

Prigogine, I.
Jeener, J.
1954

Physica XX
516-520

081
J 349(2)
n° 6

EFFETS ISOTOPIQUES ET PROPRIÉTÉS
THERMODYNAMIQUES EN PHASE CONDENSÉE. II

par I. PRIGOGINE et J. JEENER

Faculté des Sciences de l'Université Libre de Bruxelles, Belgique



Synopsis

The method developed in a recent paper ¹⁾ by the authors and R. B i n g e n is extended to real three dimensional lattices. The zero point energy is calculated for isotopic mixtures and pure isotopes. The results obtained for one dimensional lattices are shown to remain qualitatively valid for three dimensional lattices; however, the heat of mixing is smaller than in the one-dimensional case. The stable state at 0°K always requires a separation into pure isotopes.

1. *Introduction.* Dans la première note consacrée aux effets isotopiques ¹⁾ nous avons, en collaboration avec R. B i n g e n, développé une méthode qui permet de calculer l'énergie du zéro absolu d'un réseau à une dimension formé d'un mélange d'isotopes. Nous avons montré que cette énergie croît régulièrement avec le nombre de couples de premiers voisins formés d'isotopes différents. Il en résulte que le système stable est, au zéro absolu, formé des isotopes purs (démixtion isotopique).

Nous montrons dans ce travail que la méthode que nous avons suivie se généralise aisément au cas des réseaux réels à trois dimensions (ou à deux dimensions) et que les résultats obtenus restent pratiquement les mêmes.

A la fin de ce travail nous calculons la température à laquelle doit se produire la démixtion isotopique. Dans la troisième note de cette série, nous comparerons les effets dus à la perturbation de l'énergie du zéro absolu à ceux liés à l'anharmonicité.

2. *Problème mécanique* ²⁾. Considérons un cristal formé de particules ayant toutes les mêmes interactions et désignons par \mathbf{y}_{jm} le déplacement de la particule dont la position d'équilibre est repérée par le vecteur $\mathbf{j} + \mathbf{m}$; \mathbf{m} indique la maille du réseau à laquelle appartient la particule et \mathbf{j} sa position dans cette maille. Nous ne tiendrons compte que de la partie harmonique du potentiel dans lequel se meut chaque particule. Les fréquences propres du système se déduisent alors des formes quadratiques (cf. I. § 2) ^{*})

$$\begin{aligned} T &= \frac{1}{2} \sum_{j,m} M_{j,m} (\dot{\mathbf{y}}_{jm})^2 \\ U^0 &= \frac{1}{2} \sum_{j,m,j',m'} \mathbf{K}_{jmj'm'} \mathbf{y}_{jm} \mathbf{y}_{j'm'} \end{aligned} \quad (2.1)$$

^{*}) Les renvois aux formules du premier travail ¹⁾ sont précédés du chiffre romain I.

Notons que le tenseur $\mathbf{K}_{\mathbf{j}\mathbf{m}\mathbf{j}'\mathbf{m}'}$ est une fonction de $\mathbf{r} = \mathbf{m}' + \mathbf{j}' - \mathbf{m} - \mathbf{j}$ seulement, dès que tous les atomes du réseau jouent le même rôle; nous nous limiterons à ce cas. Introduisons la masse moyenne des isotopes A et B de titre x_A et x_B

$$\bar{M} = x_A M_A + x_B M_B \quad (2.2)$$

et posons la masse de la particule \mathbf{j} , \mathbf{m} égale à

$$M_{\mathbf{j}\mathbf{m}} = \bar{M}(1 + \mu_{\mathbf{j}\mathbf{m}}). \quad (2.3)$$

L'énergie cinétique devient alors

$$T = \frac{1}{2} \bar{M} \{ \sum_{\mathbf{j}, \mathbf{m}} (\dot{\mathbf{y}}_{\mathbf{j}\mathbf{m}})^2 + \sum_{\mathbf{j}, \mathbf{m}} \mu_{\mathbf{j}\mathbf{m}} (\dot{\mathbf{y}}_{\mathbf{j}\mathbf{m}})^2 \} \quad (2.4)$$

Introduisons maintenant les coordonnées normales correspondant au problème non perturbé. Posons à cet effet (cf. I, 2.6)

$$\mathbf{y}_{\mathbf{j}\mathbf{m}} = N^{-1} M^{-1} \sum_{\mathbf{t}, s} q_{\mathbf{t}, s}(t) \exp(i\mathbf{f}\mathbf{m}) \mathbf{v}_{\mathbf{j}}(\mathbf{f}, s) \quad (2.5)$$

Les $\mathbf{v}_{\mathbf{j}}(\mathbf{f}, s)$ sont les solutions du système d'équations séculaires

$$M \varrho_{\mathbf{t}s}^0 \mathbf{v}_{\mathbf{j}}(\mathbf{f}, s) = \sum_{\mathbf{j}, \mathbf{m}} \mathbf{K}(\mathbf{m} + \mathbf{j} - \mathbf{j}') \exp(i\mathbf{f}\mathbf{m}) \mathbf{v}_{\mathbf{j}}(\mathbf{f}, s) \quad (2.6)$$

Les ϱ^0 sont les carrés des fréquences propres du cristal et les N/p (p est le nombre d'atomes par maille du cristal) vecteurs \mathbf{f} sont distribués uniformément (dans leur espace) avec la densité $V/(2\pi)^3$. Nous normaliserons les vecteurs \mathbf{v} de telle manière que

$$\sum_{\mathbf{j}} |\mathbf{v}_{\mathbf{j}}(\mathbf{f}, s)|^2 = p \quad (2.7)$$

Les formes quadratiques U^0 et T deviennent ainsi

$$U^0 = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{r}, s} \varrho_{\mathbf{r}, s}^0 |q_{\mathbf{r}, s}|^2 \quad (2.8)$$

$$T = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{r}, s} |\dot{q}_{\mathbf{r}, s}|^2 + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{t}, s, \mathbf{r}', s'} a_{\mathbf{t}s\mathbf{r}'s'} \dot{q}_{\mathbf{t}, s}^* \dot{q}_{\mathbf{r}', s'} \quad (2.9)$$

avec $a_{\mathbf{t}s\mathbf{r}'s'} = a_{\mathbf{r}'s'\mathbf{t}s}^* = (1/N) \sum_{\mathbf{j}, \mathbf{m}} \mu_{\mathbf{j}\mathbf{m}} \exp[i(\mathbf{f}' - \mathbf{f})\mathbf{m}] \mathbf{v}_{\mathbf{j}}^*(\mathbf{f}, s) \cdot \mathbf{v}_{\mathbf{j}}(\mathbf{f}', s')$ (2.10)

Passons maintenant au calcul de perturbation.

3. *Calcul de perturbation.* Les formules de perturbation (I. A.10) et (I. A.11) de notre travail précédent se simplifient si nous les appliquons au calcul de la perturbation de la somme des fréquences propres d'un cristal. Ecrivons

$$\begin{aligned} \sum_{m, n} \omega_{mn} &= \sum_{m, n} (\varrho_{mn})^{\frac{1}{2}} \\ &= \sum_{m, n} (\varrho_m^0)^{\frac{1}{2}} \{ 1 + \frac{1}{2} (\varrho'_{mn}/\varrho_m^0) + \frac{1}{2} (\varrho''_{mn}/\varrho_m^0) + \frac{1}{8} (\varrho'_{mn}/\varrho_m^0)^2 \} \end{aligned} \quad (3.1)$$

et effectuons d'abord la somme sur n . Le premier terme de (3.1) donne la valeur non perturbée de cette somme; le second donne une contribution nulle: en effet on a (cf. I. A.10)

$$\sum_n \varrho'_{mn} = \varrho_m^0 \sum_n a_{mn} = 0 \quad (3.2)$$

parce que $a_{mn} = 0$

En tenant compte des relations d'orthogonalité des σ (I.A.8) nous pouvons écrire la contribution du troisième terme de (3.1)

$$\frac{1}{2} \sum_{m,n} [\varrho_{m,n}^r / (\varrho_m^0)^{\frac{1}{2}}] = \frac{1}{2} \sum_{m,k \neq m} [(\varrho_m^0)^{3/2} / (\varrho_m^0 - \varrho_k^0)] \sum_{j,l} |\alpha_{mjkl}|^2 - \frac{1}{2} \sum_m (1/\varrho_m^0)^{\frac{1}{2}} \sum_{l,l'} \varrho_{mn}' \alpha_{mlml'} \sigma_{ln} \sigma_{n'l'} \quad (3.3)$$

Le second terme de (3.3) et le quatrième terme de (3.1) sont négligeables devant le premier terme de (3.3) dès que le nombre N de particules du cristal est grand. Nous aurons donc

$$\sum_{m,n} \omega_{mn} = \sum_{m,n} \omega_{mn}^0 + \frac{1}{2} \sum_{m,k \neq m} [(\varrho_m^0)^{3/2} / (\varrho_m^0 - \varrho_k^0)] \sum_{j,l} |\alpha_{mjkl}|^2 \quad (3.4)$$

Le calcul de la perturbation de l'énergie du zéro absolu est donc ramené au calcul de $|\alpha_{\mathbf{f}\mathbf{s}\mathbf{f}'\mathbf{s}'}|^2$. En vertu de (2.10) nous avons

$$|\alpha_{\mathbf{f}\mathbf{s}\mathbf{f}'\mathbf{s}'}|^2 = (1/N^2) \sum_{j,m,j',m'} \mu_{jm} \mu_{j'm'} \exp [i(\mathbf{f}' - \mathbf{f}) \cdot (\mathbf{m}' - \mathbf{m})] \cdot [\mathbf{v}_j^*(\mathbf{f}, s) \cdot \mathbf{v}_j(\mathbf{f}', s')]^* [\mathbf{v}_{j'}(\mathbf{f}, s) \cdot \mathbf{v}_{j'}(\mathbf{f}', s')] \quad (3.5)$$

Comme dans notre travail précédent, nous traiterons les variables μ comme des variables aléatoires et nous calculerons la perturbation *moyenne* de l'énergie du zéro absolu dans le cas où les deux isotopes sont répartis au hasard dans le cristal („random mixing"). Nous aurons donc (cf. I. 4.10)

$$\overline{\mu_{jm} \mu_{j'm'}} = \delta_{jj'} \delta_{mm'} \quad (3.6)$$

et, en appelant p le nombre d'atomes par maille du cristal,

$$\overline{|\alpha_{\mathbf{f}\mathbf{s}\mathbf{f}'\mathbf{s}'}|^2} = (\bar{\mu}^2/pN) \sum_j |\mathbf{v}_j^*(\mathbf{f}, s) \cdot \mathbf{v}_j(\mathbf{f}', s')|^2 \quad (3.7)$$

Tous les effets dépendent donc uniquement du seul moment d'autocorrélation $\bar{\mu}^2$ dans le cas simple que nous considérons et il nous reste à calculer la valeur moyenne

$$\overline{|\alpha_{\mathbf{f}\mathbf{s}\mathbf{f}'\mathbf{s}'}|^2} = (\bar{\mu}^2/pN) \overline{\sum_j |\mathbf{v}_j^*(\mathbf{f}, s) \cdot \mathbf{v}_j(\mathbf{f}', s')|^2} \quad (3.8)$$

de (3.7) sur toutes les valeurs de $\mathbf{f}, s, \mathbf{f}', s'$, telles que $\omega_{\mathbf{f}s} = \omega$ et $\omega_{\mathbf{f}'s'} = \omega'$.

4. *Propriétés des vecteurs \mathbf{v} liées à la symétrie du réseau.* Supposons d'abord que les vecteurs \mathbf{v} correspondant à une valeur donnée de ω soient unitaires et orientés de manière isotrope. Comme la valeur quadratique moyenne du produit scalaire de deux vecteurs unité pris au hasard vaut $\frac{1}{3}$, nous aurons

$$\overline{|\alpha_{\mathbf{f}\mathbf{s}\mathbf{f}'\mathbf{s}'}|^2} = \bar{\mu}^2/3N \quad (4.1)$$

Nous pouvons faire un calcul analogue dans le cas des cristaux cubiques. Le tenseur \mathbf{K} (2.1) d'un réseau cubique simple a la symétrie cubique; nous pouvons en conclure que l'ensemble des vecteurs \mathbf{v} , qui correspondent à une même valeur de ω , possède aussi la symétrie cubique. Ce résultat se généralise facilement au cas des réseaux cubique centré et cubique à faces centrées: les vecteurs \mathbf{v} ont tous la longueur 1, $\mathbf{v}_j(\mathbf{f}s)$ et $\mathbf{v}_j'(\mathbf{f}s)$ ne diffèrent que par un facteur numérique de module 1 et l'ensemble des vecteurs \mathbf{v}_j correspondant à une même valeur de ω a la symétrie cubique. D'autre part, considérons l'en-

semble des vecteurs obtenus par symétrie cubique à partir d'un vecteur unité donné. On vérifie facilement que la valeur quadratique moyenne du produit scalaire d'un vecteur unité quelconque avec les vecteurs de cet ensemble vaut $\frac{1}{3}$. La formule (4.1) est donc valable aussi pour les cristaux cubiques.

5. *Energie de mélange au zéro absolu.* Les résultats obtenus au § 4 nous permettent de calculer l'énergie de mélange au zéro absolu de deux isotopes cristallisant dans le système cubique, à partir de la seule fonction $\rho(\omega^0)$, densité des fréquences des modes normaux du cristal. Soient $g(\omega^0)$ le nombre de modes normaux de fréquence ω^0 et $E^0(\bar{M})$ l'énergie des phonons au zéro absolu, du cristal formé de particules de masse \bar{M} . Nous obtenons, en combinant (3.4) et (4.1)

$$\begin{aligned} E^0 \text{ (random mixing)} &= \frac{1}{2} \hbar \sum_{t,s} \omega_{ts} \\ &= \frac{1}{2} \hbar \left\{ \sum_{\omega^0} \omega^0 g(\omega^0) + \frac{1}{2} \sum'_{\omega^0, \omega'^0} \frac{\omega^{03} - \omega'^{03}}{\omega^{02} - \omega'^{02}} \frac{\mu^2}{3N} g(\omega^0) g(\omega'^0) \right\} \\ &= \frac{1}{2} \hbar \left\{ \sum_{\omega^0} \omega^0 g(\omega^0) + \frac{1}{4} \frac{\mu^2}{3N} \sum'_{\omega^0, \omega'^0} \frac{\omega^{03} - \omega'^{03}}{\omega^{02} - \omega'^{02}} g(\omega^0) g(\omega'^0) \right\} \\ &= E^0(\bar{M}) \left\{ 1 + \bar{\mu}^2 \left[\frac{1}{2} - \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \int_0^{\omega^{\max}} \int_0^{\omega'^{\max}} \frac{\omega^0 \omega'^0}{\omega^0 + \omega'^0} \rho(\omega^0) \rho(\omega'^0) d\omega^0 d\omega'^0 / 12N \int_0^{\omega^{\max}} \omega^0 \rho(\omega^0) d\omega^0 \right] \right\} \quad (5.1) \end{aligned}$$

C'est la généralisation de la formule (I. 5.1) qui était valable à une dimension. Ce résultat doit être comparé à (cf. I. 3.3)

$$E^0 \text{ (démixtion)} = E^0(\bar{M}) (1 + 0,375 \bar{\mu}^2) \quad (5.2)$$

A partir de (5.1), des formules analogues valables à 1 et 2 dimensions et du $\rho(\omega)$ de l'approximation de Debye nous avons obtenu *)

$$\begin{aligned} \text{à 1 dimension: } E^0 \text{ (random mixing)} &= E^0(\bar{M}) (1 + 0,398 \bar{\mu}^2) \\ \text{à 2 } &,, & & = E^0(\bar{M}) (1 + 0,384 \bar{\mu}^2) \\ \text{à 3 } &,, & & = E^0(\bar{M}) (1 + 0,380 \bar{\mu}^2) \end{aligned} \quad (5.3)$$

D'autre part, nous avons introduit dans (5.1) le $\rho(\omega)$ calculé par Fine *) pour un réseau cubique centré, isotrope au point de vue élastique et nous avons obtenu

$$E^0 \text{ (random mixing)} = E^0(\bar{M}) (1 + 0,379 \bar{\mu}^2), \quad (5.4)$$

ce qui correspond à une énergie de mélange au zéro absolu de

$$\Delta E^0 = E^0 \text{ (random mixing)} - E^0 \text{ (démixtion)} = 0,004 \bar{\mu}^2 E^0(\bar{M}) \quad (5.5)$$

*) Les seules intégrales non triviales qui apparaissent dans ce calcul sont du type $\int_0^1 x^a \log(1+x) dx$. Nous avons trouvé leurs valeurs dans *) (formule 325-1).

Comme ce résultat est pratiquement le même que celui que donne l'approximation de Debye, nous pouvons admettre que l'énergie de mélange due à la modification des fréquences propres de vibration est donnée approximativement par (5.5) pour tous les réseaux cubiques.

A partir de cette énergie de mélange, on peut estimer la température critique de démixtion isotopique qui est de l'ordre de

$$T_c \sim \Delta E^0/k = 0,004 \bar{\mu}^2 E^0 (\bar{M})/k \quad (5.6)$$

TABLEAU I

$(x_A = x_B = \frac{1}{2})$				
	$E^0(\bar{M})^4$ (cal/mole)	$\bar{\mu}^2$	ΔE^0 (cal/mole)	T_c °K
He ³ —He ⁴	75	0,0205	0,006	0,003
H ₂ —D ₂	230	0,111	0,1	0,05
Ne ²¹ —Ne ²²	170	0,00227	0,001 ₂	0,0007

Nous avons ici un exemple de démixtion purement quantique. Nous n'entrerons toutefois pas dans plus de détails, étant donné que pour les corps légers pour lesquels les effets quantiques sont importants, les effets de l'anharmonicité (cf. note III) masquent complètement ceux que nous avons calculés.

Reçu 18-6-54.

RÉFÉRENCES

- 1) Prigogine, L., Bingen, R. et Jeener, J., *Physica* **20** (1954) 383.
- 2) Cf. Peierls, R. E., *Quantum theory of solids*. Cours professé à l'école d'été 1953, Les Houches, France. (à paraître sous forme de livre).
- 3) Fine, P. C., *Phys. Rev.* **56** (1939) 355.
- 4) De Boer, J., *Physica* **14** (1948) 139.
- 5) Gröbner, G. und Hofreiter, N., *Integraltafel II*, Springer, 1950.