

Chapitre 5

Théorie cinétique, équation de Boltzmann

5.1 Introduction

Jusqu'à présent, les systèmes dont il a été question étaient supposés se trouver dans un état d'équilibre macroscopique. Plus précisément, il était supposé que les systèmes étaient placés "depuis longtemps" dans des conditions définies par des valeurs déterminées de paramètres extérieurs. En fait, on constate expérimentalement que lorsque les conditions extérieures imposées à un système changent brusquement, des processus physiques se mettent en action de telle sorte à faire évoluer le système vers un nouvel état d'équilibre adapté aux nouvelles conditions. Lorsque les nouvelles conditions sont fixes, cette adaptation exige un certain laps de temps, appelé *temps de relaxation du système*. Ainsi, dire qu'un système est soumis depuis longtemps à certaines conditions extérieures signifie qu'il y est soumis depuis un laps de temps grand par rapport à son temps de relaxation.

L'un des buts de toute *théorie cinétique* est de décrire cette évolution d'un système d'un état d'équilibre vers un autre. Plus généralement, elle se propose de décrire l'évolution de systèmes hors équilibre, au moins pour des situations pas trop éloignées d'un équilibre. Cette description s'appuie sur des *équations cinétiques*, qui dépendent de la nature du système, des interactions entre constituants et des paramètres caractérisant l'état macroscopique du système. Dans le cas des gaz classiques dilués, il est possible d'obtenir, sous certaines hypothèses, une équation cinétique que Boltzmann fut le premier à établir en 1872.

Dans une telle situation hors équilibre, certaines propriétés macroscopiques telles que la concentration, la vitesse moyenne des particules, la température, le potentiel électrique, peuvent avoir des valeurs différentes d'un point à un autre à l'intérieur du système. Il en résulte divers *écoulements* (de matière, de chaleur ou de charges électriques) au sein du système, donnant lieu à ce qu'on appelle les *phénomènes de transfert*.

5.2 Le modèle de Boltzmann

Ce modèle est celui d'un gaz parfait classique. Il est applicable à tout système assimilable à un gaz de N particules identiques, sans structure (autre que le spin), contenu dans une boîte de volume V . Ce gaz est supposé suffisamment dilué pour être presque parfait. La distance moyenne entre les particules, évaluée à $d = (n)^{-1/3}$ où $n = \frac{N}{V}$ est la densité particulaire, est supposée grande devant la portée r_0 des interactions entre particules, ce qui fait que les particules peuvent être considérées comme "libres" et indépendantes dans une très large mesure. Plus précisément, on suppose que l'énergie potentielle d'interaction entre les particules est négligeable le plus clair du temps devant leur énergie

cinétique moyenne, ce qui est d'autant mieux vérifié que le gaz est dilué et se trouve à température suffisamment élevée. La seule situation pour laquelle cette interaction ne peut être négligée est celle où, par exemple, deux particules viennent à proximité l'une de l'autre et effectuent ce qu'on appelle une *collision*¹. Ainsi, les seules interactions se résument à ces collisions, que l'on suppose être élastiques et qui, en redistribuant l'énergie entre les particules, ont un rôle primordial dans le retour vers l'équilibre d'un gaz initialement hors équilibre.

Comme la température est supposée suffisamment élevée et la densité suffisamment faible, la longueur d'onde thermique des particules $\lambda_T = h/\sqrt{2\pi mk_B T}$ est faible devant la distance moyenne d entre les particules : $\lambda_T \ll d$. Du point de vue quantique, ces conditions font que chaque particule peut être considérée comme une particule classique pour laquelle on peut définir à la fois la position et la quantité de mouvement.

D'une façon générale, on décrit les états de ce système de N particules ponctuelles classiques indiscernables au moyen d'un espace des phases à $6N$ dimensions où chaque état possible du système est représenté par un point dont les $6N$ coordonnées sont les coordonnées de positions et les composantes des quantités de mouvement des N particules. Dans cet espace, on définit une fonction de distribution (à $6N$ variables) qui définit la loi de probabilité des états du système². Cependant, dans le cas d'un gaz dilué, il n'est pas nécessaire d'avoir recours à cette description complète. En effet, que le gaz soit ou non en équilibre, la plupart de ses propriétés macroscopiques sont convenablement décrites au moyen d'une fonction de distribution à *une particule seulement*, définie sur l'espace des phases à une particule, appelé *espace- μ* , selon la terminologie introduite par Ehrenfest en 1911. Cette simplification résulte du fait déjà signalé que, dans un gaz dilué, les interactions entre particules sont négligeables, sauf lors des collisions. Cette fonction de distribution $D(\vec{r}, \vec{p}, t)$ est, a priori, une fonction de 7 variables : les 3 coordonnées et les 3 composantes de quantité de mouvement d'une particule, et du temps.

Nous admettons dans la suite qu'à l'équilibre thermodynamique global pour lequel toutes les grandeurs macroscopiques (telles que densité, température, pression) sont spatialement uniformes et indépendantes du temps, le gaz peut être décrit au moyen de la statistique de Maxwell-Boltzmann. Nous avons vu (voir formule 3.72) que le nombre de particules occupant un élément de volume d'extension $d\Gamma = dx dy dz dp_x dp_y dp_z$ de l'espace- μ est alors donné par une expression de la forme

$$dN = D_0(\vec{r}, \vec{p}) d\Gamma \quad (5.1)$$

où

$$D_0(\vec{r}, \vec{p}) = \frac{1}{h^3} (2s + 1) \exp \beta(\mu - \epsilon) \quad (5.2)$$

est, à l'équilibre, la fonction de distribution à une particule de spin s , et qui, ainsi définie, représente la densité de particules dans l'espace- μ .

Le nombre total de particules s'obtient par une intégration dans l'espace- μ

$$N = \int_{\text{espace-}\mu} D_0(\vec{r}, \vec{p}) d\Gamma \quad (5.3)$$

et la quantité

$$\frac{1}{N} D_0(\vec{r}, \vec{p}) d\Gamma \quad (5.4)$$

peut donc être interprétée comme la probabilité de trouver une particule donnée à la position définie par \vec{r} avec la quantité de mouvement \vec{p} , à l'intérieur d'un élément d'espace- μ d'extension $d\Gamma$. Elle est bien entendu indépendante du temps.

¹Il est plus approprié de parler d'une *diffusion* des deux particules l'une sur l'autre.

²Voir le cours de E. Dalimier, Chap. III.

Comme on sait (formule 3.74), l'intégration précédente, compte-tenu de ce que $\epsilon = \frac{\vec{p}^2}{2m}$, conduit au résultat

$$n_0 = \frac{N}{V} = \frac{2s+1}{\lambda_T^3} \exp \beta \mu \quad (5.5)$$

qui permet, pour un système fermé tel que celui étudié ici et pour lequel N est fixé, d'exprimer son potentiel chimique particulaire μ comme une fonction de n_0 et T .

La fonction de distribution d'équilibre correspondant à la statistique de Maxwell-Boltzmann peut donc être réécrite comme

$$D_0(\vec{r}, \vec{p}) = n_0 \phi_0(\vec{p}) \quad (5.6)$$

où

$$\phi_0(\vec{p}) = \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \right)^3 \exp -\frac{\vec{p}^2}{2m k_B T} \quad (5.7)$$

est, dans l'espace des quantités de mouvement, la fonction de distribution de Maxwell-Boltzmann : la quantité $\phi_0(\vec{p}) dp_x dp_y dp_z$ y représente la probabilité de trouver une particule ayant une quantité de mouvement \vec{p} à dp_x , dp_y et dp_z près (ϕ_0 est normalisée).

Dans la suite, nous nous intéresserons à des états de non-équilibre de ce système. Ceux-ci seront décrits par une fonction de distribution différente de celle de Maxwell-Boltzmann décrite précédemment.

5.3 Etablissement de l'équation de Boltzmann

5.3.1 Echelles de temps

L'équation de Boltzmann est une équation d'évolution pour la fonction de distribution $D(\vec{r}, \vec{p}, t)$. D'une façon générale, l'établissement d'une équation d'évolution quelconque concernant une grandeur X consiste à exprimer la dérivée par rapport au temps de cette grandeur en fonction des paramètres du système étudié. Pour cela, on est amené à rechercher quelles peuvent être les causes susceptibles de provoquer une variation $\Delta X = X(t + \Delta t) - X(t)$ de X pendant un certain laps de temps Δt . Le rapport $\Delta X / \Delta t$ définit le taux de variation de X par unité de temps, que l'on peut assimiler à la dérivée recherchée si l'on peut considérer le laps de temps Δt comme infinitésimal à l'échelle macroscopique. Cependant, ce laps de temps ne peut être considéré comme infinitésimal à l'échelle microscopique si la variation de la grandeur X est elle-même provoquée par des phénomènes ayant lieu à cette échelle. Il convient alors de comparer préalablement le laps de temps Δt aux échelles de temps caractéristiques de ces phénomènes relevant du domaine microscopique.

Dans notre étude, les phénomènes importants à l'échelle microscopique sont les collisions entre particules. La plus petite échelle de temps les concernant est la durée τ_c d'une collision. Cette durée est elle-même petite devant la durée τ_ℓ d'établissement d'un équilibre local du gaz, puisque cet équilibre est le résultat d'un très grand nombre de collisions. Il y a enfin une échelle de temps beaucoup plus longue τ_g qui caractérise l'évolution vers un équilibre global du gaz, et qui représente ce qu'il est coutume d'appeler son temps de relaxation. L'équation de Boltzmann cherche à décrire l'évolution du gaz sur une durée beaucoup plus longue que la durée d'une collision. A cette échelle, une collision apparaît donc comme instantanée. D'un autre côté, l'équation ayant l'ambition de décrire l'évolution vers un équilibre local, la durée Δt doit être petite par rapport au temps de relaxation local τ_ℓ . En résumé, l'équation de Boltzmann décrit l'évolution de la fonction de distribution sur un intervalle de temps intermédiaire entre τ_c et τ_ℓ . On a donc

$$\tau_c \ll \Delta t \ll \tau_\ell \quad (5.8)$$

5.3.2 Forme générale de l'équation de Boltzmann

Commençons par l'étude d'un système physique très simple. Il s'agit d'une particule classique enfermée dans une boîte de volume V et soumise à un champ de forces extérieur, par exemple gravitationnel ou électromagnétique. Imitant la méthode des ensembles de Gibbs, on peut imaginer un certain nombre N de répliques de cette particule, et étudier l'évolution de l'ensemble dans l'espace- μ des phases pour une particule. Nous supposons que l'on puisse définir pour cet ensemble une loi de probabilité dans l'espace- μ et une fonction de distribution $D_L(\vec{r}, \vec{p}, t)$. Cette fonction de distribution est la densité de points figuratifs dans l'espace- μ , chacun décrivant un état possible de la particule étudiée correspondant à des conditions initiales différentes. On peut envisager cet ensemble fictif d'une autre façon et considérer qu'en fait il s'agit d'un gaz de N particules enfermées dans une boîte de volume V et placées dans un champ de forces extérieur, avec la particularité exotique que les collisions entre les particules y sont inexistantes. Considérons alors dans l'espace- μ un volume élémentaire d'extension $d\Gamma_0$. D'après l'interprétation précédente, ce volume contient à la date $t = 0$ un nombre de particules égal à $dN_0 = D_L(\vec{r}, \vec{p}, 0) d\Gamma_0$. Laissons défiler le temps et suivons ces particules dans leurs mouvements. Elles suivent chacune une certaine trajectoire dans l'espace- μ et se retrouvent à une date ultérieure t au voisinage d'un autre point de l'espace- μ , dans un élément de volume d'extension $d\Gamma$. Le nombre de particules se trouvant dans cet élément de volume est alors égal à $dN = D_L(\vec{r}, \vec{p}, t) d\Gamma$. D'après le théorème de Liouville³, $d\Gamma = d\Gamma_0$, et la conservation du nombre de particules, soit $dN = dN_0$, permet d'affirmer que lorsqu'on suit ce "flot" de particules dans son mouvement, la *dérivée hydrodynamique* de la densité est nulle, soit

$$\frac{dD_L}{dt} = 0 \quad (5.9)$$

On notera bien que pour ce système fictif, l'évolution des particules est uniquement due à l'action du champ de forces extérieur, et au fait que les particules soient confinées dans un volume V . En explicitant la dérivée hydrodynamique, compte-tenu des relations

$$\frac{d\vec{r}}{dt} = \vec{v}, \quad \frac{d\vec{p}}{dt} = \vec{F} \quad (5.10)$$

où \vec{F} représente le champ de forces extérieur, on obtient l'équation

$$\frac{\partial D_L}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla}_r D_L + \vec{F} \cdot \vec{\nabla}_p D_L = 0 \quad (5.11)$$

Voyons maintenant comment introduire l'effet des collisions. Lorsqu'on suit l'évolution de l'élément de volume précédent en supposant celle-ci comme étant due uniquement aux forces extérieures, ces collisions, en modifiant les trajectoires, auront pour effet de faire entrer ou de faire sortir des particules de cet élément de volume. Cette fois, on n'a plus conservation du nombre de particules à l'intérieur de $d\Gamma$ et la densité ne satisfait plus l'équation précédente. L'évolution de la densité réelle D sera alors régie par une équation du type suivant

$$\frac{\partial D}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla}_r D + \vec{F} \cdot \vec{\nabla}_p D = \left(\frac{\partial D}{\partial t} \right)_{\text{coll}} \quad (5.12)$$

où le terme du second membre, écrit formellement sous cette forme, est appelé *terme de collisions* et est sensé représenter leur effet sur l'évolution de la fonction de distribution.

Telle est la forme générale de *l'équation cinétique de Boltzmann*.

Le terme de collisions est difficile à expliciter d'une façon générale. On peut en donner une expression en faisant l'hypothèse de collisions uniquement binaires⁴, ce qui est justifié dans le cas d'un gaz dilué.

³Voir le cours de E. Dalimier, Chap. III.

⁴Voir par exemple B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer, B. Roulet, "Physique Statistique", p. 603 et suivantes.

On peut alors en déduire le fameux *théorème H* de Boltzmann, précurseur du principe d'évolution de l'entropie.

Selon ce théorème, un gaz mis dans une situation initiale inhomogène et soumis éventuellement à un champ extérieur *statique* tend asymptotiquement et de façon irréversible vers un état stationnaire pour lequel la fonction de distribution est celle de Maxwell-Boltzmann telle que celle écrite en (5.6) et (5.7), avec cette différence que la densité en nombre de particules n dépend de la position suivant la loi de Laplace

$$n(\vec{r}) = \text{cste} \exp -\beta V(\vec{r}) \quad (5.13)$$

où $V(\vec{r})$ est l'énergie potentielle dont est supposé dériver le champ de forces \vec{F} . Pour cette distribution, la température est uniforme dans tout le fluide, et la vitesse moyenne des particules est nulle. Le *théorème H* de Boltzmann rend ainsi compte du phénomène de *thermalisation* globale qui est l'inévitable aboutissement de l'évolution d'un gaz abandonné à lui-même.

Notons que cette fonction de distribution d'équilibre global annule le terme de collision, second membre de l'équation de Boltzmann. On vérifie sans peine qu'elle annule aussi le premier membre, en tenant compte de la relation

$$\vec{F} = - \text{grad } V \quad (5.14)$$

La théorie s'appuyant sur l'équation de Boltzmann ne permet pas seulement de décrire l'évolution vers l'équilibre global. Elle permet aussi de mettre en évidence des situations d'équilibre thermodynamique *local* pouvant être décrit par une fonction de distribution de la forme

$$D_0^\ell(\vec{r}, \vec{p}, t) = n(\vec{r}, t) \phi_0^\ell(\vec{r}, \vec{p}, t) \quad (5.15)$$

avec

$$\phi_0^\ell(\vec{r}, \vec{p}, t) = \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi m k_B T(\vec{r}, t)}} \right)^3 \exp -\frac{[\vec{p} - m \vec{u}(\vec{r}, t)]^2}{2m k_B T(\vec{r}, t)} \quad (5.16)$$

c'est-à-dire une forme qui s'apparente à une distribution de Maxwell-Boltzmann *excentrée* où les paramètres macroscopiques densité $n(\vec{r}, t)$, température $T(\vec{r}, t)$ et vitesse moyenne $\vec{u}(\vec{r}, t)$ peuvent dépendre des coordonnées d'espace et du temps. L'idée physique sous-jacente justifiant ce type de distribution est la suivante. Lorsqu'on maintient le fluide en déséquilibre forcé par des contraintes extérieures imposant par exemple un gradient de température ou un gradient de concentration, son évolution s'oriente vers un équilibre *local* où les paramètres macroscopiques densité, température et vitesse moyenne dépendent de la position et du temps. Si les contraintes ne sont pas trop excessives, alors, dans chaque élément de volume, les collisions ont le temps d'agir pour *thermaliser* les vitesses, si bien qu'en chaque point du fluide la loi de répartition des vitesses est approximativement du type de Maxwell-Boltzmann, avec une température locale. Chaque petite région du fluide travaille ainsi pour son propre compte et ce qui s'y passe est dans une certaine mesure indépendant de son voisinage qui n'a pas le temps d'intervenir dans cette thermalisation locale. Mais lorsque les contraintes sont maintenues, l'évolution du fluide ne peut aller jusqu'à son terme naturel qui est l'équilibre thermodynamique global. On aboutit cependant à un état de déséquilibre permanent où le fluide est parcouru par des flux permanents, qui résultent de la tendance propre du fluide à évoluer vers l'équilibre global et qui de ce fait visent à contrecarrer le déséquilibre, conformément à un principe général de *modération*.

5.3.3 Hypothèse du temps de relaxation

Nous venons de mentionner le fait expérimental que lorsque les contraintes appliquées à un système hors équilibre cessent, ce système revient progressivement vers un état d'équilibre par des processus de relaxation qui redistribuent l'énergie. On observe généralement que l'évolution temporelle de la relaxation d'une fonction D vers une fonction d'équilibre D_e suit une loi exponentielle

$$D - D_e = C \exp -\frac{t}{\tau} \quad (5.17)$$

où C est une constante qu'il est inutile de préciser ici, et τ un temps de relaxation. Une telle loi revient à écrire

$$\frac{\partial D}{\partial t} = -\frac{D - D_e}{\tau} \quad (5.18)$$

Or, on peut prévoir que l'effet principal du terme de collision de l'équation de Boltzmann soit de faire relaxer la fonction de distribution vers une fonction de distribution décrivant un équilibre, local tout au moins. C'est l'idée physique à la base du modèle proposé en 1954 par Bhatnagar, Gross et Kroos⁵, qui consiste à écrire le terme de collision sous la forme précédente, soit

$$\left(\frac{\partial D}{\partial t}\right)_{\text{coll}} = -\frac{D - D_e}{\tau} \quad (5.19)$$

où, pour simplifier l'analyse, le temps de relaxation τ est souvent supposé unique, indépendant des vitesses, et de l'ordre de la durée d'une collision. D'un point de vue technique, cette hypothèse présente, comme nous allons le voir, l'immense avantage de permettre une *linéarisation* simple de l'équation de Boltzmann dans le cas de petites perturbations.

5.3.4 Méthode de résolution approchée

A priori, si l'amplitude des forces extérieures appliquées n'est pas trop grande, la fonction de distribution du gaz hors équilibre doit rester voisine d'une fonction de distribution d'équilibre local. On sera donc conduit à écrire D sous la forme

$$D = D_e + D_1, \quad \text{avec} \quad |D_1| \ll |D_e| \quad (5.20)$$

Le terme de collision, membre de droite de l'équation de Boltzmann, s'écrit $-D_1/\tau$. Quant au membre de gauche de cette équation, il sera calculé de manière approchée en ne gardant que les termes d'ordre le plus bas par rapport aux perturbations (linéarisation). Il devient alors possible de calculer des coefficients de transport du gaz. Nous illustrerons cette méthode par deux exemples : le calcul de la mobilité de charges placées dans un champ électrique et celui d'un coefficient de diffusion.

5.4 Application : conductivité électrique

Considérons un gaz de particules chargées, de charge q et de masse m , placées dans un champ électrique \vec{E} orienté suivant l'axe $z'z$, spatialement uniforme et indépendant du temps. Ces particules sont traitées selon la mécanique classique. Il pourra s'agir d'ions diffusés à l'intérieur d'un gaz par collisions sur les molécules neutres du gaz, ou bien encore d'un "gaz d'électrons" dans un semi-conducteur. En l'absence de champ, on a une situation d'équilibre global pour ces particules et la fonction de distribution est alors strictement celle de Maxwell-Boltzmann. L'établissement du champ électrique provoque un mouvement des charges dont nous voulons calculer la vitesse moyenne. Nous admettrons que puisque le champ appliqué est supposé uniforme et constant, les grandeurs locales densité et température sont elles aussi uniformes et constantes en régime permanent. Nous écrivons alors la distribution D décrivant le déséquilibre permanent sous la forme

$$D(\vec{p}) = D_0 (1 + f(\vec{p})) \quad (5.21)$$

avec $|f(\vec{p})| \ll 1$ si le champ appliqué n'est pas trop intense. L'équation de Boltzmann dans l'hypothèse du temps de relaxation s'écrit alors (régime stationnaire)

$$\vec{v} \cdot \vec{\nabla}_r D + \vec{F} \cdot \vec{\nabla}_p D = -\frac{D - D_0}{\tau} = -\frac{1}{\tau} D_0 f(\vec{p}) \quad (5.22)$$

⁵P.L. Bhatnagar, E.P. Gross, M. Krooks, Physical Review 94 (1954) 511. Ce modèle est couramment appelé "modèle BGK".

Nous admettrons dans la suite que le temps de relaxation est indépendant des vitesses. Faisant l'approximation $D \approx D_0$ au premier membre de l'équation, on obtient alors

$$f(\vec{p}) \approx -\tau \left[\vec{v} \cdot \vec{\nabla}_r \log D_0 + \vec{F} \cdot \vec{\nabla}_p \log D_0 \right] \quad (5.23)$$

et comme

$$\vec{\nabla}_r \log D_0 = \vec{0} \quad , \quad \vec{\nabla}_p \log D_0 = -\beta \vec{v} \quad (5.24)$$

il vient

$$f(\vec{p}) \approx \beta \tau \vec{v} \cdot \vec{F} \quad (5.25)$$

On obtient donc finalement pour la fonction de distribution la forme suivante

$$D = D_0 \left(1 + \beta \tau \vec{v} \cdot \vec{F} \right) \quad (5.26)$$

Calculons alors la vitesse moyenne des particules. Pour ce faire, nous définirons préalablement la moyenne *locale* d'une grandeur quelconque $X(\vec{r}, \vec{p})$ par

$$\{X\} = \frac{1}{n} \int D X d^3 \vec{p} \quad (5.27)$$

La vitesse moyenne locale est ainsi donnée par

$$\{\vec{v}\} = \vec{u} = \frac{1}{n} \int D \vec{v} d^3 \vec{p} \quad (5.28)$$

d'où, puisque

$$\int D_0 \vec{v} d^3 \vec{p} = \vec{0} \quad (5.29)$$

il vient

$$\vec{u} = \int \phi_0 \vec{v} \beta \tau \vec{v} \cdot \vec{F} d^3 \vec{p} \quad (5.30)$$

Or, de par les propriétés de la distribution des vitesses de Maxwell-Boltzmann, on a

$$\int \phi_0 v_i v_j d^3 \vec{p} = \delta_{ij} \frac{1}{m\beta} \quad (5.31)$$

où $i, j = x, y$ ou z (parité de la distribution et théorème d'équipartition de l'énergie). On en déduit

$$u_i = \beta \tau \int \phi_0 v_i \sum_j v_j F_j d^3 \vec{p} = \frac{\tau}{m} F_i \quad (5.32)$$

soit, en termes de vecteurs et en introduisant le champ électrostatique

$$\vec{u} = \frac{q\tau}{m} \vec{E} = \mu \vec{E} \quad (5.33)$$

Comme on pouvait s'y attendre, la vitesse moyenne des charges est proportionnelle au champ. Le coefficient de proportionnalité, noté μ (à ne pas confondre avec le potentiel chimique!), est appelé *mobilité*. Dans le cadre du présent modèle, son expression est trouvée égale à

$$\mu = \frac{q\tau}{m} \quad (5.34)$$

Le vecteur densité du courant de charges

$$\vec{J}_q = n q \vec{u} \quad (5.35)$$

dont l'apparition est consécutive à l'établissement du champ électrique est donc lié à ce champ par une relation de proportionnalité

$$\vec{J}_q = \sigma \vec{E} \quad (5.36)$$

qui rend compte de la loi d'Ohm au niveau local. Le coefficient σ est la *conductivité électrique* du milieu. Elle a pour expression

$$\sigma = n q \mu = \frac{nq^2\tau}{m} \quad (5.37)$$

On remarquera que la conductivité étant proportionnelle au carré de la charge ne dépend pas du signe de celle-ci⁶.

Notons que le résultat précédent peut être retrouvé très simplement en utilisant un modèle classique établi par Drude en 1900. Dans ce modèle, on imagine les porteurs soumis à deux forces. La première est la force électrique due au champ extérieur. La seconde rend compte de l'observation expérimentale que dans les milieux matériels, les porteurs n'acquièrent jamais sous l'effet du champ une accélération de plus en plus grande, ce qui serait le cas s'ils étaient dans le vide, mais sont freinés par des processus de collision dans ces milieux. Une façon simpliste de décrire ce phénomène est de dire que chaque collision que subit un porteur a pour effet de lui faire perdre la quantité de mouvement $m \vec{u}$ qu'il a pu acquérir sous l'effet du champ. Appelant τ la durée (moyenne) entre chaque collision ceci conduit à une perte de quantité de mouvement par unité de temps égale à

$$\frac{m \vec{u}}{\tau} \quad (5.38)$$

équivalente à une force de frottement

$$\vec{\mathcal{F}} = - \frac{m \vec{u}}{\tau} \quad (5.39)$$

du type "force de frottement fluide" opposée à la vitesse.

Appliquant alors la relation fondamentale de la dynamique classique à un porteur "moyen" de masse m et de charge q , on obtient l'équation différentielle

$$m \frac{d \vec{u}}{dt} = q \vec{E} - \frac{m \vec{u}}{\tau} \quad (5.40)$$

En régime stationnaire, le premier membre de l'équation est nul, traduisant l'équilibre entre accélération due au champ et perte de cette accélération par collision. On obtient ainsi la vitesse moyenne en régime stationnaire donnée par la formule (5.32), appelée aussi formule de Drude-Lorentz.

Dans les milieux tels que les métaux ou les semi-conducteurs, l'analyse complète du mouvement des porteurs de charges sous l'effet d'un champ extérieur ne peut être menée à bien que dans le cadre de la mécanique quantique. On montre alors, par exemple dans le cas d'un métal, que l'on peut tenir compte globalement des interactions entre les électrons de conduction et les ions du réseau cristallin en remplaçant la masse réelle m de l'électron par une masse fictive m^* . Pour les métaux, cette masse effective est souvent très voisine de la masse réelle. Ainsi, le rapport m^*/m est de 1,14 pour le lithium, 0,98 pour le sodium. Par contre, il est plus variable pour les semi-conducteurs et isolants, allant de quelques pour-cent à quelques unités (0,067 pour l'arséniure de gallium GaAs)⁷.

⁶Par conséquent, une mesure de conductivité ne permet pas de décider du signe de la charge des porteurs dans les milieux matériels. Rappelons à cet égard que la mise en évidence de ce signe n'a pu être réalisée qu'en utilisant l'effet Hall (E. H. Hall, 1879).

⁷L'analyse est de plus compliquée par le fait que cette masse effective est a priori de caractère tensoriel. Elle est scalaire pour des milieux isotropes.

Ceci étant, diverses causes sont à l'origine de la résistivité des milieux : ions ou atomes d'impureté, dislocations, lacunes et autres défauts ponctuels et les vibrations thermiques du réseau cristallin. L'expérience montre qu'à suffisamment haute température, les vibrations thermiques du réseau jouent un rôle essentiel. Pour un métal par exemple, une agitation thermique plus importante des ions du réseau augmente le nombre de collisions effectives que subissent les électrons, ce qui permet d'expliquer l'augmentation de la résistivité des métaux avec la température. En revanche, dans le cas des semi-conducteurs, l'augmentation de température induit une augmentation de paires électron-trou et par là-même une réduction de la résistivité. A plus basse température, ce sont les collisions des porteurs sur les impuretés et défauts qui déterminent la mobilité des porteurs de charge.

Une modélisation plus complète de la conduction électronique dans les métaux doit prendre en considération les deux points suivants. D'une part, les électrons dans les métaux constituent un gaz de Fermi presque complètement dégénéré plutôt qu'un gaz satisfaisant à la statistique de Maxwell-Boltzmann. D'autre part, le temps de relaxation peut a priori dépendre de l'énergie des électrons. Si l'on prend en compte ces deux faits, les formules précédentes doivent être modifiées comme suit.

En premier lieu, la fonction de distribution d'équilibre global doit être écrite comme (en tenant compte de ce que $s = 1/2$ pour les électrons)

$$D_0(\vec{r}, \vec{p}) = \frac{2}{h^3} \psi(\epsilon) \quad (5.41)$$

$\psi(\epsilon)$ étant le nombre moyen d'électrons d'énergie $\epsilon = \frac{\vec{p}^2}{2m}$:

$$\psi(\epsilon) = \frac{1}{\exp \beta(\epsilon - \mu) + 1} \quad (5.42)$$

et puisque

$$\vec{\nabla}_p \log D_0 = \vec{\nabla}_p \log \psi(\epsilon) = \vec{v} \frac{\partial \log \psi}{\partial \epsilon} = \frac{2}{h^3 D_0} \vec{v} \frac{\partial \psi}{\partial \epsilon} \quad (5.43)$$

la formule (5.25) est alors remplacée par

$$f(\vec{p}) \approx -\tau \vec{v} \cdot \vec{F} \frac{2}{h^3 D_0} \frac{\partial \psi}{\partial \epsilon} \quad (5.44)$$

La vitesse moyenne est calculée comme

$$\vec{u} = \frac{1}{n} \int D \vec{v} d^3 \vec{p} = \frac{1}{n} \int D_0 f(\vec{p}) \vec{v} d^3 \vec{p} \quad (5.45)$$

soit, compte-tenu de la symétrie de la distribution D_0 ,

$$\vec{u} = -\frac{2}{h^3 n} \vec{F} \frac{1}{3} \int \tau v^2 \frac{\partial \psi}{\partial \epsilon} d^3 \vec{p} \quad (5.46)$$

Or, après intégration sur les variables angulaires,

$$d^3 \vec{p} \rightarrow 4\pi p^2 dp = 2\pi(2m)^{3/2} \sqrt{\epsilon} d\epsilon \quad (5.47)$$

Il vient alors (remplaçant v^2 par $2\epsilon/m$)

$$\vec{u} = -\frac{1}{m} \left[\frac{8\pi}{3h^3 n} (2m)^{3/2} \right] \vec{F} \int_0^\infty \tau \epsilon^{3/2} \frac{\partial \psi}{\partial \epsilon} d\epsilon \quad (5.48)$$

Or, pour un gaz de fermion dégénéré de façon quasi-complète, la distribution ψ est pratiquement une fonction de Heaviside (ou fonction "échelon") :

$$\psi = 1 \quad \text{pour} \quad \epsilon < \epsilon_F, \quad \psi = 0 \quad \text{pour} \quad \epsilon > \epsilon_F \quad (5.49)$$

ϵ_F étant le niveau de Fermi. Ceci fait que sa dérivée peut, dans ces conditions, être approximée par une distribution de Dirac :

$$\frac{\partial \psi}{\partial \epsilon} \approx -\delta(\epsilon - \epsilon_F) \quad (5.50)$$

On obtient alors

$$\vec{u} = \frac{1}{m} \left[\frac{8\pi}{3h^3 n} (2m)^{3/2} \right] \vec{F} \tau_F \epsilon_F^{3/2} \quad (5.51)$$

où τ_F est le temps de relaxation pour l'énergie ϵ_F .

Or, on a la relation⁸

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{2/3}, \quad \text{soit} \quad \frac{8\pi}{3h^3 n} (2m)^{3/2} \epsilon_F^{3/2} = 1 \quad (5.52)$$

d'où

$$\vec{u} = \frac{\tau_F}{m} \vec{F} \quad (5.53)$$

c'est-à-dire qu'on obtient le même résultat que précédemment, à ceci près que, d'une part, il n'a pas été nécessaire de supposer que le temps de relaxation soit indépendant de l'énergie, et que, d'autre part, sa valeur est celle au niveau de Fermi.

Dans le système d'unités S.I., la mobilité s'exprime en $\text{m}^{-2} \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$. Dans cette unité, sa valeur est $4,7 \cdot 10^{-3}$ pour le cuivre et 0,52 pour GaAs.

Revenons à l'approximation qui nous a conduit à la formule (5.23). Elle est a priori justifiée si

$$|\beta \tau \vec{v} \cdot \vec{F}| \ll 1 \quad (5.54)$$

Cette condition peut être interprétée de la façon suivante. Si nous remplaçant $|\vec{v} \tau|$ par le libre parcours moyen du porteur, cette condition exprime simplement que le travail développé par la force électrique sur une distance comparable au libre parcours moyen ℓ ne doit pas excéder l'énergie moyenne d'agitation thermique $k_B T$:

$$|\vec{\ell} \cdot \vec{F}| \ll k_B T \quad (5.55)$$

Supposant cette condition réalisée, et compte-tenu de la relation

$$\vec{u} = \frac{\tau}{m} \vec{F} \quad (5.56)$$

nous pouvons réécrire la le terme correctif de la fonction de distribution sous la forme

$$f(\vec{p}) \approx \beta m \vec{v} \cdot \vec{u} \quad (5.57)$$

d'où

$$1 + f(\vec{p}) \approx \exp \beta \vec{p} \cdot \vec{u} \quad (5.58)$$

approximation justifiée si l'on convient de rejeter les termes d'ordre supérieur à 2. Dans la même lignée, on peut se permettre d'écrire

$$\exp -\beta \frac{\vec{p}^2}{2m} (1 + f(\vec{p})) \approx \exp \left[-\beta \frac{\vec{p}^2}{2m} + \beta \vec{p} \cdot \vec{u} \right] \approx \exp -\beta \frac{(\vec{p} - m \vec{u})^2}{2m} \quad (5.59)$$

⁸voir la formule donnée en note 12 du chapitre 3, page 47, qui doit être corrigée ainsi : $T_F = \frac{\hbar^2}{2mk_B} (3\pi^2 \frac{N}{V})^{2/3}$.

La fonction de distribution décrivant le déséquilibre permanent prend alors la forme d'une distribution de Maxwell-Boltzmann excentrée telle que celle écrite en (5.15) et (5.16). Nous aurions pu d'ailleurs utiliser d'emblée une telle expression pour déduire la vitesse moyenne. C'est ainsi que nous procéderons pour traiter l'application suivante.

5.5 Application : diffusion de particules

Dans cette seconde application, nous considèrerons un fluide plongé dans un champ de forces extérieur uniforme et statique \vec{F} , et pour lequel nous supposerons établie une situation de déséquilibre stationnaire où la densité particulaire $n(\vec{r})$ est une fonction non uniforme spatialement, mais constante dans le temps. Nous supposerons ici encore que la température du fluide est uniforme et constante dans le temps. Cette fois, la distribution D_e sera prise égale à

$$D_e(\vec{r}, \vec{p}) = n(\vec{r}) \phi_0(\vec{p}) \quad (5.60)$$

$\phi_0(\vec{p})$ étant la distribution de Maxwell-Boltzmann (5.7). La fonction de distribution décrivant le déséquilibre permanent sera prise sous la forme

$$D = n(\vec{r}) \phi_0(\vec{p} - m \vec{u}) \approx D_e(1 + \beta m \vec{v} \cdot \vec{u}) \quad (5.61)$$

L'insertion de ces expressions dans l'équation de Boltzmann conduit alors directement à la relation

$$1 - \frac{D}{D_e} \approx \beta m \vec{v} \cdot \vec{u} \approx -\tau \left[\vec{v} \cdot \vec{\nabla}_r \log D_e + \vec{F} \cdot \vec{\nabla}_p \log D_e \right] \quad (5.62)$$

soit

$$\vec{u} \approx -\frac{\tau}{m\beta} \left[\vec{\nabla}_r \log n - \beta \vec{F} \right] \quad (5.63)$$

Le vecteur densité de courant de particules est ainsi constitué de deux termes. Un premier, déjà rencontré, est dû au champ extérieur :

$$\vec{J}_F = n \frac{\tau}{m} \vec{F} \quad (5.64)$$

L'autre terme subsiste même en l'absence de champ extérieur et apparaît dès lors que la densité n'est plus homogène. Il est en effet proportionnel au gradient de la densité et lui est opposé :

$$\vec{J}_d = -\frac{\tau}{m\beta} \vec{\nabla}_r n \quad (5.65)$$

Le coefficient de proportionnalité

$$\mathcal{D} = \frac{\tau}{m\beta} \quad (5.66)$$

est appelé *coefficient de diffusion* de particules. On retrouve ainsi la *loi de Fick*

$$\vec{J}_d = -\mathcal{D} \vec{\nabla}_r n \quad (5.67)$$

qui décrit, en première approximation, le phénomène irréversible de diffusion de particules qui apparaît dès lors que la densité d'un fluide n'est plus homogène : les particules migrent alors vers les régions de plus faibles densité de manière à rétablir si possible l'équilibre et l'homogénéité de la densité.

Si, dans la formule (5.63), on appelle *mobilité* et l'on note μ_F^* le coefficient intervenant devant le champ de forces extérieur \vec{F} , soit

$$\mu_F^* = \frac{\tau}{m} \quad (5.68)$$

on obtient la relation générale suivante entre cette mobilité et le coefficient de diffusion

$$\mathcal{D} = \mu_F^* k_B T \quad (5.69)$$

Cette relation fut établie pour la première fois par Einstein en 1905.

Si le fluide est livré à lui-même sans autre contrainte que d'être soumis au champ extérieur, il va évoluer vers un nouvel équilibre statistique pour lequel les deux courants décrits plus haut se compensent. On obtient alors l'équation

$$\vec{\nabla}_r \log n = \beta \vec{F} = -\beta \vec{\nabla}_r V \quad (5.70)$$

qui, après intégration, redonne l'équation de Laplace.