

Modèles de solides

Dans un modèle de solide on suppose que chacun des N atomes identiques d'un cristal, oscillant autour de sa position d'équilibre, est assimilé à 3 oscillateurs à une dimension indépendants, de masse m et placés dans un potentiel $\varepsilon_p(x)$. On a rassemblé certaines propriétés de certains solides cristallins dans le tableau ci-dessous.

	Mg	Al	Cu	Zn	Ag	Pb
M [g · mol ⁻¹]	24,3	27	63,5	65,4	107,9	207,2
T_f [K]	924	933	1356	692	1234	601
θ_e ($= \hbar\omega/k_B$) [K]	340	400	320	230	220	92
d [Å]	3,19	2,86	2,55	2,66	2,88	3,49

Tableau 1 - Caractéristiques de certains solides

Un formulaire rappelant certaines intégrales est gracieusement fourni par les gentils organisateurs en fin d'énoncé.

A - Loi de Dulong et Petit

On suppose dans un premier temps que $\varepsilon_p(x) = \frac{1}{2}m\omega^2x^2$, c'est-à-dire que les $3N$ oscillateurs monodimensionnels sont harmoniques et indépendants. On se place à température ambiante et en statistique de Maxwell-Boltzmann.

- Justifier le choix de la statistique. Déterminer le nombre n_i d'oscillateurs qui, à l'équilibre, occupent le niveau d'énergie ε_i de dégénérescence g_i . On fera apparaître une fonction de partition Z .
- Dans une limite continue, déterminer le nombre dn d'oscillateurs unidimensionnels ayant leur position comprise entre x et $x + dx$ et leur impulsion comprise entre p et $p + dp$. On exprimera dn en fonction de N , h , β , ϵ et Z . On rappelle que le nombre d'états quantiques dans une cellule (x, p) de l'espace des phases est donné dans la limite continue par $g_i \rightarrow \frac{dx dp}{h}$.
- Déterminer dans la limite continue, en fonction de \hbar , β et ω , l'expression de la fonction de partition Z relative à un oscillateur harmonique dans ce modèle.
- Après avoir rappelé succinctement les hypothèses du modèle d'Einstein monodimensionnel pour un solide, calculer sa fonction de partition Z_E . Préciser dans quelle limite il redonne la fonction Z déterminée à la question précédente à un facteur multiplicatif près. On rappelle qu'en mécanique quantique l'énergie d'un oscillateur harmonique monodimensionnel est donnée par $\varepsilon_i = (i + \frac{1}{2}) \hbar\omega$ avec $i \in \mathbb{N}$ et que ce niveau n'est pas dégénéré.
- Déterminer l'expression de l'énergie interne du cristal à l'équilibre dans le modèle d'Einstein. En déduire sa capacité calorifique molaire à volume constant à l'équilibre. Comparer le résultat obtenu à la loi de Dulong et Petit qui propose $c_V = 25 \text{ K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

B-Température de fusion

Dans un modèle proposé en 1910, Lindemann considère qu'un cristal fond lorsque l'amplitude des oscillations des oscillateurs qui le modélise au niveau microscopique atteint une certaine fraction ϕ du pas d de son réseau cristallin supposé cubique.

- On reprend le modèle de la question A-2. Montrer que le nombre n_x d'oscillateurs ayant leur position comprise entre x et $x + dx$ est donné par la relation

$$n_x = 3N \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} e^{-\alpha x^2} \quad \text{avec} \quad \alpha = \frac{m\omega^2}{2k_B T}$$

2. Calculer les valeurs moyennes

$$\langle x \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} x n_x dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} n_x dx} \quad \text{et} \quad \langle x^2 \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 n_x dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} n_x dx}$$

relatives à la position d'un oscillateur. On exprimera $\langle x^2 \rangle$ en fonction de k_B , T , m et ω .

3. En déduire l'énergie potentielle moyenne $\langle \varepsilon_p \rangle$ d'un oscillateur : comment s'appelle ce résultat ? Exprimer en fonction de k_B , T , m et ω , l'amplitude moyenne x_0 des oscillations définie par la relation $\langle \varepsilon_p \rangle = \frac{1}{2} m \omega^2 x_0^2$.
4. Le tableau 1 précise la masse atomique M , la température de fusion T_f , la température d'Einstein $\theta_e = \hbar \omega / k_B$ et le pas du réseau cristalin d dans quelques solides. Calculer l'amplitude moyenne d'oscillation à la température de fusion pour ces solides.
5. Déterminer la fraction ϕ du modèle de Lindeman pour ces solides. Ce modèle est-il applicable ou non pour ces solides ? Comment peut-il être utilisé ?

C - Effet d'anharmonicité

A température élevée, la capacité calorifique des solides s'écarte de la loi de Dulong et Petit et présente une croissance linéaire avec la température. Pour une mole de cuivre, l'expérience (Pawel & Stanburry, J. Phys. Chem. Solids, 26,607,1965) donne par exemple

$$c_V [\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}] = 23,2 + 2,9 \times 10^{-3} T [\text{K}]$$

Nous allons déterminer dans le reste de ce problème si cette croissance peut être attribuée en partie à l'anharmonicité des oscillations, c'est-à-dire au fait que l'énergie potentielle des oscillateurs est de la forme $\varepsilon_p(x) = \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 - \gamma x^4$ où γ est une constante.

1. En reprenant le calcul de la question A-3 avec la nouvelle énergie potentielle, exprimer la fonction de partition Z à l'aide d'une intégrale ne portant que sur la variable x .
2. En ne retenant que le terme non constant de plus bas degré en x dans un développement limité dont on précisera le contexte, montrer que $Z = \lambda T(1 + \delta T)$ où l'on exprimera λ en fonction de k_B , \hbar et ω ainsi que δ en fonction de k_B , \hbar , ω et γ .
3. Relier U à une dérivée de $\ln Z$ par rapport à la température. En déduire l'expression de c_V dans ce modèle et à cette approximation. Comparer ce résultat théorique avec la loi expérimentale pour le cuivre.

Formulaire

$$\text{Soit } I_n = \int_0^{+\infty} x^n e^{-\alpha x^2} dx, \text{ on a } I_0 = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{\alpha} \right)^{1/2} \text{ et } I_{n+2} = \frac{n+1}{2\alpha} I_n$$