie totale du système est simplement égale à la somme des énergies des ions indépendants :

$$\begin{cases} E = -\mu B(N_+ - N_-) \\ N = N_+ + N_- \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} E = \mu B(N - 2N_+) \Leftrightarrow N_+ = \frac{N}{2}(1 - \epsilon) \\ E = \mu B(N - 2N_-) \Leftrightarrow N_- = \frac{N}{2}(1 + \epsilon) \end{cases}$$

3. Le nombre de microétats accessibles au système est égal au nombre de manière de répartir N_+ ions parmi N noeuds.

$$\Omega(E, N, B) = \frac{N!}{N_+!N_-!}$$

4. Dans la limite $N_- \gg 1$ et $N_+ \gg 1$, on peut utiliser l'approximation de Stirling : $\ln(n!) \sim n \ln(n) - n$:

$$\begin{aligned} S(E, N, B) &= k_B \ln(\Omega(E, N, B)) \\ &= k_B \ln \left[\frac{N!}{N_+!N_-!} \right] \\ &\sim k_B [N \ln(N) - N - N_+ \ln(N_+) + N_+ - (N - N_+) \ln(N - N_+) + (N - N_+)] \\ &\sim k_B \left[N \ln \left(\frac{N}{N - N_+} \right) + N_+ \ln \left(\frac{N - N_+}{N_+} \right) \right] \quad \text{Avec : } N_+ = \frac{N}{2}(1 - \epsilon) \\ &\sim k_B N \left[\ln \left(\frac{2}{1 + \epsilon} \right) + \frac{1 - \epsilon}{2} \ln \left(\frac{1 + \epsilon}{1 - \epsilon} \right) \right] \end{aligned}$$

On peut remarquer que si l'on pose $\epsilon = 0$ on retrouve $S(E, N, B) = Nk_B \ln(2)$, l'entropie de N *binary bits*, à la constante multiplicative près (en informatique $k = \frac{1}{\ln(2)}$).

Le terme N en facteur pourrait nous faire croire que l'entropie dépend linéairement de N et donc qu'elle est extensive mais il faut se rappeler que le terme ϵ dépend de N , en effet $\epsilon(N) \propto \frac{1}{N}$, donc l'entropie n'est pas extensive.

5. La température microcanonique est donnée par :

$$\begin{aligned}
\frac{1}{T^*} &= \frac{\partial S(E, N, B)}{\partial E} = \frac{\partial S(N, \epsilon)}{\partial \epsilon} \cdot \frac{\partial \epsilon}{\partial E} \\
&= Nk_B \frac{\partial}{\partial \epsilon} \left[\ln \left(\frac{2}{1+\epsilon} \right) + \frac{1-\epsilon}{2} \ln \left(\frac{1+\epsilon}{1-\epsilon} \right) \right] \cdot \left(\frac{1}{N\mu B} \right) \\
&= \frac{k_B}{2\mu B} \ln \left(\frac{1-\epsilon}{1+\epsilon} \right) \\
&\Leftrightarrow T^*(N, \epsilon) = \frac{2\mu B}{k_B} \cdot \frac{1}{\ln \left(\frac{1-\epsilon}{1+\epsilon} \right)}
\end{aligned} \tag{1}$$

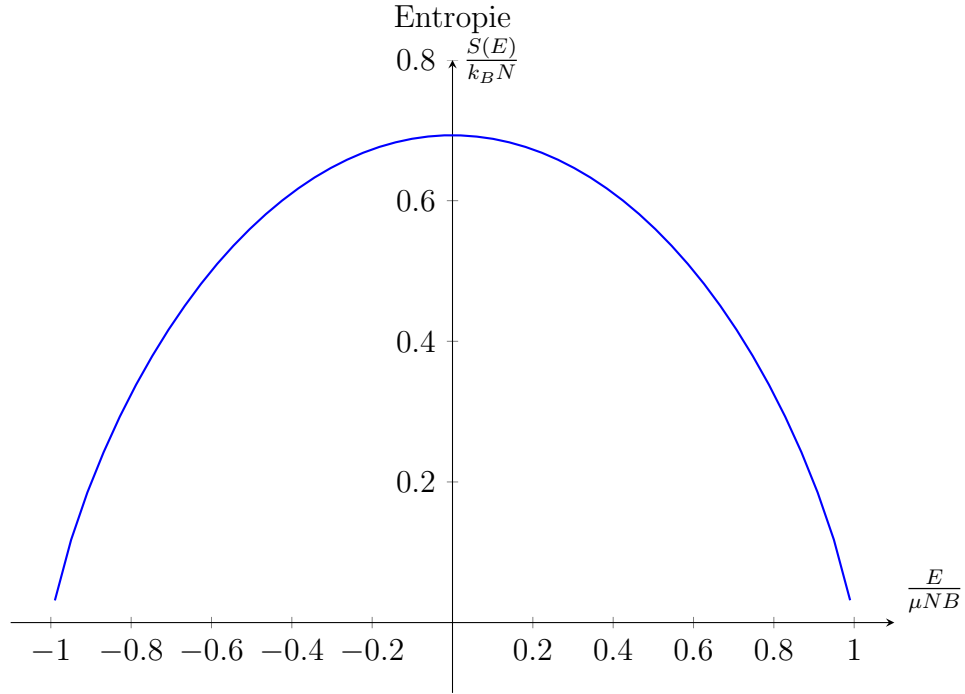
6. On s'attend à trouver un maximum de l'entropie microcanonique correspondant à un minimum d'*information* sur l'état du système ou un maximum de *désordre* sur la configuration du système, cela correspondrait à une énergie totale nulle, avec autant d'ions dans le sens parallèle que dans le sens antiparallèle. Dans quel cas l'entropie devrait valoir : $S(N, E=0) = Nk_B \ln(2)$ équivalent à l'entropie de N bits informatiques. Pour ce faire on reprend l'équation (1) :

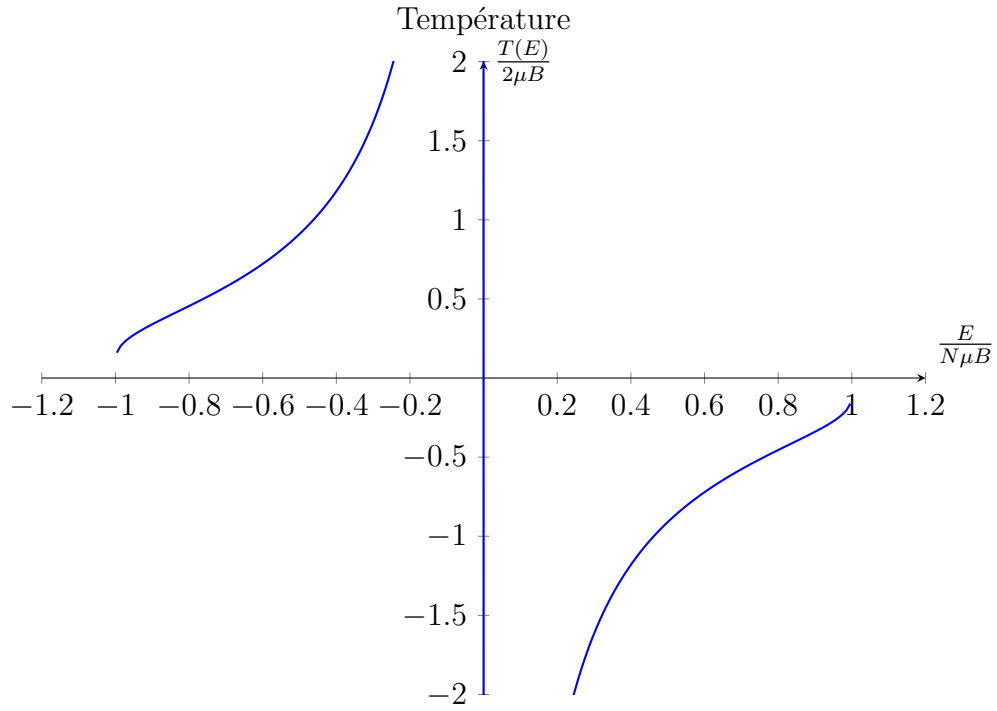
$$\frac{dS(N, \epsilon)}{d\epsilon} \cdot \left(\frac{d\epsilon}{dE} \right) = 0 \Leftrightarrow \ln \left(\frac{1-\epsilon}{1+\epsilon} \right) = 0 \Leftrightarrow \epsilon = 0$$

En accord avec ce que nous avons vu la remarque de la question précédente.

Cela correspond aussi à la limite des grandes températures pour notre système où l'énergie thermique serait très grande devant l'énergie d'aimantation :

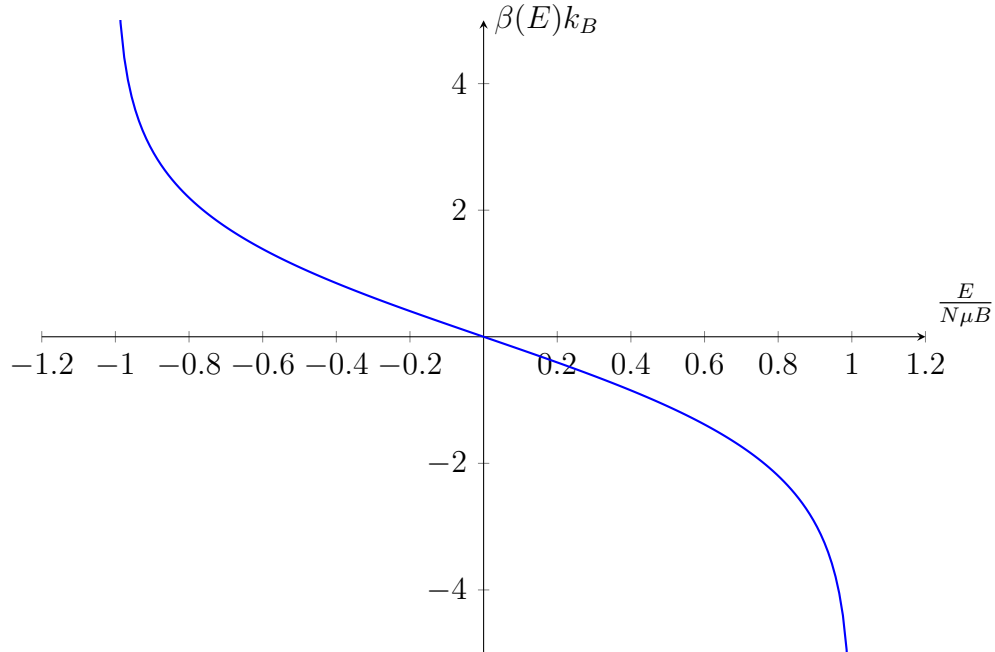
$$\lim_{T^* \rightarrow \infty} S(E, T, B, N) = \max(S(E, T, B, N)) = Nk_B \ln(2) \approx 0.693 Nk_B$$





On peut remarquer la discontinuité de la température pour une énergie nulle, qui n'aurait pas été présente si l'on avait pris β comme grandeur thermométrique.

β en tant que grandeur thermométrique



La température peut prendre des valeurs négatives pour des énergies positives du système, ce qui correspond à une majorité d'ions dans un alignement antiparallèle au champ \vec{B} . On peut également s'interroger sur la validité de ces courbes lorsque l'on se trouve

aux bornes du domaine, en effet nous avons fait l'hypothèse au début que $N_+ \gg 1$ et $N_- \gg 1$, on se trouve donc à priori loin du domaine des énergies $\frac{|E|}{N\mu B} \sim 1$. La définition de la température microcanonique implique qu'un domaine où l'entropie décroît donne lieu à des températures négatives :

$$\frac{1}{T^*} \hat{=} \frac{\partial S^*}{\partial E}$$

Nous avons vu qu'aux deux états extrêmes où tous les ions sont alignés parallèlement, et antiparallèlement, nous avons une entropie nulle or l'entropie est une fonction positive, elle admet donc un maximum (*théorème des accroissements finis ou dit de Rolle*).

De plus puisque les états d'alignement parallèle correspondent à des énergies plus faible, il est naturel que les températures négatives correspondent aux énergies positives.

Pour un cristal réel (donc pas à température nulle), l'agitation thermique aura systématiquement tendance à favoriser les alignements parallèles au champs qui correspondent à des équilibres stables contrairement aux alignement antiparallèles.

La température d'équilibre sera donc nécessairement positive.

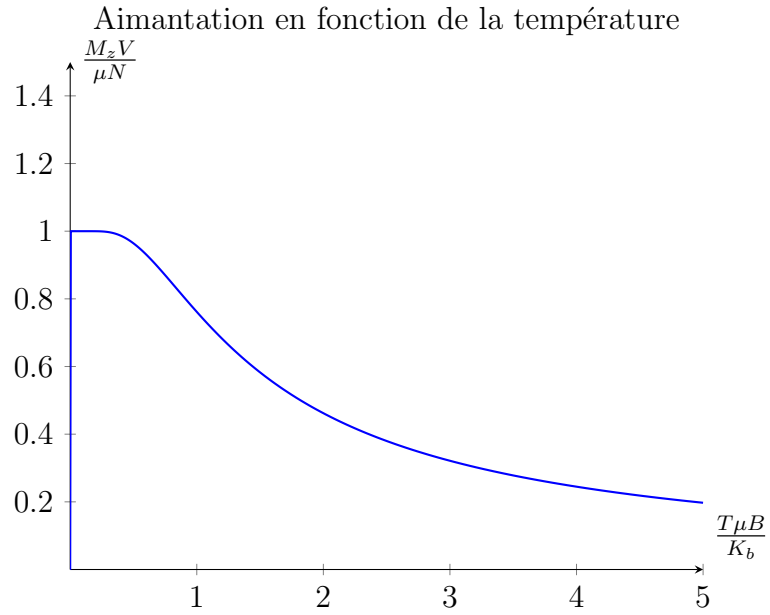
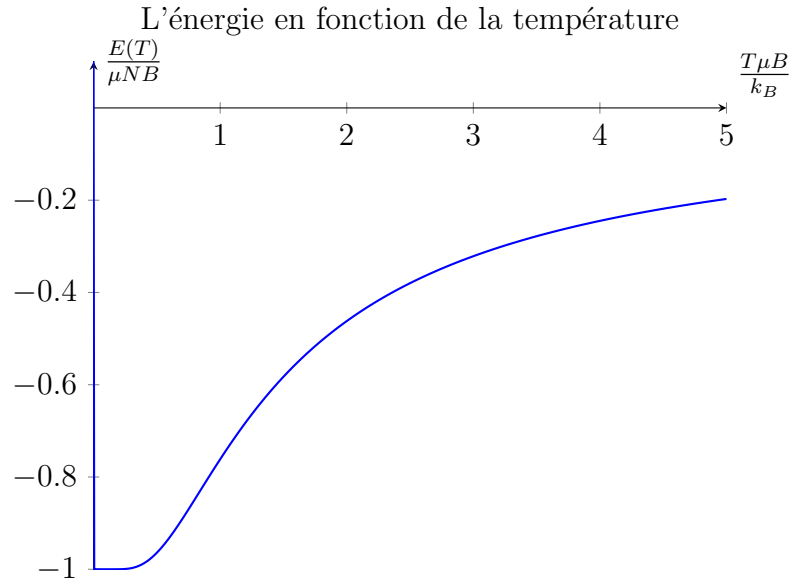
7. On peut retrouver les fractions de spins parallèles et antiparallèles à partir de la définition de la température :

$$\begin{aligned} \frac{1}{k_B T} &= \frac{1}{2\mu B} \ln \left(\frac{1 - \frac{E}{\mu N B}}{1 + \frac{E}{\mu N B}} \right) \Leftrightarrow e^{\frac{-2\mu B}{k_B T}} = \frac{1 + \frac{E}{\mu N B}}{1 - \frac{E}{\mu N B}} \Leftrightarrow E = -\mu N B \tanh \left(\frac{\mu B}{k_B T} \right) \\ &\Leftrightarrow \frac{E}{\mu N B} = -\tanh \left(\frac{\mu B}{k_B T} \right) = 1 - 2n_+ \Leftrightarrow \begin{cases} n_+ = \frac{e^{\mu B \beta}}{e^{\mu B \beta} + e^{-\mu B \beta}} \\ n_- = \frac{e^{-\mu B \beta}}{e^{\mu B \beta} + e^{-\mu B \beta}} \end{cases} \end{aligned}$$

Puis en utilisant la définition de l'aimantation :

$$\begin{aligned} \vec{\mathcal{M}} &= \sum_{i=1}^N \vec{\mu}_i = \mu_+ N_+ + \mu_- N_- \Leftrightarrow \vec{\mathcal{M}} = \mathcal{M}_z = \mu(N_+ - N_-) \\ \vec{M} &= M_z = \frac{\mathcal{M}_z}{V} = \mu N (2n_+ - 1) = \frac{\mu N}{V} \tanh(\mu B \beta) \end{aligned}$$

On retrouve bien l'énergie totale du système avec $E = -\vec{M} \cdot \vec{B} \cdot V$



La susceptibilité magnétique à champ nul est donnée par :

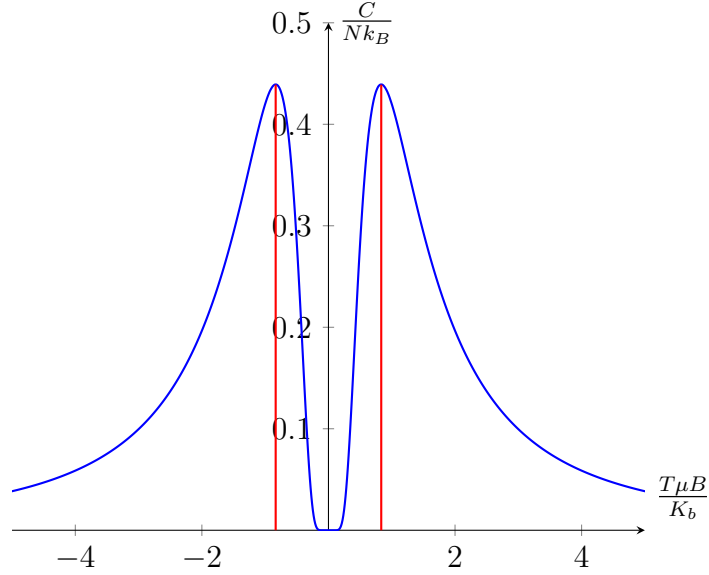
$$\left. \chi \hat{=} \lim_{B \rightarrow 0} \left(\frac{\partial M}{\partial B} \right) \right\} \Leftrightarrow \chi = \frac{N\mu^2}{Vk_B T} \quad \text{tanh}(\beta\mu B) \sim \beta\mu B$$

En fonction de la définition de la susceptibilité, il peut y avoir un facteur μ_0 en plus au numérateur de l'expression.

8. La capacité calorifique est définie comme :

$$C = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left[-\mu B N \tanh\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right) \right] = (-\mu B N) \cdot \left(\frac{-\mu B}{k_B T^2} \right) \cdot \frac{1}{\cosh^2\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right)}$$

Aimantation en fonction de la température



On observe un pic de la capacité calorifique à faible température, caractéristique des systèmes dont l'espace des états est de dimension finie, ce phénomène est appelé *anomalie de Schottky*.

Exercice 2 : Effet d'anharmonicité dans un cristal

Le cristal est en contact avec un thermostat à la température T , il est constitué de $3N$ oscillateurs harmoniques classiques et indépendants. Le hamiltonien d'un oscillateur seul est donné par :

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$$

On utilisera donc l'ensemble canonique dans le formalisme classique pour traiter ce problème ainsi que la factorisation $Z = z^{3N}$.

1. La capacité calorifique peut être retrouvée à partir de la fonction de partition :

$$\begin{aligned} C_v &= \frac{\partial E}{\partial T}; E = -\frac{\partial \ln(Z)}{\partial \beta} = -3N \frac{\partial \ln(z)}{\partial \beta} = -3N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left[\frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dx dp e^{-\beta H_0} \right] \quad (2) \\ &= 3N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln(\beta \hbar \omega) = 3N k_B T \Rightarrow C_v = 3N k_B \end{aligned}$$

En prenant $N = \mathcal{N}_a$ on obtient :

$$C_v \approx 24,92 \approx 25,5 JK^{-1} mol^{-1}$$

On pouvait aussi utiliser le théorème de l'équipartition de l'énergie et remarquer que le hamiltonien à 3 dimensions possède 6 termes quadratiques (3 de positions et 3 d'impulsions) et que chacun de ces termes contribue à l'énergie total du système d'un facteur $\frac{1}{2}Nk_B T$ ce qui donne directement le résultat attendu.

2. La position moyenne est forcément nulle par symétrie du système autour de l'origine :

$$\begin{aligned}\langle x \rangle &= \frac{1}{z} \left[\frac{1}{h} \int \int_{-\infty}^{\infty} x e^{-\beta H_0} dx dp \right] \\ \langle x^2 \rangle &= \frac{1}{z} \left[\frac{1}{h} \int \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\beta H_0} dx dp \right]\end{aligned}$$

La première intégrale est effectivement nulle par parité, x est impaire et H_0 n'a que des termes quadratiques donc $e^{-\beta H_0}$ est paire et l'intégrale de $-\infty$ à ∞ d'une fonction impaire est toujours nulle. La deuxième intégrale se calcul grâce aux intégrales gaussiennes :

$$\begin{aligned}\langle x^2 \rangle &= \frac{\frac{1}{h} \int \int x^2 e^{-\beta H_0} dp dx}{z} = \frac{\beta \hbar \omega}{h} \cdot \left[\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\beta}{2m} p^2} dp \right] \cdot \left[\int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\frac{\beta m \omega^2}{2} x^2} dx \right] \\ &= \frac{\beta \omega}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} \cdot \frac{1}{\beta m \omega^2} \sqrt{\frac{2\pi}{m \omega^2 \beta}} \Rightarrow \langle x^2 \rangle = \frac{k_B T}{m \omega^2}\end{aligned}$$

On retrouve les résultats intuitifs que l'écart quadratique moyen en position des atomes autour de leur position d'équilibre est proportionnel à leur énergie thermique et inversement proportionnel à la constante de raideur du ressort du piège harmonique $K = m \omega^2$, les termes suivants sont considérés comme négligeables.

On en déduit l'amplitude moyenne de vibration :

$$\sigma = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2} = \sqrt{\frac{k_B T}{m \omega^2}}$$

3. D'après la définition du critère de Lindemann : (On prendra $m \omega^2 = \frac{M \omega^2}{\mathcal{N}_a}$)

$$\alpha_0 d \hat{=} \sigma = \sqrt{\frac{k_B T}{m \omega^2}} \Leftrightarrow \alpha_0 = \frac{1}{d} \sqrt{\frac{k_B T}{m \omega^2}} \approx 0,0431 = 4.31\%$$

D'après notre modèle, les atomes vibrent très peu autour de leur position d'équilibre et ce même à leur température de fusion. Ce qui devait être attendu puisque l'approximation d'un potentiel harmonique implique des écarts en position faible par rapport à la position d'équilibre pour pouvoir faire le développement limité :

$$V(x) \sim V_0 + \underbrace{\frac{dV}{dx} \Big|_{x=x_0}}_{=0} (x - x_0) + \underbrace{\frac{d^2V}{dx^2} \Big|_{x=x_0}}_{\frac{1}{2} m \omega^2 > 0} \frac{(x - x_0)^2}{2} + \dots$$

Où l'on a pris $V_0 = 0$ et les termes suivants ont été considérés négligeables.

4. On ne prend pas en compte le terme en x^3 pour deux raisons :

- *premièrement* la symétrie sphérique de notre système nous impose une isotropie des potentiels (ou bien il faudrait justifier physiquement pourquoi la direction des $x < 0$ ou $x > 0$ serait privilégiée)
- *deuxièmement* d'un point de vu mathématique l'intégrale d'une fonction exponentielle avec un exposant impaire pose des problèmes de convergence (il faudrait par exemple intégrer sur un domaine fini au moins du côté de l'intégrale qui diverge et justifier ce choix de borne avec un raisonnement physique)

5. On calcul la nouvelle fonction de partition en prenant en compte le fait que le hamiltonien est maintenant de la forme :

$$H = H_0 - fx^4$$

On revient donc à un calcul similaire au cas précédent :

$$Z = z^{3N}; z = \frac{1}{h} \iint_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta H} dx dp = \frac{1}{h} \left[\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\beta}{2m} p^2} dp \right] \cdot \left[\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\beta m \omega}{2} x^2} e^{\beta f x^4} dx \right]$$

On effectue un développement limité en $x = 0$ de la fonction $\exp(\beta f x^4) \sim 1 + \beta f x^4 + \dots$ ce qui semble justifié vu que nous avons trouvé précédemment un écartement par rapport à la position d'équilibre de $\sim 4\%$.

$$\begin{aligned} z &= \frac{1}{h} \left[\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\beta}{2m} p^2} dp \right] \cdot \left[\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\beta m \omega}{2} x^2} (1 + \beta f x^4) dx \right] \\ &= \frac{1}{h} \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} \left[\sqrt{\frac{2\pi}{\beta m \omega^2}} + \beta f \cdot \frac{3}{4(\frac{\beta m \omega^2}{2})^2} \sqrt{\frac{2\pi}{\beta m \omega^2}} \right] = z_0 \left(1 + \frac{3f}{\beta m^2 \omega^4} \right) \end{aligned}$$

On obtient finalement avec les notations de l'énoncé :

$$z = z_0 \left(1 + \frac{T}{T_a} \right) \Rightarrow Z = \left[z_0 \left(1 + \frac{T}{T_a} \right) \right]^{3N} \quad (3)$$

Le facteur T_a peut être interprété comme la température d'anharmonicité à partir de laquelle ces effets dominent la physique du cristal.

6. Les expressions de l'énergie moyenne ainsi que de la capacité calorifique sont obtenues à partir des mêmes équations qu'en (2) :

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln(Z)}{\partial \beta} = 3N \frac{\partial}{\partial \beta} \left[\ln(\beta \hbar \omega) - \ln\left(1 + \frac{1}{k_B \beta T_a}\right) \right]$$

On fait le développement limité du logarithme en se restreignant au domaine $T \ll T_a$ ce qui implique $\frac{1}{k_B \beta T_a} \rightarrow 0$ et l'on ne retiendra que le premier terme :

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &\approx 3N \frac{\partial}{\partial \beta} \left[\ln(\beta \hbar \omega) - \frac{1}{k_B \beta T_a} \right] = 3N \left(k_B T + \frac{k_B T^2}{T_a} \right) = 3N k_B T \left(1 + \frac{T}{T_a} \right) \\ C_v &= \frac{\partial E}{\partial T} = 3N k_B \left(1 + 2 \frac{T}{T_a} \right) \Leftrightarrow T_a = \frac{6 \mathcal{N}_a k_B}{2,9 \cdot 10^{-3}} \approx 17\,188 K \end{aligned}$$

7. On obtient une expression similaire à celle expérimentale, de plus l'approximation des basses températures $T \ll T_a$ est clairement justifié, même lorsque l'on s'approche de la température de fusion.
8. Similairement au calcul précédent :

$$\begin{aligned}\langle x^2 \rangle &= \frac{1}{z} \left[\frac{1}{h} \iint_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\beta H} dx dp \right] = \frac{1}{z} \frac{1}{h} \iint_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\beta}{2m} p^2} x^2 e^{-\frac{\beta m \omega^2}{2} x^2} e^{\beta f x^4} dx dp \\ &= \frac{1}{z} \frac{1}{h} \iint_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\beta}{2m} p^2} \frac{-1}{\beta m \omega} \frac{\partial}{\partial \omega} e^{-\frac{\beta m \omega^2}{2} x^2} e^{\beta f x^4} dx dp = \frac{1}{z} \cdot \left(\frac{-1}{\beta m \omega} \right) \cdot \frac{\partial z}{\partial \omega}\end{aligned}$$

Où z est la fonction de partition calculée en (3), avec z_0 la fonction de partition de l'oscillateur harmonique simple, on obtient alors :

$$\begin{aligned}\frac{\beta \hbar \omega}{\left(1 + \frac{T}{T_a}\right)} \cdot \left(\frac{-1}{\beta m \omega} \right) \cdot \frac{\partial}{\partial \omega} \left[\frac{\left(1 + \frac{T}{T_a}\right)}{\beta \hbar \omega} \right] &= \frac{k_B T}{m \omega^2} \cdot \left(1 + \frac{5T}{T_a}\right) \cdot \left(\frac{1}{1 + \frac{T}{T_a}} \right) \\ &= \frac{k_B T}{m \omega^2} \cdot \left(1 + \frac{4}{\frac{T_a}{T} + 1}\right)\end{aligned}$$

On peut vérifier que dans la limite $\frac{T_a}{T} \rightarrow \infty$ on retrouve l'expression calculée en première partie.

On peut aussi simplifier les calculs en remarquant que :

$$\frac{1}{z} \cdot \frac{\partial z}{\partial \omega} = \frac{\partial \ln(z)}{\partial \omega}$$

Ce qui nous permet d'exprimer la nouvelle fraction de distance interatomique parcourue par les atomes au cours de leur vibration :

$$\alpha_0 = \frac{\sqrt{\frac{k_B T}{m \omega^2} \cdot \left(1 + \frac{4}{\frac{T_a}{T} + 1}\right)}}{d} \approx 0.0492 = 4.92\%$$

On obtient une augmentation de $\approx 14\%$ de la fraction de la distance interatomique moyenne pour atteindre la fusion par rapport au modèle harmonique. Résultat contre-intuitif selon lequel les effets anharmonique ont tendance à stabiliser le cristal (ou augmenter la température de fusion). Pour s'en convaincre on peut se demander quelle température il aurait fallu atteindre dans le modèle harmonique pour arriver à une fraction de la distance interatomique de 4.92% :

$$T = \frac{(d\alpha_0)^2 m \omega^2}{k_B} \approx 1\,821\text{ K}$$

$$\frac{\Delta \lambda}{\lambda_0} = \frac{\Delta v}{c}$$