

II. Propriétés thermique des solides

II.1. Vibration du réseaux, phonons

Nous avons vu que les atomes s'organisaient dans les cristaux pour former des structures cristallines bien définies. Si on se place à 0 K, les atomes sont fixes dans leur position d'équilibre.

Si on augmente la température, les atomes vont vibrer autour de leurs positions d'équilibre.

L'énergie d'une vibration est quantifiée et le quantum d'énergie est appelé phonon .

II.1.1. Définitions

Le mouvement est parallèle à la direction de propagation si l'onde est longitudinale (voir figure II.1). Le mouvement est perpendiculaire à la direction de propagation si l'onde est transversale (voir figure II.2).

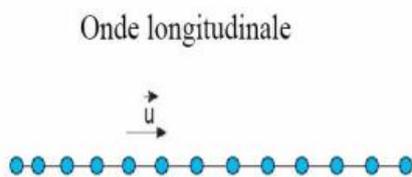


Figure II.1

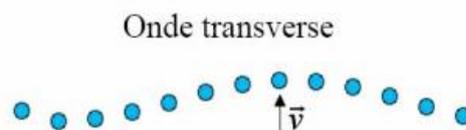


Figure II.2

II.1.2. Cas d'un cristal 1D

A. Cas d'un atome par maille élémentaire (chaîne monoatomique)

Nous considérons les cristaux dont la maille élémentaire contient un seul atome de masse m , et de distance inter-atomique entre les atomes les plus proches voisins est a .

Quand on parle de la direction, on parle des plans (nommés plans atomiques) perpendiculaires à la direction du propagation de l'onde qu'on caractérise par le vecteur d'onde de norme K .

Nous pouvons apprendre beaucoup de choses sur les forces reliant les différents plans atomiques à partir de la relation entre la pulsation ω et la norme du vecteur d'onde K .

Soit $u_n(t)$ le déplacement de l'atome s par rapport à son point d'équilibre (voir figure II. 3).

Comme première approximation, nous considérons les atomes comme étant reliés entre eux par des ressorts et on fait l'hypothèse de petites oscillations.

On se propose ici d'étudier le nième atome et ses deux proches voisins (s-1) et (s+1) ième atomes.

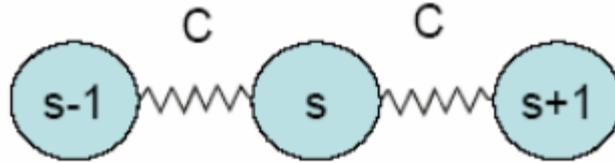


Figure II.3

On appliquant le principe fondamental de la dynamique sur l'atome s on aura :

$$F=Ma=M \frac{d^2u_s}{dt^2} \dots\dots\dots (II.1)$$

$$F_s = [C(u_{s+1}(t) - u_s(t))] + [C(u_{s-1}(t) - u_s(t))] \text{ où } C \text{ est la constante du ressort.}$$

On a la somme des contributions du ressort de droite et du ressort de gauche.

Alors l'équation devient:

$$F=Ma=M \frac{d^2u_s(t)}{dt^2} = C(u_{s+1}(t) + u_{s-1}(t) - 2u_s(t)) \dots\dots\dots (II.2)$$

Essayons la solution qui dépend seulement du temps :

$$u_s(t) = u_s e^{-i\omega t} \Rightarrow \frac{d^2u_s(t)}{dt^2} = -\omega^2 u_s e^{-i\omega t}$$

Donc :

$$-M\omega^2 u_s = C(u_{s+1} + u_{s-1} - 2u_s)$$

Essayons la solution de la forme :

$$u_s = u e^{iKsa}$$

Remplaçant là dans l'équation de ω en fonction de la constante C, on aura alors :

$$\Leftrightarrow -\omega^2 M u e^{iKsa} = C(u e^{iK(s+1)a} + u e^{iK(s-1)a} - 2u e^{iKsa})$$

$$\Leftrightarrow -\omega^2 M u e^{iKsa} = C u e^{iKsa} (e^{iKa} + e^{-iKa} - 2)$$

$$\Leftrightarrow -\omega^2 M = C(2 \cos(ka) - 2)$$

$$\Leftrightarrow -\omega^2 M = C(2 \cos(ka) - 2)$$

$$\Leftrightarrow \omega^2 = \frac{2C}{M} (1 - \cos(ka))$$

Et comme : $\cos(2\vartheta) = 1 - 2\sin^2(\vartheta)$ Alors $\omega^2 = \frac{4C}{M} (\sin^2(\frac{1}{2}ka))$

D'où : $\omega(k) = \sqrt{\frac{4C}{M} \left| \sin\left(\frac{1}{2}ka\right) \right|}$ (II.3)

Puisque : $\omega_0 = \sqrt{\frac{C}{M}}$ Alors on peut écrire : $\omega(k) = \omega_0 2 \left| \sin\left(\frac{ka}{2}\right) \right|$ (II.4)

C'est la relation de dispersion. La représentation graphique de ω en fonction de k est donnée par la figure II.4:

Ω_k se compose de demi-arches de sinusoïde.

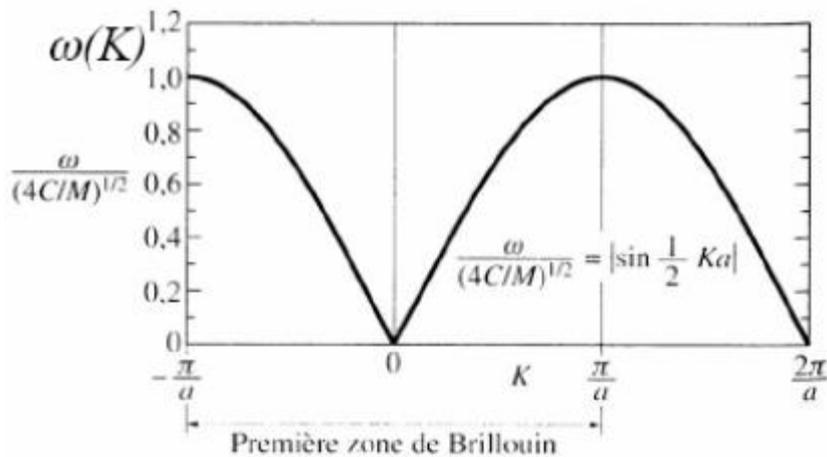


Figure II.4a

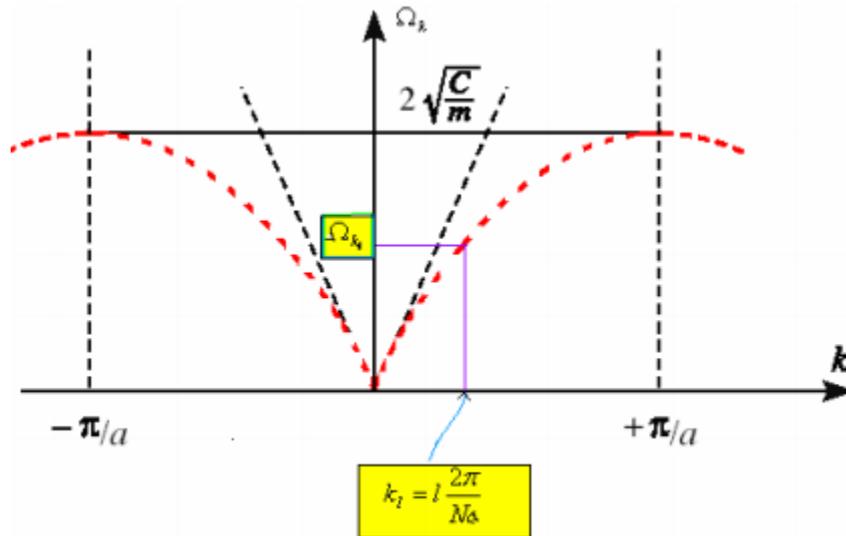


Figure II.4b

Remarques :

La constante de rappel, la masse des atomes et la distance entre voisins sont des valeurs prises égales à l'unité.

$$\omega_{\max} = \omega\left(\frac{\pi}{a}\right) = 2\sqrt{\frac{k}{m}}$$

• **Cas particulier :**

L'onde se propage vers la droite comme vers la gauche, d'où le domaine de k à considérer peut être spécifié par :

$$-\pi \leq ka \leq \pi \quad \text{Ou bien} \quad \frac{-\pi}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a}$$

Ce domaine de valeurs de k s'appelle la première zone de Brillouin du réseau linéaire. D'où les valeurs extrêmes de k dans cette zone sont :

$$K_{\max} = \pm \frac{\pi}{a}$$

• **Première zone de Brillouin :**

$$\text{On a : } u_s = ue^{i(k+\frac{2\pi}{a})sa} = ue^{iksa} e^{i(\frac{2\pi}{a})sa} = ue^{iksa}$$

k et $k + G$ correspondent à des déplacements équivalents, avec $G = \frac{2\pi}{a}$

$$\Rightarrow \omega(\mathbf{k}+\mathbf{G}) = \omega(\mathbf{k})$$

||

||

$\implies \omega(\mathbf{k})$ est périodique dans l'espace réciproque

• **Vitesse de groupe:**

Par définition la vitesse de groupe est donnée par la relation :

$$V_g = \frac{d\omega}{dk} \dots\dots\dots (II.5)$$

Dans le cas d'une chaîne monoatomique et partir de la relation de dispersion on obtient:

$$V_g = \sqrt{\frac{ca^2}{M}} \cos\left(\frac{1}{2}ka\right)$$

Pour $k \approx 0$, on retrouve le modèle élastique :

Le développement limité de sinus au voisinage de $k = 0$: $\sin\left(\frac{ka}{2}\right) \approx \frac{ka}{2}$

Donc :

$$\begin{aligned} \omega(k) &= \sqrt{\frac{4C}{M}} \cdot \frac{ka}{2} \\ &= \sqrt{\frac{4C}{M^4}} \cdot ka = \sqrt{\frac{C}{M}} \cdot ka \end{aligned}$$

D'où : $\omega^2 = \left(\frac{C}{M} a^2\right) k^2$ et comme $\omega(k) = V_g k$

Alors $V_g = \sqrt{\frac{ca^2}{M}} \dots\dots\dots (II.6)$

Quelques vitesses de groupe particulier sous forme de schéma graphique :

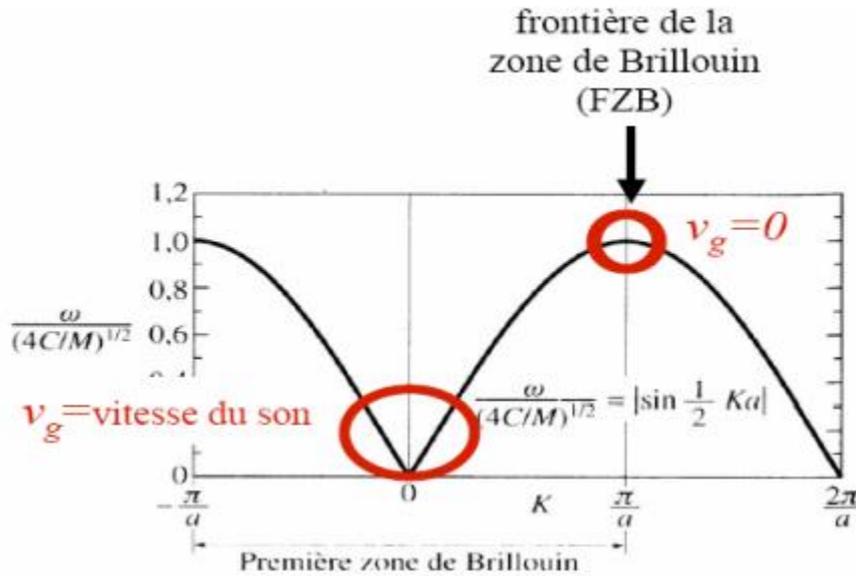


Figure II.5

Remarques:

Un phonon n'est pas une véritable particule car son existence traduit un état de vibration collective des atomes du cristal.

Revenons à la loi d dispersion (relation de dispersion) :

$$\Omega_k = 2 \sqrt{\frac{C}{m}} \left| \sin \frac{ka}{2} \right|$$

- $\Omega_k = 0$ pour $k = 0$
- Pour k très petit, c'est-à-dire $k \ll \frac{1}{a}$: $\Omega_k \approx \sqrt{\frac{C}{m}} ak = V_s k$ ou $V_s = \sqrt{\frac{C}{m}} a$;

Ω_k Varie linéairement avec k .

La condition $k \ll \frac{1}{a}$ exprime que la longueur d'onde $\lambda = \frac{2\pi}{k}$ associée au mode considéré est très grande devant le paramètre du réseau a .

Pour de telles λ , la vitesse de phase $V_\varphi = \frac{\Omega_k}{k} = V_s$ est indépendante de k : le milieu n'est pas donc dispersif.

Ceci implique qu'un paquet d'ondes où n'interviennent que de faible k , se propage sans déformation à la vitesse V_s .

Comme les ondes acoustiques ont des $\lambda \gg a$; V_s est alors la vitesse du son dans le cristal.

Alors on a :

$$q_n(t) = \frac{1}{\sqrt{N'}} \left\{ \sum_k \alpha_k e^{ik(x_n - V_s t)} + \alpha_k^* e^{-ik(x_n - V_s t)} \right\}$$

Le déplacement du n-ième atome est donc une fonction $g(t - \frac{x_n}{V_s})$, par conséquent :

$$q_0 \left(t - \frac{x_n}{V_s} \right) = q_n(t)$$

C'est-à-dire que l'oscillation de l'atome n et la même que celle de l'atome en n!0, mais décalé du temps que met l'onde à parcourir la distance $x_n = n.a$ qui sépare en moyenne les deux atomes

(en x_0 et x_n).

- Si $k \approx \frac{1}{a}$, la structure discontinue de la chaîne intervient et la pulsation Ω_k croit moins vite avec k que dans le cas précédent des remarques.

Le milieu est alors dispersif et le paquet d'ondes se déplace à la vitesse de groupe $V_g = \frac{d\Omega_k}{dk} \neq V_\varphi$.

- Quand k s'approche des limites de la 1ère zone de Brillouin ($k \rightarrow \pm \frac{\pi}{a}$), la vitesse V_g tend vers 0. Il n'y a plus de propagation de l'onde élastique.

$$V_g = \left. \frac{d\Omega_k}{dk} \right|_{\frac{\pi}{a}} = \sqrt{\frac{c}{m}} a \cdot \cos \frac{\pi}{a} = 0$$

- Le modèle simple à une dimension que nous avons développé a permis de dégager des notions physiques importantes :

1. Le quanta d'énergie phonon associé aux modes propres de vibration du réseau.
2. Dispersion du milieu.

Dans la réalité, le réseau cristallin est tridimensionnel. Ainsi un mode propre de vibration est caractérisé par un véritable vecteur d'onde \vec{k} .

Par conséquent Ω_k dépend de l'intensité de \vec{k} mais aussi de sa direction.

Il peut se produire (comme dans un cristal ionique) que les nœuds soient par des atomes différents régulièrement (plus d'un atome par maille). C'est ce qu'on propose d'étudier dans la partie suivante.

B. Cas de deux atomes par maille élémentaire (chaîne diatomique)

Introduction

Dans cette partie les définitions et les remarques sont presque équivalentes à celles de la chaîne monoatomique, la seule différence se remarquera au niveau du nombre des équations du mouvement.

- **Equations du mouvement et relations de dispersion**

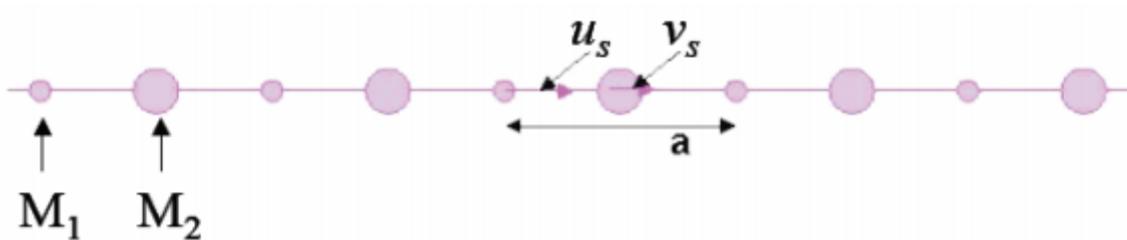


Figure II.6

Nous n'envisageons que les ondes se propageant dans une seule direction de symétrie telle qu'un plan d'atomes ne contienne qu'un seul type d'ions.

En utilisant la relation et les solutions du cas monoatomique présenter dans le cas I), on obtient:

Les équations de mouvement pour tous les atomes de la chaîne :

$$M_1 \frac{d^2 u_s(t)}{dt^2} = C(V_s(t) + V_{s-1}(t) - 2u_s(t))$$

$$M_2 \frac{d^2 v_s(t)}{dt^2} = C(u_{s+1}(t) + u_s(t) - 2v_s(t))$$

Les solutions sont de types : $u_s(t) = ue^{i(ksa-\omega t)}$; $v_s(t) = Ve^{i(ksa-\omega t)}$

$$\Rightarrow -\omega^2 M_1 u = CV(1 + e^{-ika}) - 2Cu$$

$$\Rightarrow -\omega^2 M_2 V = Cu(1 + e^{ika}) - 2CV$$

Le système d'équations linéaires homogènes à deux inconnues u, v, n'a une solution non triviale que si le déterminant des coefficients de u et v s'annule :

$$\begin{vmatrix} 2c - M_1\omega^2 & -C(1 + e^{-ika}) \\ -C(1 + e^{ika}) & 2c - M_2\omega^2 \end{vmatrix} = 0$$

$$\Rightarrow M_1M_2\omega^4 - 2C(M_1 + M_2)\omega^2 + 2C^2(1 - \cos ka) = 0 \dots\dots\dots(\text{II.7})$$

Pour k petit : $\cos(ka) \cong 1 - \frac{1}{2}k^2a^2 + \dots$

$$\Leftrightarrow M_1M_2\omega^4 - 2C(M_1 + M_2)\omega^2 + C^2k^2a^2 = 0$$

$$\Leftrightarrow \omega_{\pm}^2 \approx \frac{2C(M_1+M_2) \pm \sqrt{4C^2(M_1+M_2)^2 - 4M_1M_2C^2k^2a^2}}{2M_1M_2}$$

$$\Leftrightarrow \omega_{\pm}^2 \approx \frac{2C(M_1+M_2) \pm 2c(M_1+M_2) \sqrt{1 - \frac{4M_1M_2C^2k^2a^2}{4C^2(M_1+M_2)^2}}}{2M_1M_2}$$

$$\Leftrightarrow \omega_{\pm}^2 \approx \frac{2C(M_1+M_2) \pm 2c(M_1+M_2) \left(1 - \frac{1}{2} \frac{M_1M_2k^2a^2}{(M_1+M_2)^2}\right)}{2M_1M_2}$$

$$\Leftrightarrow \omega_{\pm}^2 \approx \frac{2C(M_1+M_2) \pm \left(2c(M_1+M_2) - \frac{M_1M_2Ck^2a^2}{(M_1+M_2)}\right)}{2M_1M_2}$$

Deux séries de solutions :

1. solutions (-) : mode vibrationnel acoustique.
2. solutions (+) : mode vibrationnel optique.

$$\omega_+^2 \approx \frac{2C(M_1+M_2)}{M_1M_2} - \frac{Ck^2a^2}{2(M_1M_2)} = 2C \left[\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right] \dots\dots\dots(\text{II.8}) \text{ (Mode optique)}$$

$$\omega_-^2 \approx \frac{C}{2(M_1M_2)} k^2a^2 \dots\dots\dots(\text{II.9}) \text{ (Mode acoustique)}$$

La représentation graphique qui résume ces relations :

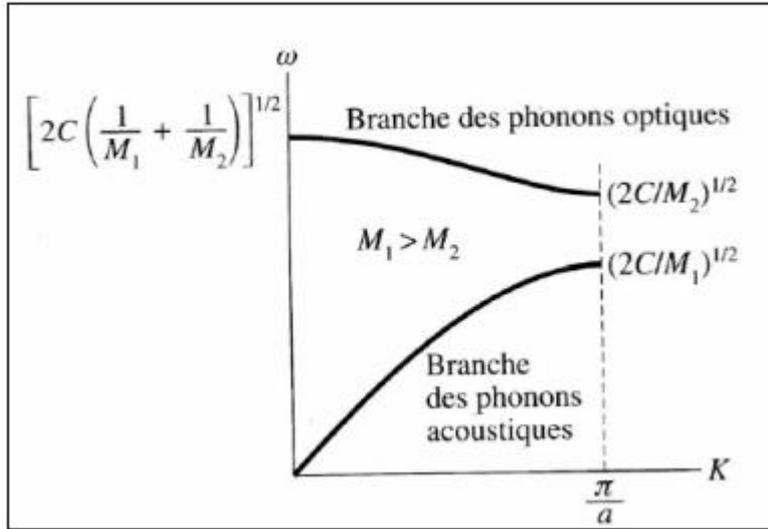


Figure II.7

Pour $K = \frac{\pi}{a}$; $\cos Ka = \cos \pi = -1$

On revient à (II.7) et on obtient les solutions réelles possibles suivantes:

$$\omega^2 = \frac{C(M_1 + M_2) \pm \sqrt{C^2(M_1 + M_2)^2 - 4C^2M_1M_2}}{M_1M_2}$$

$$= \frac{C(M_1 + M_2) \pm C(M_1 + M_2)}{M_1M_2}$$

D'où $\omega_+^2 = \frac{2C}{M_2}$ (II.10) et $\omega_-^2 = \frac{2C}{M_1}$ (II.11)

• **Première zone de Brillouin :**

Le domaine de la première zone de Brillouin est $-\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a}$, où a est la période du réseau.

Pour $k_{\max} = \pm \frac{\pi}{a}$ les racines sont: $\omega^2 = \frac{2C}{M_1}$; $\omega^2 = \frac{2C}{M_2}$

La représentation graphique de la relation de dispersion est donnée par :

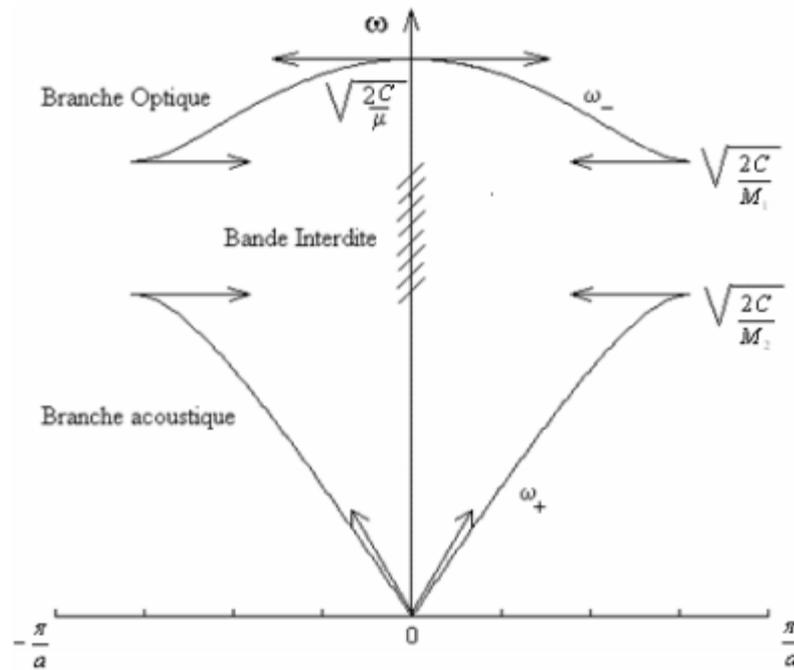


Figure II.8

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

$\Omega_{1k} = \Omega_{acous}$ et $\Omega_{2k} = \Omega_{opt}$

On définit μ la masse réduite : $(\frac{1}{\mu} = \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2})$

On remarque que les Ω_{k1} coïncident avec Ω_k de la deuxième partie qui caractérise les pulsations de phonons pour un cristal unidimensionnel où l'atome a une masse $M = M_1 + M_2$

Si $Ka \ll 1$: $\Omega_{1k}^2 = \frac{c}{M_1+M_2} \frac{k^2 a^2}{2}$

$\Omega_{2k}^2 = 2 \frac{c}{\mu}$

$\Omega_{1k} \xrightarrow{k \rightarrow \infty} 0$ et $\Omega_{2k} \neq 0$

Ω_{1k} est associée aux vibrations acoustiques et Ω_{2k} est associée aux modes de vibrations optiques.

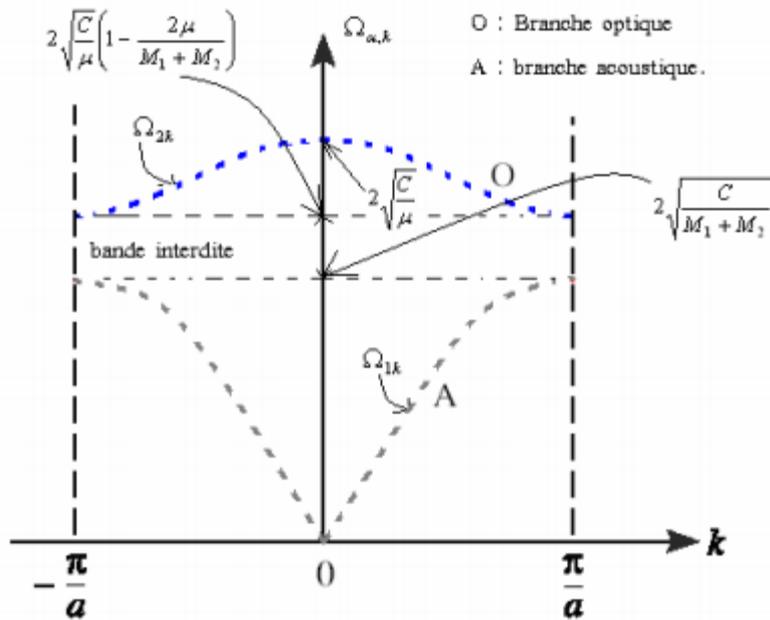


Figure II.9

On remarque que les solutions ondulatoires n'existent pas dans la bande interdite dans le cas d'un réseau diatomique.

Cas particulier :

$$M_1 \gg M_2 : \sqrt{\frac{C}{M_1+M_2}} \rightarrow \sqrt{\frac{C}{M_1}} \left(k = \frac{\pi}{a} \right) \Rightarrow \text{Branche acoustique.}$$

$$\sqrt{\frac{C}{\mu}} \rightarrow \sqrt{\frac{C}{M_2}} \quad (k = 0) \Rightarrow \text{Branche optique.}$$

$$\sqrt{\frac{C}{\mu} \left(1 - \frac{2\mu}{M_1+M_2} \right)} \rightarrow \sqrt{\frac{C}{M_2}} \left(k = \frac{\pi}{a} \right) \Rightarrow \text{Branche optique.}$$

Dans une branche acoustique, les deux atomes de la même maille oscillent dans le même sens; par contre pour une branche optique, les deux atomes de la même maille oscillent dans des sens opposés avec des amplitudes dépendant de leurs masses.

Dans la maille des cristaux ioniques, les vibrations "optiques" donnent naissance à une variation importante du moment dipolaire électrique de la maille : ce qui justifie l'appellation de cette branche de vibration.

II.1.3. Généralisation à un cristal 3D

Dans un cristal 3D l'espace réciproque devient également 3D et aux modes longitudinaux (acoustiques et optiques) que l'on a en 1D s'ajoutent dans chaque cas 2 modes transverses polarisés à 90° l'un de l'autre, comme illustré sur la Figure 9.

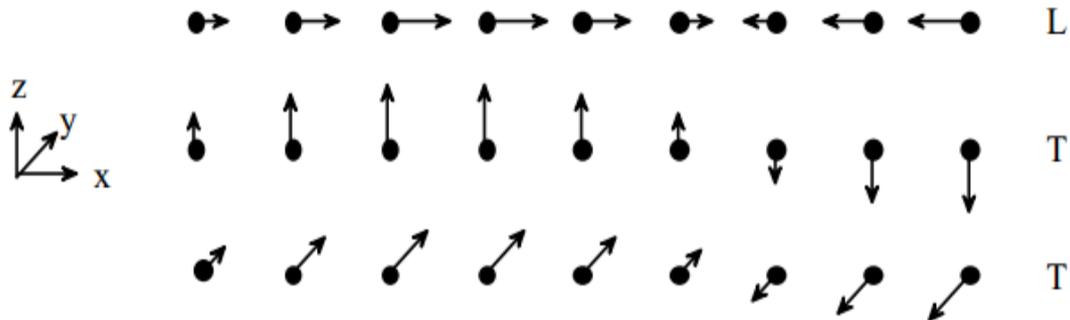


Figure II 10. Le mode de vibration longitudinal (L) et les 2 modes transverses (T) d'un réseau 3D.

On montre d'une manière générale que si la maille élémentaire contient p atomes, les courbes de dispersion sont constituées de 3p branches, dont 3 branches acoustiques et 3p-3 branches optiques.

Cela donne bien, pour p = 2, 3 branches acoustiques et 3 branches optiques.

Les courbes de dispersion dépendent maintenant de la direction de propagation. Une allure typique est représentée sur la Figure 5 dans la direction [100]. En raison de la symétrie cristalline dans cette direction (ainsi que dans la direction [111]), les modes transversaux sont dégénérés; aussi l'on ne voit que 4 branches: longitudinale optique (LO), transverse optique (TA), longitudinale acoustique (LA) et transverse acoustique (TA).

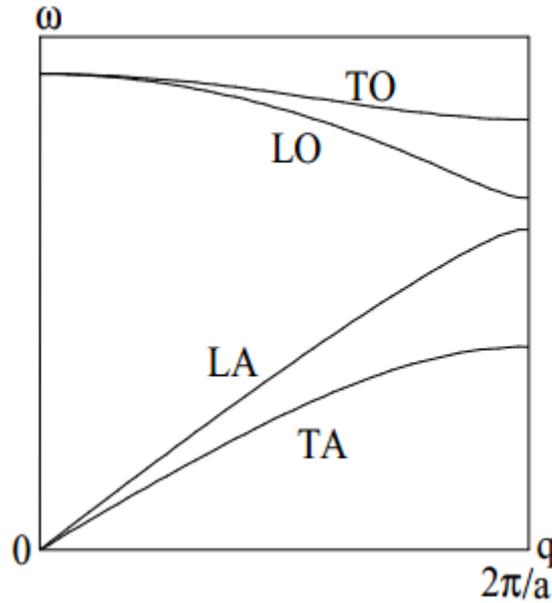


Figure II.11 . Allure des courbes de dispersion dans un cristal pour des vibrations se propageant dans la direction [100].

II.1.3. Quantification de l'énergie

Pour calculer l'énergie associée aux modes de vibration il faut faire le traitement quantique du réseau d'oscillateurs harmoniques couplés que constitue le réseau cristallin. Ce traitement est fait dans tous les ouvrages de mécanique quantique (par exemple dans "Mécanique quantique",

C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, édition Hermann) ; nous ne l'aborderons pas dans ce cours.

Les valeurs propres de l'Hamiltonien du système sont quantifiées et de la forme:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \dots\dots\dots (II.12)$$

où n est un entier naturel et ω est la pulsation du mode considéré.

L'énergie de chaque mode de vibration est donc quantifiée ; le quantum d'énergie ħω qui sépare

deux niveaux consécutifs est appelé phonon par analogie avec le photon qui désigne le quantum d'énergie lumineuse. Un phonon peut être assimilé à une particule d'énergie ħω et de vecteur d'onde \vec{q} , c'est-à-dire le vecteur d'onde du mode associé.

Remarque : un phonon n'est pas une "vraie" particule. En effet, il n'a pas d'existence propre. Il n'existe que parce que le réseau existe et que les atomes vibrent. Toutefois, il se comporte à l'intérieur du cristal comme une vraie particule et on le traite comme tel.

Les phonons sont des particules indiscernables auxquelles il faut appliquer une statistique quantique. On montre qu'ils ne sont pas soumis au principe d'exclusion de Pauli : ce sont des bosons, auxquels on applique la statistique de Bose-Einstein. La fonction d'occupation du niveau $\hbar\omega$ est donc :

$$n(\hbar\omega) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} \dots\dots\dots (II.13)$$

II.2. Capacité calorifiques, modèles de Debye et d'Einstein

II.2.1. Capacité calorifique

- La capacité calorifique est une des propriétés fondamentales de la matière,
- Quantité d'énergie nécessaire pour augmenter la température d'un matériau de 1°k
 $C = \frac{dQ}{dT} = \frac{dE}{dT} \dots\dots\dots (II.14)$
- La capacité calorifique par unité de masse (J. Kg⁻¹.K⁻¹) ou (J. Kg⁻¹.C⁻¹) (anciennement cal/ g. °C, 1cal = 4,18J) est souvent appelée : Chaleur spécifique ou capacité thermique massique C.

Cette dernière peut être réalisée à volume constant et est alors représentée par la dérivé de la variation de l'énergie interne du matériau, ΔE , en fonction de la température : $C_V = \left(\frac{dE}{dT}\right)_V$

La capacité thermique peut aussi être réalisée à pression constante et est alors représentée par la dérivé de la variation de l'énergie interne du matériau, ΔE en fonction de la température :

$$C_p = \left(\frac{dE}{dT}\right)_p$$

- La différence ($C_p - C_V$) est généralement négligeable pour les solides.
- La chaleur spécifique C d'un corps peu être donnée par la relation :

$$E = mC_s \Delta T \text{ (J)} \dots\dots\dots (II.15)$$

Exemple :

Quelle quantité de chaleur doit être fournie à 1Kg d'aluminium pour augmenter sa température de 20°C) 500°C sachant que sa chaleur spécifique est de 0,215 cal/g.°K ?

$$\begin{aligned}
\text{Chaleur requise} &= (\text{chaleur spécifique}) (\text{masse}) (\Delta T) \\
&= (0,215 \text{ cal/g.K}) (1000\text{g}) (500-20) \\
&= 103200 \text{ calories}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
1\text{cal /g.K} &= 4,184 \text{ J/g.K} \\
&= 431,8 \text{ KJ}
\end{aligned}$$

II.2.2. Chaleur spécifique et loi de Dulong-petit Modèle (classique)

La description la plus simple du réseau cristallin d'un solide consisté considérer qu'il est constitué d'un ensemble d'atomes individuels qui ressentent indépendamment les uns des autres une force de rappel vers leur position d'équilibre. Dans cette approximation, le théorème d'équipartition de l'énergie s'applique. Chaque oscillateur à trois dimensions va contribuer pour 3k_BT à l'énergie totale et si on suppose que le cristal possède N atomes alors l'énergie totale vaudra E= 3Nk_BT

La chaleur spécifique se déduit par dérivation et on obtient :

$$C_V = \frac{dE}{dT} = 3NK_B \dots\dots\dots (II.16)$$

Ce résultat est connu sous le nom de la Loi de Dulong et petit, elle affirme que la contribution à la chaleur spécifique par ion est égale 3K_B.

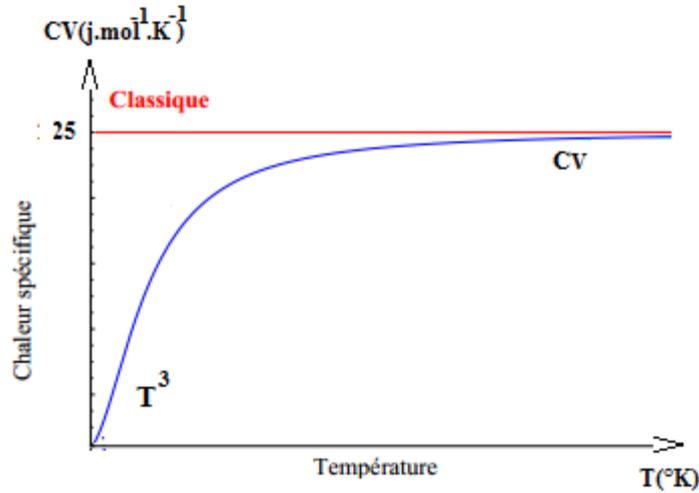


Figure II.12 . Allure de la chaleur spécifique mesurée en fonction de la température pour un carbone.

Dans un solide mono atomique, dans le quel il ya

$N_A = 6,023 * 10^{23}$ ions par mole, on a

$$C_V^{molaire} = 25 \text{ j/mol.}^\circ K$$

Nous donnons dans la (figure II.12) la chaleur spécifique mesurée en fonction de la température pour un cristal de carbone. Ainsi que la valeur classique de Dulong et petit.

On remarque que :

- La chaleur spécifique expérimentale tend vers Zéro lorsque T s’approche de Zéro.
- Elle n’est pas vraiment constante à haute température.
- La diminution lorsque $T \rightarrow 0$ ne peut s’expliquer que dans le cadre d’un modèle quantique des vibrations du réseau.

II.2.3. Energie moyenne des phonons

Dans le cas cristal quantique, l’énergie total associée aussi vibrations est donnée par :

$$E_{\vec{K},S}^0 = E_{\vec{K},S}^m = \sum \left(n_{\vec{K},S} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_S(\vec{K}) \dots$$

$$n_{\vec{K},S} = 0, 1, \dots \infty$$

$$\vec{K} \in pZB$$

S=1,2,3

L'énergie interne U du solide est donnée par la fonction :

$$U = \langle E_{TOT} \rangle = \sum_{\vec{K}, S} \left(\langle n_{\vec{K}, S} \rangle + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_S(\vec{K}) \dots \dots \dots (II.17)$$

$$\langle n_{\vec{K}, S} \rangle = \frac{1}{\frac{\hbar \omega_S}{e^{K_B T}} - 1} \quad (\text{représente le nombre d'occupation moyen des phonons dans le mode}$$

normal K, S pour un système en équilibre à la température T).

$$\text{Donc : } U = \sum_{\vec{K}, S} \left(\frac{1}{\frac{\hbar \omega_S}{e^{K_B T}} - 1} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_S$$

On remplace : $\sum_{\vec{K}, S}$ par \int

$$U = \int \langle E_{K,S}^m \rangle D(\omega) d\omega \dots \dots \dots (II.18)$$

II.2.4. Modèle d'Einstein

Le modèle d'Einstein constituait la première approche théorique pour expliquer la chaleur spécifique des solides sur la base d'états vibrationnels quantifiés. Ce modèle suppose qu'une seule fréquence vibrationnelle ω_E représente tous les 3N modes du solide constitué de N atomes sous interaction dynamique, chacun restant localisé sur son site et évoluant dans un potentiel harmonique. Il en résulte un densité d'états vibrationnels se réduisant à un pic delta :

$$D(\omega) = 3N \delta(\omega - \omega_E) \quad \text{avec} \quad \omega_E = K_B \theta_E$$

Donc l'énergie interne U du modèle d'Einstein s'écrit :

$$U = \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{1}{\frac{\hbar \omega}{e^{K_B T}} - 1} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega 3N \delta(\omega - \omega_E)$$

$$U = 3N \langle E_{\vec{E}, S}(w_E) \rangle$$

$$U = 3N \left[\frac{1}{\frac{\hbar \omega}{e^{K_B T}} - 1} + \frac{1}{2} \right] \hbar \omega_E \dots \dots \dots (II.19)$$

Donc la capacité calorifique C_V est définie par :

$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ on obtient

$$C_V = 3N \left(\frac{\hbar\omega_E}{K_B T}\right)^2 \cdot \frac{\frac{\hbar\omega_E}{e^{K_B T}}}{\left(\frac{\hbar\omega_E}{e^{K_B T}} - 1\right)^2} \dots\dots\dots (II.20)$$

On peut définir la température d'Einstein comme $\theta_E = \frac{\hbar\omega_E}{K_B}$

$$C_V(T) = 3N K_B \left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 \cdot \frac{\frac{\theta_E}{e^{\frac{\theta_E}{T}}}}{\left(\frac{\theta_E}{T} - 1\right)^2} \dots\dots\dots (II.21)$$

A haute température ($T \gg \theta_E$) on retrouve le résultat de la loi de Dulong et petit

$$C_{\text{classique}} = 3N_{\text{Av}} K_B \dots\dots\dots (II.22)$$

Par contre, à basse température ($T \ll \theta_E$) on retrouve une décroissance exponentielle :

$$C_V = 3N K_B \left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 \cdot e^{-\frac{\theta_E}{T}} \dots\dots\dots (II.23)$$

Donc : C_V décroît exponentiellement, ce qui traduit la difficulté d'excitation des modes de fréquence ω_E .

II.2.5. Modèle de Debye

Dans le modèle Debye :

- On remplace toutes les branches du spectre de vibration (y compris les branches optiques s'il y en a) par 3 branches ayant la même relation de dispersion :

$$\omega = v_s k$$

$$D(\omega) = \frac{3V}{2\pi^2 v_s^3} \omega^2 \dots\dots\dots (II.24)$$

Le nombre total de modes de vibration est $3N$, puisqu'il ya N atomes, le nombre 3 vient des 3 possibilités de vibration quand une onde se propage : 2 vibration transversales, et une longitudinal.

Donc le nombre total de modes dont la fréquence est comprise entre $\omega, \omega + d\omega$ est :

$$\int_0^{\omega_D} D(\omega) d\omega = 3N$$

$$\int_0^{\omega_D} \frac{3V}{2\pi^2 v_S^3} \omega^2 d\omega = 3N$$

$$\frac{3V}{2\pi^2 v_S^3} \frac{\omega_D^3}{3} = 3N$$

$$\omega_D = \left(\frac{6N\pi^2}{V}\right)^{\frac{1}{3}} v_S$$

$$\omega_D = (6\pi^2 n_{atom})^{\frac{1}{3}} v_S \dots \dots \dots (II.25)$$

ω_D Relié à la vitesse du son : $\omega_D = v_S K_D$

Donc : $K_D = \frac{\omega_D}{v_S}$

$$\Rightarrow K_D = (6\pi^2 n_{atom})^{\frac{1}{3}} \dots \dots \dots (II.26)$$

Donc la relation (II.24) s'écrit :

$$D(\omega) = 9N \frac{\omega^2}{\omega_D^3}$$

Alors l'énergie interne U de modèle Debye s'écrit :

$$U = \int_0^{\omega_D} \langle E_{K.S}^m \rangle D(\omega) d\omega$$

$$U = \int_0^{\omega_D} \left(\frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} \right) 9N \frac{\omega^2}{\omega_D^3} d\omega$$

On obtient finalement l'expression suivant de l'énergie totale U des phonons :

$$U = 9N k_B T \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \left(\frac{x^3}{e^x - 1}\right) dx \dots \dots \dots (II.27)$$

où N est le nombre d'atomes dans le solide reconnu, k_B est la constante de Boltzmann, et θ_D est la température de Debye.

La capacité calorifique C_V est alors, par définition, la dérivée de U comparé à T. on obtient :

$$C_V = 9N k_B \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \dots \dots \dots (II.28)$$

- Quand la température grande devant θ_D , l'expression de C_V se simplifie une fois toujours :

$$C_V = 9NK_B \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} x^2 dx$$

D'où :

$$C_V = 3NK_B \dots\dots\dots (II.29)$$

On retrouve ainsi la loi de Dulong et petit

- Quand la température est faible devant θ_D , l'expression de C_V se simplifie :

$$C_V = 9NK_B T \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx \dots\dots\dots (II.30)$$

Comme $\int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{\pi^4}{15}$, on trouve l'expression de la capacité calorifique à basse température :

$$C_V = \frac{12}{5} \pi^4 NK_B \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \dots\dots\dots (II.31)$$

Les relevés expérimentaux correspondent bien à ce comportement.

II.3. Expansion thermique

Le changement de dimension du matériau par unité de longueur suite à un changement de température est donné par le coefficient de dilatation thermique :

$$\alpha = \frac{l_f - l_0}{l_0(T_f - T_0)}$$

Suivant si le matériau est anisotrope ou non, le coefficient de dilatation thermique varie ou non selon la direction de mesure.

Exemple :

La longueur du pont de la Golden Gate à San Francisco est de 1280 m. Certaines années, la température varie entre -12°C et 38°C . Calculer la variation de longueur correspondant à cette différence de température, sachant que la chaussée est supportée par des poutres en acier.

$$\alpha_{acier} = 1.27 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta T = 50 \text{ deg } (^\circ\text{C ou K})$$

$$\Delta l = \alpha \cdot l \cdot \Delta T = (1.27 \cdot 10^{-5}) \cdot 1280 \cdot 50$$

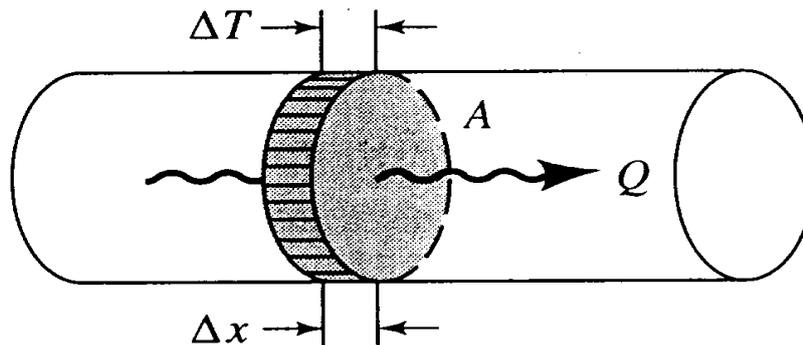
$$= 0.81 \text{ m}$$

II.4. Conductibilité thermique

La conductibilité thermique, k, c'est une mesure du transfert de chaleur à travers un matériau.

$$J = -k \frac{dT}{dx}$$

J étant le flux de chaleur soit la quantité d'énergie qui traverse une unité de surface par unité de temps, dT la différence de température et dx la distance parcourue. Le signe négatif indique que le flux passe de la zone de haute température à la zone de basse température.



Exemple :

On vous demande de déterminer l'épaisseur d'une vitre de 1,5 m² qui sépare une salle à 25 °C d'une chambre à 40 °C et qui ne devra pas permettre l'entrée de plus de 20 000 kJ de chaleur par jour. Le verre en question possède une conductivité thermique de 0,837 J/m·s·°C.

$$J = \frac{Q}{A \cdot s} = -k \frac{dT}{dx}$$

1 jour = 86400 secondes et A = 1,5 m²

$$\Delta x = 0,081\text{m} = 8,1\text{cm}$$

$$\frac{20 \cdot 10^6 \text{ J}}{86400 \text{ s} \cdot 1,5 \text{ m}^2} = \frac{-0,837 \text{ J/s} \cdot \text{m} \cdot \text{C} (25 - 40) \text{ C}}{\Delta x}$$