

Capacité calorifique des solides

La capacité calorifique d'un solide est due aux vibrations atomiques.

Pour un solide, on ne fait pas la distinction entre C_p et C_v car $C_p - C_v = \frac{VT\alpha^2}{\chi_T}$ (relation de Mayer) et α petit pour un solide. dilatation thermique
compressibilité isotherme

Approche de Boltzmann

Loi de Dulong et Petit : $C = 3k_B$ par atome ie $C_{mol} = 3R$ experimental

Matériau	Al	Sb	Cu	Au	Ag	Diamant (C)
C/R	2.91	3.03	2.94	3.05	2.93	0.735

Calcul de Boltzmann : * un atome du solide est assimilé à une particule dans un potentiel harmonique 3D créé par l'interaction avec ses voisins. (o)
* les oscillateurs harmoniques sont indépendants / découplés.

Traitement classique : un OH 3D a 6 degrés de liberté quadratiques (x, y, z, p_x, p_y, p_z)
le théorème de l'équipartition en physique statistique classique donne :

$$U = 6 \cdot \frac{1}{2} N \cdot k_B T = 3Nk_B T \rightarrow C = 3Nk_B, \quad \text{span style="border: 1px solid red; padding: 2px;"> $C_{mol} = 3R$$$

Limites : * le diamant ne colle pas
* déviation à basse température

Approche de Einstein

- Même point de départ (o) que Boltzmann.
- Traitement quantique des oscillateurs harmoniques : $E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right)$, $n \in \mathbb{N}$ en 1D.

* fonction de partition $Z_{1D} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{n\hbar\omega}{k_B T}} \cdot e^{-\frac{\hbar\omega}{2k_B T}} = \frac{e^{-\frac{x}{2}}}{1 - e^{-x}} = \frac{1}{e^{\frac{x}{2}} - e^{-\frac{x}{2}}} = \frac{1}{2 \operatorname{sh}\left(\frac{x}{2}\right)}$
 $x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$

* Énergie moyenne $\langle E \rangle = -\frac{1}{Z_{1D}} \frac{\partial Z_{1D}}{\partial \beta} = -\hbar\omega \frac{1}{Z_{1D}} \frac{\partial Z_{1D}}{\partial x} = \frac{\hbar\omega}{2} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{\operatorname{ch}\left(\frac{x}{2}\right)}{\operatorname{sh}^2\left(\frac{x}{2}\right)} \cdot 2 \operatorname{sh}\left(\frac{x}{2}\right)$

$$\langle E \rangle = \frac{\hbar\omega}{2} \coth\left(\frac{x}{2}\right) \quad \text{pas de } +\frac{\hbar\omega}{2} !$$

* interprétation : $\coth y = \frac{e^y + e^{-y}}{e^y - e^{-y}} = \frac{e^{2y} + 1}{e^{2y} - 1} = \frac{2}{e^{2y} - 1} + 1 = 2 f_{BE}(2y) + 1$

$\langle E \rangle = \hbar\omega \left(n_{BE}(x) + \frac{1}{2} \right)$

$$\text{on } n_{BE}(x) = \frac{1}{e^x - 1}$$

Le mode ω est une excitation qui peut être peuplée par des bosons, en moyenne $n_B(x)$ bosons peuplent ce mode.

* capacité calorifique

$$C = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = \hbar \omega \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} - 1} \right) = \frac{(\hbar \omega)^2}{k_B} \left(-\frac{1}{T^2} \right) \frac{-\frac{\hbar \omega}{k_B T}}{\left(e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} - 1 \right)^2}$$

$$C = \frac{(\hbar \omega)^2}{k_B} \cdot \frac{1}{T^2} \cdot \frac{\frac{\hbar \omega}{k_B T}}{\left(e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} - 1 \right)^2}$$

* généralisation à 3D: $Z_{3D} = (Z_{1D})^3$, $\langle E_{3D} \rangle = 3 \langle E_{1D} \rangle$,

$$C = 3 \frac{(\hbar \omega)^2}{k_B} \cdot \frac{1}{T^2} \cdot \frac{\frac{\hbar \omega}{k_B T}}{\left(e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} - 1 \right)^2}$$

Commentaires:

l'approx. continue est valable

- * à haute température, $k_B T \gg \hbar \omega$, $C = 3 k_B$ on retrouve le résultat classique
- * à basse température, les niveaux excités sont gelés $\rightarrow C \rightarrow 0$ exponentiellement comme le système à 2 niveaux.
- * un seul paramètre libre: la pulsation d'Einstein ω .

pour la plupart des solides $\hbar \omega \ll k_B T_{\text{ambiant}}$, la loi de Dulong et Petit est valide
pour le diamant, les liaisons entre atomes sont plus fortes, $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}} \gg \frac{k_B T_{\text{ambiant}}}{\hbar}$ donc la loi de Dulong et Petit n'est pas vérifiée.

Limite: à basse température, C croît algébriquement au lieu de la croissance exponentielle en $e^{-\frac{\hbar \omega}{k_B T}}$
 $C \propto T^3$ phonons
 $C \propto T^2 + \delta T$ métaux électrons

Calcul de Debye

Debye explique en 1912 la dépendance de C en T^3 à basse température pour les solides.

Les oscillations ne sont plus celles d'oscillateurs indépendants mais des excitations collectives d'ondes sonores: **phonons**.
le vecteur d'onde de ces ondes sonores est quantifié par les conditions limites.

$\rightarrow$ comme pour les ondes EM et le rayonnement du corps noir. le calcul est analogue!

Différences entre les ondes acoustiques et les ondes électromagnétiques

- * ordre de grandeur des célérités
- * 2 polarisations transverses pour les ondes EM
- 2 polarisation transverses + 1 polarisation longitudinale pour les ondes acoustiques dans les solides
- 1 polarisation longitudinale pour les ondes acoustiques dans les fluides

Hypothèses: * la vitesse du son est la même pour les 3 polarisations } relation de dispersion
 * la vitesse du son est la même dans toutes les directions } $\omega(\vec{k}) = v |\vec{k}|$

Calcul: analogue au rayonnement du corps noir et loi de Planck.

$$= 2 \sqrt{\frac{k}{m}} \left| \sin\left(\frac{k a}{2}\right) \right|$$

non linéaire en vrai

Les modes d'oscillations d'un solide sont les ondes de pulsation $\omega(\vec{k}) = v |\vec{k}|$

En reprenant le calcul d'Einstein,

conditions périodiques

$$\langle E \rangle = 3 \sum_{\vec{k}} \hbar \omega(\vec{k}) \left\{ M_{BE} \left(\frac{\hbar \omega(\vec{k})}{k_B T} \right) + \frac{1}{2} \right\} \stackrel{\text{v.s. } N \hbar \omega_{\text{Einstein}}}{=} 3 \frac{L^3}{(2\pi)^3} \iiint d^3 k \hbar \omega(\vec{k}) \left(M_{BE} \left(\frac{\hbar \omega(\vec{k})}{k_B T} \right) + \frac{1}{2} \right)$$

$$\langle E \rangle = 3 \cdot \frac{4\pi L^3}{(2\pi)^3} \cdot \frac{1}{v^3} \int_0^\infty \omega^2 d\omega \cdot \hbar \omega \cdot \left(M_{BE} \left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right) + \frac{1}{2} \right) \quad \text{avec } \omega_d^3 \equiv 6\pi^2 \frac{N}{L^3} \cdot v^3 \text{ pulsation de Debye}$$

isotropie $k = \frac{\omega}{v}$

$$\langle E \rangle = \frac{3N\hbar}{\omega_d^2} \int_0^\infty d\omega \frac{\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} + \text{constante indep. } T$$

infini que devient fini avec le cutoff plus tard

$$\langle E \rangle = \frac{3N\hbar}{\omega_d^2} \cdot \frac{(\hbar\omega_d)^4}{\hbar^4} \cdot \underbrace{\int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx}_{\pi^4/15} + \text{cst. indep. } T$$

$x = \frac{\hbar\omega}{\hbar\omega_d}$

$$\langle E \rangle = 3N \frac{(\hbar\omega_d)^4}{(\hbar\omega_d)^3} \frac{\pi^4}{15} \propto T^4 \text{ comme le corps noir}$$

autre approche : comme le corps noir, calculer $g(\omega) = 3 \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3$ puis $g(\hbar\omega)$ puis $g(\omega)$

$$g(\omega) = N \cdot \frac{3\omega^2}{\omega_d^3}$$

et utiliser

$$\langle E \rangle = \int_0^\infty d\omega \hbar\omega g(\omega) M_B\left(\frac{\hbar\omega}{\hbar\omega_d}\right)$$

capacité calorifique $C = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = \frac{12\pi^4}{5} \cdot N k_B \cdot \left(\frac{\hbar\omega_d}{T}\right)^3 = \frac{12\pi^4}{5} N k_B \cdot \left(\frac{\hbar\omega_d}{T_d}\right)^3 \sim T^3$

où $\hbar\omega_d = \hbar\omega_d$ température de Debye
augmente avec la densité du matériau

Matériau	Diamant	Be	Si	Cu	Ag	Pb
$T_{\text{Debye}} (K)$	1850	1000	625	315	215	88

problème : $C \sim T^3$ jusqu'à grandes températures on ne retrouve pas Dulong et Petit.

solution : en fait, on a compté trop de modes, il faut autant de modes $\hbar\omega$ que d'atomes dans le solide

coupeure des hautes fréquences, pulsation de coupeure ω_c :

$$3N = \int_0^{\omega_c} d\omega g(\omega) = 3N \int_0^{\omega_c} d\omega \frac{\omega^2}{\omega_d^3} = 3N \frac{\omega_c^3}{\omega_d^3} \rightarrow \boxed{\omega_c = \omega_d}$$

↳ coupeure haute de k à $k_d = \frac{\omega_d}{v} = \left(6\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{1/3}$ de l'ordre de l'inverse de la distance inter-atome

énergie : $\langle E \rangle = \int_0^{\omega_d} d\omega \hbar\omega g(\omega) M_B\left(\frac{\hbar\omega}{\hbar\omega_d}\right)$ à évaluer numériquement

* à basse température, la coupeure introduite modifie peu les résultats précédents ($C \sim T^3$) car lorsque $\hbar\omega_d \ll \hbar\omega_d$ ie $T \ll T_d$, $M_B\left(\frac{\hbar\omega}{\hbar\omega_d}\right) \ll 1$ contribue peu à l'intégrale si $\omega \gg \omega_d$

* à haute température, $M_B\left(\frac{\hbar\omega}{\hbar\omega_d}\right) \sim \frac{\hbar\omega_d}{\hbar\omega} \rightarrow \langle E \rangle = 3N k_B T$ on retrouve Dulong et Petit

Avantages : * colle bien à l'expérience, $C \sim T^3$ à basse T
* pas de paramètre libre comme dans le calcul d'Einstein

limites

- * pulsation de coupeure ad-hoc
 - * à haute fréquence proche de ω_d où $\hbar\omega \sim \hbar\omega_d$, la relation $\omega = c|\mathbf{k}|$ n'est pas vraiment valide
 - * colle moins à température intermédiaire
 - * n'explique pas le terme en $C \sim T$ pour les métaux
- param. maille*
domine à basse T
gaz de fermions
 $\omega(k) = 2\sqrt{\frac{\hbar^2}{m}} \left| \sin\left(\frac{k a}{2}\right) \right|$
non linéaire en vrai

Extension

C_v magnétique.