

# PA201 - Professeur Pascal Debu

## Examen - 20 mars 2024

Durée de l'épreuve : 3 heures.

Aucun document autorisé.

L'évaluation tiendra compte de la rédaction : on prendra soin de bien justifier les réponses.

### 1 Gaz parfait dans un champ gravitationnel

Un gaz parfait de  $N$  particules de masse  $m$  est contenu dans un cylindre de section  $A$  posé sur le sol et de hauteur considérée comme infinie. Il subit l'attraction gravitationnelle, et on note  $g$  l'accélération de la pesanteur supposée constante. Le gaz est à l'équilibre thermique à la température  $T$ .

1. Exprimer l'énergie  $\varepsilon_i$  d'une particule  $i$  du gaz.
2. Calculer la fonction de partition  $Z$  du système.
3. Calculer l'énergie  $E$  du système.
4. Calculer la capacité calorifique  $C_V$  à volume constant.
5. Calculer l'entropie  $S$  du système.
6. Cette entropie est-elle extensive ?

Réponses

1. En notant  $p_i$  l'impulsion de la particule et  $z_i$  son altitude :  $\varepsilon = p_i^2/2m + mgz_i$
2. Les particules sont indiscernables, donc :

$$Z = \frac{1}{h^{3N}N!} \int d^3\vec{r} d^3\vec{p} \exp\left(-\sum_i \varepsilon_i/kT\right)$$

On peut factoriser les intégrales par particule, et les intégrations sur les coordonnées et les impulsions. Chaque intégrale spatiale donne un facteur  $A$  et une intégrale de 0 à  $+\infty$  sur  $z$ . Chaque intégrale sur les impulsions se factorise en trois intégrales identiques :

$$Z = \frac{1}{h^{3N}N!} \left[ A \int_0^{+\infty} dz \exp(-mgz/kT) \left( \int_{-\infty}^{+\infty} dp_x \exp(-p_x^2/2mkT) \right)^3 \right]^N$$

L'intégrale sur  $z$  se calcule facilement et on utilise l'intégrale gaussienne pour obtenir :

$$Z = \frac{1}{N!} \left[ \frac{A}{h^3} \frac{kT}{mg} \left( \sqrt{2\pi mkT} \right)^3 \right]^N = \frac{1}{N!} \left[ \frac{A}{h^3 mg} (2\pi m)^{3/2} (kT)^{5/2} \right]^N$$

3.  $E = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{5}{2}NkT$
4.  $C_V = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{5}{2}Nk$
5. On utilise l'approximation  $\ln N! \simeq N \ln N - N$  et les relations sur l'énergie libre  $F = E - TS$  et  $F = -kT \ln Z$  pour obtenir :

$$S = kN \left[ \frac{5}{2} \ln kT + \ln \frac{A}{N} + \ln \frac{(2\pi m)^{3/2}}{h^3 mg} + \frac{7}{2} \right]$$

6. L'entropie est extensive car le cylindre étant de hauteur infinie, c'est la surface de base qui est proportionnelle au nombre de particules, les autres variables intensives étant fixées (densité, pression, température).

## 2 Modèle de Heisenberg

On considère un cristal possédant  $N$  sites. Chaque site  $i$  est occupé par une particule possédant un spin  $\vec{S}_i$ , tous les spins ayant le même module  $S$ . On rappelle qu'en mécanique quantique, les valeurs possibles de la projection du spin sur un axe sont  $-S, -S+1 \dots S-1, S$ , soit  $2S+1$  valeurs possibles.

L'énergie d'interaction entre les spins  $i$  et  $j$  est donnée par :

$$-J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$$

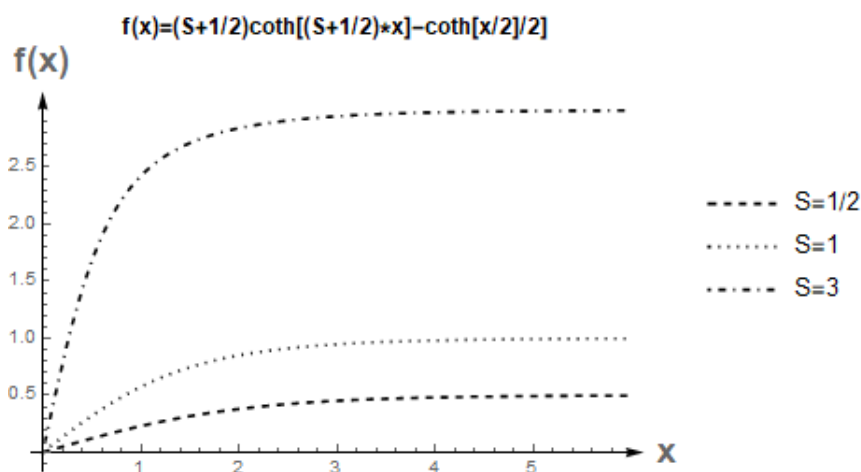
On suppose que  $J_{ij}$  vaut  $2J > 0$  si les sites  $i$  et  $j$  sont plus proches voisins, et vaut 0 sinon. Chaque site a  $C$  plus proches voisins.

1. Que vaut  $C$  pour une chaîne linéaire d'atomes ? Pour un réseau cubique ? Pour un réseau cubique centré ?

On fait l'approximation du champ moyen, pour laquelle on remplace le spin d'un plus proche voisin par la moyenne des spins du réseau notée  $\langle \vec{S} \rangle$ . On définit l'axe  $Oz$  comme l'axe dirigé suivant  $\langle \vec{S} \rangle$ . Ainsi, par définition  $\langle S^x \rangle = \langle S^y \rangle = 0$ . L'aimantation du système est ainsi donnée par  $M = Ng\mu_B \langle S^z \rangle / V$ , où  $g$  est le facteur de Landé,  $\mu_B$  le magnéton de Bohr, et  $V$  le volume du système.

2. Exprimer l'énergie  $H$  du système dans l'approximation du champ moyen.
3. Calculer la fonction de partition  $z$  d'un site. On écrira  $z$  sous la forme  $\sinh[(S + \frac{1}{2})A] / \sinh[A/2]$  en explicitant la valeur de  $A$ .
4. Calculer la fonction de partition  $Z$  du cristal. On justifiera précisément la réponse.
5. En déduire une relation d'autocoherence sur  $\langle S^z \rangle$ .
6. Que vaut  $\langle S^z \rangle$  si  $T \rightarrow 0$  ? Obtenir le résultat avec deux arguments différents.
7. On pose :  $x = CJ \langle S^z \rangle / kT$ . Écrire la relation d'autocoherence sur  $x$  et en déduire qu'il existe une température critique et donner sa valeur.

On donne l'allure des fonctions  $(S + \frac{1}{2}) \coth[(S + \frac{1}{2})x] - \frac{1}{2} \coth[x/2]$  :



On admettra en particulier qu'elles ont toutes une concavité tournée vers les  $y$  négatifs pour  $x \geq 0$  (dérivée positive décroissante).

8. On pose  $\varepsilon = 1 - T/T_c$ . Donner l'expression de  $\langle S^z \rangle^2$  pour  $0 < \varepsilon \ll 1$  au premier ordre en  $\varepsilon$ , en fonction de  $S$  et  $\varepsilon$ .

Indication : remarquer que, près de la température critique,  $x$  est petit devant 1.

On donne le développement en puissances de  $x$  autour de  $x = 0$  de la fonction  $\coth x$  :

$$\coth x = \frac{1}{x} + \frac{x}{3} - \frac{x^3}{45} + o(x^4).$$

9. On suppose à présent  $kT \ll CJ \langle S^z \rangle$ . Donner une expression approchée de  $\langle S^z \rangle$ .

Réponses

1. Respectivement 2, 6 et 8.

2.  $H = - \sum_i CJ \langle S_i^z \rangle$  (attention de ne pas faire un double comptage)

3.  $z = \sum_{S_i^z=-S}^{S_i^z=+S} \exp(CJ \langle S^z \rangle S_i^z / kT) = \frac{\sinh[(S+1/2)CJ \langle S^z \rangle / kT]}{\sinh[CJ \langle S^z \rangle / 2kT]}$

4. Dans l'approximation du champ moyen, les sites sont indépendants. De plus ils sont discernables car localisés, donc  $Z = z^N$ , si on néglige les effets de bord ( $N$  supposé très grand).

5. La valeur moyenne de  $\langle S^z \rangle$  est la valeur moyenne pour un site. Elle est donnée par :

$$\langle S^z \rangle = \frac{\sum_{S_i^z=-S}^{S_i^z=+S} S_i^z \exp(CJ \langle S^z \rangle S_i^z / kT)}{z} = \frac{\partial \ln z}{\partial \alpha} \text{ où } \alpha = CJ \langle S^z \rangle / kT$$

Il vient :

$$\langle S^z \rangle = \left(S + \frac{1}{2}\right) \coth \left[ \left(S + \frac{1}{2}\right) CJ \langle S^z \rangle / kT \right] - \frac{1}{2} \coth [CJ \langle S^z \rangle / 2kT]$$

6. Si  $x \rightarrow \infty$  alors  $\coth x \rightarrow 1$ , et le relation d'autocohérence donne  $\langle S^z \rangle = S$  ( $\langle S^z \rangle$  est positif par définition de l'axe  $Oz$ ). Ce résultat s'obtient aussi en remarquant qu'à température nulle, le système est dans un état d'énergie minimale : tous les spins sont alignés de manière à minimiser  $H$ .

7. La relation d'autocohérence sur  $x$  est :

$$\frac{kT}{CJ} x = \left(S + \frac{1}{2}\right) \coth \left[ \left(S + \frac{1}{2}\right) x \right] - \frac{1}{2} \coth \left[ \frac{x}{2} \right]$$

Cette équation possède des solutions non nulles si la pente à l'origine de la fonction du membre de droite est supérieure à  $kT/CJ$  : en effet si  $x \rightarrow \infty$ , le membre de droite tend vers  $S$  alors que celui de gauche tend vers l'infini : les courbes doivent alors se croiser (une seule fois car la pente de la fonction est monotone décroissante comme indiqué dans l'énoncé et comme le calcul de la dérivée seconde le montrerait). Les solutions non nulles sont celles qui minimisent l'énergie libre puisque  $F = -kT \ln Z$ . Une aimantation apparaît donc au-dessous d'une certaine température. Cette température critique est celle qui égalise les pentes à l'origine :

$$\frac{kT_c}{CJ} = \frac{\left(S + \frac{1}{2}\right)^2}{3} - \frac{1}{12} \rightarrow T_c = \frac{CJ}{k} \times \frac{4\left(S + \frac{1}{2}\right)^2 - 1}{12} = \frac{S(S+1)CJ}{3k}$$

8. Pour  $x$  petit, on utilise le développement limité donné dans la relation d'autocohérence :

$$\frac{kT}{CJ} x = \left[ \frac{\left(S + \frac{1}{2}\right)^2}{3} - \frac{1}{12} \right] x - \left[ \frac{\left(S + \frac{1}{2}\right)^4}{16} - \frac{1}{16} \right] \frac{x^3}{45} = \frac{kT_c}{CJ} x - S(S+1) \left[ S^2 + (S+1)^2 \right] \frac{x^3}{90}$$

On simplifie par  $x$  et on remarque que le facteur de  $x$  dans le membre de droite est par définition  $kT_c/CJ$ . Il vient :

$$S(S+1) \left[ S^2 + (S+1)^2 \right] \frac{x^2}{90} = \frac{k}{CJ} (T_c - T)$$

On remplace  $x$ , on exprime  $k/CJ$  en fonction de  $T_c$  et on obtient au premier ordre en  $\varepsilon$  :

$$\langle S^z \rangle^2 = \frac{10}{3} \frac{S^2 (S+1)^2}{S^2 + (S+1)^2} \frac{T_c - T}{T_c}$$

9. Si  $x \rightarrow \infty$ ,  $\coth x \simeq 1 + 2 \exp[-2x]$ . Il vient, en notant que  $\langle S^z \rangle$  est très proche de  $S$  :

$$\langle S^z \rangle \simeq S - \exp[-CJS/kT]$$

Les autres termes sont exponentiellement encore plus petits.

### 3 Système à trois états

On considère un système microscopique ayant trois micro-états possibles d'énergies  $e_1, e_2, e_3$ , en contact avec un thermostat à la température  $T$ . On note  $P_i$  la probabilité que le système se trouve dans l'état  $i$ , et  $a_{ji}$  le taux de transition (probabilité de transition par unité de temps) de l'état  $i$  vers l'état  $j$ .

1. Écrire les équations de bilan détaillé qui relient les taux de transition et les énergies des différents états
2. Écrire sous forme matricielle les équations d'évolution des probabilités  $P_i$ .

On pose :

$$a = a_{23} \exp(-e_3/kT) \quad b = a_{31} \exp(-e_1/kT) \quad c = a_{12} \exp(-e_2/kT)$$

On suppose dans un premier temps :  $e_1 = e_2 = e_3 = e$ . On peut sans perte de généralité prendre  $e = 0$ .

3. Calculer les valeurs propres de la matrice précédente, qu'on notera  $M$ , en fonction de  $a, b$  et  $c$ . On montrera qu'une des valeurs propres est nulle et que les deux autres sont négatives.
4. Quelles sont les valeurs d'équilibre des probabilités  $P_i$ .
5. Quel est le temps de relaxation pour atteindre l'équilibre à partir d'un état hors d'équilibre ?

On reprend à présent le cas général où les énergies sont différentes.

6. Montrer que la nouvelle matrice d'évolution  $M'$  a aussi une valeur propre nulle. On posera  $E_i = \exp(e_i/kt)$  pour alléger l'écriture.
7. Donner, sans calculs, le vecteur propre correspondant.
8. Vérifier que ce vecteur propre est bien un état d'équilibre.
9. Expliquer pourquoi on peut, sans perte de généralité, imposer  $E_1 = 1$  et  $a = 1$ .
10. En posant alors  $E_2 = b + x$  et  $E_3 = c + y$ , on peut montrer par un calcul simple mais fastidieux, et on l'admettra, que les deux valeurs propres non nulles de  $M'$  sont réelles et négatives. Pourquoi peut-on s'y attendre ?

Réponses

1. Les équations de bilan détaillé en présence d'un thermostat s'écrivent :

$$a_{ij} \exp(-e_j/kT) = a_{ji} \exp(-e_i/kT)$$

2. Lorsque les énergies sont égales,  $a_{ij} = a_{ji}$ . Les équations d'évolution s'écrivent :

$$\begin{pmatrix} \dot{P}_1 \\ \dot{P}_2 \\ \dot{P}_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -c-b & c & b \\ c & -a-c & a \\ b & a & -b-a \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P_1 \\ P_2 \\ P_3 \end{pmatrix}$$

3. Le déterminant de la matrice est nulle, on peut le voir en additionnant les lignes ou les colonnes. Une des valeurs propres est donc nulle. Les autres valeurs propres s'obtiennent en résolvant l'équation :  $\det(M - xId) = 0$

Un calcul élémentaire donne :

$$x [x^2 + 2x(a+b+c) + 3(ac+ab+bc)] = 0$$

soit

$$x = 0 \text{ ou } x = -(a+b+c) \pm \sqrt{(a^2+b^2+c^2) - (ac+ab+bc)}$$

L'expression sous la racine est toujours positive. En effet, en prenant  $a$  comme variable, elle a un minimum en  $a = (b+c)/2$ , et ce minimum vaut  $3(b-c)^2/4$ . De plus, elle a clairement une valeur inférieure à  $(a+b+c)^2$  puisque  $a, b$  et  $c$  sont positifs. Les valeurs propres non nulles sont donc négatives.

4. L'équilibre est atteint quand les  $\dot{P}_i$  sont nuls. Le vecteur formé des  $P_i$  est alors le vecteur propre pour la valeur propre 0. Il vient  $P_1 = P_2 = P_3 = 1/3$  puisque la somme des probabilités vaut 1. Tout se passe comme s'il n'y avait pas de thermostat car les trois états ont la même énergie.

5. Par un changement de base, on peut obtenir trois équations d'évolution indépendantes de combinaisons linéaires des  $P_i$  de la forme  $\dot{P}'_i = xP'_i$  où  $x$  est une valeur propre. Le temps de relaxation pour atteindre l'équilibre est la plus grande des quantités  $-1/x$ , soit :

$$\tau = \left[ (a + b + c) - \sqrt{(a^2 + b^2 + c^2) - (ac + ab + bc)} \right]^{-1}$$

6. Les nouvelles équations d'évolution s'écrivent :

$$\begin{pmatrix} \dot{P}'_1 \\ \dot{P}'_2 \\ \dot{P}'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -cE_1 - bE_1 & cE_2 & bE_3 \\ cE_1 & -aE_2 - cE_2 & aE_3 \\ bE_1 & aE_2 & -bE_3 - aE_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P'_1 \\ P'_2 \\ P'_3 \end{pmatrix}$$

Le déterminant de cette matrice est nul comme on peut le voir en additionnant les lignes. Il y a une valeur propre nulle.

7. Le vecteur propre correspondant est proportionnel au vecteur des probabilités à l'équilibre. En présence d'un thermostat, la probabilité d'un micro-état d'énergie  $E$  est donnée  $\exp(-E/kT)/Z$ , soit ici :

$$P_i = \frac{1}{E_i} / \left( \frac{1}{E_1} + \frac{1}{E_2} + \frac{1}{E_3} \right)$$

8. Pour le vérifier il suffit de calculer le membre de droite de l'équation d'évolution :

$$\begin{pmatrix} -cE_1 - bE_1 & cE_2 & bE_3 \\ cE_1 & -aE_2 - cE_2 & aE_3 \\ bE_1 & aE_2 & -bE_3 - aE_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1/E_1 \\ 1/E_2 \\ 1/E_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

9. L'échelle absolue d'énergie est arbitraire, et son choix ne modifie pas l'évolution du système. On peut donc choisir  $e_1 = 0$  et donc  $E_1 = 1$ . En changeant d'unité, on peut toujours imposer la valeur numérique d'un des taux de transition, et donc choisir  $a = 1$ .
10. Les valeurs propres  $x$  entrent dans l'évolution de combinaisons des probabilités une fois qu'on a effectué le changement de base sous la forme  $\dot{P}'_i = xP'_i$ . Si  $x$  était complexe, le système serait oscillant pour certaines conditions initiales, une évolution peu plausible pour un système aussi simple. Si  $x$  était positive, une combinaison des  $P_i$  tendrait vers l'infini quand  $t$  tend vers l'infini, ce qui est impossible, les probabilités étant bornées.