

Chapitre 1

La théorie de Drude-Sommerfeld

¹Le transport des électrons dans les solides a intéressé les chercheurs pendant plus d'un siècle, à partir de la première théorie développée par Paul Drude en 1900. La richesse de phénomènes qui accompagnent le transport électronique en fait encore aujourd'hui un des problèmes les plus étudiés en physique, comme le témoignent les très récents prix Nobel décernés pour la découverte de l'effet Hall quantique entier et fractionnaire en 1985 et 1998 respectivement.² Le modèle de Drude et ses développements sont à présent encore très actuels et représentent aussi un exemple très instructif de théorie cinétique des systèmes à N-corps. On le traitera donc dans ce Chapitre dans une forme simple et dans la suite on le dérivera dans un contexte plus général à partir de l'équation de Boltzmann.

1.1 Les hypothèses

Seulement trois ans après la découverte de l'électron par J. J. Thomson en 1897, P. Drude a développé un modèle pour décrire la conduction d'électricité et de chaleur dans les métaux.³ Le modèle se base sur quatre hypothèses fondamentales.

1. Le matériel de ce chapitre est dérivé principalement des chapitres 1 et 2 du livre "Solid State Physics" par N. W. Ashcroft et N. D. Mermin (Saunders College, Philadelphia, 1988)

2. <http://www.nobel.se>

3. P. Drude, *Annalen der Physik* **1**, 566 et **3**, 369 (1900)

(i) *Electrons indépendants et libres.* Cela veut dire que les électrons n'interagissent pas entre eux et que leur mouvement, entre deux collisions successives avec les noyaux atomiques qui composent le solide, est décrit par les lois de Newton pour une particule libre. La première hypothèse nous est imposée par la difficulté de décrire la cinétique d'un système à N-corps interagissants. Aujourd'hui on sait qu'elle est particulièrement efficace pour décrire un gaz d'électrons libres. L'hypothèse d'électrons libres sera discutée dans la suite de ce chapitre.

(ii) *Collisions instantanées.* Drude introduit l'interaction entre électrons et ions sous forme de collisions ayant une durée infinitésimale, qui changent la vitesse d'un électron au cours de son mouvement. Dans l'idée originale les électrons sont sujets à des collisions mécaniques avec les ions du solide. On sait aujourd'hui que, pour un solide cristallin sans défauts, le théorème de Bloch implique que les électrons se propagent comme des particules libres et conservent leur impulsion initiale en l'absence de forces externes. Toutefois, des mécanismes de collision (avec défauts, impuretés, phonons, etc.) ont toujours lieu dans un solide et on peut s'imaginer les collisions introduite par Drude comme étant une description phénoménologique de ces processus.

(iii) *Temps de relaxation.* Un électron subit une collision avec une probabilité par unité de temps $1/\tau$. Cette probabilité ne dépend pas de la position et de la vitesse de l'électron. Le temps τ est appelé *temps de relaxation*.⁴ Cela implique qu'un électron se propage en moyenne pendant un temps τ avant sa prochaine collision et s'est propagé en moyenne un temps τ depuis sa dernière collision.

(iv) *Chaos moléculaire.* La direction et la vitesse qui caractérisent un électron après une collision ne sont pas corrélées aux quantités respectives avant la collision. En particulier, la direction après une collision est supposée aléatoire. La vitesse après une collision est aussi aléatoire, mais sa distribution de probabilité est celle dictée par la température à la position où la collision a eu lieu. Cette dernière hypothèse est nécessaire pour dériver le coefficient de transport de chaleur.

Dans les prochains chapitres nous verrons que ces quatre hypothèses, dans une forme plus générale, ont un rôle très important dans la théorie cinétique de Boltzmann.

4. parfois aussi *temps de collision* ou *temps libre moyen*. La première appellation est toutefois plus appropriée en liaison avec la théorie cinétique de Boltzmann

1.2 La conductivité électrique

La loi de Ohm permet de définir la résistance R d'un conducteur selon

$$V = IR, \quad (1.1)$$

où I est le courant et V est la différence de potentiel aux extrémités du conducteur. L'expérience montre que la quantité R est dans la plupart des cas une constante indépendante de V et I . Le modèle de Drude a pour but d'expliquer ce comportement. La quantité R dépend de la taille et de la géométrie du conducteur. On introduit donc la résistance par unité de volume, dite *resistivité*, à l'aide de la relation $\mathbf{E} = \rho \mathbf{j}$, où \mathbf{E} est le champ électrique appliqué à un point de l'échantillon et \mathbf{j} est la densité de courant, défini comme étant la charge par unité de temps qui traverse une unité de surface orthogonale à la direction de \mathbf{j} . Normalement on écrit cette relation dans une forme différente, en introduisant la conductivité σ :

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}. \quad (1.2)$$

On remarque qu'en général les vecteurs \mathbf{E} et \mathbf{j} ne sont pas parallèles et la conductivité est définie comme un tenseur. Un exemple du caractère tensoriel de σ est donné par l'effet Hall.⁵ Si dans un intervalle de temps dt une densité n d'électrons se déplace avec vitesse \mathbf{v} , le nombre d'électrons qui traversent une aire A est donné par $n(|\mathbf{v}| dt)A$. Puisque un électron a une charge $-e$, la densité de courant est donnée par

$$\mathbf{j} = -nev. \quad (1.3)$$

Ici il faut interpréter \mathbf{v} comme une moyenne sur l'ensemble statistique des vitesses. En fait les directions et les vitesses du mouvement des électrons à chaque point et à chaque instant du temps sont distribuées sur une infinité de valeurs, ce qui justifie l'introduction de la moyenne. En l'absence d'un champ électrique, la direction de la vitesse est distribuée uniformément et \mathbf{v} est par conséquent égale à zéro: il n'y a aucun flux net de charge. En présence d'une anisotropie, par exemple un champ électrique uniforme, \mathbf{v} est en générale différente de zéro et représente la vitesse moyenne par électron sur une échelle macroscopique, qu'on appellera *vitesse de dérive* dans la suite. On défini aussi l'impulsion moyenne $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$.

5. L'application du modèle de Drude à l'effet Hall est l'objet de la Série 1 d'exercices

Supposons que les électrons soient sujets à une force moyenne $\mathbf{F}(t)$. Etant donné l'impulsion moyenne $\mathbf{p}(t)$ nous voulons calculer la valeur $\mathbf{p}(t+dt)$. Dans l'approximation de temps de relaxation (iii), un nombre d'électrons $1 - dt/\tau$ arriveront au temps $t + dt$ sans avoir subi de collisions. Les électrons qui subissent au moins une collision entre t et $t + dt$ sont la fraction restante dt/τ et auront une vitesse aléatoire due à l'hypothèse de chaos moléculaire (iv). En faisant l'approximation que tous ces électrons ont subi la collision exactement au temps t (approximation exacte dans la limite $dt \rightarrow 0$), ils auront en moyenne une impulsion $\mathbf{F}(t)dt$ au temps $t + dt$. L'impulsion moyenne au temps $t + dt$ s'obtient donc d'après la somme des deux contributions:

$$\begin{aligned} \mathbf{p}(t + dt) &= \left(1 - \frac{dt}{\tau}\right) (\mathbf{p}(t) + \mathbf{F}(t)dt + O(dt)^2) \\ &+ \frac{dt}{\tau} (\mathbf{F}(t)dt + O(dt)^2). \end{aligned} \quad (1.4)$$

Dans la limite $dt \rightarrow 0$ les termes en dt d'ordre plus grand que deux tombent et un peu d'algèbre nous mène à

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = -\frac{\mathbf{p}}{\tau} + \mathbf{F}, \quad (1.5)$$

où nous avons sous entendu la dépendance de \mathbf{p} et \mathbf{F} en t . L'équation (1.5) est un point essentiel de la théorie de Drude. Elle exprime l'impulsion moyenne en fonction du temps en présence d'une force arbitraire.

En présence d'un champ externe \mathbf{E} uniforme et stationnaire, La force est donnée par $\mathbf{F} = -e\mathbf{E}$ et ne dépend pas du temps. La dérivée dans (1.5) est donc zéro et on obtient

$$\mathbf{v} = \frac{\mathbf{p}}{m} = -\frac{e\tau}{m}\mathbf{E}. \quad (1.6)$$

On injecte cette expression dans (1.3) et on obtient

$$\mathbf{j} = \frac{ne^2\tau}{m}\mathbf{E}. \quad (1.7)$$

A l'aide de (1.2) nous avons finalement

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}. \quad (1.8)$$

La conductivité dans le modèle de Drude est donc exprimée en fonction du paramètre τ . Le temps de relaxation τ devrait être dérivé à l'aide d'un

modèle microscopique détaillé et peut dépendre en général de beaucoup de paramètres physiques, tels que la température, la position, la vitesse et les champs externes. Un exercice très instructif consiste à mesurer la conductivité d'un matériaux et dériver le temps de relaxation à l'aide de l'expression (1.8). Si on utilise pour n la densité totale d'électrons de valence dans un métal, par exemple, on obtient un résultat qui varie entre 10^{-15} et 10^{-14} secondes à la température de 300 K pour la plupart des métaux. Nous pouvons aller plus loin et estimer le parcours libre moyen à l'aide de la relation $l = vt$, où $v = (\langle \mathbf{v}^2 \rangle)^{1/2}$ est la variance des vitesse des électrons après une collision, qu'on appellera *vitesse moyenne*.⁶ La vitesse moyenne peut être obtenue à l'aide du principe d'équipartition classique de l'énergie $\frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2}k_B T$, qui écoule de la distribution classique des vitesses de Maxwell-Boltzmann

$$n_B(v) = n \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}, \quad (1.9)$$

où n est la densité totale. On obtient ainsi une vitesse de l'ordre de 10^7 cm/sec et un libre parcours moyen qui varie entre 1 et 10 \AA . Ce résultat pourrait être considéré comme une preuve de la validité du modèle de Drude, puisque le libre parcours moyen est de l'ordre des distances interatomiques et confirme donc l'idée que les collisions ont lieu avec les ions du solide. Le même argument toutefois ne s'applique pas à plus basse température: déjà à 77 K (température de l'azote liquide) τ est un ordre de grandeur plus long. Il faut aussi remarquer que l'estimation faite de la vitesse moyenne est incorrecte. Les électrons sont en fait des Fermions et la distribution statistique de Fermi implique une vitesse moyenne d'un ordre de grandeur plus élevé que prévu par le principe d'équipartition classique, comme nous le verrons dans la suite. A basse température donc le libre parcours moyen serait plutôt de l'ordre de 1000 \AA , bien plus long que la distance entre atomes. L'image proposée par Drude, c'est à dire que les électrons subissent des collisions avec les ions du solide, est inappropriée. En fait Drude ne disposait pas encore du théorème de Bloch qui montre qu'un électron dans un cristal parfait est sujet essentiellement à un mouvement libre avec une masse renormalisée par rapport à la masse de l'électron dans le vide. Par conséquent, dans un cristal parfait la conductivité électrique serait infinie. Les collisions subies par les électrons ne sont donc pas celles supposées par Drude: en réalité ce sont les défauts du cristal qui jouent le rôle de centres de diffusion pour les électrons.

6. A ne pas confondre avec la vitesse de dérive définie peu avant

Aujourd'hui la densité des défauts peut être réduite de plusieurs ordres de grandeur avec les techniques modernes de synthèse des matériaux cristallins et des libres parcours moyens records de l'ordre d'un cm (!) peuvent être atteints. Le modèle de Drude reste quand-même très actuel si on peut avoir accès au temps de relaxation par un modèle indépendant, où pour décrire des propriétés qui ne dépendent pas spécifiquement du paramètre τ . Dans la suite nous traiterons la loi de Wiedemann et Franz pour le rapport entre les constantes de conduction électrique et de la chaleur, qui ne dépend pas de τ et nous verrons que la validité du modèle de Drude relativement à cette propriété est surprenante. Dans la Série 1 d'exercices nous verrons un autre exemple de quantité indépendante de τ : le coefficient de Hall d'un conducteur.

1.3 Le transport de la chaleur

L'application du modèle de Drude à la conduction de la chaleur est possible si nous faisons l'hypothèse que la chaleur est transportée principalement par les électrons dans un solide. Cette hypothèse semblait raisonnable d'après l'observation expérimentale que un bon conducteur d'électricité est aussi un bon conducteur de chaleur. Nous verrons dans la suite, avec l'introduction de la distribution statistique de Fermi pour les électrons, que cette hypothèse est fausse et que le succès du modèle de Drude est une pure coïncidence.

Définissons la densité de courant thermique \mathbf{j}_q comme étant un vecteur parallèle au flux de la chaleur, avec module égal à l'énergie thermique par unité de temps qui traverse une surface unitaire perpendiculaire au flux. Pour des petits gradients de température, on observe que \mathbf{j}_q est proportionnel au gradient de température:

$$\mathbf{j}_q = -\kappa \nabla T, \quad (1.10)$$

où κ est la conductivité thermique, définie positive puisque la chaleur propage dans la direction opposée au gradient de température. Imaginons un système à une dimension: une barre de métal en contact avec deux réservoirs thermiques à température $T_1 < T_2$ aux deux extrémités. La loi s'écrit comme $j_q = -\kappa \frac{dT}{dx}$. Selon l'hypothèse (iv) du chaos moléculaire, après une collision un électron a une vitesse distribuée selon l'équilibre thermique locale au point où la collision a eu lieu. Par conséquent, les électrons qui arrivent à un point x provenant du côté froid auront en moyenne une plus basse énergie que ceux provenant du côté chaud de la barre. Ceci implique un flux net d'énergie vers

le coté froid. Un électron qui arrive en x après sa dernière collision en x' aura une énergie moyenne $\mathcal{E}[T(x')]$. Si nous définissons la vitesse moyenne $\bar{v}_x = (\langle v_x^2 \rangle)^{1/2}$, les électrons qui arrivent de droite ont eu en moyenne leur dernière collision en $x + \bar{v}_x \tau$, par définition de τ , et transportent une énergie moyenne $\mathcal{E}[T(x + \bar{v}_x \tau)]$. La densité de courant correspondante est donnée par la densité de ces électrons, $n/2$,⁷ multipliée par leur vitesse et par l'énergie transportée, c. à d. $\frac{n}{2}(-\bar{v}_x)\mathcal{E}[T(x + \bar{v}_x \tau)]$. De même, pour les électrons qui arrivent de gauche la contribution à la densité de courant est $\frac{n}{2}\bar{v}_x\mathcal{E}[T(x - \bar{v}_x \tau)]$. La somme donne finalement

$$j_q = \frac{1}{2}n\bar{v}_x(\mathcal{E}[T(x - \bar{v}_x \tau)] - \mathcal{E}[T(x + \bar{v}_x \tau)]). \quad (1.11)$$

Si la variation de température sur le libre parcours moyen est petite, on peut introduire un développement au premier ordre:

$$j_q = n\bar{v}_x^2 \tau \frac{d\mathcal{E}}{dT} \left(-\frac{dT}{dx} \right). \quad (1.12)$$

De manière non rigoureuse nous pouvons extrapoler la description au cas en trois dimensions. Il suffit de remarquer que $\bar{v}_x^2 = \frac{1}{3}v^2$ puisque nous supposons une distribution isotrope des vitesses. On remarque aussi que $n \frac{d\mathcal{E}}{dT} = \frac{N}{V} \frac{d\mathcal{E}}{dT} = \frac{1}{V} \frac{dQ}{dT} = c_v$, où Q est la chaleur totale et c_v est la chaleur spécifique à volume constant. On à donc

$$\mathbf{j}_q = \frac{1}{3}v^2 \tau c_v (-\nabla T), \quad (1.13)$$

$$\kappa = \frac{1}{3}v^2 \tau c_v, \quad (1.14)$$

L'expression (1.14) est la conductivité thermique selon le modèle de Drude.

Nous pouvons tester la validité du modèle de Drude en dérivant la loi de Wiedemann et Franz. Cette loi empirique dit que le rapport entre les conductivités thermique et électrique est linéaire en température avec un facteur de proportionnalité $\frac{\kappa}{\sigma T}$ pratiquement indépendant de la température et du matériaux en examen. La valeur mesurée pour ce facteur, appelé *nombre de Lorenz*, varie entre 2.1 et $2.8 \times 10^{-8} \text{ J}^2 \text{ K}^{-2} \text{ Coulomb}^{-2}$. En divisant la

7. Le facteur 1/2 vient du fait qu'on ne considère que les électrons qui après une collision partent dans une des deux directions possibles

conductivité thermique (1.14) par la conductivité électrique (1.8) on obtient la loi de Wiedemann et Franz selon le modèle de Drude:

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{c_v m v^2}{3 n e^2}. \quad (1.15)$$

Encore une fois Drude a appliqué les idées pour un gaz classique. En particulier, la chaleur spécifique c_v est $\frac{3}{2} n k_B$ et l'énergie cinétique moyenne est $\frac{1}{2} m v^2 = \frac{3}{2} k_B T$. Le résultat est

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{3}{2} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 T. \quad (1.16)$$

Le résultat est surprenant. Le rapport entre les deux conductivités est linéaire en T et la constante ne dépend que des constantes fondamentales e et k_B , en accord avec les observations expérimentales. En plus, le calcul de la constante dans (1.16) donne

$$\frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{3}{2} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 = 1.11 \times 10^{-8} \text{ J}^2 \text{ K}^{-2} \text{ Coulomb}^{-2}, \quad (1.17)$$

qui est à peu près la moitié de la valeur mesurée. Si on ajoute que à l'époque Drude s'est trompé d'un facteur deux en excès, en obtenant le double de la valeur ci-dessus, on peut imaginer l'optimisme que un tel résultat a produit. Malheureusement une analyse plus détaillée montre que ce résultat est la conséquence de deux erreurs très grossières liées à la description classique de la statistique des électrons. On verra dans la suite que la contribution des électrons à la chaleur spécifique c_v est 100 fois plus petite tandis que la moyenne de v^2 est 100 fois plus grande, si on utilise correctement la statistique de Fermi à la place de la distribution classique de Maxwell-Boltzmann. Ces deux erreurs s'annulent dans l'expression (1.16) qui donne donc un résultat apparemment correct.

En dépit de cette erreur, qui ne dépend pas du modèle de Drude mais plutôt du choix de la mauvaise distribution statistique pour les électrons, le modèle est très efficace. Son succès est surtout dans la description des quantités physiques qui ne dépendent pas du temps de relaxation τ , qui représente par contre la vraie limitation du modèle. Dans le paragraphe qui suit nous verrons brièvement comment l'application de la statistique de Fermi permet d'améliorer beaucoup le modèle de Drude, qui ainsi modifié prend le nom de modèle de Drude-Sommerfeld.

1.4 La théorie de Drude-Sommerfeld

Les électrons sont en réalité des particules obéissant à la statistique quantique de Fermi. Etant donnés les états à une particule $|\mathbf{k}\rangle$, la distribution des populations dans ces états est donnée par

$$n_{\mathbf{k}} = \frac{1}{e^{(\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu)/k_B T} + 1}, \quad (1.18)$$

où $\epsilon_{\mathbf{k}}$ est l'énergie propre associée aux états $|\mathbf{k}\rangle$. Pour le gaz d'électrons libres on aura $\epsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$. On remarque que $n_{\mathbf{k}}$ est toujours plus petit que 1, ce qui correspond au principe d'exclusion de Pauli selon lequel deux particules de Fermi identiques ne peuvent pas occuper le même état quantique. Le paramètre μ est le *potentiel chimique* et est donné par la contrainte sur le nombre total de particules $\sum_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}} = N$. Une propriété importante de (1.18) est sa limite pour $T \rightarrow 0$

$$\lim_{T \rightarrow 0} n_{\mathbf{k}} = \begin{cases} 1 & \epsilon_{\mathbf{k}} < \mu \\ 0 & \epsilon_{\mathbf{k}} > \mu \end{cases}. \quad (1.19)$$

Les N électrons présents dans le système remplissent, à $T = 0$, tous les N états à plus basse énergie. Dans ce cas l'énergie du plus haut niveau rempli est dite *énergie de Fermi* $\epsilon_F = \mu(T \rightarrow 0)$. Pour un gaz libre l'énergie de Fermi est $\epsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$, où k_F est le vecteur d'onde de Fermi ou le plus grand vecteur d'onde occupé par un électron. Si nous tenons compte du spin de l'électron, alors un état avec vecteur d'onde \mathbf{k} peut être occupé par deux électrons de spin opposé. Le comptage des électrons permet de définir ainsi le vecteur d'onde de Fermi en fonction de la densité d'électrons comme $n = \frac{k_F^3}{3\pi^2}$. On remarque que $n_{\mathbf{k}} = n(\epsilon_{\mathbf{k}})$. La fonction

$$n(\epsilon) = \frac{1}{e^{(\epsilon - \mu)/k_B T} + 1} \quad (1.20)$$

est dessinée en Fig. 1.1.

On se pose maintenant le problème de calculer l'énergie totale du système à $T > 0$. Cette énergie est donnée par

$$U = \sum_{\mathbf{k}} 2n_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}}, \quad (1.21)$$

où le facteur 2 tient compte des deux possibles états de spin de l'électron. La somme est définie sur les vecteurs $\mathbf{k} = (\frac{2\pi n_x}{L_x}, \frac{2\pi n_y}{L_y}, \frac{2\pi n_z}{L_z})$ qui correspondent

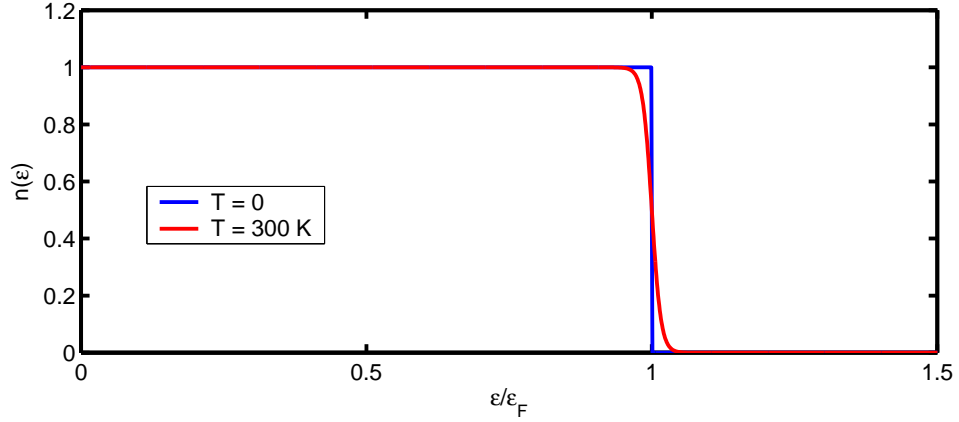


FIG. 1.1 – La distribution de Fermi $n(\epsilon)$ est dessinée pour $T = 0$ (bleu) et $T = 300$ K (rouge) dans le cas $T_F = \epsilon_F/k_B = 3.77 \times 10^4$ K qui correspond au sodium. La variation à la température ambiante par rapport à $T = 0$ est petite et concentrée autour de $\epsilon = \epsilon_F$ sur un intervalle $\delta\epsilon \simeq k_B T$.

aux états d'onde plane d'un électron dans un parallélépipède de dimensions linéaires L_x , L_y , et L_z . Pour un système de taille large nous pouvons approximer la somme par une intégrale: $\sum_{\mathbf{k}} \Delta\mathbf{k} \rightarrow \int d\mathbf{k}$. Puisque l'élément de volume en espace réciproque est $\Delta\mathbf{k} = \frac{(2\pi)^3}{V}$, avec $V = L_x L_y L_z$, nous pouvons remplacer la somme comme suit: $\sum_{\mathbf{k}} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k}$. L'énergie par unité de volume est donc donnée par

$$u = \frac{U}{V} = \frac{1}{4\pi^3} \int \epsilon_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}} d\mathbf{k}. \quad (1.22)$$

Puisque $n_{\mathbf{k}} = n(\epsilon_{\mathbf{k}})$ et $\epsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ ne dépend que de k^2 , on peut intégrer explicitement sur l'angle solide en coordonnées sphériques. On obtient

$$\begin{aligned} u &= \frac{1}{\pi^2} \int \epsilon_k n(\epsilon_k) k^2 dk \\ &= \int_0^\infty g(\epsilon) \epsilon n(\epsilon) d\epsilon, \end{aligned} \quad (1.23)$$

où nous avons changé de la variable k à la variable ϵ . Dans l'équation (1.23) nous avons défini la densité d'états de particule libre

$$g(\epsilon) = \frac{m}{\hbar^2 \pi^2} \sqrt{\frac{2m\epsilon}{\hbar^2}}. \quad (1.24)$$

La densité d'états doit être interprétée de la façon suivante: $g(\epsilon)d\epsilon$ est le nombre de niveaux à un électron avec énergie comprise entre ϵ et $\epsilon + d\epsilon$ par unité de volume. L'intégrale (1.23) ne peut pas être explicitée de façon analytique. De plus, la densité d'états d'un système d'électrons indépendants est une approximation de la réalité physique où les électrons sont sujets à l'interaction électrostatique. Une approche courante est le développement en puissances du rapport $k_B T / \mu$. Cette méthode est très efficace puisque à température ambiante $k_B T / \mu \simeq 0.01$ pour tous les métaux et la distribution $n(\epsilon)$ ne diffère pas beaucoup de la distribution à $T = 0$. Nous ne voulons pas affronter les détails de ce calcul et essayons par contre une dérivation plus heuristique. La région $\Delta\epsilon \sim k_B T$ contient approximativement $g(\epsilon_F)(k_B T)$ états. Les électrons qui à $T = 0$ occupent ces états, à température T vont occuper des états avec énergie $k_B T$ plus haute en moyenne. La variation totale d'énergie est donc

$$u(T) - u(0) \simeq g(\epsilon_F)(k_B T)^2. \quad (1.25)$$

Le résultat obtenu par le plus rigoureux développement en série est l'expression (1.25) multipliée par un facteur $\pi^2/6$ qui est de l'ordre de l'unité.

La chaleur spécifique est donc donnée par

$$c_v = \left. \frac{\partial u}{\partial T} \right|_n \simeq \frac{\pi^2}{3} g(\epsilon_F) k_B^2 T. \quad (1.26)$$

Pour un gaz libre, la chaleur spécifique s'écrit aussi dans la forme

$$c_v = \frac{\pi^2}{2} \frac{k_B T}{\epsilon_F} n k_B. \quad (1.27)$$

Le résultat pour une distribution classique de Maxwell-Boltzmann était $c_v = 3nk_B/2$. La théorie quantique prévoit donc une correction d'un facteur $\frac{\pi^2}{3} \frac{k_B T}{\epsilon_F}$. Cette correction est, à $T = 300$ K, de l'ordre de 10^{-2} pour la plupart des métaux. Ce résultat nous mène aux conclusions suivantes.

Chaleur spécifique - La contribution des électrons à la chaleur spécifique est donc très petite. A la température ambiante la chaleur spécifique est pratiquement déterminée par les degrés de liberté des ions seulement.⁸ Ce n'est

8. La contribution des ions à basse température est proportionnelle à T^3 , selon la loi de Debye du cristal harmonique quantique. A de plus hautes températures, la chaleur spécifique atteint la valeur $3n_c k_B T$ prévue par la loi classique de Dulong et Petit, où n_c est la densité des ions du cristal.

qu'à de très basses températures que la contribution électronique est dominante.

Libre parcours moyen - La distribution de Fermi implique qu'à la température ambiante les électrons prenant part à la conduction sont les électrons proches du niveau de Fermi. La vitesse moyenne est donc de l'ordre de $v_F = (\hbar/m)k_F$. Le chemin libre moyen $l = v_F\tau$ peut être estimé en introduisant la valeur de τ obtenue par (1.8) avec la valeur expérimentale de σ . Le résultat est de l'ordre de 100 Å à la température ambiante et de un à deux ordres de grandeur plus long à basse température. Ceci nous renvoie à la discussion faite à la fin de la Section 1.2 sur l'origine physique des processus de choc que les électrons subissent dans un solide.

Conductivité thermique - La conductivité thermique, selon le modèle de Drude, est donnée par (1.14). En utilisant encore un fois la vitesse de Fermi en tant que vitesse moyenne, on a que $v^2 \simeq v_F^2 = \frac{2\epsilon_F}{m}$ qui est de l'ordre de $\epsilon_F/k_B T$ plus grande que la valeur estimée par la distribution de Maxwell-Boltzmann, $v^2 \simeq \frac{k_B T}{m}$. En même temps nous avons vu que la chaleur spécifique est environ $\epsilon_F/k_B T$ fois plus petite que la valeur classique. Ces deux fautes d'estimation d'un facteur 100 se compensent par pur hasard dans l'expression de Drude pour la conductivité thermique. Le résultat numérique correcte est donc très proche de celui obtenu à l'aide de la distribution de Maxwell-Boltzmann. La loi de Wiedemann et Franz est maintenant donnée par

$$\frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 = 2.44 \times 10^{-8} \text{ J}^2 \text{K}^{-2} \text{Coulomb}^{-2}. \quad (1.28)$$

Comme déjà remarqué, la loi de Wiedemann et Franz est un des plus grands succès de la théorie de Drude-Sommerfeld. L'accord avec la théorie est excellent à basse et à haute température. Dans un régime de température intermédiaire, des déviations sont toutefois présentes. Ces déviations sont dues à la plus importante des approximations faites: celle du temps de relaxation. La combinaison de mécanismes physiques qui est à la base de la loi de Wiedemann et Franz est donc "résistante" aux autres approximations, particulièrement celles d'électrons libres et indépendants, qui ont été introduites. D'autres prévisions de la théorie expliquent moins bien les résultats expérimentaux, principalement à cause de l'hypothèse d'électrons libres. En réalité le théorème de Bloch nous dit que les électrons dans un cristal se comportent comme des particules libres, mais leurs énergie cinétique est donnée par la structure à bandes d'un solide et diffère donc beaucoup de la simple

hypothèse de particule libre $\frac{\hbar^2 k^2}{2m}$.

En conclusion, nous avons vu les difficultés impliquées par la construction d'une théorie cinétique pour la description d'un phénomène physique à N-corps. Les hypothèses faites dans ce chapitre nous paraissent en ce moment très heuristiques et pas du tout rigoureuses. En plus, nous avons totalement négligé les collisions entre particules et nous avons pris en compte celles avec le milieu de manière très phénoménologique. Nous comprenons donc l'importance qu'aurait une théorie cinétique formelle et rigoureuse pour les systèmes à N-corps. Une telle théorie nous permettrait de dériver immédiatement des modèles comme ceux de la conductivité thermique et électrique, avec un sentiment beaucoup plus précis de la portée des approximations introduites. C'est ainsi qu'une théorie cinétique formelle a été développée à la fin du 19ème siècle, principalement par Ludwig Boltzmann (1844-1906), avec le but initial de décrire les phénomènes de transport d'un gaz d'atomes dans une enceinte thermiquement isolée et donc en général hors de l'équilibre thermodynamique. Dans les chapitres qui suivent nous nous intéresseront à la dérivation de la théorie cinétique de Boltzmann et à ses applications aux différents phénomènes de transport.