

# Capacité calorifique des électrons dans un métal

1

D'après les expériences,

① la loi empirique de Dulong et Petit 1810,

est que pour la plupart des matériaux,

à température ambiante,

la capacité calorifique molaire est

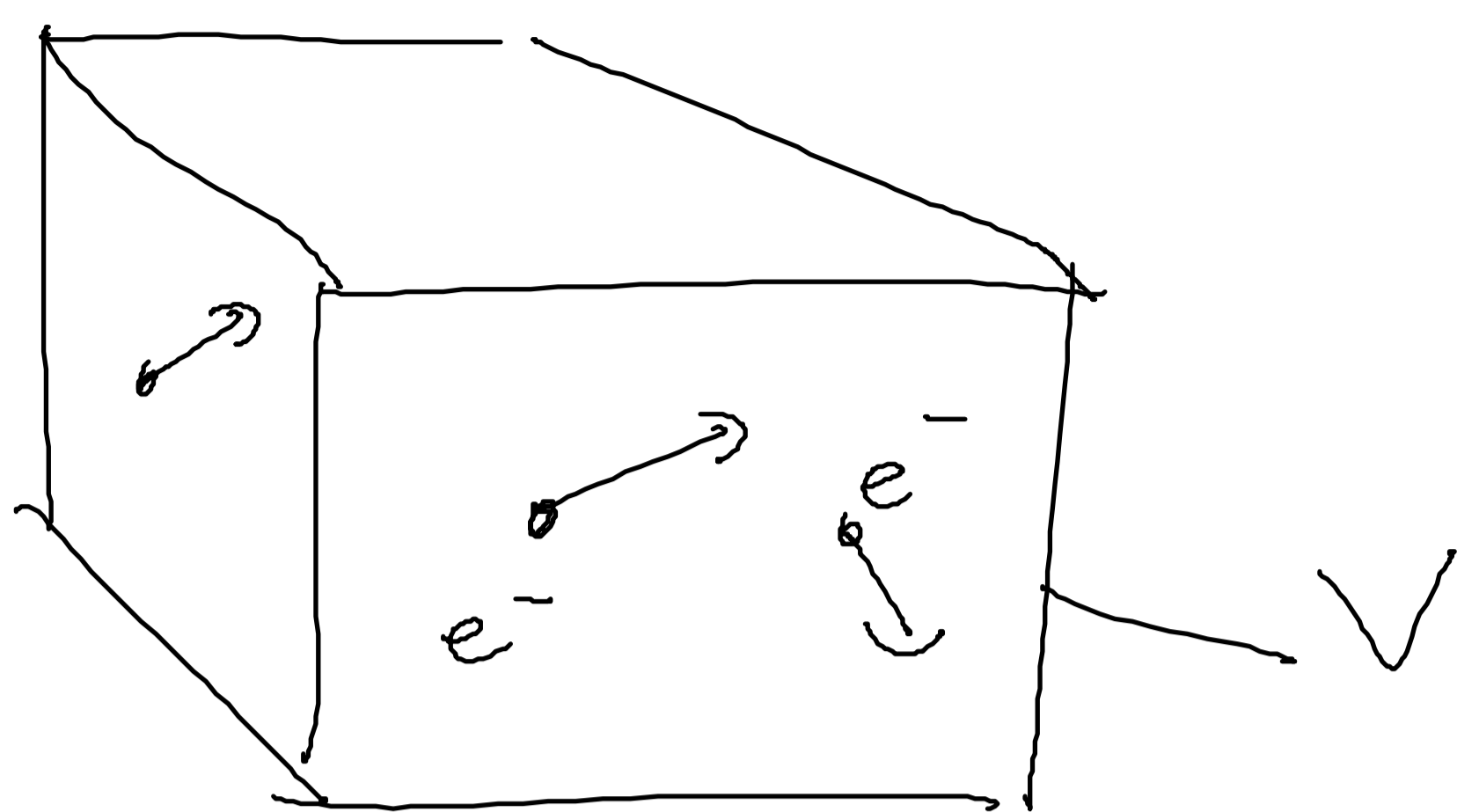
$$C_{\text{mol}} \approx 3R \approx 3 k_B N_A \approx 25 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

↑                    ↑  
cte de Boltz.       nombre Avogadro

L'explication s'obtient en considérant les noyaux comme classiques, et en oubliant la contribution des électrons libres,

cf TD n° 5.

2



Si on considère les  $e^-$  comme des particules classiques libres, i.e. modèle d'un gaz parfait,  
 alors on obtiendrait une contribution non négligeable :

$$C_{e \text{ moléculaire}} = 3 \cdot \left( \frac{1}{2} R \right) \approx 12 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

↑  
 car 3 Dim  
 ↓  
 d'après le théorème d'équipartition  
 de l'énergie,  $\text{TDm}^4$ : " $\frac{1}{2} RT$  par terme quadratique"

ici on a 3 termes:  $E = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$

Au total on aurait

$$C_{\text{tot}}^{\text{mol.}} = \left( \underset{\substack{\uparrow \\ \text{noyaux}}}{3R} + \underset{\substack{\uparrow \\ e^-}}{\frac{3}{2}R} \right) \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

$$\approx 37 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

non conforme avec les expériences. (La Dulong Petit)  
 donc ce modèle d' $e^-$  classiques est non acceptable.

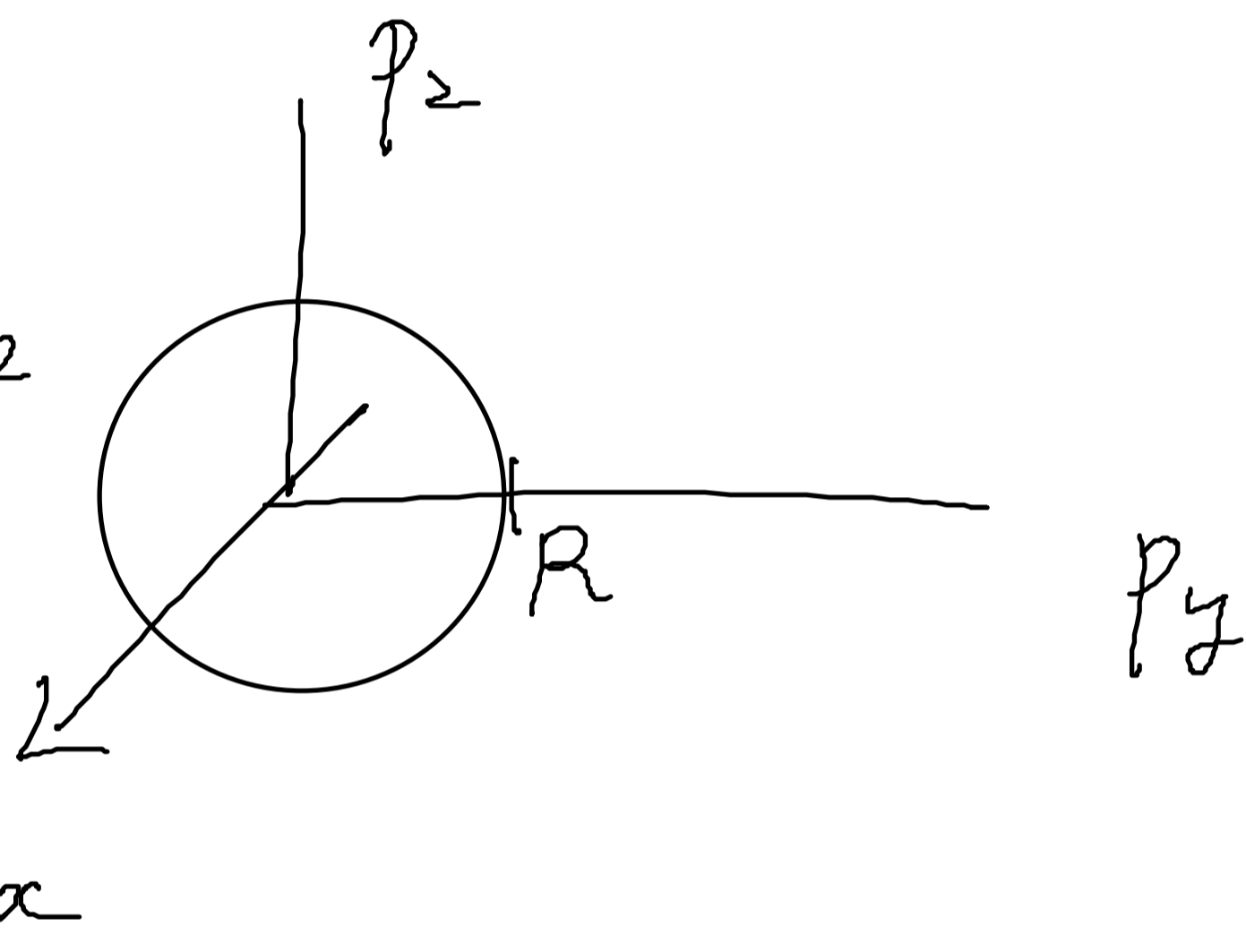
③ L'énergie d'un  $e^-$  libre est seulement son énergie cinétique:

← Hamiltonien

$$\mathcal{E} = H(q, p) = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \quad \text{: indépendant de la position}$$

$$\Leftrightarrow p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 = 2m\mathcal{E} = R^2 \quad q \in \text{volume } V$$

équation d'une sphère  
de rayon  $R = (2m\mathcal{E})^{1/2}$ :



donc  $\text{Vol}((q, p) \text{ tq } H(q, p) \leq \mathcal{E})$  ! intérieur de la sphère

$$= V \cdot \left( \frac{4}{3} \pi R^3 \right) \leftarrow \text{volume de la Boule de rayon } R \text{ dans } \mathbb{R}^3$$

D'après la formule de Weyl:

$$n(\mathcal{E}) \approx \frac{2 \times \text{Vol}((q, p) \text{ tq } H(q, p) \leq \mathcal{E})}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{2 \cdot V \cdot 4\pi R^3}{3 \cdot 8 \cdot \pi^3 \hbar^3}$$

car il ya 2 états de spins pour chaque "état spatial"

$$1 \quad n(\mathcal{E}) = \frac{V (2m\mathcal{E})^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3} = \alpha \mathcal{E}^{3/2} \quad \text{avec } \alpha = \frac{V(2m)^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3}$$

On déduit la densité d'états

$$2 \quad f(\mathcal{E}) = n'(\mathcal{E}) = \frac{3}{2} \alpha \mathcal{E}^{1/2}$$

3



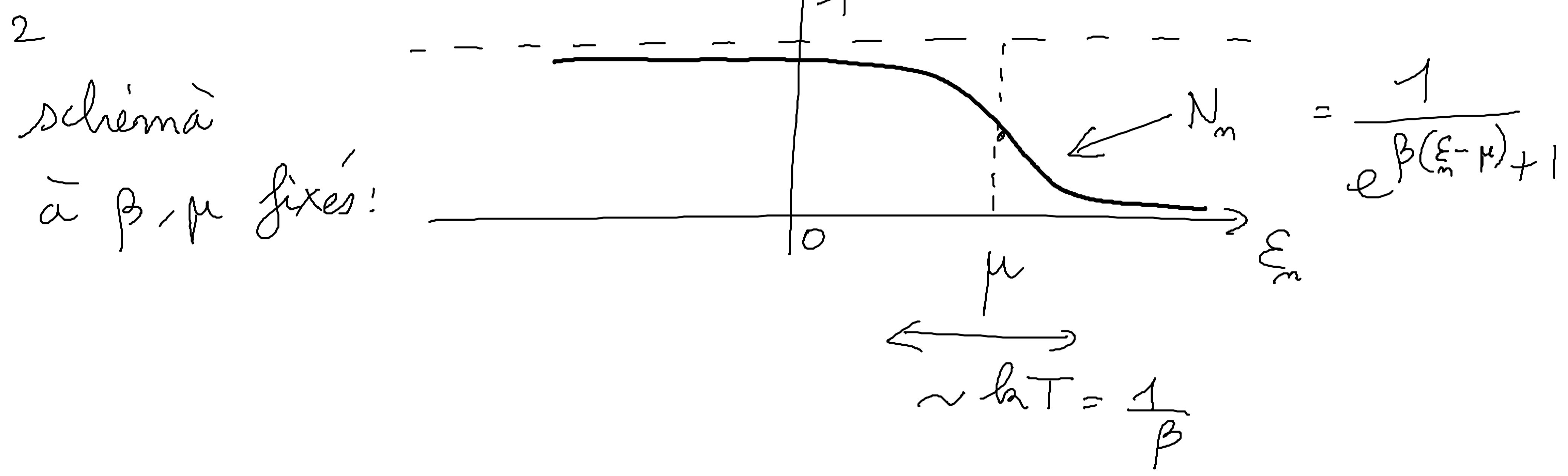
4

$$5 \quad f'(\mathcal{E}) = n''(\mathcal{E}) = \frac{3}{4} \alpha \mathcal{E}^{-1/2}$$

$$6 \quad \frac{n''(\mathcal{E})}{n'(\mathcal{E})} = \frac{1}{2\mathcal{E}}$$

1 4  $N_m = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_m - \mu)} + 1}$  : nombre moyen d'électrons

dans l'état  $\varphi_m$ .



3  $N = \int N_m dm = \int_{\mathbb{R}} N_m \frac{dm}{d\epsilon} d\epsilon$

4 
$$N = \int_{\mathbb{R}} \frac{g(\epsilon)}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1} d\epsilon$$

5  $E = \int \epsilon_m N_m dm = \int_{\mathbb{R}} \epsilon_m N_m \frac{dm}{d\epsilon} d\epsilon$

6 
$$E = \int_{\mathbb{R}} \frac{\epsilon g(\epsilon)}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1} d\epsilon$$

5. En particulier à température nulle,

1  $T=0 \iff \beta \rightarrow \infty,$

la distribution de Fermi est la fonction indicatrice de l'intervalle  $(-\infty, \mu_0)$ :

2 
$$\mathbb{1}_{(-\infty, \mu_0)}(\varepsilon) := \begin{cases} 1 & \text{si } \varepsilon < \mu_0 \\ 0 & \text{si } \varepsilon > \mu_0 \end{cases}$$



4

alors

$$N = \int_0^{\mu_0} g(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^{\mu_0} \frac{dm}{d\varepsilon} d\varepsilon = \int_{m(0)=0}^{m(\mu_0)} dm$$

5

$$= m(\mu_0) = \frac{V}{(4\pi)^{3/2}} \frac{(2m\mu_0)^{3/2}}{h^3}$$

6  $\iff \rho = \frac{N}{V} = \frac{(2m\mu_0)^{3/2}}{3\pi^2 h^3}$  : densité d'électrons

$$\Leftrightarrow \mu_0 = \left( 3\pi^2 \cdot 2 \right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m} \quad \text{6 bis}$$

: "Énergie de Fermi"

Application numérique :

$$\mu_0 = \left[ 3\pi^2 \times 2.62 \times 10^{28} \right]^{2/3} \times \left( \frac{1.055 \times 10^{-34}}{2 \times 9.31 \times 10^{-31}} \right)^2$$

$$= 5.04 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$= 3.1 \text{ eV}$$

Pour un électron situé à l'énergie de Fermi,

son énergie est

$$\mu_0 = \frac{p^2}{2m} = \frac{1}{2} m v^2$$

$$\Leftrightarrow v = \left( \frac{2\mu_0}{m} \right)^{1/2} = \left( \frac{2 \times 5.04 \times 10^{-19}}{9.31 \times 10^{-31}} \right)^{1/2} \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

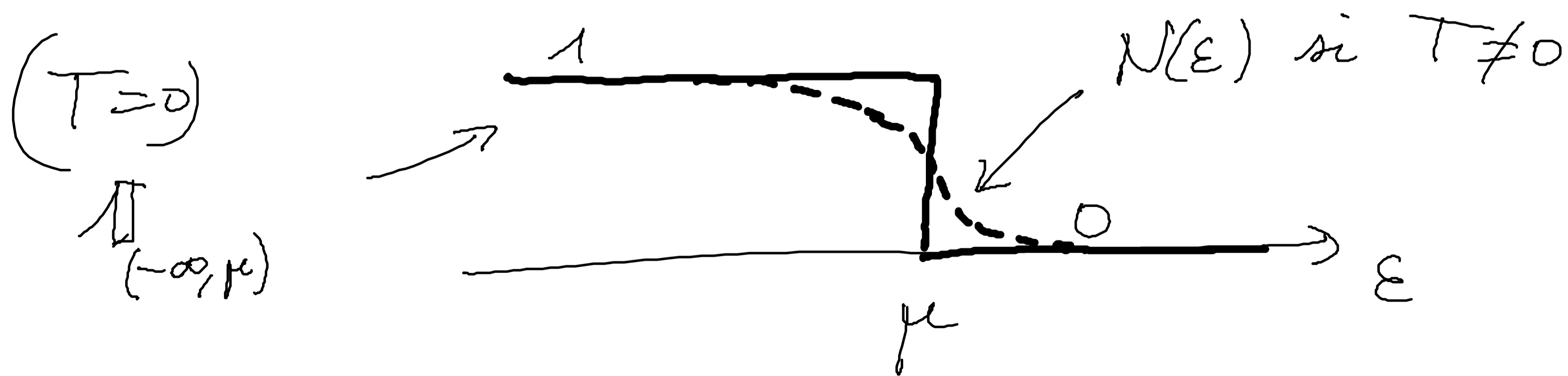
$$= 10^6 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

⑥. A température non nulle, mais faible,  
 ie si  $\beta \gg 1$ , on utilise la  
formule asymptotique de Sommerfeld :

pour une fonction  $u \in C_c^\infty(\mathbb{R})$ ,

$$\int_{-\infty}^{\mu} u(\varepsilon) N(\varepsilon) d\varepsilon = \int_{-\infty}^{\mu} u(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6\beta^2} u'(\mu) + O\left(\frac{1}{\beta^3}\right)$$

rem : le premier terme est l'expression si  $T=0$ ,  
 le deuxième terme est une correction  
 si  $T \ll 1$ , une contribution de  $N(\varepsilon)$   
 au voisinage de  $\varepsilon \approx \mu$  :





alors

$$N = \int_{\mathbb{R}} \frac{g(\varepsilon)}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1} d\varepsilon \quad (5-4)$$

$$= \int_{-\infty}^{\mu} g(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6\beta^2} g'(\mu) + O\left(\frac{1}{\beta^3}\right) \quad (7-1)$$

$$= m(\mu) + \frac{\pi^2 k_B^2 T^2}{6} m''(\mu) + O\left(\frac{1}{\beta^3}\right) \quad (6-5)$$

si  $N$  : nombre total d'électrons est fixé,

alors  $\mu(T)$  dépend de  $\beta = \frac{1}{k_B T}$ .

Posons  $\mu(T) = \mu_0 + T \mu_0' + \frac{T^2}{2} \mu_0'' + \dots$

: développement  
de Taylor

alors

$$(8-1) \iff N = m\left(\mu_0 + T \mu_0' + \frac{T^2}{2} \mu_0'' + O(T^3)\right) + \frac{\pi^2}{6} k_B^2 T^2 m''(\mu_0) + O(T^3)$$

$$\Leftrightarrow N = m(\mu_0) + m'(\mu_0) \left( T \mu_0' + \frac{T^2}{2} \mu_0'' \right) \\ + \frac{1}{2} m''(\mu_0) (T \mu_0')^2 \\ + \frac{\pi^2}{6} k^2 T^2 m''(\mu_0) + O(T^3)$$

$$1 \quad = m(\mu_0) + T \cdot m'(\mu_0) \mu_0' \\ + T^2 \left[ \frac{1}{2} m'(\mu_0) \mu_0'' + \frac{1}{2} m''(\mu_0) \mu_0'^2 + \frac{\pi^2}{6} k^2 m''(\mu_0) \right] \\ + O(T^3)$$

or  $N$  fixé indépt de  $T$  donc

$$N = m(\mu_0) \quad : \text{ déjà obtenue en (6-5)}$$

$$\text{et } m'(\mu_0) \mu_0' = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \mu_0' = 0 \\ \text{car } m'(\mu_0) \neq 0,$$

$$\text{et } \frac{1}{2} m'(\mu_0) \mu_0'' + \frac{\pi^2}{6} k^2 m''(\mu_0) = 0$$

$$\Leftrightarrow \mu_0'' = - \frac{\pi^2}{3} \frac{k^2 m''(\mu_0)}{m'(\mu_0)} \stackrel{(4-6)}{=} - \frac{\pi^2 k^2}{6 \mu_0}$$

donc

$$2 \quad \mu(T) = \mu_0 - \frac{T^2 \pi^2 k^2}{12 \mu_0} + O(T^3) \\ = \mu_0 \left( 1 - \frac{T^2 \pi^2 k^2}{12 \mu_0^2} \right) + O(T^3)$$

(7)

$$\begin{aligned}
 E & \stackrel{(5-6)}{=} \int_{\mathbb{R}} \frac{\varepsilon f(\varepsilon)}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} d\varepsilon \\
 & \stackrel{(7-1)}{=} \int_0^{\mu} \varepsilon f(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6\beta^2} \underbrace{\left( f(\mu) + \mu f'(\mu) \right)}_{\text{dérivée de } \varepsilon f(\varepsilon)} + O\left(\frac{1}{\beta^4}\right)
 \end{aligned}$$

or  $\varepsilon f(\varepsilon) = \frac{3}{2} \alpha \varepsilon^{3/2}$   
(4-2)

donc

$$E \stackrel{(4-2)}{=} \frac{3}{2} \alpha \frac{2}{5} \left[ \varepsilon^{5/2} \right]_0^{\mu} + \frac{\pi^2}{6} h^2 T^2 \left( \frac{3}{2} \alpha \mu^{1/2} + \mu \frac{3}{4} \alpha \mu^{-1/2} \right) + O\left(\frac{1}{\beta^4}\right)$$

$$= \frac{3\alpha}{5} \mu^{5/2} + \frac{\pi^2 h^2 T^2 \alpha 3}{8} \mu^{1/2} + O(T^4) + O\left(\frac{1}{\beta \mu}\right)^4$$

$\mu(T)$  car  $(1+x)^{5/2} = 1 + \frac{5}{2}x + \dots$

$$\stackrel{(9-2)}{=} \frac{3\alpha}{5} \mu_0^{5/2} \left( 1 - \frac{5T^2 \pi^2 h^2}{2 \cdot 12 \mu_0^2} \right) + \frac{3\pi^2 h^2 T^2 \alpha}{8} \mu_0^{1/2} \left( 1 - \frac{T^2 \pi^2 h^2}{2 \cdot 12 \mu_0^2} \right) + O(T^3)$$

$$= \frac{3\alpha}{5} \mu_0^{5/2} + T^2 \left[ -\frac{\beta \alpha \mu_0^{5/2} 5 \pi^2 h^2}{5 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4 \cdot \mu_0^2} + \frac{3 \pi^2 h^2 \alpha \mu_0^{1/2}}{8} \right] + O(T^3)$$

$$E = \frac{3\alpha}{5} \mu_0^{\frac{5}{2}} + \frac{T^2 \alpha \mu_0^{\frac{1}{2}} h^2 \pi^2}{4} + O(T^3)$$

on déduit la capacité calorifique molaire

$$C = \frac{dE}{dT} = \gamma T + O(T^2)$$

avec 
$$\gamma = \frac{\alpha \mu_0^{\frac{1}{2}} h^2 \pi^2}{2} = \frac{N_A h^2 \pi^2}{2 \mu_0}$$

pour une mole : 
$$N_A = \alpha \mu_0^{\frac{3}{2}} \quad (6-5)$$

8

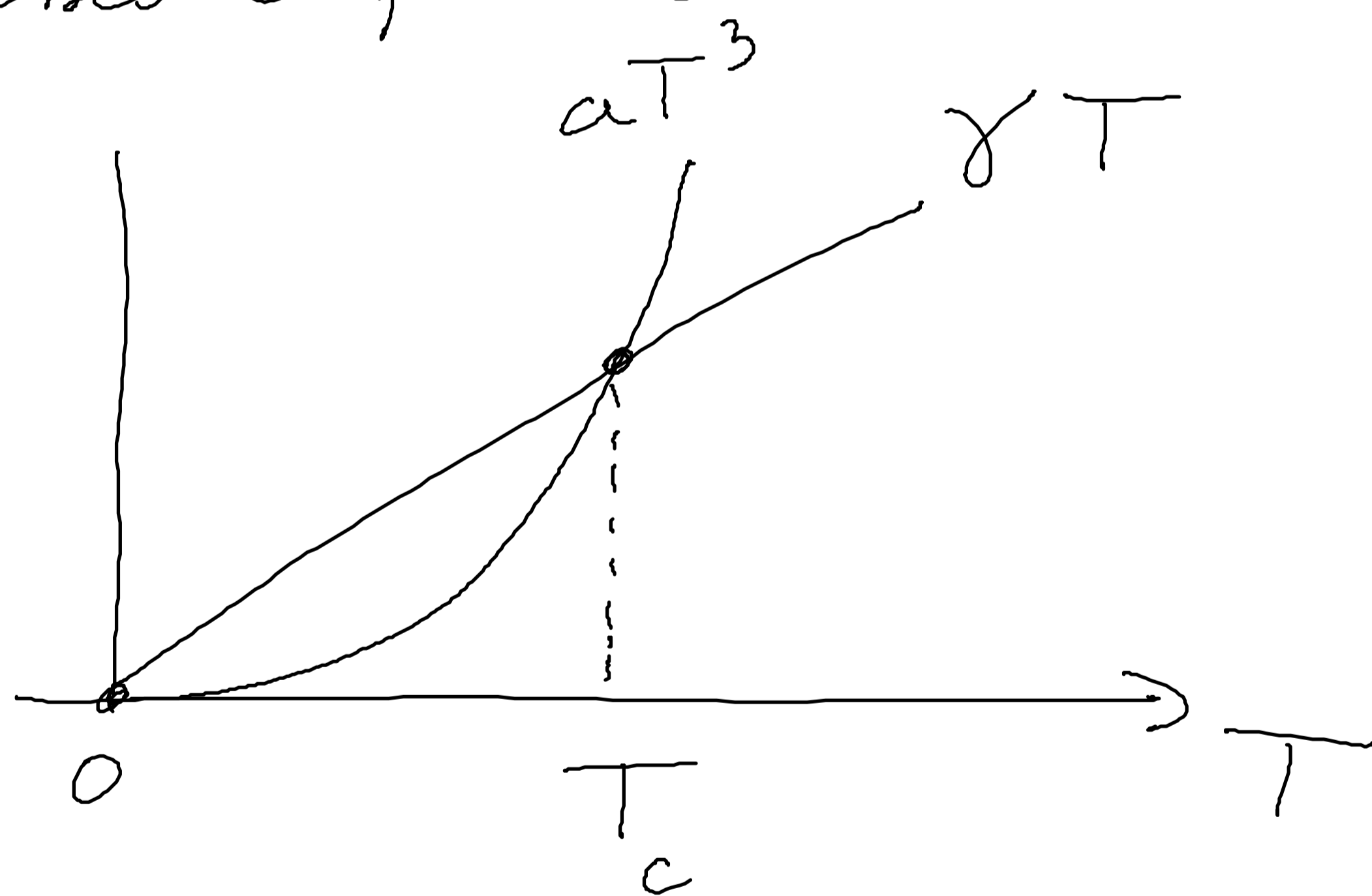
## Application numérique

$$\gamma = \frac{N_A k^2 \pi^2}{2 \mu(0)} = \frac{8,31 \times 1,38 \times 10^{-23} \pi^2 \text{ J J}}{2 \times 5,04 \times 10^{-19} \text{ J K K}}$$
$$= 1,1 \times 10^{-3} \text{ J/K}^2$$

à  $T = 300 \text{ K}$ ,  $C_e = \gamma T = 0,4 \frac{\text{J}}{\text{K}}$

négligeable devant  $C = 25 \frac{\text{J}}{\text{K}}$  de DuLong et petit

pour les basses températures



on a  $a T_c^3 = \gamma T_c$

$$\Leftrightarrow T_c = \sqrt{\frac{\gamma}{a}} = \left( \frac{1,3 \times 10^{-3} \frac{\text{J K}^4}{\text{K}^2 \text{ J}}}{27} \right)^{1/2}$$
$$= 1,4 \text{ K}$$