

Physique Statistique

Corrigé de la petite classe n°1

Systèmes isolés à l'équilibre

1 Le paramagnétisme et le ferromagnétisme des électrons d'un cristal

Le paramagnétisme dont il est question ici est celui des électrons libres des métaux (ou paramagnétisme de Pauli). On s'intéresse donc à l'effet d'un champ magnétique extérieur sur les spins des électrons, par opposition à l'effet sur leurs orbitales (diamagnétisme de Landau) que l'on néglige ici. Pour décrire les états quantiques du système d'électrons libres, on utilise pour les orbitales individuelles la base d'ondes planes avec conditions de Born-von Kármán complétée par celles des états de spin individuels : $\{|+\rangle, |-\rangle\}$, selon que le spin est parallèle ou anti-parallèle au champ magnétique \vec{B} .

1. Supposons d'abord que le nombre d'électrons N_+ dans l'état de spin $|+\rangle$ soit fixé. Ceci revient à fixer la variable ξ définie par :

$$N_+ = \frac{N_0}{2}(1 + \xi) \quad \text{et} \quad N_- = \frac{N_0}{2}(1 - \xi)$$

Cherchons pour ces électrons la configuration d'énergie minimale. La théorie exposée dans le cours sur les électrons libres en l'absence de champ (énergie de Fermi à $T = 0$) peut être reprise à un détail près : l'état de spin étant fixé, on ne peut mettre qu'un seul électron de ce type par orbitale en vertu du principe de Pauli. L'impulsion maximale p_{\max} de cette population d'électrons s'obtient en écrivant que le nombre d'orbitales linéairement indépendantes dans lesquelles l'impulsion est inférieure à p_{\max} est égale à N_+ :

$$N_+ = \int_0^{p_{\max}} V_0 \frac{4\pi p^2}{(2\pi\hbar)^3} dp$$

L'intégration donne :

$$p_{\max}^3 = 2\hbar^3 \left(3\pi^2 \frac{N_+}{V_0} \right) = 2 \frac{N_+}{V_0} p_F^3 = (1 + \xi) p_F^3$$

où p_F est l'impulsion de Fermi habituelle en l'absence de champ. On a donc :

$$p_{\max} = p_F(1 + \xi)^{1/3}$$

2. Calculons maintenant l'énergie minimale de cette population d'électrons dont les spins sont alignés dans le sens du champ. Par rapport à la théorie en l'absence de champ, il faut introduire deux modifications :

- Il n'y a qu'un électron par orbitale (spin fixé) d'où une densité d'états égale à $(V_0/2\pi^2\hbar^3)p^2 dp$;
- L'énergie de chaque électron est la somme de son énergie cinétique $p^2/2m$ et de son énergie potentielle magnétique $-\mu B$.

On en déduit :

$$U_+ = \int_0^{p_{\max}} \left(\frac{p^2}{2m} - \mu B \right) \frac{V_0}{(2\pi^2\hbar^3)} p^2 dp$$

soit encore

$$\begin{aligned} U_+ &= \frac{V_0}{(2\pi^2\hbar^3)} \left(\frac{1}{2m} \frac{p_{\max}^5}{5} - \mu B \frac{p_{\max}^3}{3} \right) = N_+ \left(\frac{3}{10m} p_{\max}^2 - \mu B \right) \\ &= N_+ \left(\frac{3}{5} E_F (1 + \xi)^{2/3} - \mu B \right) = \frac{3}{10} N_0 E_F (1 + \xi)^{5/3} - \frac{N_0 \mu B}{2} (1 + \xi) \end{aligned}$$

U_+ représente la configuration d'énergie minimale de la population de spins dans le sens du champ. Pour passer à l'énergie U_- des électrons dont le spin est anti-parallèle au champ, il faut introduire les trois changements suivants :

$$N_+ \rightarrow N_- = N_0(1 - \xi)/2 \quad , \quad \xi \rightarrow -\xi \quad , \quad -\mu B \rightarrow \mu B$$

On obtient donc :

$$U_- = \frac{3}{10} N_0 E_F (1 - \xi)^{5/3} + \frac{N_0 \mu B}{2} (1 - \xi)$$

3. L'énergie totale est donc $U = U_+ + U_-$. Au zéro absolu, l'énergie doit être minimale. Minimiser U par rapport à ξ suppose un compromis entre énergie cinétique et énergie potentielle magnétique. En effet, si l'on veut minimiser cette dernière, on doit mettre tous les électrons dans l'état $|+\rangle$ ce qui double le nombre d'orbitales occupées et augmente d'un facteur $2^{2/3}$ l'énergie cinétique maximale. Inversement, si l'on veut minimiser l'énergie cinétique, il faut mettre 2 électrons par orbitale, ce qui annule l'aimantation totale et augmente l'énergie potentielle magnétique. Cependant, l'ordre de grandeur de l'énergie magnétique maximale (5×10^{-5} eV pour un champ de 1 T) est bien plus petit que celui de l'énergie de Fermi (de l'ordre de l'eV) et l'on devine que le compromis aboutit à une aimantation très faible ($\xi \ll 1$). Minimisons $U = U_+ + U_-$ par rapport à ξ :

$$\frac{d}{d\xi}(U_+ + U_-) = 0 = \frac{N_0 E_F}{2} [(1 + \xi)^{2/3} - (1 - \xi)^{2/3}] - N_0 \mu B$$

Un développement limité autour de $\xi = 0$ du crochet dans la formule ci-dessus donne $4\xi/3$, d'où :

$$\xi = \frac{3 \mu B}{2 E_F}$$

Comme prévu, ξ est égal, au facteur $2/3$ près, au rapport de l'énergie magnétique maximale des électrons à l'énergie de Fermi. Noter que l'intensité d'aimantation vaut :

$$M = N_+ \mu - N_- \mu = N_0 \mu \xi = \frac{3 N_0}{2} \frac{\mu^2 B}{E_F}$$

et la susceptibilité magnétique χ définie par $\chi = \frac{\partial M}{\partial B}$ vaut :

$$\chi = \frac{3N_0}{2} \frac{\mu^2}{E_F}$$

4. Plaçons-nous, toujours à ξ fixé (donc N_+ et N_- fixés). S'il y a une interaction spin-spin diminuant l'énergie des couples d'électrons dont les spins sont de même sens, on doit d'abord recenser ces couples :
- Les couples dont les deux spins sont dans le sens du champ : $N_+(N_+ - 1)/2 \approx N_+^2/2$.
 - Les couples dont les deux spins sont opposés au champ : $N_-(N_- - 1)/2 \approx N_-^2/2$.

On doit donc retrancher la contribution W_S pour chacun de ces couples soit :

$$W_S \left(\frac{N_+^2}{2} + \frac{N_-^2}{2} \right) = \frac{W_S N_0^2}{4} (1 + \xi^2)$$

et l'énergie U' en présence de l'interaction spin-spin se déduit de l'énergie U calculée à la question précédente selon :

$$U' = U - \frac{W_S N_0^2}{4} (1 + \xi^2)$$

Si l'on développe U' au second ordre en ξ , il vient :

$$U' = \frac{3}{5} N_0 E_F + \xi^2 \left(\frac{N_0 E_F}{3} - \frac{W_S N_0^2}{4} \right) - \mu B N_0 \xi$$

Si le coefficient du terme en ξ^2 est positif, c'est-à-dire quand $W_S < 4E_F/(3N_0)$, la valeur de ξ minimisant U' (au zéro absolu) vaut :

$$\xi = \frac{\mu B}{\frac{2}{3} E_F - \frac{W_S N_0}{2}}$$

Elle est accrue par rapport à la valeur trouvée plus haut car il y a maintenant une tendance marquée à l'alignement des spins entre eux. Si, en revanche, W_S dépasse la valeur critique $4E_F/(3N_0)$, l'énergie n'est plus minimale mais maximale pour la valeur ξ trouvée ; c'est vrai en particulier même si $B = 0$, ce qui entraîne l'apparition d'une aimantation spontanée (*ferromagnétisme*). Sa direction peut être quelconque et elle est effectivement différente dans différentes régions du solide. On observe alors des « domaines de Weiss » dont les directions d'aimantation sont aléatoires. Il s'agit d'un exemple de « brisure spontanée de symétrie » : la solution $M = 0$ si $B = 0$ (symétrie sphérique) devient instable et il y a une infinité de solutions stables ($M \neq 0$) de même énergie qui se déduisent l'une de l'autre par rotation. Un exemple semblable en mécanique est le flambage d'une poutre verticale encastrée, elle-même soumise à une force verticale. Les brisures spontanées de symétrie, associées à des « transitions de phase », trouvent de nombreuses applications en physique du solide et en physique des particules.

2 Paramètre d'ordre dans un alliage binaire

1. Par définition du paramètre d'ordre P , le bilan à P fixé des différents atomes sur les différents sites est le suivant :

$$\begin{cases} \text{Atomes A sur sites (a)} : \frac{N_0}{2}(1+P) & \text{Atomes B sur sites (a)} : \frac{N_0}{2}(1-P) \\ \text{Atomes A sur sites (b)} : \frac{N_0}{2}(1-P) & \text{Atomes B sur sites (b)} : \frac{N_0}{2}(1+P) \end{cases}$$

Pour dénombrer les configurations microscopiques d'atomes, on doit d'abord choisir les sites (a) occupés par des atomes A ($\frac{N_0}{2}(1+P)$ parmi N_0), puis les sites (b) occupés par des atomes B (toujours $\frac{N_0}{2}(1+P)$ parmi N_0). On obtient donc :

$$\Omega_P = \left(\frac{N_0!}{\left(\frac{N_0}{2}(1+P)\right)! \left(\frac{N_0}{2}(1-P)\right)!} \right)^2$$

L'entropie à P fixé s'en déduit et, en appliquant la formule de Stirling :

$$S = k_B \ln \Omega_P = 2k_B \left[N_0 \ln N_0 - N_0 - \frac{N_0(1+P)}{2} \ln \left(\frac{N_0(1+P)}{2} \right) + \frac{N_0(1+P)}{2} - \frac{N_0(1-P)}{2} \ln \left(\frac{N_0(1-P)}{2} \right) + \frac{N_0(1-P)}{2} \right]$$

soit enfin :

$$S = N_0 k_B \left[2 \ln 2 - (1+P) \ln(1+P) - (1-P) \ln(1-P) \right]$$

2. Considérons les atomes se trouvant sur les sites (a) et évaluons leurs interactions avec les atomes voisins qui, nécessairement, sont sur des sites (b).

- Il y a $N_0(1+P)/2$ atomes A sur des sites (a). Chacun d'eux a 8 voisins sur des sites (b) qui ont la probabilité $(1+P)/2$ d'être des atomes B (d'où l'énergie potentielle d'interaction $-V_{AB}$), et la probabilité $(1-P)/2$ d'être des atomes A (d'où l'énergie potentielle d'interaction $-V_{AA}$).
- Il y a $N_0(1-P)/2$ atomes A sur des sites (a). Chacun d'eux a 8 voisins sur des sites (b) qui ont la probabilité $(1+P)/2$ d'être des atomes B (d'où l'énergie potentielle d'interaction $-V_{BB}$), et la probabilité $(1-P)/2$ d'être des atomes A (d'où l'énergie potentielle d'interaction $-V_{AB}$).

À ce stade, **on a compté toutes les interactions entre atomes des sites (a) et atomes des sites (b)**. Attention à ne pas faire de double comptage ! Nous pouvons donc écrire l'énergie totale d'interaction à P fixé :

$$U_P = -8N_0 \frac{(1+P)^2}{4} V_{AB} - 8N_0 \frac{(1-P^2)}{4} V_{AA} - 8N_0 \frac{(1-P^2)}{4} V_{BB} - 8N_0 \frac{(1-P)^2}{4} V_{AB}$$

soit encore :

$$U_P = -2N_0 \left[2V_{AB} + V_{AA} + V_{BB} + P^2 (2V_{AB} - V_{AA} - V_{BB}) \right]$$

La quantité en facteur de P^2 dans l'expression précédente étant notée $W > 0$.

3. L'énergie libre à P fixé vaut $F_P = U_P - T_0 S_P$ et la valeur la plus probable \tilde{P} du paramètre d'ordre P est donnée par :

$$\frac{\partial F_P}{\partial P}(\tilde{P}) = 0$$

soit encore : $-4N_0 W \tilde{P} + k_B T_0 N_0 \ln \left(\frac{1 + \tilde{P}}{1 - \tilde{P}} \right) = 0$, ce qui peut aussi s'écrire :

$$\frac{1}{2} \ln \left(\frac{1 + \tilde{P}}{1 - \tilde{P}} \right) = \frac{2W \tilde{P}}{k_B T_0}$$

Cette équation implicite en \tilde{P} se résout graphiquement en l'écrivant sous la forme :

$$\tilde{P} = \text{th} \left(\frac{2W \tilde{P}}{k_B T_0} \right)$$

Pour cela, il suffit de construire la courbe représentative de la fonction $\text{th} \left(\frac{2W \tilde{P}}{k_B T_0} \right)$ en fonction de \tilde{P} et d'en trouver l'intersection avec la première bissectrice. Il y a une solution unique si la pente de la courbe à l'origine (soit $2W/(k_B T_0)$) est supérieure à l'unité, soit si :

$$k_B T_0 < 2W \quad .$$

On peut alors construire la courbe donnant \tilde{P} en fonction de T_0 . Au zéro absolu, l'ordre est parfait : tous les atomes A sont sur des sites (a) et les atomes B sur les sites (b) et $\tilde{P} = 1$. Ensuite, \tilde{P} décroît pour s'annuler à la température critique $T_c = 2W/k_B$. À cette température, les atomes A comme les atomes B ont des chances égales d'être sur l'un ou l'autre type de site. Que se passe-t-il si $T > T_c$? Le désordre concernant la place des atomes ne peut être plus grand! Donc le paramètre reste nul. L'entropie (donc le désordre) augmente certes, mais en jouant seulement sur l'agitation des atomes que nous avons négligée dans l'exercice car ne jouant aucun rôle susceptible d'affecter la valeur de \tilde{P} .