

Sujet 1 - Réseaux, cristaux et liaisons

Question 1 (0.5 pt)

Considérez les réseaux cubique simple (sc) et cubique à faces centrées (fcc). Décrivez en mots ou avec un dessin clair les cellules (ou mailles) conventionnelles respectives. Est-ce qu'elles coïncident avec les cellules primitives respectives ? Quel est le volume des cellules primitives par rapport au volume des cellules conventionnelles respectives ?

Question 2 (0.5 pt)

Dans la liaison covalente, il n'y a pas de transfert de charge entre les atomes. Expliquez l'origine de cette liaison. Prenez le diamant comme exemple. Quel est le nombre de coordination (c.-à-d. le nombre de plus proches voisins) et quelles sont les orbitales formant les liaisons ?

Problème (2 pts)

On considère un réseau de Bravais 2D rectangulaire avec un espacement entre les points de $a\sqrt{2}$ selon l'axe x et de a selon l'axe y .

- (a) Faites un dessin pour indiquer un plan d'un réseau cubique simple en 3D correspondant à ce réseau 2D.
- (b) Dessinez le réseau 2D, identifiez une cellule primitive ainsi que deux vecteurs primitifs. Donnez l'expression des vecteurs primitifs.
- (c) Donnez l'expression des vecteurs primitifs du réseau réciproque. Dessinez le réseau réciproque et représentez les deux premières zones de Brillouin en traçant les plans de Bragg pertinents.

Pour obtenir un cristal à partir de ce réseau 2D, nous devons y placer des atomes. On choisit une base constituée d'un atome de césium (Cs) en $(x = 0, y = 0)$ et d'un atome de chlore (Cl) en $(x = a/\sqrt{2}, y = a/2)$ dans une maille primitive. Le césium est un métal alcalin (1ère colonne dans le tableau périodique) et le chlore un halogène (avant-dernière colonne dans le tableau périodique).

- (d) La liaison dans ce cristal CsCl est la liaison ionique. Expliquez ce que cela signifie et donnez les différentes énergies impliquées dans le calcul de l'énergie de cohésion.
- (e) Donnez les 3 premiers termes de la constante de Madelung pour ce cristal 2D en partant d'un atome Cl.
- (f) On appelle r_+ et r_- les rayons des ions Cs^+ et Cl^- dans le cristal 2D. Exprimez les conditions sur r_+ , r_- et a pour que les ions de signes opposés se touchent et en tenant compte du fait qu'il ne peut y avoir de recouvrement entre ions de même signe.
- (g) Montrez que l'expression pour le taux de remplissage t_{2D} pour ce cristal 2D en fonction du rapport $\alpha = r_-/r_+$ est :

$$t_{2D} = \frac{3\pi}{4\sqrt{2}} \frac{1 + \alpha^2}{(1 + \alpha)^2} . \quad (1)$$

Sujet 2 - Dynamique du réseau

Question 1 (0.5 pt)

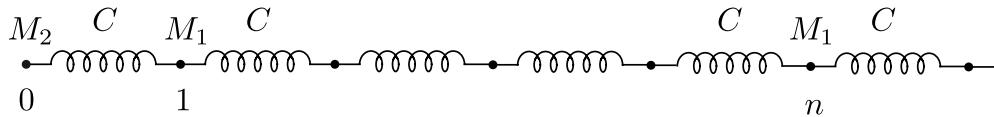
Pour décrire les vibrations des atomes d'un solide, il suffit de se restreindre aux modes propres correspondant à des vecteurs d'ondes dans la première zone de Brillouin. Démontrez pour une chaîne 1D avec paramètre de maille a qu'un vecteur d'onde $k'_\nu = k_\nu + 2\pi/a$ donne lieu au même déplacement des atomes que le vecteur d'onde k_ν dans la première zone de Brillouin.

Question 2 (0.5 pt)

Pourquoi les valeurs \mathbf{k} sont-elles discrètes ? Combien de ces valeurs \mathbf{k} se trouvent dans la première zone de Brillouin pour un réseau avec N atomes et a) un atome par maille, b) deux atomes par maille ? Combien de modes propres existent en 3D pour les cas a) et b) ?

Problème (2 pts)

On considère une chaîne semi-infinie d'atomes équidistants de a et numérotés $0, 1, 2, \dots, n, \dots$. La masse de l'atome de surface ($n = 0$) est M_2 . Tous les autres atomes de la chaîne ont une masse égale à M_1 . Les atomes plus proches voisins sont reliés entre eux par des ressorts de constante de rappel C .



(a) Ecrire les équations du mouvement de l'atome $n = 0$ et des autres ($n \geq 1$).

En raison de la brisure de symétrie de translation, il peut exister des modes de vibration localisés à la surface de la chaîne, à proximité de $n = 0$. Dans la suite on se focalise sur le mode acoustique de surface de fréquence maximale (c.-à-d. pour $k = \pi/a$), pour lequel le déplacement des atomes peut être modélisé de la manière suivante :

$$u_0(t) = A e^{i\omega t} \quad (2)$$

$$u_n(t) = B(-1)^n e^{-\alpha n a} e^{i\omega t}; \quad n \geq 1 \quad (3)$$

avec les amplitudes $A, B > 0$. Le facteur $e^{-\alpha n a}$, avec $\alpha > 0$, décrit la décroissance exponentielle de l'amplitude de ce mode lorsque on s'éloigne de la surface.

(b) Montrer que, pour ce mode

$$\omega^2 = \frac{C}{M_1} (e^{\alpha a} + e^{-\alpha a} + 2) . \quad (4)$$

(c) En utilisant les expressions pour les déplacements et les équations du mouvement, trouver le système d'équations suivant :

$$A [-\omega^2 M_2 + C] + B [C e^{-\alpha a}] = 0 \quad (5)$$

$$A [-C e^{\alpha a}] + B [M_1 \omega^2 - C e^{-\alpha a} - 2C] = 0 \quad (6)$$

A partir du système d'équations trouvé au point précédent, on peut montrer que α doit être tel que (cette démonstration n'est pas demandée) :

$$e^{\alpha a} = \frac{M_1}{M_2} - 1 \quad (7)$$

et que la condition sur ω^2 devient (cette démonstration n'est pas demandée) :

$$\omega^2 = \frac{C}{M_2} \frac{M_1}{M_1 - M_2} \quad (8)$$

- (d) Sachant que $e^{-\alpha a} < 1$ (le mode est localisé à la surface), déduire si la fréquence du phonon de surface est supérieure, inférieure ou égale à la fréquence maximale (c.-à-d. la fréquence pour $k = \pi/a$) trouvée dans le cas où la chaîne est infinie et où tous les atomes ont la même masse M_1 .

Sujet 3 - Propriétés thermiques

Question 1 (0.5 pt)

Pourquoi le modèle de Debye décrit mieux le comportement de c_v à basse température que le modèle d'Einstein ?

Question 2 (0.5 pt)

Considérer les trois matériaux du tableau ci-contre, ayant tous une structure fcc avec base monoatomique. Les températures de Debye θ_D sont, dans le désordre : 225 K, 105 K, 428 K.

Associez la bonne θ_D à chaque matériau et justifiez vos réponses.

	masse (amu)	E_{coh} (eV/atom)
Al	27	3.39
Ag	108	2.95
Pb	207	2.03

Problème (3 pts)

Le graphène est un matériau bidimensionnel formé par des atomes de carbone et a une structure en nid d'abeille. Le réseau de Bravais est un réseau hexagonal avec deux atomes par maille. La relation de dispersion phononique du graphène est montré dans la figure ci-dessous. Même si le graphène est purement bidimensionnel, il existe dans un monde tridimensionnel, ce qui implique l'existence d'un degré de liberté hors plan. Les vibrations des atomes de carbone perpendiculairement au plan du réseau impliquent l'existence des branches "hors plan" appelées ZA et ZO.

- (a) Pourquoi dans les courbes de dispersion du graphène il y a des branches acoustiques et des branches optiques ? Pourquoi il n'y a pas de bande interdite au point M de la zone de Brillouin entre la branche LA et la branche LO ?

Dans la suite de l'exercice nous allons nous concentrer sur les branches acoustiques et en particulier sur leur comportement au centre de la zone de Brillouin. Nous décrivons les branches LA et TA par un modèle type Debye avec relation de dispersion $\omega_{LA} = v_{LA}k$ et $\omega_{TA} = v_{TA}k$ respectivement. Cependant, la branche hors plan ZA ne peut pas être décrite convenablement de la même façon, et la relation de dispersion s'écrit $\omega_{ZA} = v_{ZA}k^2$.

- (b) Quelle est la signification physique des constantes v_{LA} et v_{TA} ? Quelles sont les unités de v_{ZA} ?
- (c) Démontrez que dans un système 2D, pour une branche isotrope dans l'espace (c.-à-d. que la relation de dispersion ne dépend que de k et non de sa direction), la densité de modes peut s'écrire comme :

$$g(\omega) = \frac{1}{2\pi} \frac{k}{d\omega/dk} \quad (9)$$

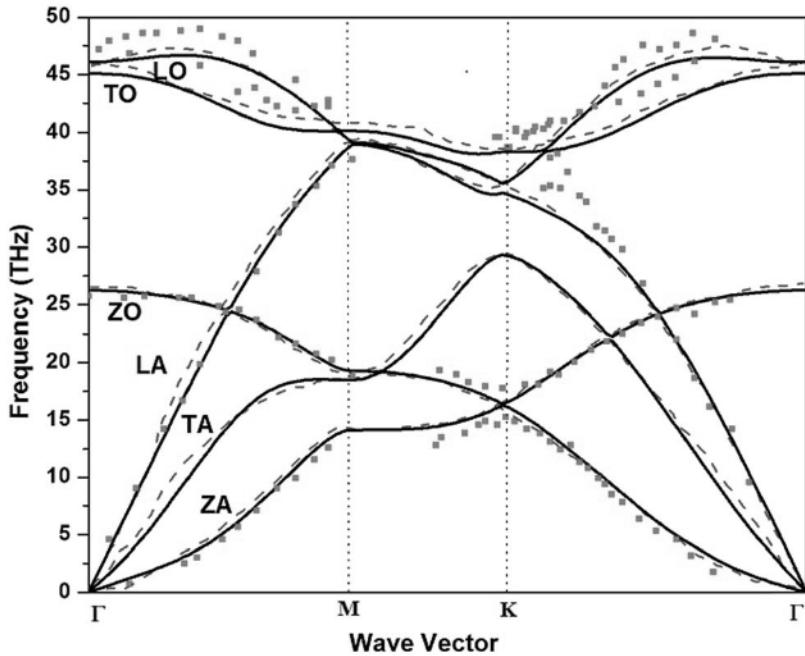


FIGURE 1 – Relation de dispersion du graphène calculée par deux méthodes différentes (lignes pleine et pointillée) et expérimentale (symboles). Les notations L, T, Z correspondent aux branches longitudinales, transversales et hors plan (voir énoncé). Les notations A et O indiquent les branches acoustiques et optiques. [Mann *et al.*, RSC Adv. **6**, 12158–12168 (2016)].

A basse température la chaleur spécifique du graphène est dominée par la contribution de la branche ZA car $d\omega/dk$ est plus petite. Pour commencer nous allons considérer uniquement cette branche et sa relation de dispersion $\omega_{ZA} = v_{ZA}k^2$.

- (d) Trouvez la densité de modes $g(\omega)$ pour la branche ZA.
 - (e) Trouvez l'expression la chaleur spécifique pour la branche ZA dans la limite des basses températures ($k_B T \ll \hbar\omega$).
- Indication :* Vous pouvez utiliser la formule : $\int_0^\infty \frac{x dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^2}{6}$

On s'intéresse maintenant aux branches LA et TA.

- (f) Trouvez la densité de modes à 2D pour une branche avec une relation de dispersion de type Debye $\omega = vk$.
 - (g) Trouvez la chaleur spécifique à basse température pour une branche avec la relation de dispersion de type Debye dans le cas 2D.
- Indication :* Vous pouvez utiliser la formule : $\int_0^\infty \frac{x^2 dx}{e^x - 1} \simeq 2.4$
- (h) Comparez qualitativement la chaleur spécifique à basse température que vous avez trouvée pour la branche hors plan ZA et celle pour les branches acoustiques linéaires LA et TA.

Sujet 4 - Effets anharmoniques

Question 1 (0.5 pt)

Pourquoi la conductibilité thermique d'un cristal parfait et harmonique est infinie ?

Question 2 (0.5 pt) :

Pourquoi uniquement les processus Umklapp réduisent la conductibilité thermique ?

Problème (2 pts) :

Dans ce problème nous allons traiter un effet anharmonique : la dilatation thermique.

- (a) Montrer que l'énergie libre d'un mode de vibration $\omega(\mathbf{k})$ (pour alléger la notation, la polarisation s du mode n'est pas indiquée) peut être exprimée comme :

$$F_{\mathbf{k}} = k_B T \ln \left(2 \sinh \frac{\hbar \omega(\mathbf{k})}{2k_B T} \right) . \quad (10)$$

$$Indications : \sinh = \frac{e^x - e^{-x}}{2}, \cosh = \frac{e^x + e^{-x}}{2}$$

On définit $\Delta = \delta V/V$ la variation relative de volume liée à un changement de température, avec V le volume initial. Dans le modèle quasi-harmonique, l'énergie de chaque mode de vibration dépend de Δ . Pour un mode donné, on peut exprimer cette dépendance en fonction du volume et donc de Δ en introduisant la constante de Grüneisen γ :

$$\tilde{\omega}(\mathbf{k}, \Delta) = (1 - \gamma \Delta) \omega(\mathbf{k}, 0) \equiv (1 - \gamma \Delta) \omega(\mathbf{k}) . \quad (11)$$

En tenant compte du terme correspondant au potentiel d'interaction entre les atomes et du terme correspondant à l'ensemble des modes de vibration, l'énergie libre totale du cristal peut s'écrire comme (avec B le module de compression) :

$$F(\Delta, T) = \frac{1}{2} B V \Delta^2 + k_B T \sum_{\mathbf{k}} \ln \left(2 \sinh \frac{\hbar \tilde{\omega}(\mathbf{k}, \Delta)}{2k_B T} \right) . \quad (12)$$

La dilatation thermique Δ du système est celle qui minimize F .

- (b) Trouver l'expression pour $\frac{\partial F}{\partial \Delta}$.

Evaluer cette expression en faisant l'hypothèse que $\tilde{\omega}(\mathbf{k}) = \omega(\mathbf{k})$, et montrer que F est minimale par rapport à Δ lorsque

$$\Delta = \frac{\gamma}{BV} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{2} \hbar \omega(\mathbf{k}) \coth \frac{\hbar \omega(\mathbf{k})}{2k_B T} . \quad (13)$$

- (c) Montrer que l'expression (??) pour la variation relative du volume peut être exprimée comme :

$$\Delta = \frac{\gamma}{B} u \quad (14)$$

avec u la densité d'énergie interne :

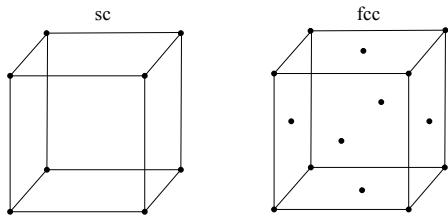
$$u(T) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \left(\langle n_{\mathbf{k}} \rangle + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega(\mathbf{k}) . \quad (15)$$

Sujet 1 - Solution

Question 1 (0.5 pt)

sc : la cellule conventionnelle est un cube, avec un point (ou un noeud) du réseau de Bravais dans chaque vertex du cube. Cela fait 1 point du réseau par maille, donc la maille primitive coïncide avec la maille conventionnelle, et elles ont le même volume V .

fcc : la cellule conventionnelle est un cube, avec un point (ou un noeud) du réseau de Bravais dans chaque vertex du cube et un point au centre de chaque face du cube. Cela fait $8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$ points du réseau par maille conventionnelle. La maille primitive ne peut pas coïncider avec la maille conventionnelle. Comme elle doit contenir un seul point du réseau de Bravais, on en déduit que son volume est $V/4$.



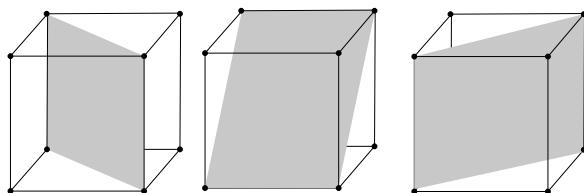
Question 2 (0.5 pt)

La liaison covalente est due au partage des électrons entre les atomes. Elle est favorable lorsqu'on est en présence d'orbitales de valence partiellement remplies. Pour le diamant, le nombre de coordination est 4. A partir des orbitales atomiques $2s$ et $2p_x, 2p_y, 2p_z$, les atomes forment 4 orbitales hybrides sp^3 qui accueillent les 4 électrons de valence d'un atome de carbone ($2s^2 2p^2$).

Problème (2 pts)

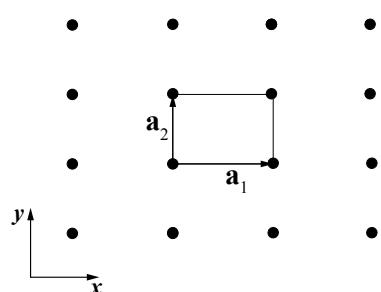
(a) (0.25 pt)

Il s'agit d'un plan de la famille $\{110\}$ (dans système de coordonnées 3D qui sont différentes de celles 2D données).



(b) (0.25 pt)

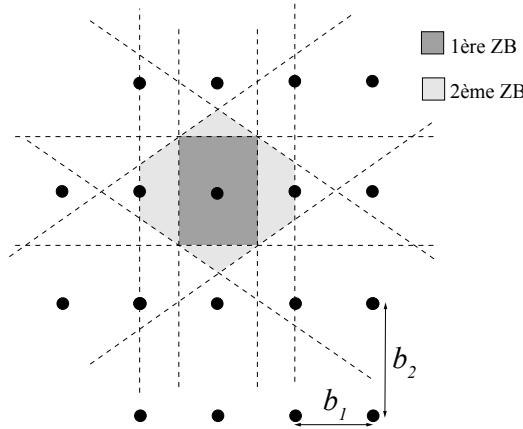
On a deux vecteurs primitifs \mathbf{a}_1 et \mathbf{a}_2 tels que : $\mathbf{a}_1 = (a\sqrt{2}, 0, 0)$ et $\mathbf{a}_2 = (0, a, 0)$



(c) (0.25 pt)

Les vecteurs primitifs du réseau réciproque sont trouvables grâce à $a_i b_j = 2\pi\delta_{ij}$.

On obtient les vecteurs : $\mathbf{b}_1 = \left(\frac{2\pi}{a\sqrt{2}}, 0\right)$ et $\mathbf{b}_2 = \left(0, \frac{2\pi}{a}\right)$



(d) (0.25 pt)

Le Cs possède un seul électron dans la couche électronique de valence, et au Cl manque un électron pour remplir sa couche de valence. Le Cs cède un électron au Cl, ce qui résulte en deux ions avec couches électroniques complètes. Nous obtenons un ion Cs^+ et un ion Cl^- s'attirant par interaction coulombienne. L'énergie de cohésion dépendra de l'énergie d'ionisation du Cs, de l'affinité électronique du Cl et de l'énergie d'attraction de Coulomb entre les deux charges.

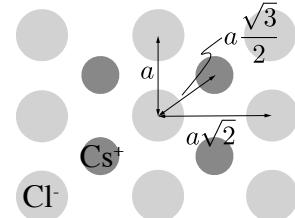
(e) (0.5 pt)

On part d'un Cl :

premiers voisins : 4 Cs à $a\sqrt{3}/2$

deuxièmes voisins : 2 Cl à a

troisièmes voisins : 2 Cl à $a\sqrt{2}$



On obtient alors :

$$E(\text{Cl}) \approx \left(-4 \cdot \frac{2}{\sqrt{3}} + 2 \cdot 1 + 2 \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}\right) \frac{e^2}{4\pi a \epsilon_0} \quad \text{donc} \quad M_d \approx \frac{8}{\sqrt{3}} - 2 - \sqrt{2}$$

(f) (0.25 pt)

$$r_+ + r_- = a\sqrt{3}/2$$

$$r_+ \leq a/2, r_- \leq a/2$$

(g) (0.25 pt)

$$t_{2D} = \frac{\pi(r_+^2 + r_-^2)}{a^2\sqrt{2}} = \frac{\pi(r_+^2 + r_-^2)}{4\sqrt{2}(r_+ + r_-)^2/3} = \frac{3\pi}{4\sqrt{2}} \frac{1 + \alpha^2}{(1 + \alpha)^2}$$

Sujet 2 - Solution

Question 1 (0.5 pt)

Pour le mode identifiée par k'_ν , le déplacement de l'atome n est tel que

$$u_n \propto \exp(ik'_\nu na) = \exp(i(k_\nu + 2\pi/a)na) = \exp(ik_\nu na) \cdot \exp(i2\pi n) = \exp(ik_\nu na)$$

Question 2 (0.5 pt)

Les vecteurs d'onde \mathbf{k} sont discrets parce que le solide est de taille finie. Les conditions de bord (fixes ou périodiques) déterminent les valeurs \mathbf{k} admises. Nombre de \mathbf{k} dans PZB : a) N ; b) $N/2$. a) N valeurs \mathbf{k} , 3 polarisations (L, T1, T2) donc on a $3N$ modes ; b) $N/2$ valeurs \mathbf{k} , 3 polarisations (branches) acoustiques, 3 polarisation (branches) optiques, donc on a $3N$ modes.

Problème (2 pts)

(a) (0.5 pt)

$$M_2 \ddot{u}_0 = C(u_1 - u_0) \quad (16)$$

$$M_1 \ddot{u}_n = C(u_{n+1} - 2u_n + u_{n-1}) \quad (17)$$

(b) (0.5 pt)

En substituant $u_n(t) = B(-1)^n e^{-\alpha n a} e^{i\omega t}$ dans (??) :

$$M_1(-\omega^2)u_n = C(-e^{-\alpha a} - 2 - e^{\alpha a})u_n$$

$$\implies \omega^2 = \frac{C}{M_1} (e^{\alpha a} + e^{-\alpha a} + 2) \quad (18)$$

(c) (0.5 pt)

En substituant les expressions pour u_0 and u_1 dans (??) et (??) respectivement, on trouve :

$$M_2(-\omega^2)Ae^{i\omega t} = C(-Be^{-\alpha a} - A)e^{i\omega t}$$

$$M_1(-\omega^2)(-B)e^{-\alpha a}e^{i\omega t} = C(Be^{-2\alpha a} + 2Be^{-\alpha a} + A)e^{i\omega t}$$

On résout pour A et B :

$$A[-\omega^2 M_2 + C] + B[C e^{-\alpha a}] = 0 \quad (19)$$

$$A[-C e^{\alpha a}] + B[M_1 \omega^2 - C e^{-\alpha a} - 2C] = 0 \quad (20)$$

ou, de façon équivalente :

$$\begin{pmatrix} -\omega^2 M_2 + C & C e^{-\alpha a} \\ -C e^{\alpha a} & M_1 \omega^2 - C e^{-\alpha a} - 2C \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = 0$$

(d) (0.5 pt)

$$e^{-\alpha a} < 1 \implies M_2 < \frac{M_1}{2}.$$

Pour $M_2 \rightarrow \frac{M_1}{2}$ on a que $\omega^2 \rightarrow 4 \frac{C}{M_1}$, la valeur de ω au bord de la zone de Brillouin (c.-à-d. pour $k = \pi/a$) pour une chaîne infinie.

On voit facilement que pour des valeurs de M_2 plus petites $\omega^2 > 4 \frac{C}{M_1}$.

Par exemple, on peut vérifier que pour $M_2 \ll M_1/2 \rightarrow \omega^2 \approx C/M_2$, qui est plus grande que la limite trouvée ci-dessus.

Donc, la fréquence du phonon localisé à la surface est supérieure à celle des phonons de volume.

Sujet 3 - Solution

Question 1 (0.5 pt)

A basse température uniquement les phonons avec ω petit contribuent à c_v . Ces phonons se trouvent dans les branches acoustiques, à proximité du centre de la BZ. Les branches acoustiques sont linéaires à proximité du centre de la BZ, ce qui correspond au modèle de Debye. Par conséquent c_v est très bien décrite par ce modèle. Le modèle de Einstein considère une fréquence unique pour tous les modes, et donc il n'y a pas de modes qui peuvent être excités à basse température. Par conséquent, dans le modèle de Einstein c_v décroît trop vite (exponentiellement) en descendant en température au lieu d'être proportionnelle à T^3 .

Question 2 (0.5 pt)

Dans le modèle de Debye $\omega \propto \sqrt{C/m}|k|$. Il s'en suit que ω_D dépend directement de la constante de rappel C et inversement de la masse m . Qualitativement, pour une énergie de cohésion E_{coh} grande, C sera grande.

Donc on trouve : $\theta_D(\text{Al}) = 428 \text{ K}$; $\theta_D(\text{Ag}) = 225 \text{ K}$; $\theta_D(\text{Pb}) = 105 \text{ K}$.

Problème (3 pts)

(a) (0.5 pt)

On a des branches acoustiques et des branches optiques parce que la base contient plus qu'un atome. Il n'y a pas de gap entre LA et LO parce que les atomes de la base sont identiques (2 carbones) et les liaisons (covalentes) entre eux aussi.

(b) (0.25 pt)

Ces constantes correspondent à la vitesse du son des branches longitudinale et transversale, respectivement. On observe que la vitesse du son est plus grande pour la branche longitudinale que pour la transversale.

Comme $\omega_{ZA} = v_{ZA} k^2$, les unités de v_{ZA} sont m^2s^{-1} , donc il ne s'agit pas d'une vitesse comme dans le cas des branches acoustiques linéaires.

(c) (0.5 pt)

Comme on est dans un cas isotrope, la relation qui permet de trouver $g(\omega)$ à 2D se

simplifie à

$$g(\omega)d\omega = \frac{1}{(2\pi)^2}d^2k = \frac{1}{(2\pi)^2}2\pi k dk$$

où nous avons explicité l'élément d^2k pour un cas isotrope en coordonnées polaires. Donc

$$g(\omega) = \frac{1}{(2\pi)^2} \frac{2\pi k}{d\omega/dk} = \frac{1}{2\pi} \frac{k}{d\omega/dk} \quad (21)$$

(d) (0.25 pt)

$$\frac{d\omega}{dk} = 2v_{ZA}k \quad (22)$$

$$g(\omega) = \frac{1}{2\pi} \frac{k}{2v_{ZA}k} = \frac{1}{4\pi v_{ZA}} \quad (23)$$

(e) (0.5 pt)

$$u = \int_0^{\omega_{max}} \hbar\omega g(\omega) \left(\frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} + \frac{1}{2} \right) d\omega = \frac{1}{4\pi v_{ZA}} \int_0^{\omega_{max}} \hbar\omega \left(\frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} + \frac{1}{2} \right) d\omega \quad (24)$$

Le terme d'énergie de point zéro ne dépend pas de la température. Pour c_v on trouve :

$$c_v = \frac{\partial u}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \frac{1}{4\pi v_{ZA}} \int_0^{\omega_{max}} \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} d\omega \quad (25)$$

A basse T seulement les modes à plus basses fréquences contribuent à l'intégrale donc $\int_0^{\omega_{max}} \rightarrow \int_0^{\infty}$ et on a pour la chaleur spécifique :

$$c_v = \frac{\partial}{\partial T} \frac{1}{4\pi v_{ZA}} \int_0^{\infty} \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} d\omega \quad (26)$$

Avec le changement de variable $x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$ et $d\omega = \frac{k_B T}{\hbar} dx$:

$$c_v = \frac{\partial}{\partial T} \frac{1}{4\pi v_{ZA}} \frac{(k_B T)^2}{\hbar} \int_0^{\infty} \frac{x dx}{e^x - 1} = \frac{\partial}{\partial T} \frac{1}{4\pi v_{ZA}} \frac{(k_B T)^2}{\hbar} \frac{\pi^2}{6} = \frac{\pi k_B^2}{12 v_{ZA} \hbar} T \quad (27)$$

(f) (0.25 pt)

Pour une branche linéaire

$$\frac{d\omega}{dk} = v \quad (28)$$

$$g(\omega) = \frac{1}{2\pi} \frac{k}{v} = \frac{\omega}{2\pi v^2} \quad (29)$$

(g) (0.5 pt)

En utilisant la même approximation $\int_0^{\omega_{max}} \rightarrow \int_0^{\infty}$ et ensuite le même changement de variable $x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$ et $d\omega = \frac{k_B T}{\hbar} dx$ que dans la question sur ZA on trouve :

$$c_v = \frac{\partial u}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \frac{1}{2\pi v^2} \int_0^{\infty} \frac{\hbar\omega^2}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} d\omega \quad (30)$$

$$c_v = \frac{\partial}{\partial T} \frac{1}{2\pi v^2} \frac{(k_B T)^3}{\hbar^2} \int_0^{\infty} \frac{x^2 dx}{e^x - 1} \simeq \frac{\partial}{\partial T} \frac{2.4}{2\pi v^2} \frac{(k_B T)^3}{\hbar^2} = \frac{3.6}{\pi v^2} \frac{k_B^3}{\hbar^2} T^2 \quad (31)$$

(h) (0.25 pt)

Pour la branche ZA on a trouvé que la chaleur spécifique à basse température dépend linéairement de T . Pour les branches LA et TA qui ont une relation de dispersion de type Debye la dépendance est quadratique en T . Donc, à très basse température la contribution de la branche ZA domine comme anticipé dans l'énoncé.

Sujet 4 - Solution

Question 1 (0.5 pt)

Les modes normaux sont les états stationnaires du hamiltonien harmonique. En l'absence de défauts et de surfaces (bords), ces états stationnaires sont imperturbés. Si une distribution de phonons ayant une vitesse de groupe moyenne non nulle se crée, cette distribution n'est pas modifiée lors de sa propagation dans le cristal et le courant thermique se propage indéfiniment.

Question 2 (0.5 pt)

Le transport de chaleur se fait par paquet d'ondes, donc par une superposition de plusieurs modes propres. Dans les processus normaux la quantité de mouvement n'est pas altéré, puisque le sens de propagation des phonons impliqués est le même avant et après collision. Donc la composition de ce paquet d'onde change légèrement, mais la propagation de la chaleur est peu affectée. Les processus Umklapp impliquent des modes avec de vecteurs \mathbf{k} plus grands et la conservation de la quantité de mouvement fait intervenir des vecteurs du réseau réciproque non nuls : $\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_3 + \mathbf{G}$. Le sens du vecteur \mathbf{k}_3 est opposé à celui de \mathbf{k}_1 et \mathbf{k}_2 . Ces processus changent la direction de propagation pour les modes propres après la collision. Cela modifie considérablement la propagation du paquet d'onde et donc la propagation de la chaleur, ce qui affecte la conductibilité thermique.

Problème (2 pts)

(a) (0.5 pt)

$$\begin{aligned}
 F &= \frac{\hbar\omega}{2} + k_B T \ln \left(1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) \right) \\
 x &= \frac{\hbar\omega}{k_B T} \\
 1 - e^{-x} &= \frac{e^{x/2} - e^{-x/2}}{e^{x/2}} = \frac{2 \sinh \frac{x}{2}}{e^{x/2}} \\
 F &= \frac{\hbar\omega}{2} + k_B T \ln \left(\frac{2 \sinh \frac{x}{2}}{e^{x/2}} \right) = \frac{\hbar\omega}{2} + k_B T \left[\ln(2 \sinh \frac{x}{2}) - \ln(e^{x/2}) \right] \\
 &= k_B T \ln \left(2 \sinh \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right)
 \end{aligned}$$

Equivalent :

$$\begin{aligned}
 F &= -k_B T \ln Z \\
 x &= \frac{\hbar\omega}{k_B T} \\
 Z &= \frac{e^{-x/2}}{1 - e^{-x}} = \frac{1}{e^{x/2} - e^{-x/2}} = \frac{1}{2 \sinh \frac{x}{2}} \\
 F &= -k_B T \ln Z = k_B T \ln \left(2 \sinh \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right)
 \end{aligned}$$

(b) (1 pt)

Ici par simplicité de notation : $\tilde{\omega}(\Delta) \rightarrow \tilde{\omega}$ et $\tilde{\omega}(0) \rightarrow \omega$

$$\frac{\partial F}{\partial \Delta} = BV\Delta + \frac{\partial}{\partial \Delta} k_B T \sum_{\mathbf{k}} \ln \left(2 \sinh \frac{\hbar\tilde{\omega}(\mathbf{k}, \Delta)}{2k_B T} \right)$$

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial}{\partial \Delta} \ln \left(2 \sinh \frac{\hbar\tilde{\omega}}{2k_B T} \right) &= \frac{1}{2 \sinh \frac{\hbar\tilde{\omega}}{2k_B T}} 2 \cosh \frac{\hbar\tilde{\omega}}{2k_B T} \cdot \frac{\hbar}{2k_B T} \cdot (-\gamma\omega) \\
 &= -\gamma \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \coth \frac{\hbar\tilde{\omega}}{2k_B T}
 \end{aligned}$$

$$\frac{\partial F}{\partial \Delta} = BV\Delta - \gamma \sum_{\mathbf{k}} \frac{\hbar\omega}{2} \coth \frac{\hbar\tilde{\omega}}{2k_B T} = BV\Delta - \gamma \sum_{\mathbf{k}} \frac{\hbar\omega}{2} \coth \frac{\hbar\omega}{2k_B T}$$

où nous avons appliqué l'hypothèse que $\tilde{\omega}(\mathbf{k}, \Delta) \approx \omega(\mathbf{k})$.

On minimize F par rapport à Δ :

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial F}{\partial \Delta} &= BV\Delta - \gamma \sum_{\mathbf{k}} \frac{\hbar\omega}{2} \coth \frac{\hbar\omega}{2k_B T} = 0 \\
 \Delta &= \frac{\gamma}{BV} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\hbar\omega(\mathbf{k})}{2} \coth \frac{\hbar\omega(\mathbf{k})}{2k_B T}
 \end{aligned}$$

(c) (0.5 pt)

$$x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$$

$$\langle n \rangle + \frac{1}{2} = \frac{1}{e^x - 1} + \frac{1}{2} = \frac{1}{2} \frac{e^x + 1}{e^x - 1} = \frac{1}{2} \frac{e^{x/2} + e^{-x/2}}{e^{x/2} - e^{-x/2}} = \frac{1}{2} \coth \frac{x}{2}$$

$$u(T) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \left(\langle n_{\mathbf{k}} \rangle + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega(\mathbf{k}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\hbar\omega(\mathbf{k})}{2} \coth \frac{\hbar\omega(\mathbf{k})}{2k_B T}$$

$$\Delta(T) = \frac{\gamma}{B} u(T)$$

Equivalent :

$$u = -\frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -\frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \frac{1}{\sinh(\beta \hbar\omega/2)} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln(\sinh(\beta \hbar\omega/2)) =$$

$$= \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\cosh(\beta \hbar\omega/2)}{\sinh(\beta \hbar\omega/2)} \frac{\hbar\omega}{2} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\hbar\omega}{2} \coth \frac{\beta \hbar\omega}{2}$$