

les 1^{re} théorie

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,N} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N}$$

1. Chaleur spécifique des solides

(C_p et C_v : différence faible pour solides)
car $C_p - C_v = \frac{\alpha^2}{\beta_T} V T$ α : expansion thermique

début du XX^es: structure cristalline pas comprise (pas MD) β : dilatabilité thermique
cependant depuis 1819: loi de Dulong et Petit: $\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$

$$C = 3k_B \text{ par atome.}$$

k_B : cte de Boltzmann

$$cf \quad C = \frac{3}{2} k_B \text{ pour gaz monoatomique.}$$

→ s'applique très bien à T ambiante, sauf pour le diamant (C)
pour lequel $C \approx 0,74 k_B$

• lorsque on baisse T, C chute brutalement en dessous de la valeur D&P
de même pour le diamant C $\uparrow$ $3k_B$ lorsque T $\uparrow$

1896: Boltzmann considère chaque atome piégé dans 1 puits harmonique
créé par ses voisins → donne la bonne valeur.

1907: Einstein se demande pourquoi la loi plus valable à basse T
→ effet quantique!

a- calcul d'Einstein

on suppose que Boltzmann → puits harmonique de pulsation ω pour
chaque atome

→ états d'énergie $E_n = \hbar \omega (n + 1/2)$ en d=1 (pour commencer)

$$Z_d = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega (n + 1/2)}$$

$$= \frac{e^{-\beta \hbar \omega / 2}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} = \frac{1}{2 \sinh(\beta \hbar \omega / 2)}$$

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

$$\Rightarrow \langle E \rangle_k = - \frac{1}{\beta} \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = \frac{\hbar \omega}{2} \coth\left(\frac{\beta \hbar \omega}{2}\right) = \hbar \omega \left(n_B(\beta \hbar \omega) + \frac{1}{2} \right)$$

où n_B est le facteur d'occupation de Bose: $n_B(x) = \frac{1}{e^x - 1}$

$n_B(\beta \hbar \omega)$: nbre moyen de boson à T = β^{-1}

$$\Rightarrow C = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = k_B (\beta \hbar \omega)^2 \frac{e^{\beta \hbar \omega}}{(e^{\beta \hbar \omega} - 1)^2}$$

$$= \frac{\partial}{\partial T} \langle E \rangle =$$

$$C = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = -k_B \beta^2 \cdot (\hbar \omega)^2 \cdot \frac{e^{\beta \hbar \omega}}{(e^{\beta \hbar \omega} - 1)^2}$$

$$= k_B (\beta \hbar \omega)^2 \frac{e^{\beta \hbar \omega}}{(e^{\beta \hbar \omega} - 1)^2}$$

à haute T: ($\beta \rightarrow 0$) $x = \beta \hbar \omega \rightarrow 0 \rightarrow C \sim k_B x^2 \frac{e^x}{x^2} \rightarrow k_B$

en d=3: $E = \hbar \omega \left((n_x + 1/2) + (n_y + 1/2) + (n_z + 1/2) \right)$

$$\Rightarrow Z_{3d} = Z_{1d}^3$$

$$\Rightarrow \langle E \rangle_{3d} = 3 \langle E \rangle_{1d}$$

$$\Rightarrow C_{3d} = 3 \cdot C_{1d} \quad : \text{accord avec Dulong-Petit.}$$

→ description du comportement en T de C avec 1 seul param. de fit: ω = fréquence d'Einstein.

• Diamant: liens C-C très forts et masse atomique légère

$$\Rightarrow \text{fréquence } \omega \sim \sqrt{\frac{k}{m}} \text{ très élevée}$$

⇒ T ambiante régime de basse T

• pour les autres solides: $\hbar \omega$ $\ll$ T ambiante → régime de HT = Dulong-Petit

→ résultat remarquable!

mais désaccord avec données à basse T: dans la plupart des solides,

$$C \sim T^3$$

dans métaux: $C \sim T^3 + \alpha T$ ← du aux électrons

et Einstein donne $C \sim e^{-\beta \hbar \omega}$...

b. calcul de Debye.

1912: P. Debye: oscillations des atomes $\approx$ son et donc 1 onde

→ quantification de cette onde analogue à celle de la lumière par Max Planck (1900)

Δ différence son / lumière: 2 polarisées / $\hbar$ pour lumière

3 (Longitudinal + 2 Transverses) pour son

• Debye suppose que les modes de vibration du solide ont une fréquence qui vérifie $\omega(\vec{k}) = v |\vec{k}|$ (v vitesse pour 3 modes)

le calcul est similaire à celui d'Einstein:

$$\langle E \rangle = 3 \sum_{\vec{k}} \hbar \omega(\vec{k}) n_B(\beta \hbar \omega(\vec{k}) + 1/2)$$

polarisé ↙

si l'on suppose des cond. aux limites périodiques: $\vec{k} = \frac{2\pi}{L} (n_x, n_y, n_z)$
pour système de taille $L \times L \times L$
 $n_i \in \mathbb{Z}$

(la physique devrait être indépendante des cond. aux limites pour 1 gr. sp. en lim. thermo)

$$\Rightarrow \sum_{\vec{k}} = \sum_{n_x, n_y, n_z} = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \int d^3\vec{k}$$

$\leadsto \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3 \sum_{\vec{k}} = \int_{\vec{k}} \text{ car chaque } \vec{k} \text{ occupe } 1 \text{ volume } \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$

$$\Rightarrow \langle E \rangle = 3 \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \int d^3\vec{k} \hbar \omega(\vec{k}) \left[n_B(\beta \hbar \omega(\vec{k})) + 1/2 \right]$$

or $\omega(\vec{k})$ ne dépend que de $k = |\vec{k}| = \frac{\omega}{v}$

$$\Rightarrow \langle E \rangle = 3 \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 4\pi k^2 \int dk \hbar \omega(k) \left[n_B(\beta \hbar \omega(k)) + 1/2 \right]$$

$$= 3 \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 4\pi \int_0^\infty \frac{d\omega}{v} \frac{\omega^2}{v^2} \cdot \hbar \omega \left[n_B(\beta \hbar \omega) + 1/2 \right]$$

$$= \int_0^\infty d\omega g(\omega) (\hbar \omega) \left[n_B(\beta \hbar \omega) + 1/2 \right]$$

$$g(\omega) = L^3 \cdot \frac{12\pi \omega^2}{(2\pi)^3 v^3} = N \frac{12\pi \omega^2}{(2\pi)^3 v^3 n} = N \cdot \frac{g \omega^2}{\omega_d^3}$$

$\hookrightarrow n L^3 = N$ nbre d'atomes
 $\hookrightarrow$ densité d'atomes

ω_d : fréquence de Debye $\omega_d^3 = 6\pi^2 n v^3$

$g(\omega)$: densité d'états = nbre de modes de fréquences $\in [\omega, \omega + d\omega] = g(\omega) d\omega$

n_B : remplissage de ces modes en fct de température.

$$\Rightarrow \langle E \rangle = \frac{3N\hbar}{\omega_d^3} \int_0^\infty d\omega \omega^3 \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} + \text{cte}(T)$$

$\leadsto$ énergie de pr. 0 de l'oscillateur

$$= \frac{3N\hbar}{\omega_d^3 (\beta \hbar)^4} \int_0^\infty dx \frac{x^3}{e^x - 1} + \text{cte.}$$

$$\Rightarrow \langle E \rangle \sim T^4 \quad \text{et} \quad C_v \sim T^3$$

$\rightarrow$ correct à basse T, pb à $+ \hbar^2 T$

nature des états

phonons
(quels états sont occupés?)

calcul de la constante : $\int_0^{\infty} dx \frac{x^3}{e^x - 1} = 3! \cdot \zeta(4) = \frac{\pi^2}{15}$ III - (4)

Riemann zeta fct: $\zeta(p) = \sum_{n=1}^{\infty} n^{-p}$

$$\Rightarrow \langle E \rangle = 3N \frac{(k_B T)^4}{(\hbar \omega_d)^3} \frac{\pi^2}{15} + cte$$

$$\Rightarrow C = N k_B \left(\frac{T}{T_d} \right)^3 \frac{12 \pi^2}{5} \quad \text{avec} \quad \hbar \omega_d = k_B T_d$$

• Pb: maintenant, on ne retrouve plus la loi de Dubong et Petit à haute T

→ à ds cette limite, toutes les ω contribuent, et nous avons 1 spectre non borné...

↔ il y a plus de modes de vibrations que de deg. de lib. de translation des atomes.

• Solution: Debye propose simplement de fixer une borne supérieure à ω (cut-off) γ $3N = \int_0^{\omega_c} d\omega g(\omega) = \int_0^{\omega_c} d\omega \cdot 3N \frac{\omega^2}{\omega_d^3} = 3N \left(\frac{\omega_c}{\omega_d} \right)^3$

à haute température : $n_B(\beta \hbar \omega) = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \approx \frac{1}{\beta \hbar \omega} \Rightarrow \omega_c = \omega_d$

$$\Rightarrow \langle E \rangle = \int_0^{\omega_d} d\omega g(\omega) \hbar \omega \left(n_B(\beta \hbar \omega) + \frac{1}{2} \right)$$

$$\approx k_B T \cdot \int_0^{\omega_d} d\omega g(\omega) + cte$$

$$= k_B T \cdot 3N$$

$$\Rightarrow C = 3N k_B = 3 k_B / \text{atome} : \text{Dubong et Petit.}$$

• La loi de Debye explique alors très bien le comportement en T de C(T) pour $\neq$ solides. (sans paramètre libre)

Problème de théorie de Debye :

- cut-off arbitraire
- $\omega = v k$ même pour k grand $\leftrightarrow$ λ petit $\rightarrow$ ne devrait pas marcher.
- dans les métaux : Terme $\propto T$ supplémentaire

⇒ pour corriger ces pb, il faut correctement décrire 1 cristal (reste du cours)

2. Transport des électrons dans les métaux

certaines solides conduisent le courant (métaux), d'autres non (isolants). L'origine de ces différences sera comprise + loin dans ce cours, et requiert une description quantique des électrons dans un cristal.

→ nous allons ici décrire 1 première approche des transport électronique et de ses premiers raffinements quantiques, en supposant que nous avons affaire à 1 métal

a. Idee de Drude: e^- dans 1 métal $\approx$ particules d'1 gaz (1900)

→ appliquer la théorie cinétique de Boltzmann aux e^- dans 1 métal.

pour cela, nous avons besoin des hypothèses suivantes:

ps typique
entre 2
diffusions -

- i) diffusion des e^- décrite / caractérisée par 1 temps de diffusion τ
- ii) après chaque diffusion, moment des e^- est redistribué uniformément (en moyenne $\langle \vec{p} \rangle = 0$)
- iii) entre 2 diffusions, l' e^- est accéléré en réponse aux champs $\vec{E}$ et $\vec{B}$ extérieurs

→ conséquence directe de la charge des e^-

on en déduit

$$\langle \vec{p}(t+dt) \rangle = \underbrace{0}_{\text{proba d'1 événement de diffusion}} \cdot \frac{dt}{\tau} + \underbrace{\left(1 - \frac{dt}{\tau}\right)}_{\text{pas de diffusion}} \left(\langle \vec{p}(t) \rangle + \underbrace{\vec{F} \cdot dt}_{\frac{d\langle \vec{p} \rangle}{dt} = \vec{F}} \right)$$

$t \rightarrow t+dt$

avec $\vec{F} = q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B})$, $q = -e$, $\langle \vec{p} \rangle = m \vec{v}$

* réponse à 1 champ électrique: $\vec{F} = (-e) \vec{E}$

$$\Rightarrow \frac{d\vec{p}}{dt} = (-e) \vec{E} - \frac{1}{\tau} \vec{p} \quad \text{où je note } \vec{p} = \langle \vec{p} \rangle$$

nous cherchons 1 solution stationnaire, qui n'évolue plus dans le temps

une fois $\vec{E}$ fixé $\Rightarrow \frac{d\vec{p}}{dt} = 0$

$$\Rightarrow \vec{p} = m \vec{v} = (-e) \tau \vec{E}$$

la densité de courant électrique s'exprime alors en fct de la densité n d'électrons selon $\vec{j} = n \cdot (-e) \cdot \vec{v}$

soit, avec $\vec{v} = \frac{(-e)\tau}{m} \vec{E}$, $\vec{j} = \frac{ne^2\tau}{m} \vec{E}$

qui se réécrit $\vec{j} = \sigma \vec{E}$

↳ conductivité (longitudinale) $\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}$

→ lien entre conductivité et $n\tau^2$

mobilité: dans les semi-conducteurs, on utilise parfois la mobilité de la théorie de Drude

déf. par $\vec{v} = \mu \vec{E}$, soit $\mu = \frac{(-e)\tau}{m}$

* réponse à 1 champ $\vec{E}$ + champ magnétique:

on a alors 1 force $\vec{F} = (-e) (\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B})$

$\frac{d\vec{p}}{dt} = \vec{0} \Leftrightarrow +e \vec{E} = (-e) (\vec{v} \times \vec{B}) - \frac{1}{\tau} \vec{p}$

$\parallel \vec{p} \parallel \vec{v} \Rightarrow m\vec{v} = -\frac{m}{ne} \vec{j}$

$\Rightarrow \vec{E} = \frac{1}{ne} \vec{j} \times \vec{B} + \frac{m}{ne^2\tau} \vec{j}$

on définit le tenseur de résistivité $\vec{E} = \vec{\rho} \vec{j}$

→ on trouve alors 1 partie diagonale $\hookrightarrow 3 \times 3$ $\rho_{xx} = \rho_{yy} = \rho_{zz} = \frac{m}{ne^2\tau}$

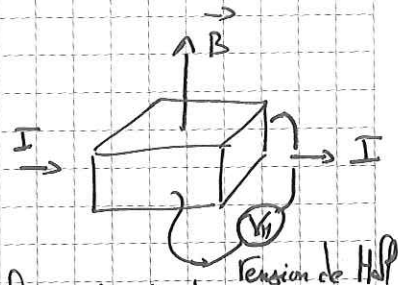
• si $\vec{B} \parallel \text{axe } y$: $\vec{B} = B \cdot \hat{e}_y$ alors $\rho_{xy} = -\rho_{yx} = \frac{B}{ne}$

• les autres coef. = 0

ρ_{xy} : résistivité de Hall (1879).

$\rho_{yx} = R_H \cdot |B|$

↳ coef. de Hall = $-\frac{1}{ne}$ en théorie de Drude.



⇒ méthode pour mesurer le signe des porteurs de charges

densité n " " "

→ couramment utilisée comme sonde sensible aux faibles ρ (utilise semi-conducteurs avec n faible $\Rightarrow$ grde vari. $\frac{\rho}{I}$)

Rem: ① → si l'on divise $\frac{-1}{e R_H}$ par la densité atomique des métaux, III-⑦

on s'attend à trouver le nbre d'e participant au transport / atome
= nbre d'e de couche extérieure = valence.

△ → fonctionne sauf pour certains matériaux où on obtient le mauvais signe.
→ 1er signe qu'il faut aller au delà de théorie de Drude.

② de l'étude de R_H , on en tire $n \Rightarrow$ extraire τ de ϵ_{xx}
pour les métaux: $\tau \approx 10^{-14}$ s à T ambiante

Q: pourquoi m ordre de grandeur (cf plus tard: dominé par diffusion sur vibron du réseau)

* Transport Thermique

des métaux, conductivité thermique κ dominée par les e-

définie par $\vec{j}_q = -\kappa \vec{\nabla} T$: courant de chaleur généré par gradient de T
modèle 1D simplifié:

se thermalisent
lrs des collisions!

$\xrightarrow{x}$ $E(T(x-v\tau))^2$ $\xleftarrow{x}$ $E(T(x+v\tau))^2$ → énergie thermique l'e-

$$\Rightarrow \vec{j}_q = \frac{1}{2} n \langle v \rangle \left(E[T(x-v\tau)] - E[T(x+v\tau)] \right) \rightarrow \text{courant de chaleur}$$

$\frac{1}{2}$ vers dr, $\frac{1}{2}$ vers gche

$$\approx \frac{1}{2} n \langle v \rangle \cdot \frac{dE}{dT} \cdot \frac{dT}{dx} \cdot (-2v\tau)$$

$$\cdot n \frac{dE}{dT} = \frac{N}{V} \frac{dE}{dT} = \frac{1}{V} \frac{dE}{dT} = C_V = n c_v \rightarrow \vec{j}_q = -n c_v \langle v \rangle \tau \frac{dT}{dx}$$

△ (remplace $\langle v \rangle^2$ par $\langle v^2 \rangle$)

en passant de 1D à 3D, on utilise $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle$

$$\Rightarrow \vec{j}_q = -\frac{1}{3} n c_v \langle v^2 \rangle \tau \frac{dT}{dx}$$

△
↓
4 au lieu de 3/2

pour 1 gaz monoatomique: $c_v = \frac{3}{2} k_B$

$$\text{et } \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

$$\Rightarrow \kappa = \frac{1}{3} n \tau \cdot \frac{3}{2} k_B \cdot \frac{3 k_B T}{m} = \frac{3}{2} \frac{n \tau k_B^2 T}{m}$$

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

Rapport entre conductivité thermique et électrique:

nombre de Lorentz: $L = \frac{\kappa}{T_0} = \frac{3}{2} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 \approx 1 \cdot 10^{-8} \text{ Wb}^2 \text{ cm}^2 / \text{K}^2$

→ Loi de Wiedemann-Franz: indépendant du métal considéré!
valable expérimentalement ... à 1 facteur 2 près ($L \approx 2 \cdot 10^{-8} \text{ Wb}^2 \text{ cm}^2 / \text{K}^2$)

→ grand succès de la théorie de Drude (mais varie à base T)
mais erreur: $c_v \neq \frac{3}{2} k_B$ des métaux, en fait plutôt contribution
des phonons (Debye) + petite contribution des e^- ET

→ 2 ordres de grandeurs trop grand
origine de l'erreur: effet "statistique" trop faible exclusion de Pauli (pour fermions)

b. Théorie de Sommerfeld

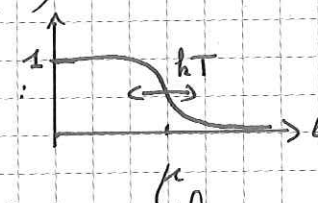
idée: correct du modèle de Drude par statistique quantique

⇒ énergie d'un état e^- $\sim e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ $\epsilon(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$

• dans 1 solide de taille $L \times L \times L$: $\vec{k} \approx \frac{2\pi}{L} (n_x, n_y, n_z)$

n_i : entier, CL périodique: devrait jouer peu de rôle.

⇒ nbre total d' e^- $N = 2 \cdot \sum_{\vec{k}} n_F(\beta(\epsilon(\vec{k}) - \mu))$

$n_F(\beta(E - \mu)) = \frac{1}{1 + e^{\beta(E - \mu)}}$ distrib Fermi: 

μ : potentiel chimique. si $kT \ll \mu$: $\approx$ fonction marche.

⇒ $N = 2 \cdot \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3\vec{k} n_F(\beta(\epsilon(\vec{k}) - \mu))$
↳ spin.

⇒ relie N à μ : en pratique, définit μ en fonc de N , qui est donné.

• à $T=0$, μ s'appelle l'énergie de Fermi $E_F = \hbar^2 k_F^2 / 2m$ (température de F)

⇒ $N = 2 \cdot \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{T=0} d^3\vec{k} \Theta(E_F - \epsilon(\vec{k}))$

$= 2 \cdot \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{|\vec{k}| < k_F} d^3\vec{k}$ où $E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$

$$\Rightarrow N = 2 \cdot \frac{V}{(2\pi)^3} \cdot \frac{4}{3} \pi k_F^3 = \frac{n}{\frac{4}{3} \pi} \cdot V$$

$$\Rightarrow k_F = (3\pi^2 n)^{1/3} \quad \text{et} \quad E_F = \frac{\hbar^2 (3\pi^2 n)^{2/3}}{2m}$$

$\Rightarrow$ on peut calculer E_F pour les métaux monovalents (Cu),

$$E_F \approx 7 \text{ eV} \approx 80 \cdot 10^3 \text{ K} \quad (= k_B T_F)$$

$\Rightarrow T_F \gg T_{\text{ambiante}}$: approx $k_B T \ll E_F$ valable dans 1 solide!
(les solides fondent à $T \ll T_F$!!!)

$\Rightarrow$ énorme simplification ($\neq$ autre système fermionique = gaz atome froids)

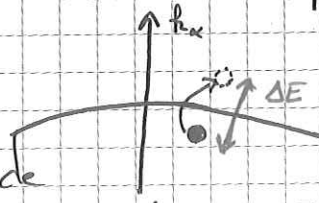
$\Rightarrow$ conséquence de statistique de Fermi.

de même, $\langle v \rangle \approx \frac{c}{100}$ dans métaux monovalents (cf Cu)

$\Rightarrow \gg$ vitesse typique de gaz monoatomiques

conséquence de cette énorme échelle d'énergie : perturbation extérieure $\ll E_F \rightarrow$ perturbe uniquement les e^- autour de E_F !!

$\Rightarrow$ seuls les e^- autour de la surface de Fermi contribuent aux propriétés de transport des métaux !



• Chaleur spécifique

$$E_{\text{tot}} = \frac{2V}{(2\pi)^3} \int d^3k \, \epsilon(\vec{k}) \, n_F(\beta(\epsilon(\vec{k}) - \mu))$$

$$= \frac{2V}{(2\pi)^3} \int_0^\infty 4\pi k^2 dk \, \epsilon(k) \, n_F(\beta(\epsilon(k) - \mu))$$

$\rightarrow$ + pratique de passer en énergie car $\epsilon(\vec{k})$ ne dépend que de $|\vec{k}|$

$$\Rightarrow \epsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \Leftrightarrow k = \frac{\sqrt{2m\epsilon}}{\hbar} \Leftrightarrow dk = \sqrt{\frac{m}{2\epsilon}} \frac{1}{\hbar} d\epsilon$$

$$\Rightarrow E_{\text{tot}} = \frac{2V}{(2\pi)^3} \int_0^\infty 4\pi \frac{2m\epsilon}{\hbar^2} \sqrt{\frac{m}{2\epsilon}} \frac{1}{\hbar} d\epsilon \, \epsilon \, n_F(\beta(\epsilon - \mu))$$

$$= V \int_0^\infty g(\epsilon) d\epsilon \, \epsilon \, n_F(\beta(\epsilon - \mu))$$

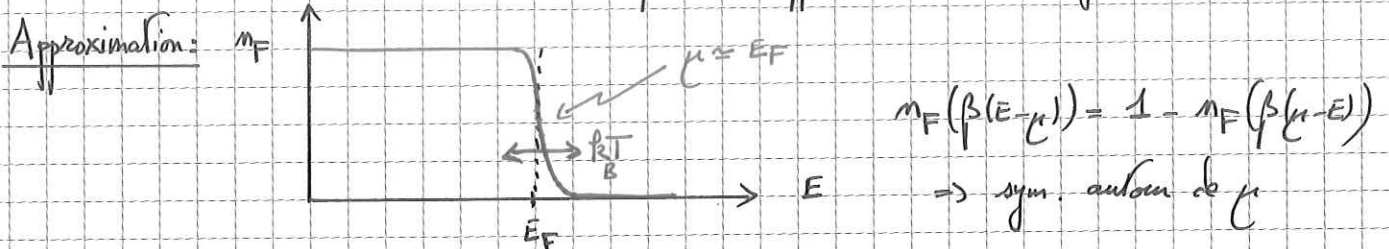
$$\parallel \frac{(2m)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \epsilon^{1/2}$$

$g(\epsilon) d\epsilon$: nbre d'états d'énergie $\epsilon \leq E \leq \epsilon + d\epsilon$ / unité de volume. (10)
 $g(\epsilon)$: densité d'états (dépend de ϵ et de dispersion $\epsilon(k)$)
 + dimension

on peut utiliser $E_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3} \Rightarrow (E_F)^{3/2} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{2\pi^2 n}{3}$

$\Rightarrow g(\epsilon) = \frac{3}{2} \frac{n}{E_F} \left(\frac{\epsilon}{E_F} \right)^{1/2}$

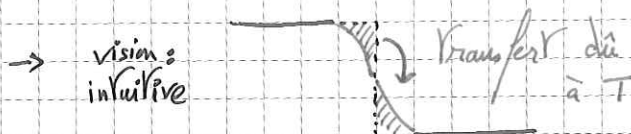
• $\rightarrow$ chaleur spécifique: $C_V = \frac{\partial}{\partial T} E_{tot} = \frac{\partial}{\partial T} \left(V \int_0^\infty d\epsilon \epsilon g(\epsilon) n_F(\beta(\epsilon - \mu)) \right)$
 Pb: en général pas calculable analytiquement
 $\rightarrow$ utilise $kT \ll E_F$ pour approximer l'intégrale.



$\Rightarrow$ autant d'états supprimés sous μ que ajoutés au dessus de μ

$\Rightarrow \mu \approx E_F$

$\Rightarrow E(T) \approx E(T=0) + \frac{\gamma}{2} \left(\underbrace{V g(E_F)}_{\text{densité d'états à } \epsilon = E_F} \cdot \underbrace{kT}_{\text{domaine d'énergies d'états "excités"}} \right) \times \underbrace{k_B T}_{\text{variation d'énergie des états}} + \dots$



$\Rightarrow C_V = \frac{\partial E}{\partial T} \approx \gamma k_B^2 T V g(E_F)$

et $g(E_F) = \frac{3}{2} \frac{n}{E_F} \Rightarrow C_V = \gamma \left(\frac{3}{2} k_B T V \right) \left(\frac{T}{T_F} \right)$ où $E_F = k_B T_F$
 résultat classique

$\Rightarrow$ réduction par 1 facteur $\frac{T}{T_F} \sim 10^{-2}$ du résultat classique par statistique de Dirac.

+ contribution linéaire en T à C_V (en plus des phonons)

→ contribution en accord avec exp... sauf gros exceptions.

• Retour sur la loi de Wiedemann - Franz:

conductivité thermique $\kappa = \frac{1}{3} n c_v \langle v \rangle^2 \tau$

→ correction en $\frac{T}{T_F}$ pour c_v

... et correction pour $\frac{1}{2} m \langle v \rangle^2 \sim k_B T_F$ au lieu de $k_B T$

⇒ κ inchangé / Drude

(facteur $\frac{T_F}{T}$)

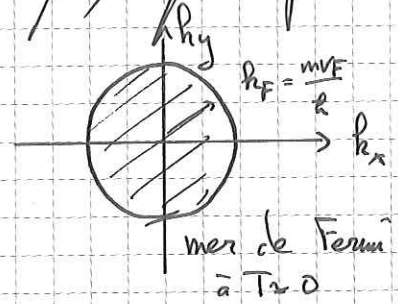
⇒ loi de Wiedemann - Franz toujours expliquée par Drude + Sommerfeld!

OK alors métaux nobles (Cu, Ag, Au)
Fe, Mn: 10x trop grand
Bi, Sb: " " petit

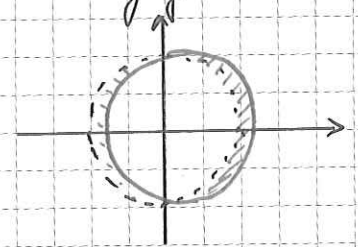
Pourquoi Drude marche si bien pour le transport électrique ?

• en passant des e^- classiques au gaz quantique: $\langle v \rangle \rightarrow \langle v_F \rangle$...
+ hyp. de moment nul en moyenne après chaque collision
pas possible par Pauli (mer de Fermi remplie!)

→ en fait, équation pour la vitesse de dérive moyenne du gaz d'électrons:



lorsqu'on applique
1 force (champ $\vec{E}$)



chaque e^- accélère
⇒ dérive d'ensemble des e^-

⇒ $\frac{d\vec{p}}{dt} = \vec{F} = \frac{\vec{p}}{\tau}$: équation pour $\vec{p} = m \cdot \vec{v}_{drift}$.

↳ retour à l'éq: collision de très peu d'électrons en fait:



⇒ description "d'ensemble" correcte ...

et à la surface de Fermi

Conclusion du chapitre:

l'approche du gaz de phonons / électrons libres marche plutôt bien pour décrire les solides !

Mais:

- expérimentalement, parfois constaté de Hall du mauvais signe $\rightarrow$ porteur de charge $(+e)$?
- chaleur spécifique de Sommerfeld: parfois trop grande $\rightarrow$ comme si la masse des e^- était plus ~~faible~~ ^{forte} que m_e .

+ fondamentalement:

- * pourquoi les e^- ont $\pm$ libre parcours moyen $v_F \cdot \tau_0$ (extrait de résistivité) $\sim$ plusieurs $100 \text{ \AA}$ ne diffusent pas sur les atomes ?

- * pourquoi seuls les e^- périphériques contribuent au transport.

- $\Rightarrow$ on doit prendre en compte l'existence du cristal d'atomes
- $\Rightarrow$ électrons pas tout à fait des e^- libres.
- $\Rightarrow$ théorie des bandes des solides.

Développement de Sommerfeld

on cherche à calculer

$$N = 2 V \int dE g(E) n_F(\beta(E-\mu))$$

$$E_{\text{tot}} = V \int dE g(E) n_F(\beta(E-\mu)) \cdot E$$

$\Rightarrow$ fonctions de la forme $\int dE F(E) n_F(\beta(E-\mu))$

Idee du développement: n_F varie significativement autour de μ

$$\Rightarrow \int_{-\infty}^{+\infty} dE F(E) \tilde{n}_F(E) = \underbrace{\left[\int_{-\infty}^{+\infty} dE G(E) \tilde{n}_F(E) \right]}_{n_F(+\infty) \rightarrow 0 \quad G(+\infty) = 0} - \int_{-\infty}^{+\infty} dE G(E) \frac{d}{dE} \tilde{n}_F(E)$$

où $G(E) = \int_0^E H(E') dE' \quad \text{i.e.} \quad H(E) = \left. \frac{dG(E')}{dE'} \right|_{E'=E}$

$$\Rightarrow \int_{-\infty}^{+\infty} dE F(E) \tilde{n}_F(E) = \int_{-\infty}^{+\infty} dE G(E) \left(-\frac{d}{dE} \tilde{n}_F(E) \right)$$

fonction "piquée" autour de $E = \mu$

$\Rightarrow$ développement de G autour de $E = \mu$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} dE \left(-\tilde{n}_F'(E) \right) \left(G(\mu) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} (E-\mu)^n \frac{\partial^n G}{\partial E^n} \Big|_{E=\mu} \right)$$

Termes d'ordre 0: $G(\mu) \cdot (\tilde{n}_F'(-\infty) - \tilde{n}_F'(+\infty)) = G(\mu)$

$\cdot \quad n_F'(E)$ pair en $E \Rightarrow$ seuls termes n pair contribuent.

$$\Rightarrow \int_{-\infty}^{+\infty} dE F(E) \tilde{n}_F(E) = G(\mu) + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{2m!} \int_{-\infty}^{+\infty} dE (E-\mu)^{2m} \left(-\tilde{n}_F'(E) \right) \frac{\partial^{2m-1} F(E)}{\partial E^{2m-1}} \Big|_{E=\mu}$$

$$= \int_{-\infty}^{\mu} F(E) dE + \sum_{m=1}^{\infty} (kT)^{2m} a_m \frac{\partial^{2m-1} F(E)}{\partial E^{2m-1}} \Big|_{E=\mu}$$

avec $a_m = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \frac{x^{2m}}{2m!} \left(-\frac{d}{dx} \frac{1}{e^{\frac{x}{kT}} + 1} \right) = \left(2 - \frac{1}{2^{2(m-1)}} \right) \zeta(2m)$

en pratique, on s'arrête souvent à $m=1$ (Valable à 10^{-2} près)

on utilise $a_1 = \frac{\pi^2}{6}$

$a_2 = \frac{7\pi^4}{360}$

on en tire :

$$\frac{N}{V} = n = \underbrace{\int_0^{\mu} g(\varepsilon) d\varepsilon}_{\int_0^{\varepsilon_F} g(\varepsilon) d\varepsilon + (\mu - \varepsilon_F) g(\varepsilon_F)} + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 g'(\mu) \quad \text{à l'ordre } T^2$$

$$\Rightarrow n = \underbrace{\int_0^{\varepsilon_F} g(\varepsilon) d\varepsilon}_n + (\mu - \varepsilon_F) g(\varepsilon_F) + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 g'(\varepsilon_F)$$

$$\Rightarrow \mu = \varepsilon_F - \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \frac{g'(\varepsilon_F)}{g(\varepsilon_F)} = \varepsilon_F \left(1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right)$$

$$\text{car } g'(\varepsilon) = \frac{1}{2\varepsilon} g(\varepsilon)$$

$\Rightarrow$ correction très faible à T ambiante.

$$\begin{aligned} \bullet \text{ de même: } \frac{1}{V} E_{\text{tot}} &= \int d\varepsilon g(\varepsilon) \varepsilon n_F(\beta\varepsilon) \\ &= \int_0^{\mu} d\varepsilon \varepsilon g(\varepsilon) + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 [\mu g'(\mu) + g(\mu)] + \mathcal{O}(kT)^4 \\ &= \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon \varepsilon g(\varepsilon) + (\mu - \varepsilon_F) \varepsilon_F g(\varepsilon_F) \\ &\quad + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 [\varepsilon_F g'(\varepsilon_F) + g(\varepsilon_F)] + \mathcal{O}(T^4) \end{aligned}$$

$$\text{or } (\mu - \varepsilon_F) g(\varepsilon_F) + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 g'(\varepsilon_F) = 0$$

$$\Rightarrow \frac{1}{V} E_{\text{tot}} = \underbrace{\int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon \varepsilon g(\varepsilon)}_{\frac{1}{V} E_{\text{tot}}^{(0)} : \text{fondamental}} + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 g(\varepsilon_F) + \mathcal{O}(T^4)$$

$$\Rightarrow C_V = \frac{\pi^2}{3} k^2 T g(\varepsilon_F)$$

$$= \frac{\pi^2}{3} k^2 T \cdot \frac{3}{2} \frac{n}{\varepsilon_F} = \frac{\pi^2}{2} n k \left(\frac{T}{T_F} \right) \text{ pour } e^- \text{ libre.}$$