Examen du cours PA102 - 11 Fevrier 2021

Durée 3h00

La loi de Wiedemann-Franz

Eléments de correction

I La distribution de Fermi-Dirac

❏ − **1**. Chaque niveau d'énergie ε_i contient n_i particules, il y a donc n_i états microscopiques pleins et $g_i - n_i$ états microscopiques vides, le nombre de combinaisons entre ces g_i états possibles est donc $\boxed{W_i = n_i!\,(g_i - n_i)!/g_i!}$. Toutes ces complexions étant indépendantes, le nombre de complexions totales est simplement le produit $\boxed{W = \prod_i W_i}$.

❏ − **2**. L'état d'équilibre est celui qui maximise l'entropie $S = k \ln W$. Ce problème de recherche d'extremum se fait ici sous les contraintes $U = \sum_i n_i \varepsilon_i = cste$ et $N = \sum_i n_i = cste$. En introduisant les deux multiplicateurs de Lagrange a et b on écrit donc $dS + adU + bdN = 0$. On calcule

$$\begin{aligned} dS = k\ d\ln W &= k\ d\left(\sum_i n_i \ln n_i - n_i + (g_i - n_i)\ln(g_i - n_i) - (g_i - n_i) - g_i \ln g_i + g_i\right) \\ &= k\ d\left(\sum_i n_i \ln n_i + (g_i - n_i)\ln(g_i - n_i) - g_i \ln g_i\right) = k\ \sum_i dn_i \ln \frac{n_i}{g_i - n_i} \end{aligned}$$

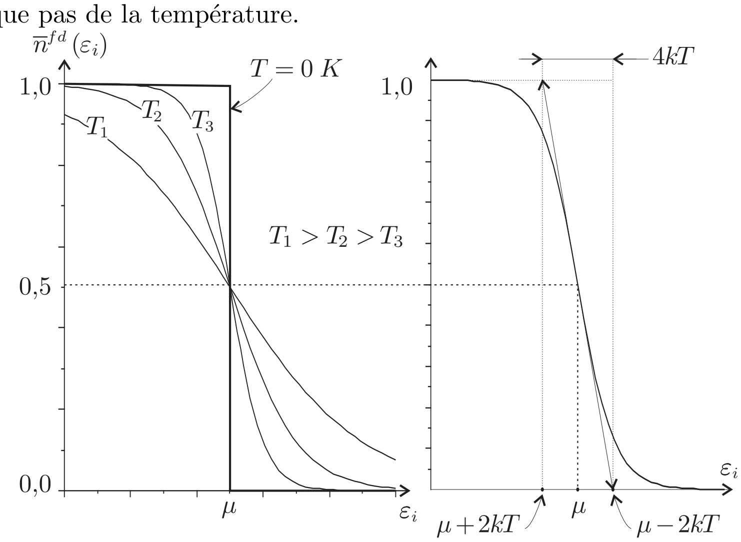
on a donc

$$0 = \sum_i dn_i \left[k \ln \frac{n_i}{g_i - n_i} + a\varepsilon_i + b\right] \implies \frac{g_i}{n_i} = \exp\left(\frac{a}{k}\varepsilon_i + \frac{b}{k}\right) + 1$$

soit

$$\boxed{n_i = \frac{g_i}{\exp\left[\beta\left(\varepsilon_i - \mu\right)\right] + 1}} \qquad \text{avec } \beta = \frac{a}{k} \text{ et } \mu = -\frac{b}{a}$$

❏ − **3**. L'énergie de Fermi est la valeur du potentiel chimique μ à $T = 0\,\mathrm{K}$, si $\varepsilon_i < \varepsilon_F$ le niveau est plein $f(\varepsilon_i) = 1$ et si $\varepsilon_i > \varepsilon_F$ le niveau est vide $f(\varepsilon_i) = 0$. A température non nulle, la fonction de Fermi varie continuement de 0 à 1 autour de la valeur de μ qui ne dépend presque pas de la température.



❏ − **4**. On écrit le nombre de particules $N = \sum_i \frac{n_i}{g_i} g_i$ qui dans la limite continue donne à $T = 0\,\mathrm{K}$,

$$N = 2 \times \frac{4\pi V}{h^3} \int_0^{p_F} p^2 dp = \frac{8\pi V}{3h^3} p_F^3 \implies p_F = \left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{1/3} h$$

puis en écrivant que pour ces particules non relativistes de masse m on a $\varepsilon_F = p_F^2/2m$ il vient

$$\boxed{\varepsilon_F = \left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{2/3}\frac{h^2}{2m}} \text{ ou bien } N = \frac{8\pi V}{3h^3}\left(2m\varepsilon_F\right)^{3/2}$$

❏ – **5**. On écrit l'expression de N à température non nulle dans la limite continue

$$N = \sum_i \frac{n_i}{g_i} g_i \to g_s \frac{4\pi V}{h^3}\int_0^{+\infty}\frac{p^2}{\exp\left(\beta\left[\varepsilon-\mu\right]\right)+1}dp$$

on utilise le fait que $p^2 = 2m\varepsilon \implies p^2 dp = \sqrt{2}m^{3/2}\sqrt{\varepsilon}d\varepsilon$ et donc

$$N = \frac{8\pi V}{h^3}\sqrt{2}m^{3/2}\int_0^{+\infty}\frac{\varepsilon^{1/2}}{\exp\left(\beta\left[\varepsilon-\mu\right]\right)+1}d\varepsilon$$

L'intégrale de Sommerfeld permet de calculer

$$\begin{aligned}\int_0^{+\infty}\frac{\varepsilon^{1/2}}{\exp\left(\beta\left[\varepsilon-\mu\right]\right)+1}d\varepsilon &= \frac{2}{3}\mu^{3/2} + \frac{\pi^2}{12\beta^2\mu^{1/2}} + \cdots \\ &= \frac{2}{3}\mu^{3/2}\left(1+\frac{\pi^2}{8\beta^2\mu^2}+\cdots\right)\end{aligned}$$

ainsi

$$N = \frac{16\sqrt{2}\pi V m^{3/2}}{3h^3}\mu^{3/2}\left(1+\frac{\pi^2}{8\beta^2\mu^2}+\cdots\right)$$

mais comme $N = \frac{8\pi V}{3h^3}\left(2m\varepsilon_F\right)^{3/2}$ on obtient finalement

$$\mu = \varepsilon_F\left(1+\frac{\pi^2}{8\beta^2\mu^2}+\cdots\right)^{-2/3}$$

en supposant que les termes oubliés sont petits et que $\frac{\pi^2}{8\beta^2\mu^2} \ll 1$ on peut écrire

$$\mu \simeq \varepsilon_F\left(1-\frac{\pi^2}{12\beta^2\varepsilon_F^2}+\cdots\right) \text{ soit } \boxed{\mu = \varepsilon_F\left[1-\frac{\pi^2}{12}\left(\frac{T}{T_F}\right)^2+\cdots\right]} \tag{1}$$

II Phénomènes de transport

❏ – **6**. Il suffit d'insérer l'expression de f proposée dans l'équation de Boltzmann, il vient

$$f_1\left(\vec{r},\vec{p},t\right) = -\frac{\tau}{\xi}\left(\vec{F}\cdot\frac{\partial f_0}{\partial\vec{p}}+\frac{\vec{p}}{m}\cdot\frac{\partial f_0}{\partial\vec{r}}\right) - \tau\left[\frac{\partial f_1}{\partial t}+\left(\vec{F}\cdot\frac{\partial f_1}{\partial\vec{p}}+\frac{\vec{p}}{m}\cdot\frac{\partial f_1}{\partial\vec{r}}\right)\right]$$

Si $\xi \ll 1$ on a $f_1\left(\vec{r},\vec{p},t\right) = -\frac{\tau}{\xi}\left(\vec{F}\cdot\frac{\partial f_0}{\partial\vec{p}}+\vec{v}\cdot\frac{\partial f_0}{\partial\vec{r}}\right)+o\left(1\right)$ et donc

$$f = f_0+\xi f_1 + o\left(\xi^2\right) = f_0 - \tau\left(\vec{F}\cdot\frac{\partial f_0}{\partial\vec{p}}+\frac{\vec{p}}{m}\cdot\frac{\partial f_0}{\partial\vec{r}}\right)+o\left(\xi\right) \ \blacksquare$$

II.A Calcul de la conductivité électrique

❏ – **7**. On a vu que $f_0 = \left(\exp\left[\beta\left(\varepsilon-\mu\right)\right]+1\right)^{-1}$ avec $\mu = \mu\left(T\right)$ et $\beta = \left(kT\right)^{-1}$ puisque l'on suppose que l'introduction du champ électrique ne modifie pas la température du gaz d'électrons seule l'énergie des électrons est affectée c'est donc la seule variable de f_0 : $f_0 = f_0\left(\varepsilon\right)$. De plus

$$\varepsilon = \frac{\vec{p}^2}{2m} \text{ ainsi } \frac{\partial f_0}{\partial\vec{p}} = \frac{\partial\varepsilon}{\partial\vec{p}}\frac{\partial f_0}{\partial\varepsilon} \text{ soit } \boxed{\frac{\partial f_0}{\partial\vec{p}} = \frac{\vec{p}}{m}\frac{\partial f_0}{\partial\varepsilon}}$$

Attendu que ε ne dépend pas de $\vec{r}$ le terme en $\frac{\partial f_0}{\partial\vec{r}}$ s'annule, la force de Coulomb appliquée aux électrons est simplement $\vec{F} = -e\vec{E}$, on a donc

$$\boxed{f = f_0 + \frac{\tau e}{m}\frac{\partial f_0}{\partial\varepsilon}\vec{E}\cdot\vec{p}}$$

❏ − **8**. La fonction de distribution f est la densité de probabilité de présence d'un électron avec l'impulsion $\vec{p}$ et la position $\vec{r}$. La densité volumique d'électrons est donc simplement l'intégrale de f sur toutes les impulsions possibles divisée par le volume V accessible au électrons. On a donc statistiquement

$$n = \frac{\int_{\vec{p}} f}{V}$$

Le produit $n\vec{v}$ qui représente la densité volumique de vitesse se calcule statistiquement de la même manière

$$n\vec{v} = \frac{\int_{\vec{p}} \vec{v} f}{V}$$

❏ − **9**. On écrit la densité de courant en explicitant la fonction de distribution

$$\vec{j}_e = -\frac{2e}{mh^3} \int_{\vec{p}} \left(f_0 + \frac{\tau e}{m} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \vec{E} \cdot \vec{p} \right) \vec{p} \; = -\frac{2e}{mh^3} \int_{\vec{p}} f_0 \vec{p} - \frac{2\tau e^2}{m^2 h^3} \int_{\vec{p}} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \left(\vec{E} \cdot \vec{p} \right) \vec{p}$$

la première intégrale est nulle car f_0 est une fonction paire de $\vec{p}$. Pour la seconde on décompose $\vec{p}$ et $\vec{E}$ sur $\{\widehat{c}_1, \widehat{c}_2, \widehat{c}_3\}$, la composante $j_{e,1}$ de la densité de courant dans cette base s'écrit alors

$$j_{e,1} = -\frac{2\tau e^2}{m^2 h^3} \int_{\vec{p}} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \left(E_1 p_1 + E_2 p_2 + E_3 p_3 \right) p_1$$

C'est encore une fonction paire de $\vec{p}$ donc tous les termes croisés en $p_i p_j$ avec $i \neq j$ disparaissent et seul subsiste le terme en p_1^2 que l'on écrit

$$j_{e,1} = -\frac{2\tau e^2 E_1}{m^2 h^3} \int_{\vec{p}} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} p_1^2 = -\frac{2\tau e^2 E_1}{m^2 h^3} \frac{1}{3} \times \int_{\vec{p}} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} p^2 = -\frac{2\tau e^2 E_1}{3m^2 h^3} \int_0^{+\infty} 4\pi \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} p^4 dp$$

en passant en variable ε dans l'intégrale ($p^2 = 2m\varepsilon \implies p^2 dp = \sqrt{2} m^{3/2} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon$) on trouve

$$j_{e,1} = -A_e E_1 \int_0^{+\infty} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \varepsilon^{3/2} d\varepsilon \quad \text{avec} \quad \boxed{A_e = \frac{16\pi\sqrt{2}}{3} \frac{\tau e^2 \sqrt{m}}{h^3}}$$

❏ − **10**. Une intégration par partie donne

$$\int_0^{+\infty} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \varepsilon^{3/2} d\varepsilon = 0 - \int_0^{+\infty} f_0 \frac{\partial \varepsilon^{3/2}}{\partial \varepsilon} d\varepsilon$$

L'intégrale de Sommerfeld donne alors

$$\int_0^{+\infty} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \varepsilon^{3/2} d\varepsilon = \mu^{3/2} + \frac{\pi^2}{6\beta^2} \left. \frac{d^2 \varepsilon^{3/2}}{d\varepsilon^2} \right|_{\varepsilon=\mu} + \cdots = \mu^{3/2} + \frac{\pi^2}{8\beta^2 \mu^{1/2}} + \cdots = \mu^{3/2} \left(1 + \frac{\pi^2}{8\beta^2 \mu^2} + \cdots \right)$$

Ainsi

$$j_{e,1} = A_e E_1 \mu^{3/2} \left(1 + \frac{\pi^2}{8\beta^2 \mu^2} + \cdots \right)$$

En utilisant l'expression (1) du potentiel chimique, on trouve finalement

$$\begin{aligned} j_{e,1} &= A_e E_1 \left(\varepsilon_F^{3/2} \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 + \cdots \right]^{3/2} \right) \left(1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \frac{1}{\left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 + \cdots \right]^2} \right) \\ &= A_e E_1 \varepsilon_F^{3/2} \left[1 - \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 + \cdots \right] \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 + \cdots \right] = A_e E_1 \varepsilon_F^{3/2} \left(1 + o\left[\left(\frac{T}{T_F} \right)^3 \right] \right) \end{aligned}$$

On gagne même un ordre dans le développement... En explicitant les expressions de ε_F et de A_e il vient finalement

$$j_{e,1} = \frac{n\tau e^2}{m} E_1$$

Le calcul sur chaque composante la base cartésienne donne des facteurs identiques pour chaque composante et l'on déduit

$$\boxed{\gamma = \frac{n\tau e^2}{m}}$$

II.B Calcul de la conductivité thermique

❏ – **11**. C'est un simple calcul de dérivées

$$f_0 = \frac{1}{\exp\left(\beta\left(\varepsilon-\mu\right)\right)+1} \implies \frac{\partial f_0}{\partial \beta} = -\frac{\left(\varepsilon-\mu\right)\exp\left(\beta\left(\varepsilon-\mu\right)\right)}{\left(\exp\left(\beta\left(\varepsilon-\mu\right)\right)+1\right)^2} \text{ et } \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} = -\frac{\beta\exp\left(\beta\left(\varepsilon-\mu\right)\right)}{\left(\exp\left(\beta\left(\varepsilon-\mu\right)\right)+1\right)^2}$$

$$\implies \boxed{\frac{\partial f_0}{\partial \beta} = \frac{\left(\varepsilon-\mu\right)}{\beta}\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}}$$

❏ – **12**. La seule fonction qui dépend de r dans f_0 est la température, on a donc

$$\frac{\partial f_0}{\partial \vec{r}} = \frac{\partial f_0}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial \vec{r}} = \frac{\partial \beta}{\partial T}\frac{\partial f_0}{\partial \beta}\frac{\partial T}{\partial \vec{r}} = -k\beta^2\frac{\partial f_0}{\partial \beta}\frac{\partial T}{\partial \vec{r}}$$

puis en utilisant le résultat de la question précédente

$$\frac{\partial f_0}{\partial \vec{r}} = -k\beta\left(\varepsilon-\mu\right)\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\frac{\partial T}{\partial \vec{r}}$$

en l'absence de force la fonction de distribution s'écrit donc maintenant

$$\boxed{f = f_0 + \frac{\tau k\beta\left(\varepsilon-\mu\right)}{m}\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\vec{p}\cdot\frac{\partial T}{\partial \vec{r}}}$$

❏ – **13**. Le terme $\left(\varepsilon-\mu\right)\frac{\vec{p}}{m}$ représente le produit de la vitesse par l'énergie, le facteur 2 vient de la dégénérescence interne et h^3 vient comme d'habitude avec la moyenne sur l'espace des impulsions... Le reste est plus compliqué !

❏ – **14**. On injecte l'expression de f dans l'intégrale donnant $\vec{j}_Q$

$$\vec{j}_Q = \frac{2}{mh^3}\int_{\vec{p}}\left(\varepsilon-\mu\right)f_0\,\vec{p} - \frac{2k\tau\beta}{m^2h^3}\int_{\vec{p}}\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\vec{p}\cdot\frac{\partial T}{\partial \vec{r}}\vec{p}\left(\varepsilon-\mu\right)^2$$

la première intégrale est toujours nulle pour des raisons de parité, on décompose alors $\vec{p}$ et $\vec{r}$ sur la base cartésienne pour la seconde intégrale et la première composante de $\vec{j}_Q$ sur cette base s'écrit (comme pour le calcul de la conductivité électrique)

$$\begin{aligned} j_{Q,1} &= \frac{2k\tau\beta}{m^2h^3}\frac{\partial T}{\partial r_1}\int_{\vec{p}}\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}p_1^2\left(\varepsilon-\mu\right)^2 = \frac{2k\tau\beta^2}{m^2h^3}\frac{\partial T}{\partial r_1}\frac{1}{3}\left(\int_{\vec{p}}\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}p^2\left(\varepsilon-\mu\right)^2\right) \\ &= \frac{2k\tau\beta}{3m^2h^3}\frac{\partial T}{\partial r_1}\int_0^{+\infty}\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}p^2\left(\varepsilon-\mu\right)^2 4\pi p^2dp \end{aligned}$$

on utilise $p^2 = 2m\varepsilon \implies p^2dp = \sqrt{2}m^{3/2}\sqrt{\varepsilon}d\varepsilon$ et il vient

$$j_{Q,1} = A_Q\frac{\partial T}{\partial r_1}\int_0^{+\infty}\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\left(\varepsilon-\mu\right)^2\varepsilon^{3/2}d\varepsilon \text{ avec } \boxed{A_Q = \frac{16\pi\sqrt{2}}{3}\frac{k\tau\beta\sqrt{m}}{h^3}}$$

❏ – **15**. On commence par l'intégration par partie

$$\int_0^{\infty}\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\left(\varepsilon-\mu\right)^2\varepsilon^{3/2}\,d\varepsilon = 0 - \int_0^{\infty}f_0\frac{\partial\left[\left(\varepsilon-\mu\right)^2\varepsilon^{3/2}\right]}{\partial \varepsilon}\,d\varepsilon = -\int_0^{\infty}\frac{y\left(\varepsilon\right)}{\exp\left(\beta\left(\varepsilon-\mu\right)\right)+1}d\varepsilon \text{ avec } y\left(\varepsilon\right) = \frac{d\left[\left(\varepsilon-\mu\right)^2\varepsilon^{3/2}\right]}{d\varepsilon}$$

On utilise alors l'intégrale de Sommerfeld pour avoir (on remarque qu'avec l'expression de y on a $\int_0^{\mu}y\left(\varepsilon\right)d\varepsilon = 0$)

$$\begin{aligned} j_{q,1} &= -\frac{\pi^2A_Q}{6\beta^2}\frac{\partial T}{\partial r_1}\left.\frac{\partial^2\left[\left(\varepsilon-\mu\right)^2\varepsilon^{3/2}\right]}{\partial \varepsilon^2}\right|_{\varepsilon=\mu} = -\frac{\pi^2A_Q}{6\beta^2}\frac{\partial T}{\partial r_1}\left.\frac{\partial\left[2\left(\varepsilon-\mu\right)\varepsilon^{3/2}+\frac{3}{2}\left(\varepsilon-\mu\right)^2\varepsilon^{1/2}\right]}{\partial \varepsilon}\right|_{\varepsilon=\mu} \\ &= -\frac{\pi^2A_Q}{6\beta^2}\frac{\partial T}{\partial r_1}\left[2\varepsilon^{3/2}+6\left(\varepsilon-\mu\right)\varepsilon^{1/2}+\frac{3}{4}\left(\varepsilon-\mu\right)^2\varepsilon^{-1/2}\right]_{\varepsilon=\mu} = -\frac{\pi^2A_Q}{3\beta^2}\frac{\partial T}{\partial r_1}\mu^{3/2} \end{aligned}$$

On se contente de l'approximation $\mu = \varepsilon_F$ pour rester cohérent avec les DL utilisés, puis en explicitant sa valeur ainsi que celle de A_Q on a finalement

$$j_{q,1} = -\frac{nk^2T\tau\pi^2}{3m}\frac{\partial T}{\partial r_1}$$

le même raisonnement sur chacune des trois composantes de $\vec{j}_Q$ et la loi de Fourier permettent alors d'identifier

$$\boxed{\lambda = \frac{T\tau nk^2\pi^2}{3m}}$$

III Loi de Wiedemann-Franz

❏ – **16**. On trouve donc finalement

$$\boxed{\frac{\lambda}{T\gamma} = L = \frac{\pi^2 k^2}{3e^2}}$$

C'est la Loi de Wiedemann-Franz valable tant que $T \ll T_F$ on est donc tranquille... L est le coefficient de Lorenz. Dans cette large gamme de température, elle est utilisable pour tous les matériaux renfermant un gaz d'électrons libres, soit des matériaux conducteurs d'électricité, car L ne dépend que de constantes fondamentales de la physique !