

La loi de Wiedemann-Franz

En 1853 les physiciens allemands GUSTAV WIEDEMANN et RUDOLF FRANZ remarquèrent expérimentalement que le rapport de la conductivité thermique λ d'un métal par sa conductivité électrique γ semblait constant pour tous les métaux.

Une vingtaine d'années plus tard, en 1872, le physicien danois LUDVIG LORENZ découvrit qu'en fait ce rapport dépendait linéairement de la température selon la relation

$$\frac{\lambda}{\gamma} = LT .$$

Cette relation est désormais connue sous le nom de loi de WIEDEMANN-FRANZ et la constante L , appelée coefficient de LORENZ, est indépendante du métal considéré.

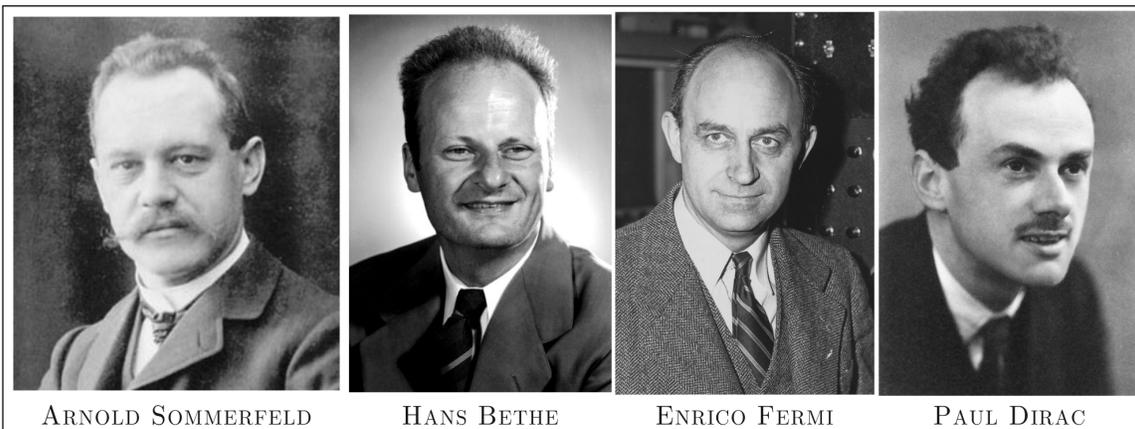
Après sa découverte expérimentale, cette relation est restée pendant longtemps un grand mystère pour les physiciens et questionnait sur le problème du transport de l'électricité et de la chaleur dans les métaux. Elle résista à la modélisation pendant un demi-siècle.

Avec la découverte de l'électron et de ses propriétés en 1897 par le physicien anglais JOSEPH THOMPSON des modèles furent envisageables. L'un des tout premiers est établi par le physicien allemand PAUL DRUDE en 1900, il permet d'interpréter le transport des électrons dans les métaux dans le cadre d'un modèle classique.

Ce modèle, un peu miraculeux, permet de justifier le caractère de la loi de WIEDEMANN-FRANZ mais n'apporte pas toute satisfaction car il ne prend pas en compte les propriétés quantiques des électrons.

La touche finale sera apportée trentaine d'années plus tard dans un contexte quantique par les physiciens allemands ARNOLD SOMMERFELD et HANS BETHE. L'analyse microscopique fine des solides devenait possible : elle fut à l'origine de très grandes avancées technologiques qui jalonnèrent le XX^e siècle et reste encore tout à fait d'actualité.

Ce modèle a récemment fait l'objet d'une épreuve de concours ♡ dans laquelle de nombreuses formules devaient être parachutées et seuls les aspects les plus simples pouvaient être mis en jeu... Vous êtes maintenant devenus grands et nous vous proposons dans ce sujet de suivre les idées d'ARNOLD SOMMERFELD afin d'illustrer les techniques de modélisation très générales qu'offrent la physique statistique.



I La distribution de Fermi-Dirac

On considère une assemblée de N fermions de masse m contenue dans un volume V . On rappelle que les fermions sont des particules indiscernables et qui sont telles que chaque état microscopique ne peut être occupé que par une seule particule au plus. Ces fermions peuvent occuper les états d'énergies ε_i de dégénérescence g_i . On se placera explicitement dans le cas où ces fermions sont des électrons de spin $\frac{1}{2}$ ce qui introduit un facteur de dégénérescence interne $g_s = 2$.

- – 1. Déterminer le nombre total de complexions W caractérisant ce système.
- – 2. On suppose que le nombre N de fermions et l'énergie totale U sont conservés. En exploitant le résultat de la question 1, déterminer le nombre n_i de fermions qui, à l'équilibre, possèdent l'énergie ε_i . On admettra que la température d'équilibre est telle que $T = (k\beta)^{-1}$ et on notera μ le potentiel chimique de ces fermions. On rappelle que μ est homogène à une énergie.
- – 3. On appelle distribution de Fermi-Dirac $f_0(\varepsilon_i)$ la probabilité d'occupation d'un état d'énergie ε_i et définie par la relation $f_0(\varepsilon_i) = n_i/g_i$. En justifiant le résultat et en faisant apparaître l'énergie de Fermi ε_F , tracer la fonction $\varepsilon_i \rightarrow f_0(\varepsilon_i)$ à la température $T = 0$ K et à une température positive $T > 0$ K.
- – 4. On se place pour tout le reste du problème dans la limite d'une répartition continue des niveaux d'énergie, déterminer, toujours à température nulle, ε_F en fonction de $n = N/V$, h et m .
- – 5. En utilisant l'intégrale de SOMMERFELD gracieusement fournie en fin d'énoncé, déterminer l'expression de μ à température non nulle comme un développement en puissances de T/T_F où $T_F = \varepsilon_F/k$. On ira jusqu'à l'ordre 2 de ce développement.

II Phénomènes de transport

Les conductivités électrique et thermique sont des propriétés macroscopiques d'un métal traduisant le transport microscopique des électrons et de l'énergie au sein de leur structure cristalline. On peut étudier ces phénomènes de transport en perturbant l'état d'équilibre dans lequel se trouvent les électrons libres décrits par la distribution de Fermi-Dirac f_0 . L'équation d'évolution de la nouvelle distribution perturbée f est la fameuse équation de Boltzmann qui s'écrit dans ce contexte (voir formulaire pour les notations)

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{F} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} + \frac{\vec{p}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} = -\frac{f - f_0}{\tau}$$

où \vec{F} est la force subie par un électron de masse m situé à la position \vec{r} avec l'impulsion $\vec{p} = m\vec{v}$, f_0 est la distribution d'équilibre de Fermi-Dirac. Le temps de vol τ correspond à la moyenne de la durée entre deux chocs subis par les électrons dans leur mouvement. La fonction de distribution f solution de cette équation donne accès à de nombreuses propriétés macroscopiques du système.

- – 6. On considère ici une situation proche de l'équilibre dans laquelle on peut écrire $f(\vec{r}, \vec{p}, t) = f_0(\vec{r}, \vec{p}) + \xi f_1(\vec{r}, \vec{p}, t) + o(\xi^2)$ avec $\xi \ll 1$. Montrer que l'on a

$$f = f_0 - \tau \left(\vec{F} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial \vec{p}} + \vec{v} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial \vec{r}} \right) + o(\xi)$$

II.A Calcul de la conductivité électrique

Lorsque le bloc de métal est soumis à une différence de potentiel électrique, le gaz d'électrons libres confiné dans ce métal est soumis à au champ électrique extérieur uniforme \vec{E} , gradient du potentiel. La force de Coulomb qui en découle provoque alors une migration des électrons que nous allons décrire à travers leur fonction de distribution f supposée être proche de la distribution de Fermi-Dirac et donc être de la forme trouvée à la question 6. On suppose que dans le régime stationnaire l'introduction du champ électrique ne

modifie pas la température du gaz d'électrons. Dans ce régime la force de Coulomb ne modifie pas l'expression de leur énergie $2m\varepsilon = p^2$, mais uniquement celle de leur fonction de distribution qui n'est plus celle de Fermi-Dirac f_0 et devient f solution de l'équation de Boltzmann.

Dans ce régime la conductivité électrique γ est un paramètre macroscopique qui permet de relier la densité de courant électrique \vec{j}_e au champ électrique \vec{E} à travers la loi d'Ohm

$$\vec{j}_e = \gamma \vec{E}$$

La physique statistique permet d'exprimer et de calculer la densité de courant électrique et donc d'en déduire γ .

- – 7. Montrer que le cas étudié $f_0 = f_0(\varepsilon)$ et calculer $\frac{\partial f_0}{\partial \vec{p}}$ en fonction de \vec{p} et $\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}$. En déduire l'expression de la fonction de distribution f des électrons dans le métal soumis au champ électrique \vec{E} . On exprimera f en fonction de f_0 , $\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}$, \vec{p} , \vec{E} , τ , m et de $e = 1,6 \times 10^{-19}$ C.

De façon macroscopique la densité de courant électrique est classiquement définie par la relation $\vec{j}_e = -en\vec{v}$ où $n = N/V$ représente la densité volumique d'électrons et \vec{v} leur vitesse, en physique statistique cette densité devient

$$\vec{j}_e = -\frac{2e}{mh^3} \iiint \vec{p} f d^3\vec{p}$$

- – 8. Commenter cette expression en justifiant ses différents termes.
- – 9. On considère une base cartésienne orthonormée $\mathcal{C} = \{\hat{c}_1, \hat{c}_2, \hat{c}_3\}$, montrer que $j_{e,1} = \vec{j}_e \cdot \hat{c}_1$ se met sous la forme

$$j_{e,1} = -A_e E_1 \int_0^{+\infty} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \varepsilon^{3/2} d\varepsilon$$

On exprimera le facteur A_e en fonction de τ , e , m et h . On pourra d'une part remarquer que f_0 et $\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}$ sont des fonctions paires de $|\vec{p}|$ et d'autre part décomposer \vec{p} et \vec{E} sur \mathcal{C} . On rappelle que si $s(\vec{p})$ ne dépend que de $p = |\vec{p}|$ alors en cas de convergence et en coordonnées cartésiennes on peut écrire

$$\iiint s(\vec{p}) p_i^2 d^3\vec{p} = \frac{1}{3} \iiint s(\vec{p}) p^2 d^3\vec{p} \text{ pour chaque valeur de } i = 1, 2 \text{ ou } 3$$

- – 10. En procédant à une intégration par partie et en utilisant l'intégrale de SOMMERFELD, déterminer l'expression de γ .

II.B Calcul de la conductivité thermique

Lorsque des extrémités du bloc de métal sont mises en contact avec deux thermostats de température différentes, dans l'état stationnaire, le gaz d'électrons libres confiné dans ce métal est soumis à un gradient spatial de température $\frac{\partial T}{\partial \vec{r}}$. Comme nous l'avons vu plus haut, le potentiel chimique des électrons dépend de la température. Le gradient de température imposé au métal, impose donc en toute rigueur au potentiel chimique des électrons de dépendre de leur position \vec{r} dans le métal. Compte-tenu de la valeur de T_F , dans la plupart des métaux on peut cependant considérer qu'à température ambiante et en dessous $\mu \simeq \varepsilon_F = cste$. On se place dans le régime stationnaire dans lequel $T = T(\vec{r})$ mais pour lequel les électrons sont libres ($\vec{F} = \vec{0}$). Dans ce régime la conductivité thermique λ est un paramètre macroscopique qui permet de relier

la densité de flux de chaleur \vec{j}_Q au gradient de température $\frac{\partial T}{\partial \vec{r}}$ à travers la loi de Fourier

$$\vec{j}_Q = -\lambda \frac{\partial T}{\partial \vec{r}}$$

La physique statistique permet d'exprimer et de calculer la densité de flux de chaleur et donc d'en déduire λ .

- – 11. Exprimer $\frac{\partial f_0}{\partial \beta}$ en fonction de ε , μ , β et $\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}$
- – 12. Calculer $\frac{\partial f_0}{\partial \vec{r}}$ en fonction de k , β , $\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}$ et du gradient thermique $\frac{\partial T}{\partial \vec{r}}$. En déduire l'expression de la fonction de distribution f des électrons dans le métal soumis au ce gradient.
- – 13. En physique statistique on peut définir le flux de chaleur par la relation

$$\vec{j}_Q = \frac{2}{mh^3} \iiint (\varepsilon - \mu) f \vec{p} d^3\vec{p}$$

Commenter cette expression en justifiant ses différents termes.

- – 14. Montrer que $j_{Q,1} = \vec{j}_Q \cdot \hat{c}_1$ se met sous la forme

$$j_{Q,1} = A_Q \frac{\partial T}{\partial r_1} \int_0^{+\infty} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} (\varepsilon - \mu)^2 \varepsilon^{3/2} d\varepsilon$$

On exprimera le facteur A_Q en fonction de τ , β , m , k et h .

- – 15. En procédant à une intégration par partie et en utilisant l'intégrale de SOMMERFELD, déterminer l'expression de λ .

III Loi de Wiedemann-Franz

- – 16. En combinant tous vos résultats retrouvez la loi de WIEDEMANN-FRANZ. Commentez notamment sa dépendance en la température et son applicabilité à différents matériaux.

IV Formulaire & Notations

Pour une fonction scalaire de plusieurs variables vectorielles $\Phi : (\vec{u}_1, \dots, \vec{u}_n) \in \mathbb{R}^n \times \dots \times \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$ on note $\frac{\partial \Phi}{\partial \vec{u}_i}$ le gradient de Φ dans la direction \vec{u}_i . Plus explicitement, dans la base cartésienne $\{\vec{c}_1, \dots, \vec{c}_n\}$ si $\vec{u}_i = x_{i,1}\vec{c}_1 + \dots + x_{i,n}\vec{c}_n$ on aura

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \vec{u}_i} = \frac{\partial \Phi}{\partial x_{i,1}} \vec{c}_1 + \dots + \frac{\partial \Phi}{\partial x_{i,n}} \vec{c}_n$$

On rappelle que pour toute fonction $Y : \varepsilon \rightarrow Y(\varepsilon)$, lorsque qu'elle converge, l'intégrale de SOMMERFELD s'écrit

$$\int_0^{+\infty} \frac{Y(\varepsilon) d\varepsilon}{\exp[\beta(\varepsilon - \mu)] + 1} = \int_0^\mu Y(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6\beta^2} \left. \frac{dY}{d\varepsilon} \right|_{\varepsilon=\mu} + O\left(\frac{1}{\beta^4 \mu^4}\right)$$