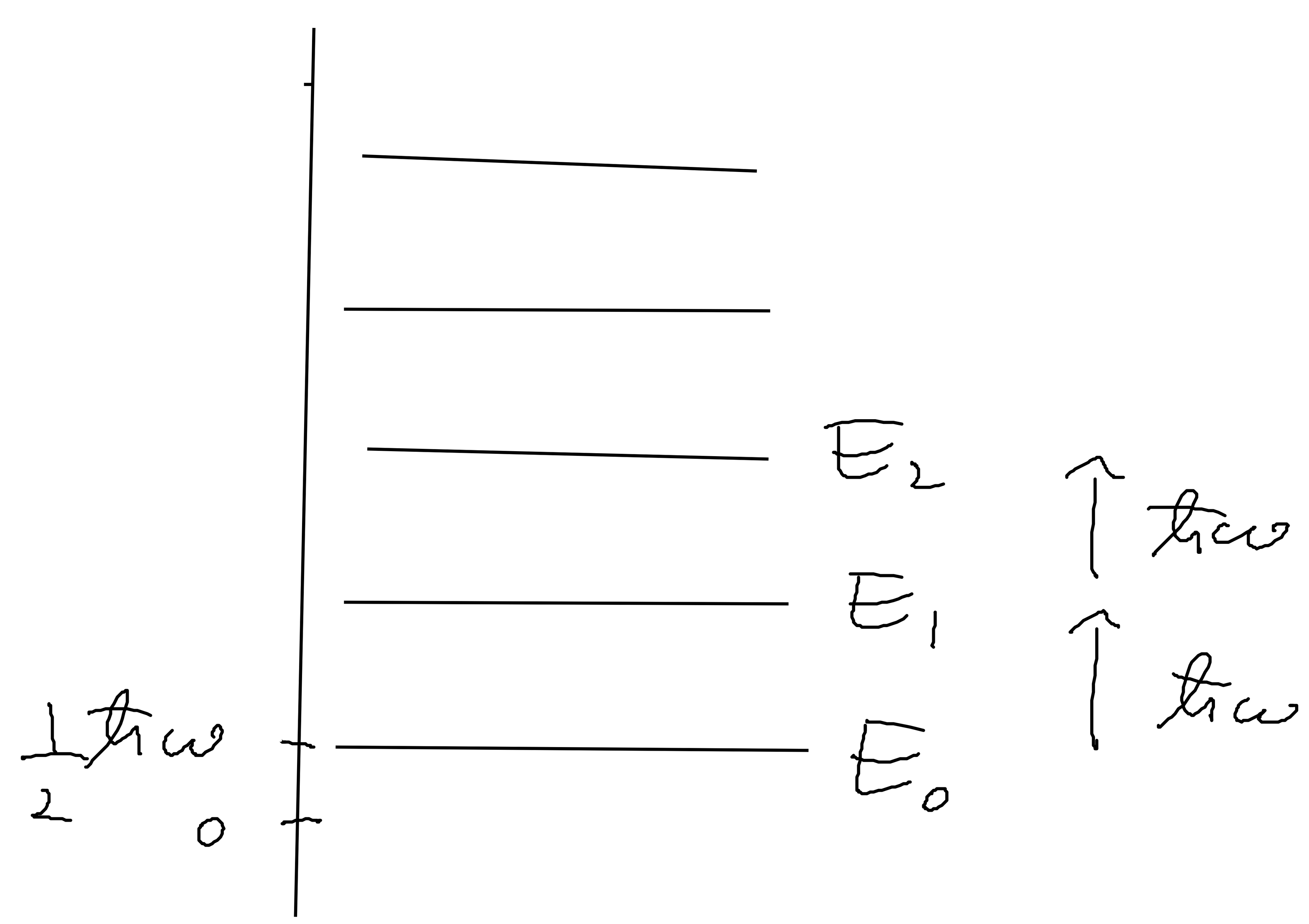
Capacité thermique : modèle quantique d'un oscillateur (Einstein 1907)

(1) Pour un oscillateur harmonique quantique à 1 dimension, $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2} k \hat{q}^2$

les niveaux d'énergie sont

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right), \quad n \geq 0, \quad \omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$$



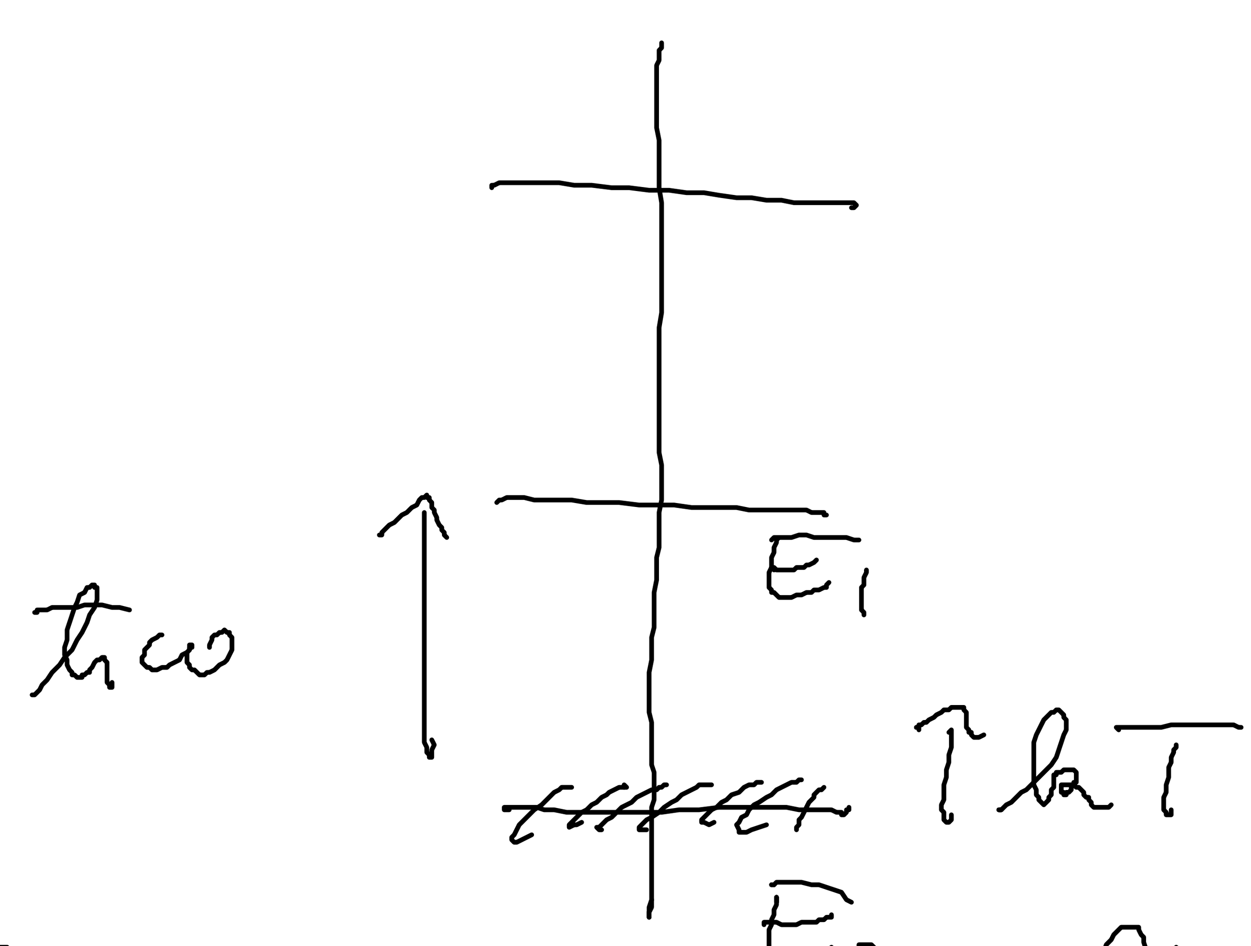
② à température T, les fluctuations d'énergie de l'atome sont de <u>l'ordre de kT</u>.

Or l'écart entre niveaux est $\hbar\omega$.

On pose $$x := \frac{kT}{\hbar\omega} = \frac{T}{\Theta_E}$$: sans dimension

avec $$\Theta_E = \frac{\hbar\omega}{k}$$

• si $x \ll 1 \iff T \ll \Theta_E \iff kT \ll \hbar\omega$

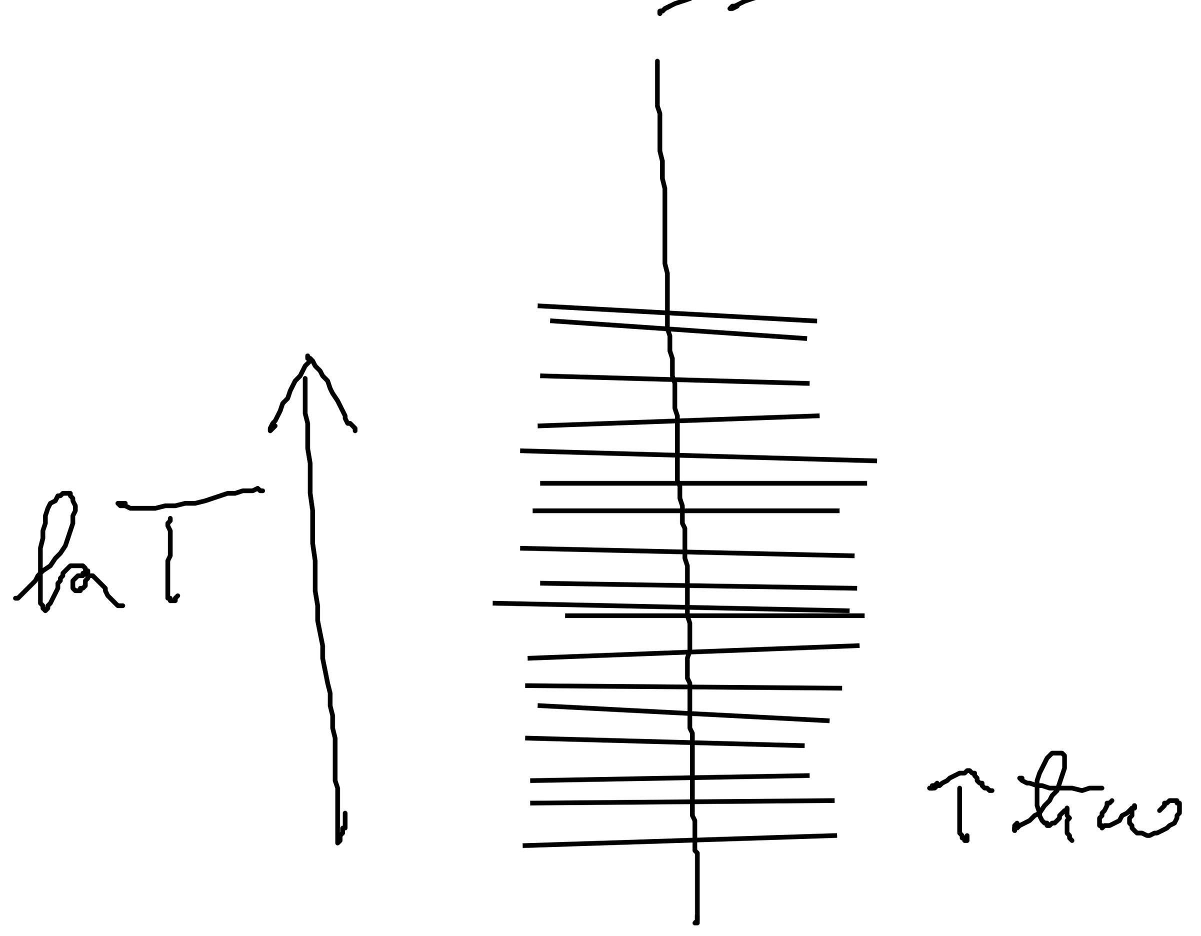


: l'oscillateur reste dans l'état fondamental E_0

donc $E \simeq E_0$,

$$C(T) = \frac{dE}{dT} = 0.$$

• si $x \gg 1 \iff kT \gg \hbar\omega$

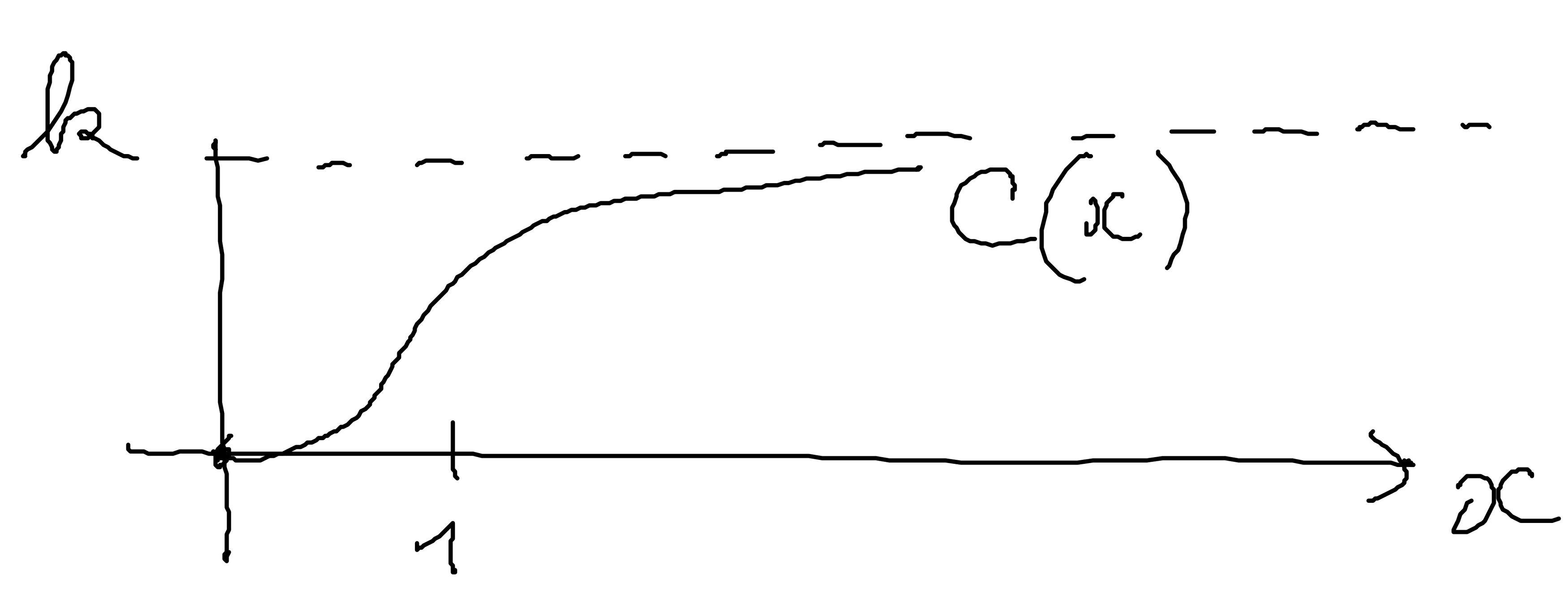


: d'après la correspondance semiclassique

on a $\langle E \rangle \simeq \langle E_{\text{classique}} \rangle = 2 \cdot \frac{1}{2} kT$

$$C(T) = \frac{d\langle E \rangle}{dT} \simeq k.$$

car il y a 2 termes quadratiques dans le modèle de l'O.H $H(q,p)$



(3) $P_n = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E_n}{k_B T}}$

avec $\sum_{n \geq 0} P_n = 1$

$\Longleftrightarrow \quad Z = \sum_{n \geq 0} e^{-\frac{E_n}{k_B T}}$

Alors $\langle E \rangle = \sum_{n \geq 0} E_n P_n$: moyenne

$= \frac{1}{Z} \sum E_n e^{-\frac{E_n}{k_B T}}$

on a $\frac{E_n}{k_B T} = \frac{\hbar\omega}{k_B T}\left(n + \frac{1}{2}\right) = \alpha \left(n + \frac{1}{2}\right)$

avec $\alpha = \frac{1}{x} = \frac{\hbar\omega}{k_B T} = \frac{\Theta_E}{T}$

<u>Calcul</u> : $Z(\alpha) = \sum_{n \geq 0} e^{-\alpha(n + \frac{1}{2})}$

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

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

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

$\frac{dS}{d\alpha} = -\sum_{n \geq 0} n e^{-\alpha n} = \frac{-e^{-\alpha}}{(1 - e^{-\alpha})^2} = -e^{-\alpha} S^2$

Alors

$$\langle E \rangle = \frac{kT}{Z} \sum_{n \geq 0} \left(\frac{E_n}{kT} \right) e^{-\frac{E_n}{kT}}$$

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

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

$$= \frac{\hbar\omega}{S} \left(-\frac{dS}{d\alpha} + \frac{1}{2} S \right)$$

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

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

4. A trois dimensions, et pour une mole,

$$\langle E_{mole}\rangle = 3N_A \frac{\hbar\omega}{2}\left(\frac{1+e^{-\alpha}}{1-e^{-\alpha}}\right),$$

avec $\alpha = \dfrac{\hbar\omega}{kT} = \dfrac{\Theta_E}{T}$

Alors $$C(T) = \frac{d\langle E_{mole}\rangle}{dT} = \frac{d\langle E_{mole}\rangle}{d\alpha}\cdot\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)$$

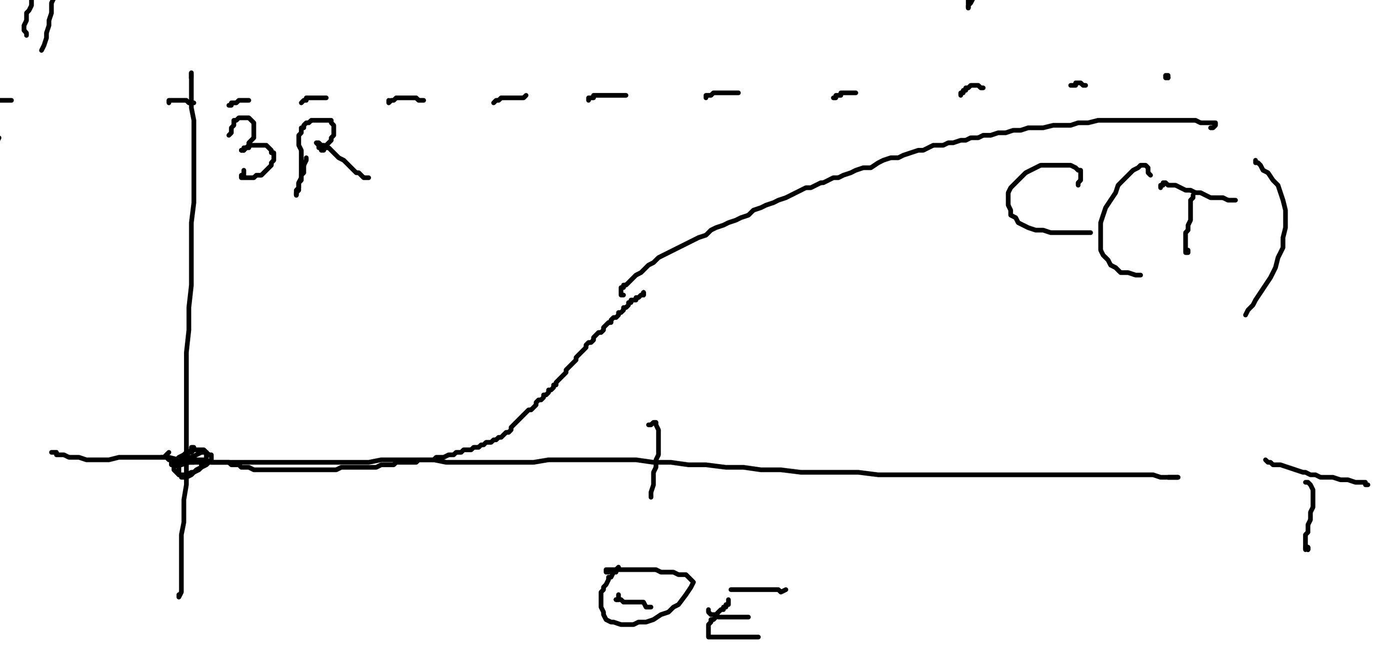
$$= \frac{3N_A\hbar\omega}{2}\left(\frac{-e^{-\alpha}(1-e^{-\alpha})-(1+e^{-\alpha})e^{-\alpha}}{(1-e^{-\alpha})^2}\right)\left(-\frac{\Theta_E}{T^2}\right)$$

$$= \frac{3N_A\hbar\omega\,\Theta_E}{T^2}\,\frac{e^{-\alpha}}{(1-e^{-\alpha})^2} = 3N_A k\left(\frac{\Theta_E}{2T}\right)^2\frac{4}{\left(e^{\frac{\alpha}{2}}-e^{-\frac{\alpha}{2}}\right)^2}$$

$$= 3R\left(\frac{\Theta_E}{2T}\right)^2\frac{1}{\left(\sinh\left(\frac{\Theta_E}{2T}\right)\right)^2}$$

• Si $T \ll \Theta_E \Leftrightarrow \alpha \gg 1$, alors $C(T) \sim 12 N_A k\left(\dfrac{\Theta_E}{2T}\right)^2 e^{-\alpha}$

$C(T) \sim \dfrac{cste}{T^2}\, e^{-\frac{\Theta_E}{T}} \longrightarrow 0$ "fonction plate"



• si $T \gg \Theta_E \iff \alpha \ll 1$ alors $C(T) \sim 3R$

car $\operatorname{sh} \alpha \sim \alpha$

(5) <u>Métal dur</u> $\iff$ atomes rigides

$\iff$ constante de raideur K grande

$\iff$ $\omega = \sqrt{\dfrac{K}{m}}$ grand

$\iff$ $\Theta_E = \dfrac{\hbar \omega}{k} = \dfrac{\hbar}{k}\sqrt{\dfrac{K}{m}}$ grand.