

PC 19 - Corrigé

**Chaleur spécifique électronique du graphite**

1. Il y a 2 atomes de carbone (donc 2 électrons libres) par hexagone, car chaque carbone à un sommet appartient à 3 hexagones : 6 sommets  $\times$   $1/3 = 2$ .

La densité cherchée est  $\sigma = 2/A$ , avec  $A$  = aire d'un hexagone :

$$A = 6 \frac{\sqrt{3}}{4} d^2 \approx 5,23 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$$

$$\text{Soit : } \sigma = 3,8 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-2}.$$

$$2. \quad E_{n_1, n_2} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (n_1^2 + n_2^2), \quad n_i \in \mathbb{N}^*$$

$$\Delta E = E(n_i+1) - E(n_i) \text{ est de l'ordre de } n_i \frac{\hbar^2}{mL^2}, \text{ soit } \Delta E \approx 10^{-35} n_i \text{ J} = 10^{-16} n_i \text{ eV}$$

Or  $k_B T \approx 1/40 \text{ eV}$ . Donc  $\Delta E \ll k_B T$ , même pour des  $n_i$  élevés (un ordre de grandeur des valeurs maximales de  $n_i$  est donné, disons, par  $10^{10}$  ; en effet, si les états les plus bas étaient tous occupés, ce qui n'est pas le cas,  $n_i$  max serait donné par la racine du nombre d'électrons du carré  $L \times L$ , soit environ  $10^8$ ).

3. Dans cet espace, les états (points de coordonnées entières) forment un réseau carré unitaire : à chaque point peut être associé un carré de surface  $1 \times 1 = 1$ . Donc le nombre d'états contenus dans une surface  $S$  du plan  $(n_1, n_2)$  est tout simplement égal à cette surface, pourvu que l'on puisse négliger les effets de bord, c'est-à-dire que le nombre d'états soit grand (surface  $S$  grande devant 1).

Les états de même énergie  $E$  sont sur le cercle d'équation :

$$n_1^2 + n_2^2 = \frac{2mL^2 E}{\hbar^2 \pi^2}, \text{ dont le rayon est } R = \sqrt{\frac{2mL^2 E}{\hbar^2 \pi^2}}.$$

Les états dont l'énergie est comprise entre  $E$  et  $E + dE$  sont donc compris dans la couronne circulaire entre les cercles correspondants de rayon  $R$  et  $R + dR$ , dont la surface est :  $dS = 2\pi R dR = \pi d(R^2)$ .  $dE$  est par définition petit, mais peut être considéré comme grand devant  $\Delta E$  (ce qui assure que  $dS$  contient un grand nombre d'états).

En tenant compte du spin qui double le nombre des états, et des conditions aux limites qui imposent de ne considérer que le quart de la couronne dans le premier quadrant ( $n_i > 0$ ), le nombre d'états cherché est donc :

$$dN = 2 \frac{1}{4} \pi d(R^2) = \frac{\pi}{2} \frac{2mL^2}{\hbar^2 \pi^2} dE = \frac{4\pi mL^2}{h^2} dE$$

$$\text{La densité d'états électronique est donc : } g(E) = \frac{dN}{dE} = \frac{4\pi mL^2}{h^2} = \text{cste}$$

(On peut éventuellement la ramener à l'unité de surface.)

4. Le nombre d'états pour un électron dans l'élément  $d\Gamma$  de l'espace des phases est donné par (avec un facteur 2 dû au spin) :

$$dN = 2 \frac{d\Gamma}{h^2} = 2 \frac{dx dy dp_x dp_y}{h^2} = 2 \frac{dx dy 2\pi p dp}{h^2} = 4\pi m \frac{dx dy dE}{h^2}$$

Les particules étant libres, l'énergie ne dépend pas de la position, et après intégration on retrouve la densité d'états pour un électron dans le plan  $L \times L$  :  $g(E) = \frac{dN}{dE} = \frac{4\pi m L^2}{h^2} = cste$

Rem :  $g(E) = cste$  tient au fait que l'on est à 2D ; à 3D,  $g(E)$  est proportionnel à  $\sqrt{E}$  (on aurait :  $g(E)dE = 2L^3 \frac{4\pi p^2 dp}{h^3}$ , voir cours), et à une dimension,  $g(E)$  est proportionnel à  $1/\sqrt{E}$  ( $g(E)dE = 2L \frac{dp}{h}$ ).

5. Le nombre total d'électrons est :  $\sigma L^2 = \int_0^\infty \bar{N} g(E) dE$

où  $\bar{N}$  est le nombre moyen d'occupation, donné dans le cadre de la statistique de Fermi-Dirac par :  $\bar{N} = \frac{1}{\exp[\beta(E - \mu)] + 1}$

$$\sigma L^2 = \frac{4\pi m L^2}{h^2} \frac{1}{\beta} \ln(e^{\beta\mu} + 1) \quad \text{Soit : } e^{\beta\mu} + 1 = e^{\beta \frac{\sigma h^2}{4\pi m}}$$

$\mu \gg k_B T$  :  $e^{\beta\mu} \gg 1$  et finalement  $\mu \approx \frac{\sigma h^2}{4\pi m}$ , indépendant de T

$\mu_F = \frac{\sigma h^2}{4\pi m}$  peut être retrouvé en remarquant qu'à 0 K,  $\bar{N} = 1$  pour  $E < \mu_F$  et  $\bar{N} = 0$  pour

$E > \mu_F$ , et donc :  $\sigma L^2 = \int_0^{\mu_F} g(E) dE = \frac{4\pi m L^2}{h^2} \mu_F$ , d'où  $\mu_F$ .

Numériquement,  $\mu_F = \frac{3,8 \cdot 10^{19} (6,63)^2 10^{-68}}{4\pi 0,9 \cdot 10^{-30}} \frac{1}{1,6 \cdot 10^{-19}} \approx 9,2 \text{ eV}$

$\mu \gg k_B T$  se trouve ainsi justifié a posteriori, même pour des températures élevées.

6.  $\bar{E}$  étant l'énergie moyenne par électron, on a :  $\sigma L^2 \bar{E} = \int_0^\infty \bar{N} E g(E) dE$

$$\bar{E} = \frac{4\pi m}{\sigma h^2} \int_0^\infty \frac{E dE}{e^{\beta(E-\mu)} + 1} \approx \frac{1}{\mu} \mu^2 \left( \frac{1}{2} + \frac{\pi^2}{6} \frac{1}{(\beta\mu)^2} \right)$$

$$\bar{E} \approx \frac{\mu}{2} + \frac{\pi^2}{6} \frac{(k_B T)^2}{\mu}$$

La capacité calorifique molaire des électrons libres est  $C_e = N_A \frac{\partial \bar{E}}{\partial T}$

Ce qui donne, puisque  $\mu \approx \mu_F = cste$  :

$$C_e = N_A \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B^2 T}{\mu} = R \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B T}{\mu}$$

Numériquement :  $C_e \approx 2,56 \cdot 10^{-4} T$ , en J.mole<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>

A 300 K,  $C_e \approx 0,076 \text{ J.mole}^{-1}.\text{K}^{-1} \ll C$  : la capacité calorifique du réseau est largement prédominante.

On peut montrer qu'à très basse température, ce sont les vibrations du réseau (phonons) qui sont responsables du terme en  $T^3$ , et le terme en  $T$  est la contribution  $C_e$  des électrons libres. On retrouve bien ici la dépendance en T, mais elle est trop faible : le modèle du gaz plan apparaît trop simpliste.