Capacité thermique : modèle quantique d'oscillateurs couplés

Debye 1912

① la distance entre les atomes p et $p+1$ est

$$r_p = u_{p+1} + a - u_p$$

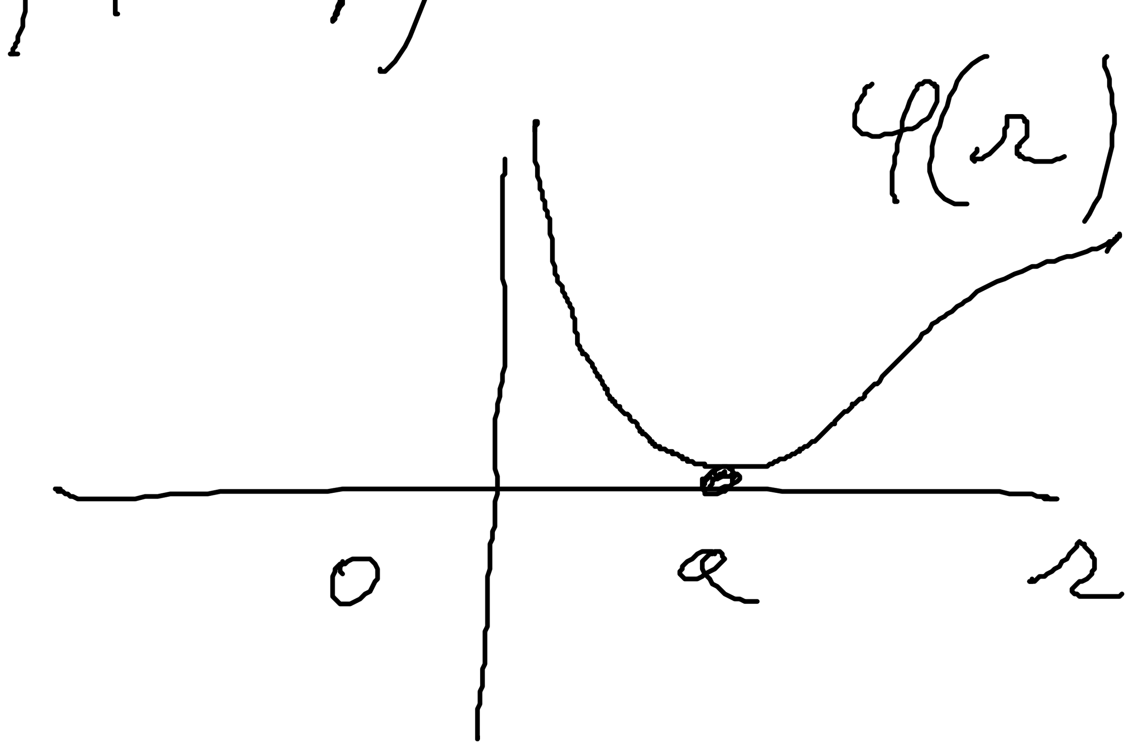
donc
$$E = \sum_{p=0}^{N-1} \varphi(r_p) = \sum_{p=0}^{N-1} \varphi(u_{p+1} + a - u_p)$$

si $|u_{p+1} - u_p| \ll a$,

$$\varphi(a + u_{p+1} - u_p) = \varphi(a) + \varphi'(a)\cdot(u_{p+1} - u_p) + \frac{1}{2}\varphi''(a)(u_{p+1} - u_p)^2 + \dots$$

or

$\varphi'(a) = 0$ car minimum de φ



donc
$$E = N\varphi(a) + \sum_{p=0}^{N-1} \frac{1}{2}\varphi''(a)(u_{p+1} - u_p)^2$$

$$E = E_0 + \frac{m}{2}\omega_0^2 \sum_{p=0}^{N-1} \left(u_{p+1} - u_p\right)^2$$

avec $E_0 = N\,\varphi(a)$

$$\frac{m}{2}\omega_0^2 = \frac{1}{2}\varphi''(a) \Leftrightarrow \omega_0 = \left(\frac{\varphi''(a)}{m}\right)^{1/2}$$

(2) Loi de Newton pour l'atome $p \in \{0, \dots, N-1\}$

$$m \frac{d^2 u_p}{dt^2} = \text{Force} = -\frac{dE}{du_p}$$

$$= -m\,\omega_0^2 \left(\left(u_p - u_{p-1}\right) - \left(u_{p+1} - u_p\right)\right)$$

$$= m\,\omega_0^2 \left(u_{p+1} - 2u_p + u_{p-1}\right)$$

$$\Leftrightarrow \frac{d^2 u_p}{dt^2} = \omega_0^2 \left(u_{p+1} - 2u_p + u_{p-1}\right) \quad (*)$$

(3) Si $u_p = u_0 e^{i(kpa - \omega t)}$

alors $(*) \Leftrightarrow -\omega^2 u_p = \omega_0^2 \left(e^{ika} - 2 + e^{-ika}\right) u_p$

$$\Leftrightarrow \omega^2 = \omega_0^2 \left(2 - 2\cos(ka)\right)$$

$$= 4\omega_0^2 \sin^2\left(\frac{ka}{2}\right) \quad \text{car } \cos 2x = 1 - 2\sin^2 x$$

$$\Longleftrightarrow \quad \omega = 2\omega_0 \left| \sin\left(\frac{ka}{2}\right) \right|$$

k : fréquence spatiale (déphasage)

ω : " temporelle

Si $k' = k + \frac{2\pi}{a}$

alors $u'_p = u_0\, e^{i(k'pa - \omega t)}$

$$= u_0\, e^{i\,kpa - \omega t}\, \underbrace{e^{i2\pi p}}_{1} = u_p$$

décrit donc la même onde.

Il suffit donc de considérer $-\frac{\pi}{a} < k \leq \frac{\pi}{a}$

De plus avec l'hypothèse de périodicité,

$\forall p,\ u_{p+N} = u_p \Longleftrightarrow e^{i\,kNa} = 1$

$$\Longleftrightarrow \quad k_j = \frac{2\pi j}{Na} \quad \text{avec } j \in \mathbb{Z}.$$

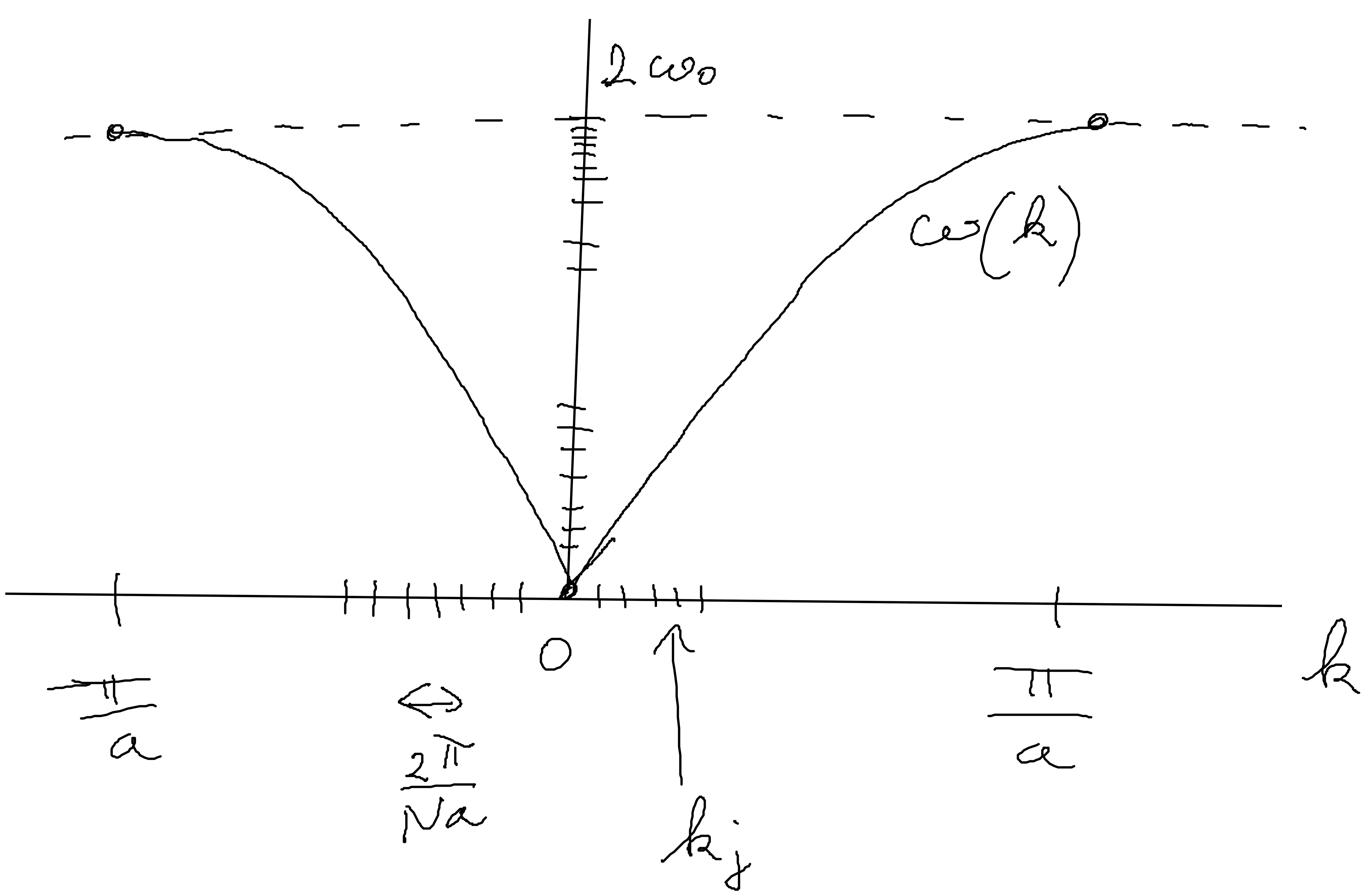
rem : $|k_j| \leq \frac{\pi}{a} \Longleftrightarrow \frac{2|j|}{N} \leq 1 \Longleftrightarrow |j| \leq \frac{N}{2}$

il y a N valeurs de j différentes à considérer.

(4) $\omega(k) = 2\omega_0 \left|\sin\left(\frac{ka}{2}\right)\right|$

Pour $k \to 0$, $\omega(k) \sim \omega_0 |k| a$

Pour $k \to \pm\frac{\pi}{a}$, $\omega(k) \to 2\omega_0$



(5) Considérant j comme une variable réelle, $k = \frac{2\pi j}{Na}$

$$\omega = 2\omega_0 \sin\left(\frac{\pi j}{N}\right) \quad : \text{si } j > 0$$

$$\frac{d\omega}{dj} = \frac{2\omega_0\pi}{N}\cos\left(\frac{\pi j}{N}\right) = \frac{2\omega_0\pi}{N}\left(1-\sin^2\left(\frac{\pi j}{N}\right)\right)^{1/2}$$

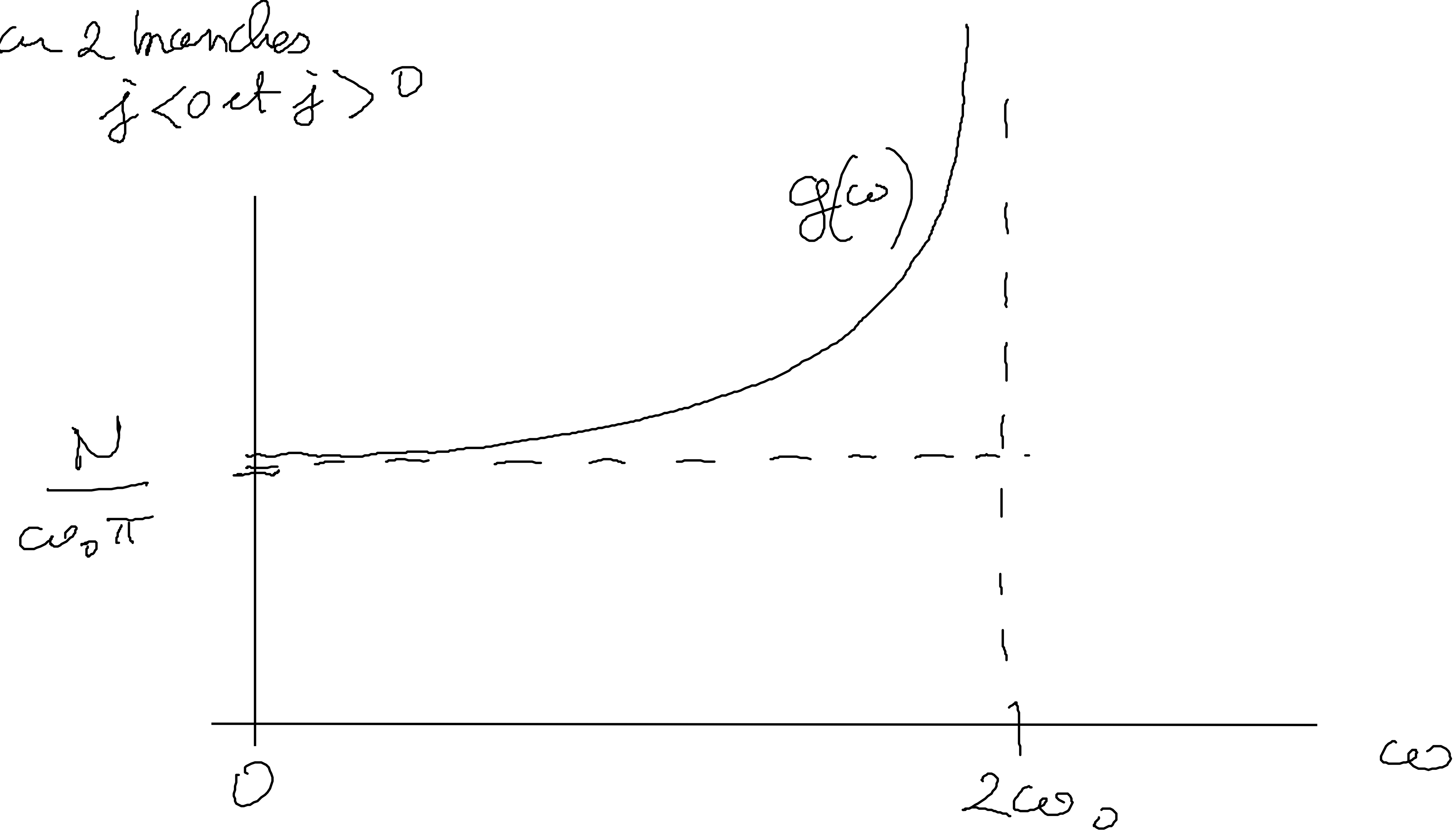
$$= \frac{2\omega_0\pi}{N}\left(1-\left(\frac{\omega}{2\omega_0}\right)^2\right)^{1/2}$$

donc

$$g(\omega) = 2 \times \frac{dj}{d\omega} = \frac{N}{\omega_0\pi\left(1-\left(\frac{\omega}{2\omega_0}\right)^2\right)^{1/2}}$$

: densité d'états

car 2 branches $j<0$ et $j>0$



II

(Calcul déjà fait avec le modèle d'Einstein)

1. $$\varepsilon_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right), \qquad n = 0, 1, \ldots$$

$$P_n = \frac{1}{Z} e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}},$$

$$\langle \varepsilon \rangle = \sum_{n \geq 0} \varepsilon_n P_n$$

Posons $\alpha = \dfrac{\hbar\omega}{kT}$.

$$Z = \sum_{n\geq 0} e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}} = \sum_{n \geq 0} e^{-\alpha\left(n+\frac{1}{2}\right)}$$

$$= e^{-\frac{\alpha}{2}} S(\alpha)$$

avec $S(\alpha) = \sum_{n\geq 0} \left(e^{-\alpha}\right)^n$: série géométrique

$$e^{-\alpha} S = \sum_{n \geq 1} \left(e^{-\alpha}\right)^n = S - 1 \iff S = \frac{1}{1-e^{-\alpha}}$$

$$\frac{dS}{d\alpha} = -\sum_n n e^{-\alpha n} = \frac{-e^{-\alpha}}{\left(1-e^{-\alpha}\right)^2} = -e^{-\alpha} \cdot S^2$$

$$\langle \varepsilon \rangle = kT \sum_{n\geq 0} \alpha\left(n+\frac{1}{2}\right) \frac{e^{-\alpha\left(n+\frac{1}{2}\right)}}{Z}$$

$$= \frac{kT}{S} \alpha \sum_{n\geq 0} \left(n + \frac{1}{2}\right) e^{-\alpha n}$$

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{k_B T \alpha}{S}\left(e^{-\alpha} S^2 + \frac{1}{2} S\right)$$

$$= k T \alpha \left(\frac{e^{-\alpha}}{1-e^{-\alpha}} + \frac{1-e^{-\alpha}}{2(1-e^{-\alpha})}\right)$$

$$= \frac{\hbar\omega}{2}\left(\frac{1+e^{-\alpha}}{1-e^{-\alpha}}\right) = \frac{\hbar\omega}{2}\frac{1}{\tanh\left(\frac{\alpha}{2}\right)}, \quad \alpha = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$$

(2) $\langle U \rangle = \sum_{j=1}^{N} \langle \varepsilon_j \rangle$: <u>énergie totale</u>

$$= \int \langle \varepsilon_j \rangle \, dj = \int \langle \varepsilon_j \rangle \frac{dj}{d\omega} \, d\omega$$

$$= \int_0^{\omega_{max}=2\omega_0} \langle \varepsilon_j \rangle \, g(\omega) \, d\omega$$

(3) Si $T \gg \frac{\hbar\omega_0}{k_B} \iff \alpha_j = \frac{\hbar\omega_j}{kT} \ll \frac{\omega_j}{\omega_0} \leq 2$

car $\omega \leq 2\omega_0$

alors $\langle \varepsilon_j \rangle \sim \frac{\hbar\omega_j}{2}\frac{2}{\alpha_j}$

$= k_B T$: indépt. de j. (idem thm équidistributᵒ en méca. classique) alors l'énergie totale des N modes est :

$$\langle U \rangle \simeq N \langle \varepsilon \rangle = N k_B T$$

$$C = \frac{d\langle U \rangle}{dT} = N k_B$$

$$C_{mol} = N_A k_B = R = 8,3 \text{ J/K}$$: résultat du modèle classique d'oscil. identiques indépendants (thm equipartition énergie).

rem : en 3D, on aurait $C_{mol} = 3R = 25$ J/K

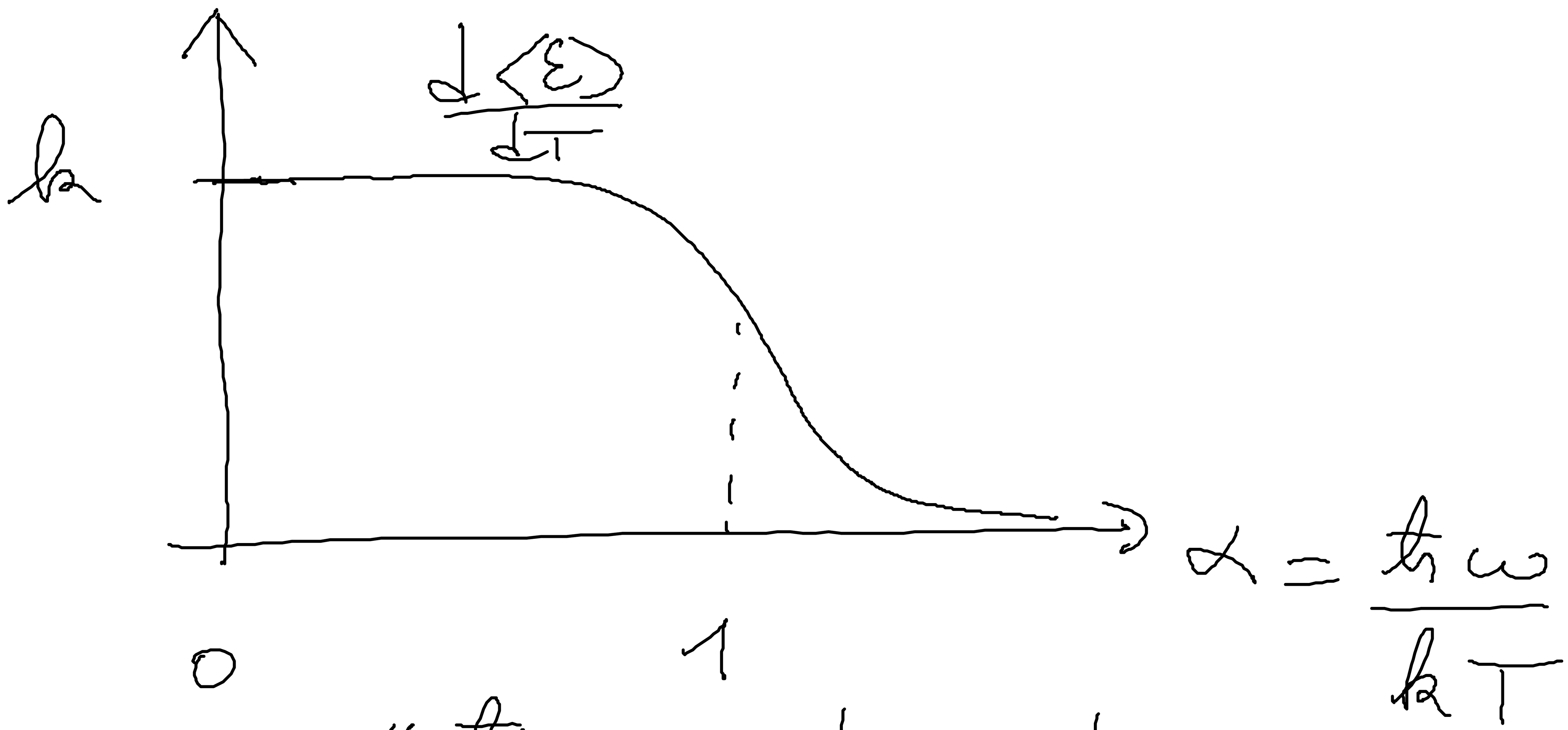
"loi de Dulong et Petit"

4 Rappel : $\langle \varepsilon \rangle = \frac{\hbar\omega}{2} \left(\frac{1+e^{-\alpha}}{1-e^{-\alpha}} \right)$, $\alpha = \frac{\hbar\omega}{kT}$

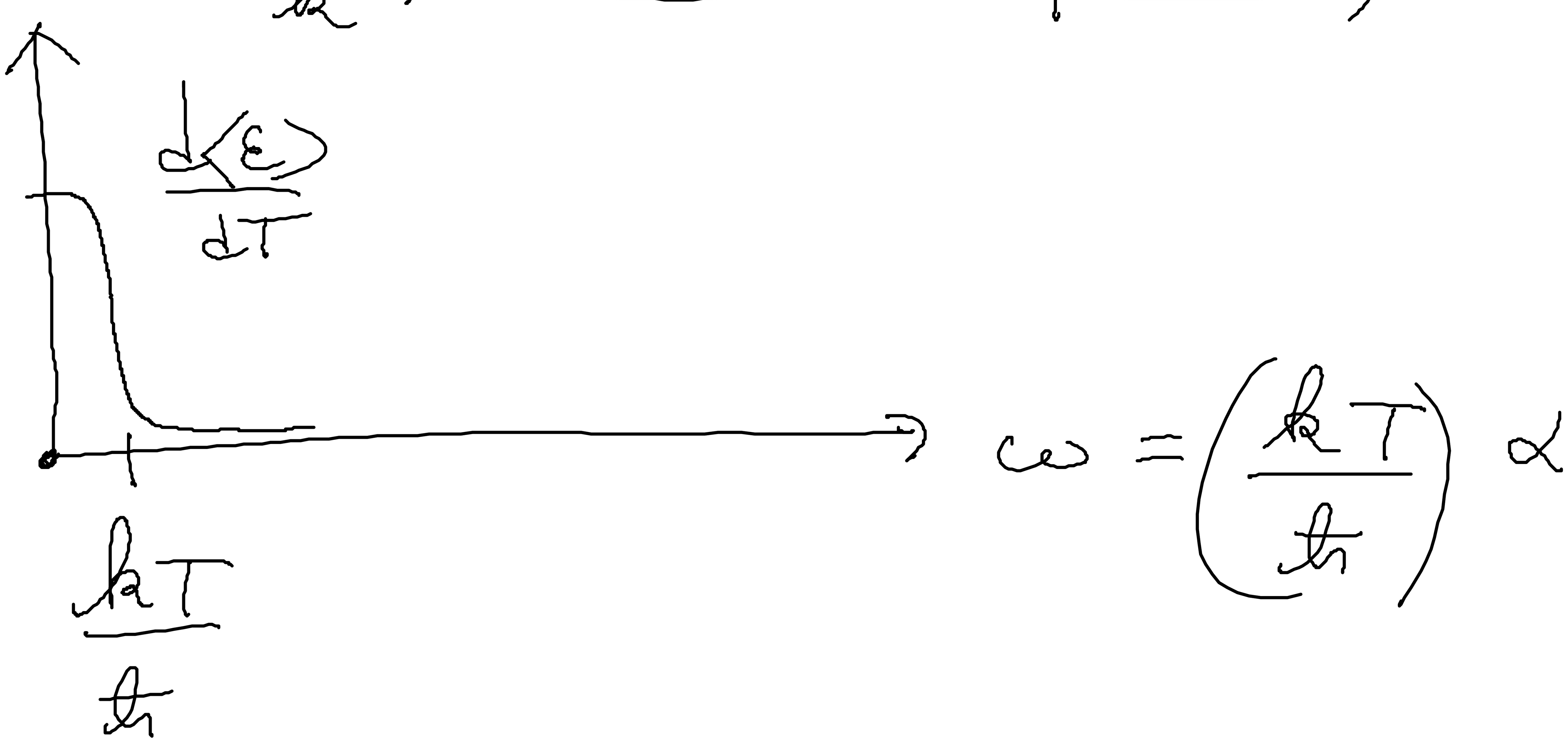
donc $$\frac{d\langle \varepsilon \rangle}{dT} = \frac{d\langle \varepsilon \rangle}{d\alpha} \frac{d\alpha}{dT}$$

$$= \frac{\hbar\omega}{2} \frac{\left(-e^{-\alpha}(1-e^{-\alpha}) - (1+e^{-\alpha})e^{-\alpha}\right)}{(1-e^{-\alpha})^2} \left(\frac{-\hbar\omega}{kT^2} \right)$$

$$\frac{d\langle\varepsilon\rangle}{dT} = \frac{(\hbar\omega)^2}{kT^2}\frac{e^{-\alpha}}{(1-e^{-\alpha})^2} = k\alpha^2\frac{e^{\alpha}}{(e^{\alpha}-1)^2}$$



donc si $T \ll \frac{\hbar\omega_0}{k}$, à basse température,



concentration vers la fréquence $\omega = 0$.

donc

$$C = \frac{d\langle U\rangle}{dT} = \int_0^{+\infty}\frac{d\langle\varepsilon\rangle}{dT}g(\omega)\,d\omega \simeq g(0)\int_0^{\infty}\left(\frac{d\langle\varepsilon\rangle}{dT}\right)d\omega$$

$$= \left(\frac{Nk}{\omega_0\pi}\right)\left(\frac{kT}{\hbar}\right)\int_0^{\infty}\frac{\alpha^2 e^{\alpha}}{(e^{\alpha}-1)^2}\,d\alpha = \frac{Nk^2T}{\pi\hbar\omega_0}\frac{\pi^2}{3}$$

donc

$$C_{mol} = \frac{(N_A k)\, k T \pi}{3 \quad \hbar\omega_0} = \frac{\pi}{3} R \left(\frac{T}{\Theta_E}\right)$$