

PHYSIQUE STATISTIQUE - TD 2

Deux applications

19 décembre 2006

I - Paramagnétisme et ferromagnétisme

Le magnétisme de la matière peut prendre diverses formes. On peut déjà classer les matériaux selon qu'ils présentent ou pas d'aimantation M (moment magnétique par unité de volume) en l'absence de champ extérieur B_0 . Les systèmes possédant une aimantation permanente sont dits *ferromagnétiques*. Les plus courants sont le fer, le cobalt, le nickel et certains alliages. Les systèmes ne possédant pas d'aimantation permanente peuvent en acquérir une lorsqu'on leur impose un champ magnétique. Si cette aimantation est de même sens que le champ extérieur appliqué, on parle de *paramagnétisme*, et de *diamagnétisme* dans le cas contraire. L'origine physique du paramagnétisme se trouve dans l'orientation de moments magnétiques permanents au niveau microscopique sous l'effet du champ. Le diamagnétisme, quant à lui, est une expression de la loi de Lenz : le champ extérieur perturbe le mouvement des électrons, de sorte que ceux-ci engendrent un champ magnétique de sens contraire. Le diamagnétisme est un effet général, beaucoup plus faible (10^3 à 10^4 fois plus faible) que le paramagnétisme. On ne l'étudiera pas ici. Par ailleurs on constate que des corps ferromagnétiques, lorsqu'ils sont chauffés, peuvent subir une transition de phase vers un état paramagnétique.

1. On considère un système de volume V , constitué de $N \gg 1$ atomes fixés aux nœuds d'un réseau cristallin, en équilibre avec un thermostat à la température T . On suppose que le moment cinétique orbital des électrons d'un atome dans son état fondamental est nul, et l'on note S le moment de spin, compté en unités de \hbar , c'est-à-dire que S peut prendre les $2S + 1$ valeurs entières ou demi-entières entre $-S$ et S . Au spin est associé un moment magnétique $\mu = \gamma S$, où γ est le rapport gyromagnétique, qui est typiquement de l'ordre du magnéton de Bohr $\mu_B = e\hbar/2m_e$. En présence d'un champ magnétique extérieur $B_0 = B_0 e_z$, l'hamiltonien du système est

$$H = -B_0 \cdot \sum_{i=1}^N \mu_i = -\gamma B_0 \sum_{i=1}^N S_i, \quad S_i \text{ étant la projection du spin de l'atome } i \text{ sur } e_z.$$

Calculer la fonction de partition Z de ce système, son énergie libre F , son aimantation M , son énergie moyenne \bar{E} et son entropie S . Quel est le phénomène magnétique que décrit cet hamiltonien?

2. On suppose maintenant que le système est un cristal ferromagnétique de volume V . On supposera également que les atomes sont de spin $1/2$. Par rapport au cas précédent, c'est évidemment l'interaction entre les moments magnétiques des différents atomes qui tend à les aligner, malgré l'agitation thermique, pour former l'état ferromagnétique. L'énergie d'interaction la plus simple qu'on puisse envisager aboutit à un hamiltonien, dit de Heisenberg, de la forme

$$H = -\gamma B_0 \cdot \sum_{i=1}^N S_i - J \sum_{(i,j)_v} S_i \cdot S_j,$$

où J est un coefficient de couplage positif, et où la seconde somme porte sur les paires (i, j) de plus proches voisins. On notera p le nombre de plus proches voisins pour un atome donné. Estimer l'énergie d'interaction dipolaire magnétique et la température de transition ferromagnétique-paramagnétique qu'on

en déduit. Conclusion? Expliquer l'origine physique de cette interaction entre spins à l'aide du principe de Pauli et de la répulsion coulombienne entre électrons.

3. L'approximation de champ moyen (Weiss, 1907) consiste à négliger les fluctuations du "champ moléculaire" vu par chaque site du cristal. Montrer que ce champ moyen a pour expression

$$\mathbf{B}_e = \mathbf{B}_0 + \lambda \mathbf{M} \quad \text{avec} \quad \lambda = \frac{pJV}{N\gamma^2}.$$

On se place dans cette approximation pour le reste de l'exercice. En déduire l'expression de l'hamiltonien de Heisenberg dans cette approximation, puis la fonction de partition Z et l'énergie libre F . Montrer que l'aimantation M est donnée par une équation implicite.

4. On se place en champ nul ($B_0 = 0$). Montrer que si T est inférieure à une température critique T_c que l'on explicitera, on obtient deux solutions non nulles pour l'aimantation du cristal, notées M_0 et $-M_0$. Donner le comportement de M au voisinage de T_c . Calculer l'énergie du système.

5. On suppose maintenant que le champ extérieur n'est pas nul. Discuter de l'aimantation du système.

II - Capacité calorifique des solides

En première approximation, les propriétés thermiques d'un solide constitué de N atomes peuvent être obtenues en étudiant la thermodynamique d'une population de $3N$ oscillateurs harmoniques unidimensionnels indépendants, tous de masse m et de pulsation ω . Ceci constitue le modèle d'Einstein (1907). L'une de ses grandes qualités est de fournir une justification théorique à la loi empirique de Dulong et Petit, selon laquelle, à haute température, on a $C_V = 3Nk_B$, indépendamment du matériau considéré. Le comportement basse température est néanmoins incorrect par rapport à ce qui est observé expérimentalement, à savoir $C_V \sim T^3$. Il faut donc passer à un modèle plus élaboré, le modèle de Debye, pour lequel les $3N$ oscillateurs sont couplés.

1. Soient $\{n_i\}$ les nombres quantiques associés à l'ensemble des $3N$ oscillateurs du modèle d'Einstein. Calculer le poids statistique des réalisations de l'ensemble microcanonique associé à une énergie totale $E = -NE_0 + (M + 3N/2)\hbar\omega$, où $E_0 > 0$ est l'énergie de cohésion par atome. En déduire l'entropie microcanonique S dans l'approximation $N \gg 1$ et $M \gg 1$.

2. Déterminer la température microcanonique T et en déduire les expressions de l'énergie $E(N, T)$ et de la capacité calorifique $C_V(N, T)$. On introduira la température d'Einstein $T_E = \hbar\omega/k_B$. Retrouver la loi de Dulong et Petit à haute température et donner le comportement de C_V à basse température. Est-il conforme à l'observation expérimentale?

3. Dans cette question et la suivante, on considère un modèle unidimensionnel, dans lequel les N atomes de masse m sont placés sur une chaîne fermée, et connectés les uns aux autres par des ressorts de raideur k . La séparation des atomes à température nulle est d . Montrer que si l'on note $x_n = nd + u_n$ la position de l'atome n , les équations du mouvement du système peuvent s'écrire

$$m \frac{d^2 u_n}{dt^2} = -k[2u_n - u_{n+1} - u_{n-1}].$$

En déduire que les modes u_q définis par $u_n = u_q e^{i(qnd - \omega t)}$ sont les modes propres du système, avec

$$\omega(q) = 2\omega_0 \left| \sin \left(\frac{qd}{2} \right) \right| \quad \text{comme relation de dispersion, où } \omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}.$$

Comme la chaîne est bouclée, utiliser les conditions aux limites périodiques ($u_{N+1} = u_1$) pour déterminer les vecteurs d'onde q autorisés. Montrer que l'on peut se limiter à un certain intervalle de vecteurs d'onde, appelé *première zone de Brillouin*, et en déduire qu'il y a N modes. Tracer la courbe de dispersion $\omega(q)$ et en déduire la pulsation maximale ω_{\max} . Effectuer un changement de variables $u_n \mapsto \xi_q$

$$\xi_q(t) = \sum_{n=1}^N e^{iqnd} u_n(t),$$

et montrer qu'on se ramène ainsi à N oscillateurs harmoniques indépendants.

4. Écrire les états d'énergie disponibles pour un mode q donné, et calculer la fonction de partition canonique du système. En déduire son énergie moyenne \overline{E} , puis sa capacité calorifique C_V . Justifier l'utilisation d'une densité de modes $\rho(\omega)$. On se place maintenant dans l'approximation de Debye, à basse température, qui consiste à remplacer la vraie relation de dispersion par une dispersion linéaire. Justifier cette approximation et calculer la densité de modes. En notant que le nombre total de modes est toujours N , en déduire la pulsation maximale, dite *pulsation de Debye* ω_D . Montrer que la capacité calorifique s'écrit alors

$$C_V = Nk_B \frac{T}{T_D} \int_0^\infty \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad \text{avec } T_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B} \text{ la température de Debye.}$$

Quel est le comportement de C_V à basse température?

5. On se place maintenant dans le cas d'un cristal tridimensionnel. Écrire le développement limité à l'ordre deux de l'énergie potentielle d'interaction des atomes du cristal au voisinage de l'équilibre, et montrer qu'on peut la mettre sous une forme faisant apparaître $3N$ modes indépendants. Reprendre le calcul de la fonction de partition canonique, de l'énergie moyenne et de la capacité calorifique dans l'approximation de Debye. On notera que chaque mode possède une dégénérescence trois (un mode longitudinal de célérité c_l et deux modes transverses de célérité c_t). Montrer que dans la limite basse température, C_V a bien le comportement attendu.