

## Série 6: Chaleurs spécifique des solides

Un solide est constitué de  $N$  atomes, situés aux nœuds d'un réseau cristallin, qui peuvent vibrer autour de leur position d'équilibre. En première approximation, on peut assimiler le solide à un ensemble de  $3N$  oscillateurs harmoniques *indépendants*.

### Exercice 1 Loi de Dulong et Petit

- Q1.** Les oscillateurs harmoniques étant considérés comme *classiques*, donner sans calcul la chaleur spécifique du solide. C'est la loi de Dulong et Petit (1819). Comparer ce résultat aux valeurs expérimentales suivantes donnant la chaleur spécifique (en  $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) à pression constante à  $T = 298 \text{ K}$  : pour le cuivre  $C_P = 24.5$ , l'argent  $C_P = 25.5$ , l'aluminium  $C_P = 24.4$ , le diamant  $C_P = 6.1$ .

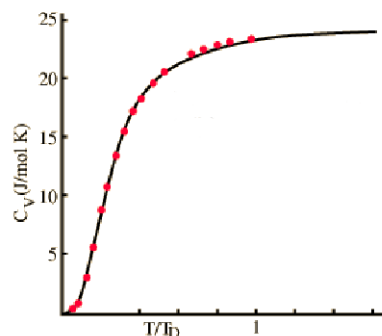
---

### Solution of Exercise 1

- Q1.** À haute température, on peut traiter ce problème classiquement. Le Hamiltonien de l'oscillateur harmonique a deux termes quadratiques, l'énergie moyenne est donc  $kT$  et la chaleur spécifique de  $3N$  oscillateurs  $3Nk$ . Soit pour une mole,  $C_V = 3R \approx 24.9$ . La loi de Dulong et Petit (1819) est en très bon accord avec les résultats expérimentaux, sauf pour le diamant... (pour les solides, la chaleur spécifique à pression constante est très proche de la chaleur spécifique à volume constant. Typiquement,  $C_V \approx 0.95C_P$ .)

### Exercice 2 Modèle d'Einstein pour les solides cristallins

À basse température, la chaleur spécifique des solides n'est pas constante, mais augmente avec la température (voir Fig. 2). Pour comprendre ce phénomène, Einstein a proposé en 1907 un modèle très simple dans lequel tous les oscillateurs *quantiques* vibrent *indépendamment* avec la *même* pulsation  $\omega_0$ . On ne tiendra pas compte de l'énergie de cohésion correspondant au minimum d'énergie à l'équilibre.



*Exemple de chaleur spécifique de l'argent en fonction de la température divisée par la température de Debye (pour l'argent,  $T_D = 215K$ ). Les points correspondent à des résultats expérimentaux et la courbe noire au modèle de Debye.*

- Q1.** Calculer la fonction de partition, l'énergie moyenne et l'entropie du système.
- Q2.** Calculer la chaleur spécifique à volume constant,  $C_V$ , du solide en fonction de la température d'Einstein  $kT_E = \hbar\omega_0$ . Quel est le comportement de  $C_V(T)$  à haute et à basse température ? Tracer la courbe  $C_V(T)$ .
- Q3.** De quels paramètres physiques dépend la température d'Einstein ? Comment comprendre la faible valeur de la chaleur spécifique du diamant à l'ambiante ?

### Solution of Exercise 2

- Q1.** Pour un oscillateur harmonique quantique de fréquence  $\omega_0$ , la fonction de partition est

$$z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega_0(n+1/2)} = \frac{e^{-\beta\hbar\omega_0/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_0}} \quad (1)$$

Pour un système de  $3N$  oscillateurs indépendants, la fonction de partition totale est

$$Z = z^{3N} = \left( \frac{e^{-\beta\hbar\omega_0/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_0}} \right)^{3N} \quad (2)$$

L'énergie moyenne du système est

$$E = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = 3N\hbar\omega_0 \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_0} - 1} \right) \quad (3)$$

$$= 3N\hbar\omega_0 \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{e^{T_E/T} - 1} \right) \quad (4)$$

où on a défini  $kT_E = \hbar\omega_0$ . L'entropie du système est

$$S = k_B (\ln Z + \beta E) = 3Nk_B \left[ \frac{T_E/T}{e^{T_E/T} - 1} - \ln(1 - e^{-T_E/T}) \right], \quad (5)$$

- Q2.** La chaleur spécifique à volume constant est définie comme  $C_V = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V$ . En dérivant l'expression de l'énergie par rapport à  $T$ , on obtient

$$C_V = 3Nk_B \left( \frac{T_E}{T} \right)^2 \frac{e^{T_E/T}}{(e^{T_E/T} - 1)^2} \quad (6)$$

Comportement à haute température ( $T \gg T_E$ )

$$C_V \approx 3Nk_B \quad (7)$$

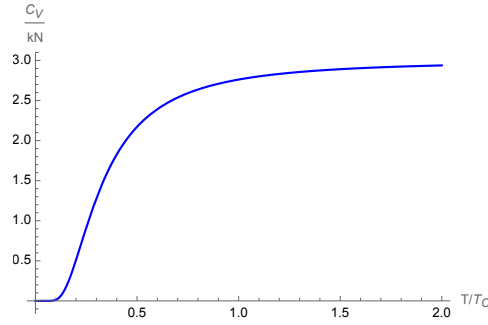
Ce qui correspond à la loi de Dulong et Petit.

Comportement à basse température ( $T \ll T_E$ )

$$C_V \approx 3Nk_B \left( \frac{T_E}{T} \right)^2 e^{-T_E/T} \quad (8)$$

La chaleur spécifique tend vers zéro de façon exponentielle.

La courbe  $C_V(T)$  aurait l'allure suivante:



**Q3.** La température d'Einstein  $T_E = \hbar\omega_0/k_B$  dépend de

- La fréquence de vibration  $\omega_0$  des atomes dans le réseau cristallin
- La constante de Planck réduite  $\hbar$
- La constante de Boltzmann  $k_B$

La fréquence  $\omega_0$  est liée à la force des liaisons interatomiques et à la masse des atomes. Plus les liaisons sont fortes et plus les atomes sont légers, plus  $\omega_0$  (et donc  $T_E$ ) sera élevée.

Le diamant a une chaleur spécifique faible à température ambiante car

- Les liaisons C-C dans le diamant sont très fortes
- Le carbone est un atome léger

Ces facteurs conduisent à une température d'Einstein élevée pour le diamant. À température ambiante, on est donc encore dans le régime "basse température" où la chaleur spécifique est significativement inférieure à la valeur classique  $3Nk_B$ .

### Exercice 3 Modèle de Debye pour les solides cristallins

Plus précisément, les expériences mettent en évidence un comportement de la chaleur spécifique en  $T^3$  à basse température. En 1912, Debye a amélioré le modèle d'Einstein en prenant en compte les interactions entre atomes. Les  $3N$  oscillateurs décrivant le mouvement des atomes sont donc couplés. Notons  $\mathbf{q}$  le vecteur donnant les positions des  $N$  atomes par rapport à leur position d'équilibre. Dans l'approximation harmonique, les déplacements par rapport à l'équilibre sont suffisamment petits pour que l'on puisse développer l'énergie potentielle du solide au second ordre :

$$U(q_1, q_2, \dots, q_{3N}) = U_0 + \sum_{i=1}^{3N} \left. \frac{\partial U}{\partial q_i} \right|_{\mathbf{0}} q_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} \left. \frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_j} \right|_{\mathbf{0}} q_i q_j + \dots \quad (9)$$

Par définition les dérivées premières s'annulent et il reste, en posant  $A_{ij} = \left. \frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_j} \right|_{\mathbf{0}}$  :

$$U(q_1, q_2, \dots, q_{3N}) = U_0 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} A_{ij} q_i q_j + \dots \quad (10)$$

Le calcul des coefficients  $A_{ij}$  est a priori compliqué et dépend de la forme de l'énergie potentielle  $U$ . Les termes diagonaux, en  $A_{ii}q_i^2/2$ , correspondent aux forces de rappel élastique et les termes non diagonaux aux couplages entre oscillateurs. En effectuant un changement de variables ( $q_i = \sum_{j=1}^{3N} B_{ij}\rho_j$ ), on peut réécrire l'énergie potentielle sous la forme

$$U(\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_{3N}) = U_0 + \frac{1}{2} \sum_{r=1}^{3N} m\omega_r^2 \rho_r^2 + \dots \quad (11)$$

Autrement dit, un ensemble de  $3N$  oscillateurs *couplés* est équivalent à un système de  $3N$  oscillateurs *indépendants* dont les pulsations  $\omega_r$  sont a priori différentes les unes des autres. Ce sont les

*modes normaux de vibration* du solide. Dans le cadre d'une approche quantique, le Hamiltonien du solide s'écrit

$$H = U_0 + \sum_{r=1}^{3N} \left( n_r + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_r. \quad (12)$$

**Q1.** Donner l'expression de la fonction de partition du solide.

Dans un solide macroscopique les pulsations des modes normaux sont très rapprochées si bien que l'on peut considérer la pulsation comme une variable continue. On définit donc une densité spectrale de modes normaux  $g(\omega)$  telle que  $g(\omega) d\omega$  est le nombre de modes ayant une pulsation comprise entre  $\omega$  et  $\omega + d\omega$ .

**Q2.** En déduire la valeur de l'intégrale  $\int_0^\infty g(\omega) d\omega$ .

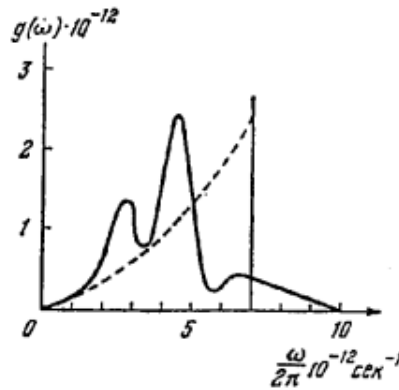
**Q3.** Montrer que la fonction de partition peut se mettre sous la forme

$$\ln Z = -\beta N u_0 - \int_0^\infty \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega}) g(\omega) d\omega, \quad (13)$$

où  $u_0$  est une constante dont on donnera le sens. En déduire l'expression de l'énergie moyenne  $\langle E \rangle$  et de la chaleur spécifique  $C_V$ . Étudier le comportement de  $C_V$  à haute température.

La densité spectrale de modes normaux a a priori une forme compliquée (voir Fig. 4). Dans l'approximation de Debye, le solide est traité comme un milieu continu de volume  $V = L^3$  dans lequel s'établit une onde stationnaire. Les modes sont ainsi quantifiés et leurs nombres d'onde sont donnés par  $k_\alpha = \frac{2\pi}{L} n_\alpha$ , où  $\alpha = x, y, z$  pour les trois directions de l'espace.

**Q4.** Quel est le nombre de modes normaux dont le vecteur d'onde est compris entre  $\mathbf{k}$  et  $\mathbf{k} + d\mathbf{k}$  ? En déduire le nombre de modes normaux dont le module du vecteur d'onde est compris entre  $k$  et  $k + dk$ . Finalement, la relation de dispersion étant  $\omega = kc$ , où  $c$  est la vitesse du son dans le milieu, montrer que  $g(\omega) = A\omega^2$ , où  $A$  est une constante.



*Densité spectrale de modes normaux mesurée expérimentalement pour NaCl et comparée à la densité spectrale en  $\omega^2$  dans le cadre de l'approximation de Debye. La fréquence maximale est la fréquence de Debye  $\omega_D$ .*

**Q5.** On introduit une pulsation de coupure  $\omega_D$  telle que  $g(\omega) = A\omega^2$ , pour  $\omega \leq \omega_D$  et  $g(\omega) = 0$ , pour  $\omega > \omega_D$ . Exprimer  $A$  en fonction de  $\omega_D$ .

**Q6.** En déduire l'expression de la chaleur spécifique  $C_V$  du solide en fonction de la température de

Debye  $T_D$  définie par  $kT_D = \hbar\omega_D$ . Étudier le comportement de  $C_V$  à basse température.<sup>1</sup>

### Solution of Exercise 3

**Q1.** La fonction de partition du solide est donnée par

$$Z = e^{-\beta U_0} \prod_{r=1}^{3N} \sum_{n_r=0}^{\infty} e^{-\beta(n_r+1/2)\hbar\omega_r} \quad (15)$$

En utilisant la formule de la série géométrique, on obtient

$$Z = e^{-\beta U_0} \prod_{r=1}^{3N} \frac{e^{-\beta\hbar\omega_r/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_r}} \quad (16)$$

**Q2.** L'intégrale  $\int_0^\infty g(\omega)d\omega$  représente le nombre total de modes normaux de vibration. Comme il y a  $3N$  oscillateurs indépendants (3 degrés de liberté pour chacun des  $N$  atomes), on a

$$\int_0^\infty g(\omega)d\omega = 3N \quad (17)$$

**Q3.** En passant à la limite continue, la fonction de partition peut s'écrire

$$\ln Z = -\beta U_0 + \int_0^\infty g(\omega) \ln \left( \frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \right) d\omega \quad (18)$$

En développant le logarithme, on obtient

$$\ln Z = -\beta U_0 - \frac{1}{2}\beta\hbar \int_0^\infty \omega g(\omega)d\omega - \int_0^\infty g(\omega) \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega}) d\omega \quad (19)$$

On peut identifier  $u_0 = U_0/N + \frac{1}{2N}\hbar \int_0^\infty \omega g(\omega)d\omega$ , qui représente l'énergie moyenne par atome à température nulle.

L'énergie moyenne est donnée par

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = Nu_0 + \int_0^\infty \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} g(\omega)d\omega \quad (20)$$

La chaleur spécifique  $C_V$  est

$$C_V = \left( \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_V = k_B \int_0^\infty (\beta\hbar\omega)^2 \frac{e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2} g(\omega)d\omega \quad (21)$$

À haute température ( $T \gg \hbar\omega/k_B$  pour toutes les fréquences), on peut développer l'exponentielle

$$C_V \approx k_B \int_0^\infty g(\omega)d\omega = 3Nk_B \quad (22)$$

Ce résultat correspond à la loi de Dulong et Petit, comme dans le modèle d'Einstein. Cependant, le modèle de Debye permet une meilleure description du comportement à basse température, notamment la dépendance en  $T^3$  observée expérimentalement.

<sup>1</sup>On donne:

$$I = \int_0^{+\infty} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx = \frac{4\pi^4}{15} \quad (14)$$

- Q4.** Le nombre de modes normaux dont le vecteur d'onde est compris entre  $\mathbf{k}$  et  $\mathbf{k} + d\mathbf{k}$  est donné par :

$$dN = \frac{V}{(2\pi)^3} d^3k \quad (23)$$

où  $V$  est le volume du solide.

Pour le nombre de modes dont le module du vecteur d'onde est compris entre  $k$  et  $k + dk$ , on intègre sur une coquille sphérique :

$$dN = \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi k^2 dk \quad (24)$$

Avec la relation de dispersion  $\omega = kc$ , on a  $dk = \frac{d\omega}{c}$ . En substituant :

$$dN = \frac{V}{2\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega \quad (25)$$

On peut donc identifier  $g(\omega) = A\omega^2$  avec  $A = \frac{V}{2\pi^2 c^3}$ .

- Q5.** En utilisant le fait que le nombre total de modes doit être  $3N$ , on peut écrire

$$3N = \int_0^{\omega_D} g(\omega) d\omega = A \int_0^{\omega_D} \omega^2 d\omega = \frac{A}{3} \omega_D^3 \quad (26)$$

D'où  $A = \frac{9N}{\omega_D^3}$ .

- Q6.** En utilisant l'expression de la chaleur spécifique obtenue précédemment et en remplaçant  $g(\omega)$  par  $A\omega^2$ , on obtient

$$C_V = 9Nk_B \left( \frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (27)$$

À basse température ( $T \ll T_D$ ), on peut étendre la borne supérieure de l'intégrale à l'infini :

$$C_V \approx 9Nk_B \left( \frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^\infty \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx = 9Nk_B \left( \frac{T}{T_D} \right)^3 \frac{4\pi^4}{15} \quad (28)$$

On obtient donc le comportement en  $T^3$  à basse température

$$C_V \approx \frac{12\pi^4}{5} Nk_B \left( \frac{T}{T_D} \right)^3 \quad (29)$$

Ce résultat est en accord avec les observations expérimentales et représente une amélioration significative par rapport au modèle d'Einstein qui prédisait une décroissance exponentielle de  $C_V$  à basse température.