

Cours de Physique Statistique Avancée

Professeur Mabrouk Benhamou
Faculté des Sciences à Meknès

Public cible
Étudiants de Licence SMP
Semestre 6

Année académique 2020

Chapitre 9

Vibrations dans les solides et chaleur spécifique

Contenu du chapitre 9

- 1. But du chapitre.**
- 2. Vibration du réseau.**
- 3. Propriétés thermiques.**

1. But du chapitre

- Dans ce chapitre, on présente une introduction à la théorie des vibrations dans les solides (dynamique du réseau).
- Surtout, on évoque la notion importante des phonons.
- L'origine des vibrations est la propagation d'une onde élastique dans la matière (son) ou l'absorption de la chaleur par cette même matière.

- On cherche à calculer la chaleur spécifique, d'abord, par le modèle classique, ensuite, par le modèle d'Einstein et par le modèle de Debye. Ce dernier permet de reproduire le comportement expérimental de la chaleur spécifique en température.

2. Vibration du réseau

2.1. Potentiel harmonique à une dimension.

- Soit un atome de masse M , soumis à un potentiel harmonique :

$$V(x) = \frac{1}{2} K x^2$$

Ici, x est son *élongation* (déviation par rapport à sa position d'équilibre stable) et $K > 0$ est la *constante de raideur* ou simplement la *constante élastique*.

- Force de rappel :

$$F(x) = -\frac{dV}{dx} = -Kx$$

- Équation de mouvement :

$$M \frac{d^2x}{dt^2} + Kx = 0$$

- On désigne par $\omega = \sqrt{K/M}$, la pulsation d'oscillations de l'atome, par $T = 2\pi\sqrt{M/K}$, sa période, et par $f = \omega/2\pi = (\sqrt{K/M})/2\pi$, sa fréquence.

- Solution de l'équation de mouvement :

$$x(t) = x_M \cos(\omega t - \varphi)$$

Ici, φ est la phase et x_M est l'amplitude d'oscillations, déterminées par les conditions initiales.

- Énergie mécanique totale :

$$E = T + V = \frac{p^2}{2M} + \frac{1}{2} K x^2 = \frac{1}{2} M \omega^2 x_M^2$$

2.2. Potentiel quelconque à une dimension.

- Soit un potentiel, $V(x)$, présentant un minimum au point x_0 : $V'(x_0) = 0$.
- Un développement de ce potentiel, à l'ordre 2, autour de $x = x_0$, donne :

$$V(x) = V_0 + \frac{1}{2}K(x - x_0)^2$$

C'est l'*approximation harmonique*.

Ici, $V_0 = V(x_0)$ (la profondeur du potentiel) et $K = V''(x_0) > 0$. $\omega = \sqrt{V''(x_0)/M}$ est la pulsation.

2.3. Oscillateur harmonique quantique à une dimension.

- Hamiltonien :

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2M} + \frac{M\omega^2}{2} \hat{x}^2$$

Ici, \hat{x} est l'opérateur position et \hat{p} est l'opérateur impulsion.

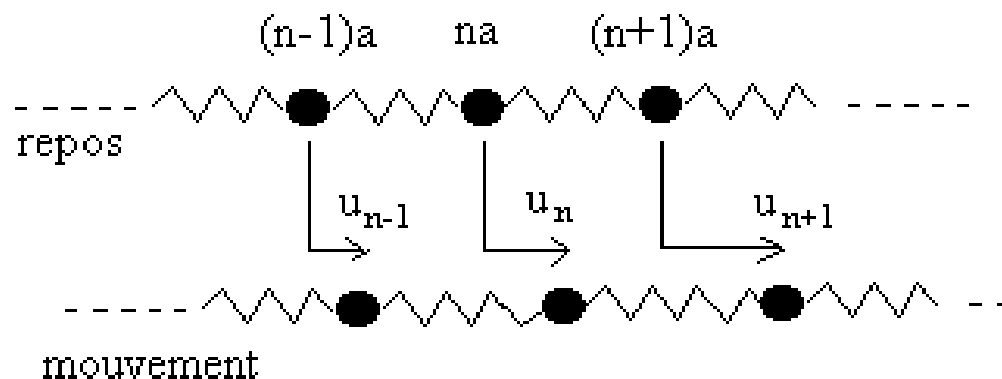
- Spectre d'énergie :

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega, \quad n \in \mathbf{N}$$

2.4. Chaîne d'atomes linéaire.

2.4.1. Cas d'un atome par maille.

- La chaîne à N atomes en oscillation est schématisée comme suit :



Ici, a est le *pas* du réseau, $x_n = na + u_n$ est la position instantanée de l'atome n et u_n est son élongation.

Énergie potentielle :

L'énergie potentielle totale des N atomes, V , est une fonction des déplacements (u_1, \dots, u_N) . Si ces derniers sont faibles, l'énergie potentielle, dans l'*approximation harmonique*, est :

$$V(u_1, \dots, u_N) = V_0 + \frac{K}{2} \sum_{n=1}^{N-1} (u_{n+1} - u_n)^2$$

avec les notations :

$$V_0 = V(0, \dots, 0), \quad K = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial u_n^2} \right)_{u_n=0} > 0$$

Équation de mouvement :

On applique le PFD à chaque atome :

$$M \frac{d^2 u_n}{dt^2} = - \frac{\partial V}{\partial u_n}, \quad n = 1, \dots, N$$

Explicitement,

$$M \frac{d^2 u_n}{dt^2} = -K(2u_n - u_{n+1} - u_{n-1}), \quad (\text{I})$$

pour $n = 1, \dots, N$.

Solution des équations dynamiques :

- On cherche des solutions fondamentales sous la forme :

$$u_n(t) = U_n e^{-i\omega t}, \quad n = 1, \dots, N$$

Les amplitudes $\{U_n\}$ satisfont :

$$M\omega^2 U_n = K(2U_n - U_{n+1} - U_{n-1}) \quad (\text{II})$$

pour $n = 1, \dots, N$.

Il s'agit d'un système de N équations linéaires couplées (équations de la dynamique).

- Conditions aux limites :

Les équations précédentes doivent être complétées par des conditions aux limites qui sont les suivantes :

(i) *Chaîne finie* :

$$U_{N+1} = U_0 = 0$$

(ii) *Chaîne cyclique* :

$$U_{N+n} = U_n$$

pour $n = 1, \dots, N$.

Loi de dispersion :

- Le *théorème de Bloch* suggère que les amplitudes $\{U_n\}$ doivent satisfaire la condition :

$$U_n = u_0 e^{ikna}, \quad n = 1, \dots, N \quad (\text{III})$$

- Pour une chaîne cyclique, par exemple, l'égalité $U_{N+n} = U_n$ implique la condition : $e^{ikNa} = 1$. Le module du vecteur d'onde est alors quantifié, et l'on a :

$$k = \frac{2\pi}{Na} p, \quad p \in \mathbf{Z}$$

- Si l'on se restreint à la première zone de Brillouin, pour laquelle $|k| < \pi/a$, l'entier p est tel que :

$$-N < 2p < N$$

- En injectant les solutions (III) dans les équations dynamiques (II), l'on obtient la *loi de dispersion* suivante :

$$\omega_k^2 = \frac{2K}{M} (1 - \cos ka) = \frac{4K}{M} \sin^2 \left(\frac{ka}{2} \right)$$

ou encore :

$$\omega_k = 2 \sqrt{\frac{K}{M}} \cdot \left| \sin \left(\frac{ka}{2} \right) \right|$$

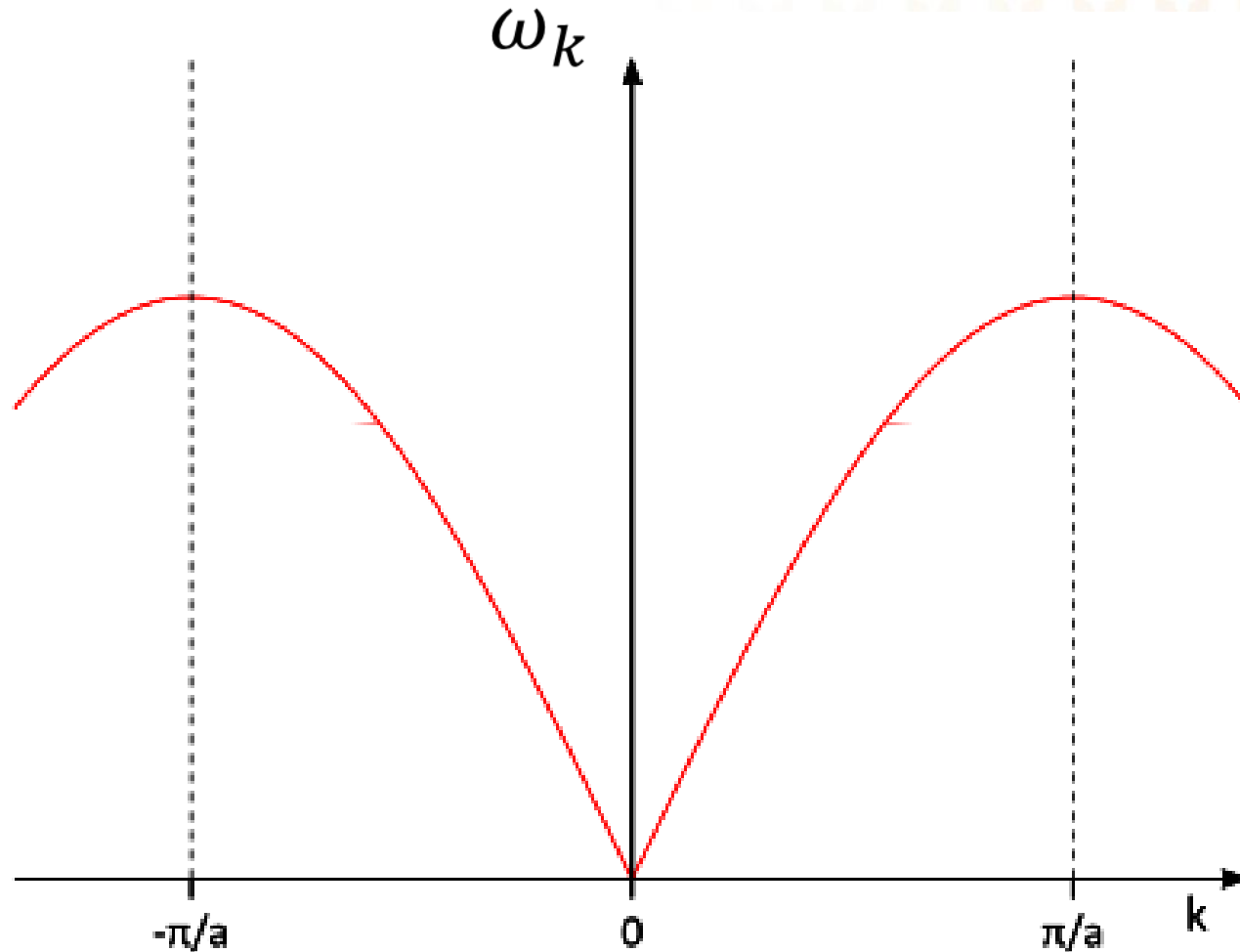
• La pulsation ω_k s'annule, pour toutes les valeurs de k égales à $2\pi p/a$ ($p \in \mathbf{Z}$), et passe par des maxima, pour $k = (2p + 1)\pi/a$ ($p \in \mathbf{Z}$). La valeur maximale de ω_k est $\omega_{max} = 2\sqrt{K/M}$.

• Pour de très faibles valeurs de k , c'est-à-dire pour $ka \ll 1$, l'on a :

$$\omega_k \rightarrow \sqrt{K/M} ka = vk, \quad k \rightarrow 0$$

$v = \sqrt{K/M} a$: vitesse du son.

Graphique de la loi de dispersion : ω_k est périodique de période $2\pi/a$.



Équation des ondes :

- Le passage au continu des équations dynamiques (I) se fait par le remplacement :

$$2u_n - u_{n+a} - u_{n-a} \rightarrow -a^2 \frac{\partial^2 u_n}{\partial n^2}$$

L'on trouve, dans la limite continue, l'équation des ondes élastiques pour l'élongation $u(x, t)$:

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = C \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}$$

avec la masse linéique $\rho = M/a$ et la notation $C = Ka$. La vitesse du son est : $v = \sqrt{C/\rho}$.

Vitesse de phase et de groupe :

- La *vitesse de phase* est définie par :

$$v_{\varphi} = \frac{\omega_k}{k}$$

Elle tend vers la vitesse du son, v , dans la limite $k \rightarrow 0$.

- La *vitesse de groupe* est donnée par :

$$v_{\varphi} = \frac{\partial \omega_k}{\partial k} = v \left| \cos \left(\frac{ka}{2} \right) \right|$$

• La vitesse de groupe est la vitesse de l'onde, lorsqu'on tient compte de la dispersion : $\omega = \omega_k$. Elle est périodique, de période $2\pi/a$, et s'annule pour toutes les valeurs du vecteur d'onde k , de la forme : $(2p + 1)\pi/a$ ($p \in \mathbf{Z}$).

2.4.2. Cas de deux atomes par maille.

Soient des atomes différents, de masses respectives, M_1 et M_2 , disposés d'une manière alternée sur une chaîne, tels que deux atomes de même espèce voisins sont séparés par une distance $2a$. Deux atomes de type 1 et 2 voisins sont séparés par une distance a .

- Les positions instantanées des atomes sont :

Atomes de type 1 : $x_{2n} = 2na + u_n$

Atomes de type 2 : $x_{2n+1} = (2n + 1)a + v_n$

Ici, $\{u_n\}$ et $\{v_n\}$ sont les déplacements par rapport aux positions d'équilibre des atomes.

Énergie potentielle :

$$V(u_1, \dots, u_N, v_1, \dots, v_N)$$

$$= V_0 + \frac{K}{2} \sum_{n=2}^N (u_n - v_{n-1})^2 + \frac{K}{2} \sum_{n=1}^N (u_n - v_n)^2$$

K : constante élastique commune entre deux atomes voisins

Équations de mouvement :

Les $2N$ équations de la dynamique sont telles que :

$$M_1 \frac{d^2 u_n}{dt^2} = - \frac{\partial V}{\partial u_n} , \quad M_2 \frac{d^2 v_n}{dt^2} = - \frac{\partial V}{\partial v_n}$$

Explicitement :

$$M_1 \frac{d^2 u_n}{dt^2} = -K(2u_n - v_{n-1} - v_n) , \quad (\text{IV})$$

$$M_2 \frac{d^2 v_n}{dt^2} = -K(2v_n - u_n - u_{n+1}) , \quad (\text{V})$$

Ce sont des équations différentielles, de second ordre, linéaires et couplées.

Solutions des équations dynamiques :

- On cherche des solutions fondamentales (sinusoïdales) sous la forme :

$$u_n(t) = U_n e^{-i\omega t}, \quad v_n(t) = V_n e^{-i\omega t}$$

- En reportant ces solutions dans les équations de mouvement (IV) et (V), l'on trouve les équations linéaires couplées satisfaites par les amplitudes d'oscillations $\{U_n\}$ et $\{V_n\}$:

$$M_1 \omega^2 U_n = K(2U_n - V_{n-1} - V_n), \quad (\text{VI})$$

$$M_2 \omega^2 V_n = K(2V_n - U_n - U_{n+1}), \quad (\text{VII})$$

Lois de dispersion :

- Le théorème de Bloch stipule que les amplitudes doivent être de formes :

$$U_n = u_0 e^{2inka} , \quad V_n = v_0 e^{2inka}$$

qu'on injecte dans les équations (VI) et (VII) pour trouver le système linéaire satisfait par les amplitudes $\{u_0, v_0\}$:

$$D(k)X = \omega_k^2 X , \quad X = \begin{pmatrix} \sqrt{M_1} u_0 \\ \sqrt{M_2} v_0 \end{pmatrix} ,$$

avec la matrice dynamique (symétrique) :

$$D(k) = K \begin{pmatrix} \frac{2}{M_1} & -\frac{1 + e^{-2ika}}{\sqrt{M_1 M_2}} \\ -\frac{1 + e^{-2ika}}{\sqrt{M_1 M_2}} & \frac{2}{M_2} \end{pmatrix}$$

- Le système précédent n'a de solutions non nulles ($u_0 \neq 0, v_0 \neq 0$) que si le déterminant de la matrice dynamique est nul :

$$\det[D(k)] = 0$$

Cette condition impose une forme particulière de la pulsation :

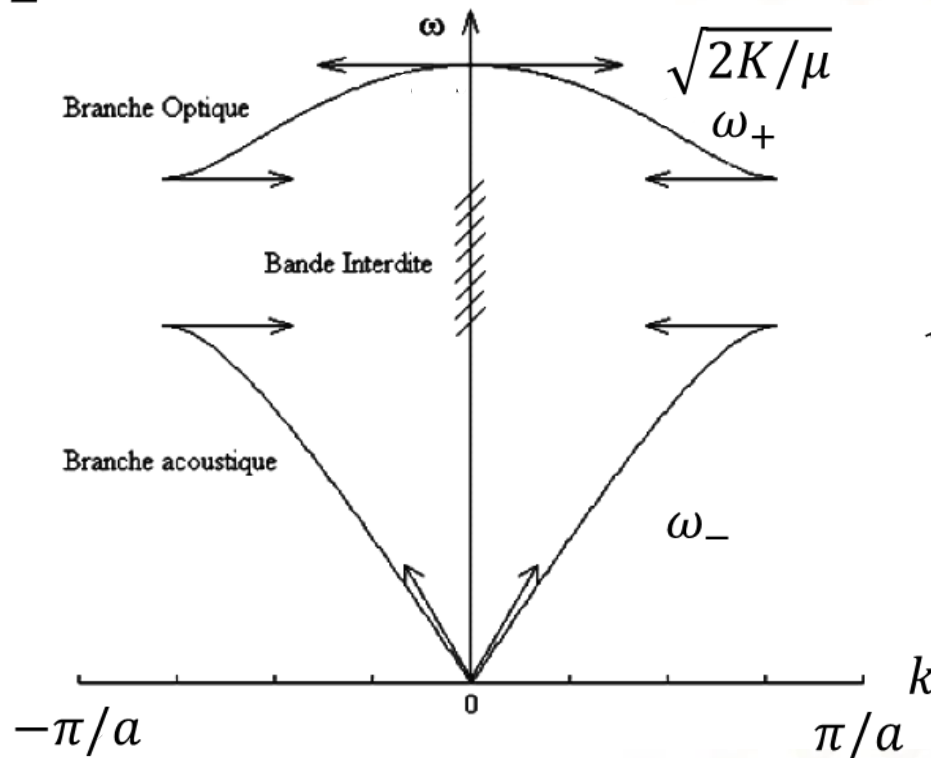
$$\omega_k^2 = \frac{\omega_0^2}{2} \left(1 \pm \sqrt{1 - \gamma^2 \sin^2(ka)} \right)$$

C'est la loi de dispersion, avec les notations :

$$\omega_0^2 = \frac{2K(M_1 + M_2)}{M_1 M_2}, \quad \gamma^2 = 4 \frac{M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2}$$

Le signe (+) dans la loi de dispersion désigne la *branche optique* (haute fréquence), et le signe (−) désigne la *branche acoustique* (basse fréquence).

La courbe ci-dessous décrit la variation de la pulsation, ω_k , en fonction du vecteur d'onde, k . On a choisi les masses M_1 et M_2 , telles que $M_1 > M_2$.



$$\sqrt{2K/M_2}$$

$$\sqrt{2K/M_1}$$

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}$$

- Remarquer l'existence d'un gap (bande interdite), $\Delta\omega$, entre les deux branches, à la limite de la zone de Brillouin, dont la valeur est :

$$\Delta\omega = \sqrt{2K/M_2} - \sqrt{2K/M_1}$$

- Ce gap devient nul, si tous les atomes sont identiques ($M_1 = M_2$).
- Remarque : Les modes optiques n'existent que pour les cristaux ayant plusieurs atomes par maille, en l'occurrence les cristaux ioniques.

2.5. Cas général.

- On considère un cristal tridimensionnel à N atomes identiques, de même masse, M , sollicité par une onde élastique ; ce qui provoque des vibrations de ces atomes, autour de leurs positions d'équilibre.
- On désigne par $\vec{u}_n = (u_n^x, u_n^y, u_n^z)$, le vecteur déplacement instantané de l'atome n .
- On a alors $3N$ équations dynamiques qu'on n'écrit pas et qui possèdent des solutions sous formes :

$$\vec{u}_n(t) = \vec{u}_0(\vec{k}) e^{i(\vec{k} \cdot \vec{R}_n - \omega t)}$$

où

$$\vec{R}_n = m\vec{a} + n\vec{b} + l\vec{c}, \quad m \in \mathbf{N}, n \in \mathbf{N}, l \in \mathbf{N}$$

est le vecteur décrivant la position de l'atome sur le réseau. Ici, $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ désignent les vecteurs de la maille du réseau.

- En injectant les solutions ci-dessus dans les $3N$ équations dynamiques, on trouve que le vecteur-amplitude, $\vec{u}_0(\vec{k})$, est solution des équations aux valeurs propres suivantes :

$$D(\vec{k})\vec{X}(\vec{k}) = \omega_k^2 \vec{X}(\vec{k}), \quad \vec{X}(\vec{k}) = \sqrt{M}\vec{u}_0(\vec{k})$$

$D(\vec{k})$ est la *matrice dynamique*. $\vec{X}(\vec{k})$ désigne le vecteur propre de cette matrice. Cette dernière possède trois vecteurs propres $\{\vec{X}_\alpha\}$ (*directions principales de vibrations*).

- On a trois modes propres de vibrations (acoustiques) : un mode longitudinal, $(\omega_k^L, \vec{X}_L(\vec{k}))$ et deux modes transverses $(\omega_k^{T_1}, \vec{X}_{T_1}(\vec{k}))$ et $(\omega_k^{T_2}, \vec{X}_{T_2}(\vec{k}))$.

Remarque :

- Si on a p atomes (différents) par maille, on aura une équation aux valeurs propres similaire à celle définie avant, mais avec une *matrice dynamique*, $D(\vec{k})$, d'ordre $d \times p$.
- On affirme qu'on a uniquement d branches acoustiques et $d(p - 1)$ branches optiques, indépendamment de la structure du réseau. Ici, d est la dimension de ce réseau.

2.6. Hamiltonien d'une chaîne linéaire d'atomes.

Hamiltonien classique :

Définition : Le Hamiltonien classique d'une chaîne à N atomes est donné par :

$$H_{cl} = \sum_{n=0}^{N-1} \frac{p_n^2}{2M} + \frac{K}{2} \sum_{n=0}^{N-1} (u_{n+1} - u_n)^2$$

Ici, u_n et p_n sont les vecteurs déplacement et impulsion de l'atome n , avec la condition de la chaîne cyclique : $u_{n+N} = u_n$.

Décomposition en modes propres :

Posons :

$$q_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=0}^{N-1} e^{-ikna} u_n$$

$$p_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=0}^{N-1} e^{-ikna} p_n$$

Ici, $k = 2\pi m/Na$ ($m \in \mathbf{Z}$) est le vecteur d'onde, appartenant à la première zone de Brillouin $|k| < \pi/a$. Les nouvelles variables (q_k, p_k) jouent le rôle des *coordonnées normales*.

Par inversion,

$$u_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{ikna} q_k$$

$$p_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{ikna} p_k$$

On a utilisé la relation :

$$\frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} e^{i(k+k')an} = \delta_{k,-k'}$$

Le Hamiltonien classique diagonalisé est :

$$H_{cl} = \sum_k \frac{p_k p_{-k}}{2M} + \frac{M}{2} \sum_k \omega_k^2 q_k q_{-k}$$

avec les notations :

$$p_{-k} = p_k^*, \quad q_{-k} = q_k^*$$

et la *loi de dispersion* :

$$\omega_k = 2 \sqrt{\frac{K}{M}} \left| \sin \left(\frac{ka}{2} \right) \right|, \quad |k| < \frac{\pi}{a}$$

Hamiltonien quantique :

Expression :

- En remplaçant les positions et les impulsions (q_k, p_k) par les opérateurs position et impulsion (\hat{q}_k, \hat{p}_k) , le Hamiltonien classique précédent devient :

$$\hat{H} = \sum_k \left(\frac{1}{2M} \hat{p}_k \hat{p}_{-k} + \frac{M}{2} \omega_k^2 \hat{q}_k \hat{q}_{-k} \right)$$

qu'on réécrit, en termes d'*opérateurs annihilation et création* (a_k, a_k^+) , comme :

$$\hat{H} = \sum_k \hbar \omega_k \left(a_k^+ a_k + \frac{1}{2} \hat{I} \right)$$

avec

$$a_k = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\frac{M \omega_k}{2 \hbar}} \hat{q}_k + i \sqrt{\frac{1}{2 \hbar M \omega_k}} \hat{p}_k \right]$$

$$a_k^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\frac{M \omega_k}{2 \hbar}} \hat{q}_k - i \sqrt{\frac{1}{2 \hbar M \omega_k}} \hat{p}_k \right]$$

\hat{I} désigne l'opérateur identité.

- Les opérateurs annihilation et création satisfont les règles de commutation suivantes :

$$[a_k, a_{k'}] = \hat{0}, \quad [a_k^+, a_{k'}^+] = \hat{0}$$

$$[a_k, a_{k'}^+] = i\delta_{k,k'}\hat{I}$$

Ici, $\hat{0}$ désigne l'opérateur nul.

Spectre d'énergie :

On réécrit d'abord le Hamiltonien précédent, en termes de l'opérateur nombre de modes

$\hat{n}_k = a_k^+ a_k$, comme :

$$\hat{H} = \sum_k \hbar\omega_k \left(\hat{n}_k + \frac{1}{2} \hat{I} \right)$$

C'est le Hamiltonien d'un ensemble d'*oscillateurs harmoniques* (modes) découplés.

• Donc, le spectre d'énergie, à une dimension, est donnée par :

$$\epsilon_{\{n_k\}} = \left(n_k + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega(\vec{k}), \quad n_k = 0, 1, \dots, \infty$$

Ici, le vecteur d'onde \vec{k} est à une dimension.

- En dimension 3, le spectre d'énergie est :

$$\epsilon_{\{n_{\vec{k},s}\}} = \left(n_{\vec{k},s} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_s(\vec{k}), \quad n_{\vec{k},s} = 0, 1, \dots, \infty$$

avec $s = 1, 2, 3$. Ici, $\vec{k} = (k_x, k_y, k_z)$ est le vecteur d'onde (quantifié).

- Le *quantum d'énergie* de vibration du réseau, $\hbar \omega_s(\vec{k})$, est qualifié de quasi-particule ou encore phonon, qui peut interagir avec des électrons (couplage électrons-phonons) et avec des photons. Le phonon est l'équivalent du photon dans la matière.

- L'énergie total des phonons est :

$$E_{tot}\{n_{\vec{k},s}\} = \sum_{\vec{k}} \sum_{s=1,2,3} \left(n_{\vec{k},s} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_s(\vec{k})$$

Ici, $n_{\vec{k},s}$ est le nombre de phonons de vecteur d'onde \vec{k} et de polarisation $s = 1, 2, 3$.

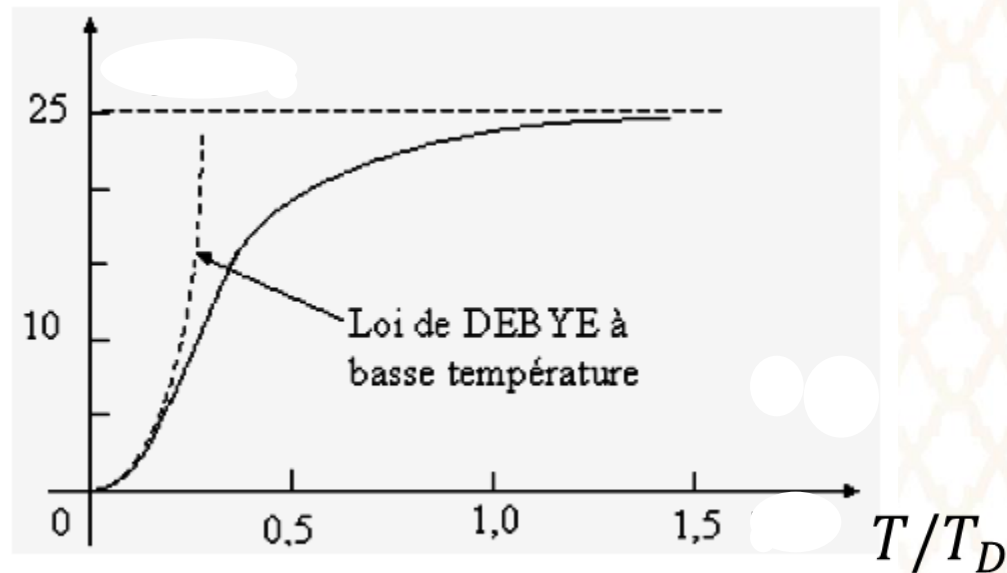
3. Propriétés thermiques

3.1. Chaleur spécifique expérimentale.

- Expérimentalement, à basse température, la chaleur spécifique (à volume constant), C_V , croît avec la température, T , selon la loi : $C_V \sim T^3$, et à haute température, elle sature et obéit à la *loi de Dulong et Petit* (1819), c'est-à-dire : $C_V = 3Nk_B$. Ici, N est le nombre d'atomes dans le solide et k_B est la constante de Boltzmann.

- L'allure expérimentale de la chaleur spécifique des solides est la suivante :

C_V (J/mole)



Ici, T_D est la *température de Debye* définie ci-dessous.

But :

- L'étape suivante consiste à passer en revue les différents modèles (*modèle classique, modèle d'Einstein, modèle de Debye*), pour l'étude de la variation de la chaleur spécifique, en fonction de la température.
- Comme on verra ci-dessous, le modèle de Debye est un bon candidat pour de telle étude et permet de reproduire les observations expérimentales.

3.2. Modèle classique.

- Dans ce modèle, les N atomes sont supposés être des oscillateurs harmoniques classiques indépendants, de même masse, M , et de même pulsation, ω , et le Hamiltonien associé est :

$$H_{cl} = \sum_{n=1}^N \frac{p_n^2}{2M} + \frac{M\omega^2}{2} \sum_{n=1}^N q_n^2$$

où $\{q_n, p_n\}$ désigne la configuration du système dans l'espace de phases.

- Comme le Hamiltonien est quadratique dans cette configuration, le théorème d'équipartition de l'énergie peut s'appliquer et l'on écrit :

$$\langle H_{cl} \rangle = N \langle h \rangle$$

avec

$$\langle h \rangle = \langle a \vec{p}^2 \rangle + \langle b \vec{q}^2 \rangle$$

Ici, $a = 1/2M$ et $b = M\omega^2/2$.

- Les valeurs moyennes dans l'expression précédente sont :

$$\langle a\vec{p}^2 \rangle = \frac{\int \int a\vec{p}^2 e^{-\beta(a\vec{p}^2 + b\vec{q}^2)} d\vec{q} d\vec{p}}{\int \int e^{-\beta(a\vec{p}^2 + b\vec{q}^2)} d\vec{q} d\vec{p}} = \frac{3}{2} k_B T$$

$$\langle b\vec{q}^2 \rangle = \frac{\int \int b\vec{q}^2 e^{-\beta(a\vec{p}^2 + b\vec{q}^2)} d\vec{q} d\vec{p}}{\int \int e^{-\beta(a\vec{p}^2 + b\vec{q}^2)} d\vec{q} d\vec{p}} = \frac{3}{2} k_B T$$

On a utilisé les intégrales :

$$\int_0^{\infty} e^{-\lambda x^2} dx = \sqrt{\pi} \lambda^{-1/2} / 2$$

$$\int_0^{\infty} x^2 e^{-\lambda x^2} dx = \sqrt{\pi} \lambda^{-3/2} / 2$$

Donc, l'énergie interne est :

$$U = 3Nk_B T$$

D'où l'on extrait la chaleur spécifique :

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{\Omega} = 3Nk_B$$

- Elle est alors indépendante de la température !! Le modèle classique n'est pas donc conforme à l'expérience qui prédit une croissance de la chaleur spécifique en température, mais il s'accorde avec l'expérience, à très haute température (*régime Dulong et Petit*).

3.3. Modèle d'Einstein.

- On suppose que le cristal est formé par N oscillateurs harmoniques quantiques indépendants, de fréquence *unique*, ω_E , appelée "fréquence d'Einstein".

Spectre d'énergie :

Il est donné par :

$$\epsilon^i \{n_x^i, n_y^i, n_z^i\} = \left(n_x^i + n_y^i + n_z^i + \frac{3}{2} \right) \hbar \omega_E$$

avec $i = 1, \dots, N$ et $n_\alpha^i \in \mathbb{N}$, $\alpha = x, y, z$.

L'énergie totale est :

$$E_{tot}\{n_{\alpha}^j\} = \sum_{i=1}^N \epsilon^i \{n_x^i, n_y^i, n_y^i\}$$

Fonction de partition canonique :

Elle s'exprime par :

$$Z = \sum_{\{n_{\alpha}^j \in \mathbf{N}\}} e^{-\sum_{i=1}^N \epsilon^i \{n_x^i, n_y^i, n_y^i\} / k_B T} = z^N$$

où z est la fonction de partition d'un seul atome, définie par :

$$z = \sum_{n_x=0}^{\infty} \sum_{n_y=0}^{\infty} \sum_{n_z=0}^{\infty} e^{-(n_x+n_y+n_z+3/2)\hbar\omega_E/k_B T}$$

$$z = \left(\sum_{n=0}^{\infty} e^{-(n+1/2)\hbar\omega_E/k_B T} \right)^3$$

$$= \left(\frac{1}{2sh(\hbar\omega_E/2k_B T)} \right)^3$$

Soit,

$$Z = \left(\frac{1}{2sh(\hbar\omega_E/2k_B T)} \right)^{3N}$$

Énergie libre :

Elle est donnée par :

$$F = -k_B T \text{Log} Z$$

Explicitement,

$$F = 3Nk_B T \text{Log} \left[2sh \left(\frac{\hbar\omega_E}{2k_B T} \right) \right]$$

Entropie :

Elle se calcule par :

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T}$$

$$S = 3N \frac{\hbar\omega_E}{2T} \coth \left(\frac{\hbar\omega_E}{2k_B T} \right) - 3Nk_B \text{Log} \left[2 \text{sh} \left(\frac{\hbar\omega_E}{2k_B T} \right) \right]$$

Énergie interne :

Elle se calcule en appliquant la formule :

$$U = - \frac{\partial \text{Log} Z}{\partial \beta}$$

On trouve :

On trouve :

$$U = 3N \frac{\hbar\omega_E}{2} \coth\left(\frac{\hbar\omega_E}{2k_B T}\right)$$

Chaleur spécifique :

Elle est donnée par :

$$C_V = T \frac{\partial S}{\partial T} = \frac{\partial U}{\partial T}$$

Explicitement,

$$C_V = 3Nk_B \left(\frac{\hbar\omega_E}{2k_B T}\right)^2 \frac{1}{\text{sh}^2(\hbar\omega_E/2k_B T)}$$

ou encore :

$$C_V = 3Nk_B \left(\frac{T_E}{2T} \right)^2 \frac{1}{\text{sh}^2(T_E/2T)}$$

Ici, $T_E = \hbar\omega_E/k_B$ est la *température d'Einstein*.

Comportement en température :

Une simple analyse révèle :

$$C_V \sim \begin{cases} 3Nk_B, & T \gg T_E \\ 3Nk_B \left(\frac{T_E}{T} \right)^2 e^{-T_E/T}, & T \ll T_E \end{cases}$$

Critique du modèle :

- Cette formule suggère que le modèle d'Einstein s'accorde avec l'expérience, à très haute température (*régime Dulong et Petit*). Mais, il n'est pas conforme avec l'expérience, à très basse température, où on devrait avoir une loi plutôt en T^3 . Cette loi ne peut être reproduite que si le spectre d'énergie est continu.
- La question était donc de bâtir un modèle plus réaliste rendant compte des faits expérimentaux. C'est le *modèle de Debye*.

3.4. Modèle de Debye.

Spectre d'énergie :

Dans ce modèle, le spectre d'énergie totale (des phonons) est donné plus haut.

Fonction de partition :

$$Z = \sum_{\{n_{\vec{k},s}\}} e^{-\beta E_{tot}\{n_{\vec{k},s}\}} = \prod_{\vec{k}} \prod_s z_{\vec{k},s}$$

où $z_{\vec{k},s}$ est la fonction de partition du mode (\vec{k}, s) , donnée par :

$$Z_{\vec{k},s} = \sum_{n_{\vec{k},s}=0}^{\infty} e^{-\beta(n_{\vec{k},s} + 1/2)\hbar\omega_s(\vec{k})}$$

Explicitement,

$$Z_{\vec{k},s} = \frac{e^{-\beta\hbar\omega_s(\vec{k})/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_s(\vec{k})}}$$

Énergie libre :

Elle s'exprime par :

$$F = -k_B T \text{Log} Z = -k_B T \sum_{\vec{k},s} \text{Log} z_{\vec{k},s}$$

Énergie interne :

Elle est donnée par :

$$U = -\frac{\partial \text{Log} Z}{\partial \beta} = -\sum_{\vec{k},s} \frac{\partial \text{Log} z_{\vec{k},s}}{\partial \beta}$$

Explicitement,

$$U = \sum_{\vec{k},s} \left[\frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_s(\vec{k})} - 1} + \frac{1}{2} \right] \hbar \omega_s(\vec{k})$$

ou encore :

$$U = U_0 + \sum_{\vec{k},s} \langle n_{\vec{k},s} \rangle \hbar \omega_s(\vec{k})$$

Ici,

$$U_0 = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k},s} \hbar \omega_s(\vec{k})$$

est l'énergie du point zéro, et

$$\langle n_{\vec{k},s} \rangle = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_s(\vec{k})} - 1}$$

représente le nombre moyen de phonons dans l'état (\vec{k}, s) .

- La forme du nombre moyen de phonons dans l'état suggère que les phonons obéissent à la Statistique de Bose-Einstein, au même titre que les photons, mais avec un potentiel chimique nul, car le nombre de phonons n'est pas conservé.

Densité d'état :

Formellement, la densité d'état a la forme suivante :

$$D(\epsilon) = \sum_q \delta(\hbar\omega_q - \epsilon)$$

- Trois modes de vibrations sont possibles :
 - Un *mode longitudinal*, L, de quantum $\hbar\omega_q = c_L p$;
 - Deux modes transverses, T_1 et T_2 , de quantum $\hbar\omega_q = c_T p$.

Ici, p est l'impulsion du phonon, et c_L et c_T sont les vitesses du son dans les directions longitudinale et transversales.

- Dans ces conditions, et dans la limite de grand volume, la densité d'état s'exprime par :

$$\mathcal{D}(\epsilon) = \frac{\Omega}{h^3} \int \{\delta(c_L p - \epsilon) + 2\delta(c_T p - \epsilon)\} d^3 \vec{p}$$

$$\mathcal{D}(\epsilon) = \frac{4\pi\Omega}{h^3} \int_0^\infty p^2 \{\delta(c_L p - \epsilon) + 2\delta(c_T p - \epsilon)\} dp$$

On a : $\delta(c_\alpha p - \epsilon) = \frac{1}{c_\alpha} \delta\left(p - \frac{\epsilon}{c_\alpha}\right)$, $\alpha = L, T$.

En utilisant la propriété d'intégration sur la distribution de Dirac, l'on trouve :

$$\mathcal{D}(\epsilon) = \frac{\Omega}{2\pi^2 \hbar^3} \left(\frac{1}{c_L^3} + \frac{2}{c_T^3} \right) \epsilon^2, \quad \epsilon > 0$$

- En fait, $\mathcal{D}(\epsilon)d\epsilon$ représente le nombre de phonons d'énergie comprise entre ϵ et $\epsilon + d\epsilon$, avec $\epsilon = \hbar\omega$. Donc, on doit avoir :

$$\int_0^{\infty} \mathcal{D}(\epsilon)d\epsilon = 3N$$

qui est le nombre total d'oscillateurs.

- Approximation de Debye : L'intégrale précédente diverge à $\epsilon = \infty$, et on est obligé de la couper par une énergie, ϵ_D , appelée *énergie de Debye*. Cette approximation est largement justifiée, car on est concerné par le domaine acoustique (basse fréquence).

- Dans l'approximation de Debye, la densité d'état est alors :

$$\mathcal{D}(\epsilon) = \begin{cases} \frac{\Omega}{2\pi^2 \hbar^3} \left(\frac{1}{c_L^3} + \frac{2}{c_T^3} \right) \epsilon^2, & \epsilon < \epsilon_D \\ 0, & \epsilon > \epsilon_D \end{cases}$$

Température de Debye :

- Elle est simplement définie par :

$$T_D = \frac{\epsilon_D}{k_B}$$

qui dépend de la nature du cristal et de la densité de ses atomes.

- Cette température caractéristique peut être déterminée en écrivant :

$$\int_0^{k_B T_D} \mathcal{D}(\epsilon) d\epsilon = 3N$$

Un calcul trivial aboutit à :

$$T_D = \frac{\hbar}{k_B} (18\pi^2)^{1/3} \left(\frac{1}{c_L^3} + \frac{2}{c_T^3} \right)^{-1/3} \left(\frac{N}{\Omega} \right)^{1/3}$$

Cette expression montre que la température de Debye est d'origine quantique, à cause de la présence de la constante de Planck h .

- Ordres de grandeurs de T_D :

Argent : $T_D = 220$ K ;

Germanium : $T_D = 400$ K ;

Béryllium : $T_D = 920$ K ;

Argon : $T_D = 92$ K.

Énergie interne dans l'approximation de Debye :

Elle s'écrit comme :

$$U = U_0 + U_{Phonon}$$

avec la contribution des phonons :

$$U_{Phonon} = \int_0^{k_B T_D} \frac{\Omega}{2\pi^2 \hbar^3} \left(\frac{1}{c_L^3} + \frac{2}{c_T^3} \right) \frac{\epsilon^3}{e^{\beta\epsilon} - 1} d\epsilon$$

ou encore :

$$U_{Phonon} = 9Nk_B \frac{T^4}{T_D^3} \int_0^{T_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx$$

Chaleur spécifique :

En partant de la définition :

$$C_{Phonon} = \frac{dU_{Phonon}}{dT}$$

on trouve :

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

Comportement à basse température : $T \ll T_D$.

A basse température, seuls les phonons de faible énergie qui interviennent, et l'approximation de Debye est parfaitement justifiée, et dans ce cas, on peut remplacer la borne supérieure de l'intégrale précédente, T_D/T , par ∞ , et l'on obtient :

on trouve :

$$C_{Phonon} \simeq 9Nk_B \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \underbrace{\int_0^\infty \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx}_{\frac{4\pi^4}{15}}$$

Soit,

$$C_{Phonon} \simeq \frac{12\pi^4}{5} Nk_B \left(\frac{T}{T_D} \right)^3, \quad T \ll T_D$$

N.B. : Ce comportement en T^3 de la chaleur spécifique a été vérifié expérimentalement avec grande précision pour les isolants et

et l'hélium 4. Cependant, pour les métaux, à très basse température, la contribution linéaire en T , provenant des électrons, domine.

Comportement à haute température : $T \gg T_D$.

Il suffit de développer l'intégrant dans l'expression générale donnant la chaleur spécifique, l'on trouve, au premier ordre,

$$C_{Phonon} = 3Nk_B \left(1 - \frac{1}{20} \left(\frac{T_D}{T} \right)^2 + \dots \right)$$

A $T \rightarrow \infty$, $C_{Phonon} \rightarrow 3Nk_B$, c'est la *loi de Dulong et Petit*. ■