Physique Statistique : exercice 4.6.1

1 Défauts de Frenkel dans un cristal

Dans un cristal parfait, les N_0 atomes qui le constituent sont régulièrement disposés sur les sites du réseau cristallin. Lorsqu'un atome se place dans un interstice de ce réseau en laissant un site vacant, on dit qu'il y a un défaut de Frenkel dans le cristal. L'énergie nécessaire pour créer un tel défaut est désignée par $\varepsilon > 0$. On appelle N'_0 le nombre de positions interstitielles ; on admettra que N_0 et N'_0 sont du même ordre de grandeur.

1. Calculer le nombre de micro-états possibles (linéairement indépendants) pour un cristal comportant n défauts de Frenkel. On supposera dans la suite que n, tout en restant un nombre « macroscopique », est très petit devant N_0 et N'_0.

2. Le cristal est en équilibre avec un thermostat à la température absolue T_0. Calculer la fonction de partition Z_n du cristal à n fixé. En déduire la valeur la plus probable $\bar{n}$ du nombre de défauts de Frenkel en fonction de N_0, N'_0, ε et T_0.

2 Corrigé

1. Pour fixer l'état du cristal (indépendamment de son état d'oscillation), il nous faut choisir n sites réguliers (parmi les N_0) que les atomes migrants vont laisser vacants et n sites interstitiels (parmi les N_0') que ces mêmes atomes vont venir occuper. Ce nombre est le produit du nombre de façons de choisir n sites parmi les N_0 sites réguliers et du nombre de combinaisons de façons de choisir n sites parmi les N_0 sites interstitiels, soit :

$$\Omega_n = \frac{N_0!}{n!(N_0-n)!}\,\frac{N_0'!}{n!(N_0'-n)!}$$

La formule de Stirling permet d'écrire à une bonne approximation :

$$\ln\Omega_n = N_0\ln N_0 + N_0'\ln N_0' - 2n\ln n - (N_0-n)\ln(N_0-n) - (N_0'-n)\ln(N_0'-n)$$

2. Posons $\beta_0 = k_B T_0$. Lorsque n est fixé, tous les états décomptés précédemment ont la même énergie $n\varepsilon$. La fonction de partition à n fixé vaut donc :

$$Z_n = \Omega_n \exp(-\beta_0 n\varepsilon)$$

On a donc

$$\ln Z_n = N_0\ln N_0 + N_0'\ln N_0' - 2n\ln n - (N_0-n)\ln(N_0-n) - (N_0'-n)\ln(N_0'-n) - \beta_0 n\varepsilon$$

La valeur macroscopique de n est sa valeur la plus probable $\bar{n}$ qu'on obtient en annulant la dérivée de $\ln Z_n$ par rapport à n, ce qui donne :

$$-2\ln n + \ln(N_0-n) + 1 + \ln(N_0'-n) + 1 - \beta_0\varepsilon = 0$$

soit encore $\ln n = \frac{1}{2}\left(\ln\left[(N_0-n)(N_0'-n)\right] - \beta_0\varepsilon\right)$. En négligeant n devant N_0 et N_0', il vient finalement :

$$\bar{n} = \sqrt{N_0N_0'}\exp(-\beta_0\varepsilon/2) = \sqrt{N_0N_0'}\exp(-\varepsilon/(2k_BT_0))$$