Capacité calorifique : l'énergie des électrons libres à la température zéro kelvin (T=0 K) est :

$$E_0 = 2\int_0^{E_F} n(E).E.dE$$

L'énergie des électrons à la température T est :

$$E_T = 2\int_0^{\infty} n(E).f(E).E.dE$$

L'augmentation d l'énergie quand en passe de 0 K à T est :

$$\Delta E = 2\int_0^{\infty} n(E).f(E).E.dE - 2\int_0^{E_F} n(E).E.dE$$

avec,

$f(E)$ est la fonction de distribution de Fermi-Dirac.

La capacité calorifique d'un gaz d'électrons est donnée par :

$C_e = \frac{dE}{dT}$, (T : température)

Le nombre total d'électrons est :

$$N = 2\int_0^{\infty} n(E).f(E).dE$$

d'où,

$$N.E_F = 2\int_0^{\infty} n(E).f(E).E_F.dE$$

Si bien que l'on peut regrouper les termes pour obtenir :

$$C_e = \frac{dE}{dT} = 2\int_0^{\infty} n(E).\frac{df(E)}{dT}.(E - E_F).dE$$

En considérons les basses températures $n(E) \approx n(E_F)$= constante,

d'où,

$$C_e = \frac{dE}{dT} = 2.n(E_F)\int_0^{\infty} \frac{df(E)}{dT}.(E - E_F).dE$$

On a : $f(E) = \frac{1}{1+e^{\left(\frac{E-E_F}{k_B T}\right)}}$, la dérivée de cette fonction par rapport à la température donne :

$$\frac{df}{dT} = \frac{E - E_F}{(k_B.T)^2} \cdot \frac{e^{\left(\frac{E-E_F}{k_BT}\right)}}{\left[e^{\left(\frac{E-E_F}{k_BT}\right)} + 1\right]^2}$$

La capacité calorifique d'un gaz d'électrons est donc :

$$C_{él} = 2.n(E_F).k_B{}^2T \int_{-\frac{E_F}{k_BT}}^{\infty} \frac{\left(\frac{E-E_F}{k_BT}\right)^2 . e^{\left(\frac{E-E_F}{k_BT}\right)}}{\left[e^{\left(\frac{E-E_F}{k_BT}\right)} + 1\right]^2} d\left(\frac{E-E_F}{k_BT}\right)$$

On pose ; $\frac{E-E_F}{k_BT} = x$,

Sachons que : $\int_0^{\infty} \frac{x^2 e^x}{(e^x+1)^2} dx = \frac{\pi^2}{3}$,

On aura donc ;

$$C_{él} = \frac{2}{3}.\pi^2 n(E_F) k_B^2 T = \gamma.T$$

avec, $\gamma = \frac{2}{3}.\pi^2 n(E_F) k_B^2 = Cte$

Dans le cas du gaz d'´electrons libres en 3 dimensions (3D), cette expression devient avec $n(E_F) = \frac{3}{2}\frac{N}{E_F}$,

$$C_{él} = \pi^2 \left(\frac{k_BT}{E_F}\right) k_B.N$$

Capacité calorifique expérimentale des métaux :

La contribution à la capacité calorifique due à la vibration du réseau (Phonon) à basse température est :

$$C_{rés} = \frac{12}{5}\pi^2 N.k_B \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 = A.T^3$$

avec, $A = \frac{12}{5}\pi^2 N.k_B \left(\frac{1}{\theta}\right)^3$

N : nombre total de nœuds d'un réseau (cations),

θ : température caractéristique de Debye.

A des températures très inférieures à la température de Debye et à celle de Fermi, la capacité calorifique totale peut être écrite comme la somme des contributions du réseau et des électrons :

$$C_{él} = \gamma T + A.T^3$$

Il est commode de représenter $C_{él}$ en fonction de T^2, car les points expérimentaux devraient s'aligner sur une droite. A titre d'exemple nous donnons dans la Figure ci dessous [P.D. Desai, J. Phys. Chem. Ref. Data, 1986, 15, p. 967-983.] les résultats obtenus pour le Fer.

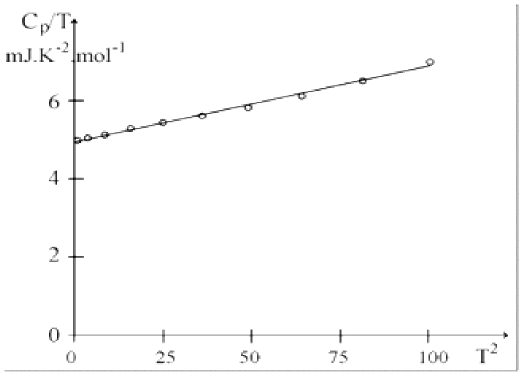

Fig. Valeurs expérimentales de la capacité calorifique du Fer reportée dans un diagramme *C/T* en fonction de T^2.

Les points doivent appartenir à une droite de pente A et d'ordonnée à l'origine γ.

On a l'habitude d'exprimer le rapport entre les valeurs γ mesurée ($\gamma_{més.}$) et γ calculée ($\gamma_{cal.}$) par le rapport entre la masse effective $m*$ à la masse de l'électron m_e :

$$\frac{\gamma_{mes}}{\gamma_{cal}} = \frac{m^*}{m_e}$$

L'explication de cette *masse effective* qui sera étudiée plus loin est la suivante. L'électron dans un métal n'est pas entièrement libre, il est couplé aux ions du réseau, aux autres électrons de conduction et aux vibrations du réseau d'ions. Cette dernière contribution peut être importante (couplage électron-phonon), elle tend à augmenter la masse effective car lorsque l'´electron se déplace la légère distorsion que l'électron introduit dans le réseau d'ions se déplace avec lui.

Conductivité électrique :

La quantité de mouvement d'un électron libre est $\vec{p} = m_e\vec{v} = \hbar\vec{k}$, en présence du champ électrique $\vec{E}$ et magnétique $\vec{B}$, la force exercée sur l'électron est :

$$\vec{F} = m_e\frac{d\vec{v}}{dt} = \hbar\frac{d\vec{k}}{dt} = -e\left(\vec{E} + \vec{v}\wedge\vec{B}\right) \text{ (force de Lorentz)}$$

Si $\vec{B} = 0$, $\vec{F} = -e\vec{E} = \hbar\frac{d\vec{k}}{dt}$, la variation du vecteur d'onde $\vec{k}$ avec le temps est donnée par $d\vec{k} = -\left(\frac{e}{\hbar}\right)\vec{E}.dt$.

A cause des collisions des électrons avec les impuretés, les défauts du réseau et les phonons, la sphère déplacée peut être maintenue stationnaire dans un champ électrique. Si τ est le temps de relaxation (temps entre deux collisions), le déplacement de la sphère de Fermi est donné par :

$$d\vec{k} = -\left(\frac{e}{\hbar}\right)\vec{E}.\tau$$

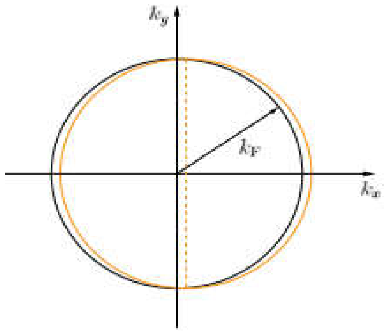

Fig. En noir (t=0), la sphère de Fermi englobe les états occupés dans l'espace $\vec{k}$, en orange (t), sous l'influence d'une force statique agissant pendant l'intervalle de temps t.

La variation de vitesse correspondant est : $d\vec{v} = \hbar\frac{d\vec{k}}{m_e} = -\left(\frac{e}{m_e}\right)\vec{E}.\tau,$

Si n est la concentration des électrons, le vecteur densité de courant électrique est :

$$\vec{j} = -n.e.d\vec{v} = n.e.\tau\left(\frac{e}{m_e}\right)\vec{E} = \left(\frac{n.e^2\tau}{m_e}\right)\vec{E}$$

On réécrit habituellement ce résultat en termes de l'inverse de la résistivité, c'est-à-dire de la conductivité :

$$\vec{j} = \sigma\vec{E}\,;\,\sigma = \frac{n.e^2\tau}{m_e}$$

Ceci établit une dépendance linéaire de $\vec{j}$ vis-à-vis de $\vec{E}$ et donne une estimation de la conductivité en fonction des quantités qui sont toutes connues, excepté le temps de relaxation. Cependant, on peut utiliser l'équation précédente et les résistivités mesurées pour estimer le temps de relaxation :

$$\tau = \frac{m_e}{\rho.n.e^2}$$

ρ est la résistivité électrique (Ω.m).

La résistivité électrique dans les métaux est due à l'agitation thermique (à l'ambiante~300 K), du réseau ρ_L, aux collision avec les impuretés et défauts du réseau ρ_i.

La résistivité totale est donnée par :

$$\rho = \rho_L + \rho_i$$

Lorsque $T \longrightarrow 0K$, on aura $\rho_L \longrightarrow 0$, on obtient :

$$\rho = \rho_i$$

Mouvement dans un champ magnétique :

Nous pouvons écrire l'équation du mouvement d'un électron pour le déplacement $d\vec{k}$ d'une sphère de Fermi par :

$$\vec{F} = \frac{d\vec{p}}{dt} = \hbar\frac{d\Delta\vec{k}}{dt} + \hbar\frac{d\Delta\vec{k}}{\tau}$$

avec,

$\hbar\frac{d\Delta\vec{k}}{dt}$ le terme correspondant à l'accélération de la particule libre,

$\hbar\frac{d\Delta\vec{k}}{\tau}$ le terme dû au collisions (frottement).

L'équation du mouvement sera :

$$m_e\left(\frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau}\right)\vec{v} = -e\left(\vec{E} + \vec{v} \wedge \vec{B}\right)$$

Soit un champ magnétique $\vec{B}$ parallèle à l'axe Oz, dans ce cas les équations du mouvement sont :

$$\begin{cases} m_e\left(\frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau}\right)v_x = -e\left(E_x + v_y B\right) \\ m_e\left(\frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau}\right)v_y = -e\left(E_y - v_x B\right) \\ m_e\left(\frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau}\right)v_z = -eE_z \end{cases}$$

Si $\vec{E}$ est statique (constant) et en régime continu, les dérivées par rapport au temps sont nulles, d'où :

$$\begin{cases} m_e\frac{dv_x}{\tau} = -e\left(E_x + v_y B\right) \\ m_e\frac{dv_y}{\tau} = -e\left(E_y - v_x B\right) \\ m_e\frac{dv_z}{\tau} = -eE_z \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} v_x = -\frac{e\tau}{m}E_x - \omega_c\tau v_y \\ v_y = -\frac{e\tau}{m}E_y + \omega_c\tau v_x \\ v_z = -\frac{e\tau}{m}E_z \end{cases}$$

où $\omega_c = \frac{eB}{m}$ est appelée **fréquence cyclotron**.

Effet Hall (1879) : c'est le champ électrique (transversal) qui apparait entre deux faces d'un conducteurs dans la direction $\vec{J} \wedge \vec{B}$,

avec,

$\vec{J}$: vecteur densité du courant à travers un champ magnétique $\vec{B}$.

Soit Un fil électrique placé le long de l'axe Ox , soumis à un champ électrique E_x transporte un courant électrique de densité j_x,. De plus, un champ magnétique est appliqué dans le sens des z positifs. La vitesse des électrons suivant Oy est nulle, $v_x = -\frac{e\tau}{m}E_x$ et $\frac{e\tau}{m}E_y = \omega_c \tau v_x$

E_y (champ de Hall) $= \frac{m}{e}\omega_c v_x = \frac{m}{e}\omega_c\left(-\frac{e\tau}{m}\right)E_x$, $E_y = -\omega_c \tau E_x$, on obtient ;

$$E_y = -\frac{eB}{m}\tau . E_x$$

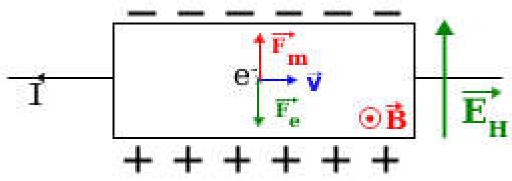

Fig. Schéma de l'effet Hall

La quantité $R_H = \frac{E_y}{j_x B}$ est appelée **constante de Hall,** sachant que $j_x = \sigma E_x = \frac{n.e^2\tau}{m_e}E_x$, obtenons :

$$R_H = \frac{-\frac{eB}{m}\tau . E_x}{\frac{n.e^2\tau}{m_e}E_x B} = -\frac{1}{ne}$$

$R_H < 0$, pour les électrons.

Ce résultat est tout à fait remarquable, puisqu'il suggère que la constante de Hall ne dépend d'aucun paramètre du métal, excepté la densité des porteurs de charge.

Conductivité thermique d'un métal :

La conductivité thermique des électrons libres, notée λ est donnée par unité de volume et de libre parcours moyen *l :*

$$\lambda = \frac{1}{3}c_e . v . l$$

avec,

l : le libre parcours moyen ($l = v.\tau$)

c_e est la capacité calorifique électronique égale à : $\frac{2}{3}\pi^2 n(E_F)k_B^2 T$,

Nous avons montré dans le paragraphe précédent (densité d'état des électrons libres à 3D) que la concentration : $n = \frac{N}{V} = \frac{k_F^3}{3\pi^2}$ ainsi, $E_F = \frac{1}{2}mv_F^2$, on obtient :

$$n(E_F) = \frac{3}{4}\frac{n}{\left(\frac{1}{2}mv_F^2\right)}$$

d'où,

$$C_e = \frac{\pi^2 n.k_B^2}{mv_F^2}T,$$

L'expression de la conductivité thermique devient :

$$\lambda = \frac{\pi^2 n.k_B^2\tau}{3m}T$$

Rapport des conductivités thermique et électrique :

À une température donnée, les conductivités thermique et électrique des métaux sont proportionnelles , mais l'élévation de la température augmente la conductivité thermique tout en diminuant la conductivité électrique. Ce comportement est quantifié dans la **loi Wiedemann – Franz** .

$$\frac{\lambda}{\sigma} = \frac{\pi^2}{3}\left(\frac{k_B}{e}\right)^2 T = L.T$$

avec, $L = \frac{\pi^2}{3}\left(\frac{k_B}{e}\right)^2$, est appelée constante de Lorenz.

Remarque :

$[K]$= Watt.Ω.K^{-2}

$[\lambda]$= Watt.m^{-1}.K^{-1}