



HAL
open science

Thermodynamique des effets thermomagnétiques et galvanomagnétiques

P. Mazur, I. Prigogine

► **To cite this version:**

P. Mazur, I. Prigogine. Thermodynamique des effets thermomagnétiques et galvanomagnétiques. Journal de Physique et le Radium, 1951, 12 (5), pp.616-620. 10.1051/jphysrad:01951001205061600 . jpa-00234438

HAL Id: jpa-00234438

<https://hal.science/jpa-00234438>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THERMODYNAMIQUE DES EFFETS THERMOMAGNÉTIQUES ET GALVANOMAGNÉTIQUES

Par P. MAZUR et I. PRIGOGINE.

Sommaire. — La thermodynamique des phénomènes irréversibles basée sur les relations d'Onsager, est appliquée à l'étude des effets thermomagnétiques et galvanomagnétiques. On considère uniquement le cas d'un milieu isotrope en absence de champ magnétique. 14 effets transversaux et longitudinaux sont calculés et exprimés à l'aide de six coefficients indépendants seulement. Huit relations générales entre les différents effets sont indiqués.

1. Position du problème. — Dans son travail fondamental sur le principe de réversibilité microscopique, Onsager [1] avait déjà indiqué que la relation de Bridgman entre l'effet Nernst et l'effet Ettinghausen devait être une conséquence de son principe. Par la suite, Meixner et Köhler [2, 3], à partir de la théorie électronique des métaux ont vérifié cette relation. Dans un travail récent purement thermodynamique, Callen [4] a montré qu'en effet le principe d'Onsager conduit bien à la relation de Bridgman. La théorie telle qu'elle est développée par Callen permet d'exprimer huit effets thermomagnétiques et galvanomagnétiques à l'aide de six coefficients. Entre ces huit effets, Callen n'a pu trouver qu'une seule relation qui est précisément celle de Bridgman. Callen indique bien qu'au moins une relation supplémentaire doit exister entre ces effets, mais il n'a pu donner cette relation de manière explicite. De plus son formalisme, ainsi que celui de Köhler et de Meixner, ne permet pas de calculer certains effets adiabatiques. Nous nous proposons, dans ce travail, de développer la théorie thermodynamique du problème de telle manière que toutes les relations générales existant entre les effets étudiés puissent être formulées et qu'il soit, en même temps, possible d'obtenir des expressions explicites pour tous les effets adiabatiques.

2. Production d'entropie. — Considérons un conducteur se trouvant dans un champ magnétique et supposons qu'il n'y a de flux calorifique et électrique que dans le plan $x - y$. Nous supposons, en outre, que le champ magnétique est dirigé suivant l'axe z .

Calculons la source d'entropie dans un petit volume de ce conducteur afin de trouver les paramètres conjugués qui nous permettront d'appliquer les relations d'Onsager aux relations phénoménologiques existant entre ces paramètres.

La source d'entropie d'un système de plusieurs constituants en absence de viscosité et de réactions

chimiques est donnée de manière générale par [5]

$$T\sigma[S] = \sum_{\gamma, i} \left[F_{\gamma}^i - \left(\frac{\partial \mu_{\gamma}^+}{\partial x^i} \right)_T \right] \rho_{\gamma} \Delta_{\gamma}^i - \sum_i \mathfrak{Q}_i \frac{\partial T}{\partial x^i}, \quad (2.1)$$

où la sommation sur γ indique la sommation par rapport aux constituants du système, et la sommation sur i , la sommation par rapport aux coordonnées géométriques.

Les notations sont expliquées dans la table des notations placée à la fin de ce travail. Le système étant en équilibre mécanique, nous avons en outre la relation [5]

$$\sum_{\gamma} \left[F_{\gamma}^i - \left(\frac{\partial \mu_{\gamma}^+}{\partial x^i} \right)_T \right] \rho_{\gamma} = 0. \quad (2.2)$$

Dans le cas considéré ici, nous avons un système de deux constituants : les ions positifs du réseau cristallin et les électrons libres. La formule (2.2) nous permet alors, par une transformation très simple, d'écrire (2.1) sous la forme

$$T\sigma[S] = \sum_i \left[F_e^i - \left(\frac{\partial \mu_e^+}{\partial x^i} \right)_T \right] \rho_e \omega_e^i - \sum_i \frac{\mathfrak{Q}_i}{T} \frac{\partial T}{\partial x^i}, \quad (2.3)$$

où ω_e est la vitesse des électrons par rapport à celle des ions, les autres grandeurs relatives aux électrons étant indiquées par l'indice e que nous n'employerons plus dans la suite.

Supposons maintenant que la force extérieure se réduise à l'action d'un champ électrostatique \vec{E} et du champ magnétique \vec{H} . A pression totale constante, l'expression (2.3) prend la forme

$$T\sigma[S] = \sum_i e E^i C \omega_i - \sum_i \frac{\mathfrak{Q}_i}{T} \frac{\partial T}{\partial x^i}, \quad (2.4)$$

où e est la charge élémentaire (par mole) et C la concentration des électrons libres.

Remarquons que l'expression (2.4) ne contient pas explicitement le champ magnétique. En effet,

le produit scalaire de la force de Lorentz et du courant est nul.

Établissons des relations linéaires entre les vitesses et les affinités qui les provoquent. Pour la simplification des calculs ultérieurs, nous écrirons ces relations phénoménologiques sous la forme

$$\left. \begin{aligned} eE^i &= \sum_j a_{ij} C \omega_j - \sum_j \frac{b_{ij}}{T} \frac{\partial T}{\partial x^i}, \\ \mathfrak{V}_i &= \sum_j c_{ij} C \omega_j - \sum_j \frac{d_{ij}}{T} \frac{\partial T}{\partial x^j}. \end{aligned} \right\} \quad (2.5)$$

Nous avons donc exprimé les quatre variables eE^x , eE^y , ω_x et ω_y en fonction de quatre variables $C\omega_x$, $C\omega_y$, $\frac{\partial T}{\partial x}$ et $\frac{\partial T}{\partial y}$. Les variables E^i et $\frac{\partial T}{\partial x^i}$ sont des fonctions paires du temps. En effet

$$\begin{aligned} E^i(t) &= E^i(-t), \\ \frac{\partial T}{\partial x^i}(t) &= \frac{\partial T}{\partial x^i}(-t), \end{aligned}$$

par contre, les variables $C \omega_i$ et \mathfrak{V}_i sont des fonctions impaires du temps, c'est-à-dire

$$\begin{aligned} C \omega_i(t) &= -C \omega_i(-t), \\ \mathfrak{V}_i(t) &= -\mathfrak{V}_i(-t). \end{aligned}$$

Ainsi, dans les relations (2.5), une fonction paire du temps est donnée simultanément en fonction de fonctions paires et impaires du temps; de même pour une fonction impaire du temps. Le principe de la réversibilité microscopique s'applique alors sous la forme développée par Casimir [6] et les relations d'Onsager deviennent ici

$$\left. \begin{aligned} a_{ij}(H) &= a_{ji}(-H), \\ b_{ij}(H) &= -c_{ji}(-H), \\ d_{ij}(H) &= d_{ji}(-H). \end{aligned} \right\} \quad (2.6)$$

Écrivons maintenant les quatre tenseurs a_{ij} , b_{ij} , c_{ij} et d_{ij} comme somme d'un tenseur symétrique et d'un tenseur antisymétrique

$$X_{ij} = X_{(ij)} + X_{[ij]} \quad (X = a, b, c, d), \quad (2.7)$$

où $X_{(ij)}$ est un élément du tenseur symétrique et $X_{[ij]}$ un élément du tenseur antisymétrique et étudions le cas particulier d'un conducteur isotrope en l'absence de champs magnétiques. Nous aurons alors

$$X_{(ij)} = X \delta_{ij} \quad (X = a, b, c, d), \quad (2.7')$$

où δ_{ij} est le symbole de Kronecker. Les relations (2.7') expriment que les tenseurs a_{ij} , b_{ij} , c_{ij} et d_{ij} sont invariants pour une rotation dans le plan $x - y$. En tenant compte de (2.6) et de (2.7'), nous avons encore

$$b = -c, \quad b_{[ij]} = c_{[ji]}. \quad (2.7'')$$

Grâce à (2.7') et (2.7'') les relations (2.5) prennent la forme

$$\left. \begin{aligned} eE^i &= a C \omega_i + a_{[ij]} C \omega_j - \frac{b}{T} \frac{\partial T}{\partial x^i} - \frac{b_{[ij]}}{T} \frac{\partial T}{\partial x^j} \\ W_i &= -b C \omega_i - b_{[ij]} C \omega_j - \frac{d}{T} \frac{\partial T}{\partial x^i} - \frac{d_{[ij]}}{T} \frac{\partial T}{\partial x^j} \end{aligned} \right\} \quad (2.8)$$

($i, j = 1, 2$)

qui exprime bien l'invariance pour toute rotation autour de l'axe z .

De manière plus explicite, nous aurons

$$\left. \begin{aligned} eE^x &= a C \omega_x + a_{12} C \omega_y - \frac{b}{T} \frac{\partial T}{\partial x} - \frac{b_{12}}{T} \frac{\partial T}{\partial y}, \\ eE^y &= -a_{12} C \omega_x + a C \omega_y + \frac{b_{12}}{T} \frac{\partial T}{\partial x} - \frac{b}{T} \frac{\partial T}{\partial y}, \\ \mathfrak{V}_x &= -b C \omega_x - b_{12} C \omega_y - \frac{d}{T} \frac{\partial T}{\partial x} - \frac{d_{12}}{T} \frac{\partial T}{\partial y}, \\ \mathfrak{V}_y &= b_{12} C \omega_x - b C \omega_y + \frac{d_{12}}{T} \frac{\partial T}{\partial x} - \frac{d}{T} \frac{\partial T}{\partial y}, \end{aligned} \right\} \quad (2.9)$$

Les quatre relations (2.9) s'expriment ainsi à l'aide de six coefficients seulement.

Comparons maintenant ces relations aux relations phénoménologiques de Callen [4]. En exprimant la source d'entropie d'une autre manière, Callen avait choisi comme flux conjugué du gradient de température, le flux entropique total Φ_i [S] et comme affinité conjuguée du courant électrique, le gradient du potentiel électrochimique $\frac{\partial \tilde{\mu}}{\partial x^i}$. Entre ces grandeurs et les paramètres que nous avons choisis existent les relations suivantes [4, 5] :

$$\left. \begin{aligned} -\frac{\partial \tilde{\mu}}{\partial x^i} &= eE^i + s \frac{\partial T}{\partial x^i}, \\ \Phi_i[S] &= \frac{\mathfrak{V}_i}{T} + s C \omega_i, \end{aligned} \right\} \quad (2.10)$$

où s est l'entropie spécifique des électrons.

Remarquons qu'en substituant les expressions (2.10) dans les relations (2.9), la symétrie de la matrice des coefficients reste la même.

Pour les effets adiabatiques que nous rencontrerons dans la suite, l'on a toujours $C \omega_i = 0$, i étant la direction dans laquelle le système est isolé adiabatiquement. La condition adiabatique $\Phi_i[S] = 0$ (Callen) est donc équivalente à la condition $\mathfrak{V}_i = 0$. Les relations (2.9) ont l'avantage de nous permettre le calcul direct de la force électrique eE_i et non pas du paramètre $\frac{\partial \tilde{\mu}}{\partial x^i}$ qui contient encore l'entropie des électrons.

Nous allons maintenant appliquer les relations (2.9) à l'étude des différents effets dans le champ magnétique. Nous étudierons successivement les effets transversaux et longitudinaux en employant les définitions données par Gerlach [7]. Certains de ces effets peuvent être mesurés de deux manières

dites « isotherme » ou « adiabatique ». Lors d'une mesure isotherme, le gradient de la température dans la direction y est nul pour un flux calorifique ou électrique primaire dans la direction x . La condition adiabatique s'exprime à l'aide de $\mathfrak{C}\omega_y = 0$, le flux primaire étant dans la direction x .

3. **Effets transversaux.** (Les coefficients des effets transversaux seront caractérisés par l'indice supérieur l .) — *a. Effet Hall isotherme.* — Le coefficient de l'effet Hall isotherme est défini par

$$R_l^i \equiv \frac{E_y}{eHC\omega_x}, \quad (3.4)$$

avec les conditions

$$C\omega_y = \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\partial T}{\partial y} = 0. \quad (3.4')$$

Nous obtenons, à partir de la deuxième relation (2.9)

$$R_l^i = -\frac{a_{12}}{e^2 H}. \quad (3.2)$$

b. Effet Hall adiabatique. — Le coefficient de l'effet Hall adiabatique est défini par

$$R_l^a \equiv \frac{E_y}{eHC\omega_x}, \quad (3.3)$$

et les conditions

$$C\omega_x = \frac{\partial T}{\partial x} = \mathfrak{C}\omega_y = 0. \quad (3.3')$$

En éliminant $\frac{\partial T}{\partial y}$ de la deuxième et quatrième équation (2.9), nous obtenons

$$R_l^a = -\frac{1}{e^2 H} \left(a_{12} + \frac{bb_{12}}{d} \right). \quad (3.4)$$

c. Effet Nernst isotherme. — Le coefficient de l'effet Nernst isotherme est défini par

$$Q_l^i \equiv \frac{E_y}{H \frac{\partial T}{\partial x}} \quad (3.5)$$

et les conditions

$$C\omega_x = C\omega_y = \frac{\partial T}{\partial y} = 0. \quad (3.5')$$

Nous avons alors, à partir de (2.9)

$$Q_l^i = \frac{b_{12}}{eHT}. \quad (3.6)$$

d. Effet Nernst adiabatique. — Le coefficient de l'effet Nernst adiabatique est défini par

$$Q_l^a \equiv \frac{E_y}{H \frac{\partial T}{\partial x}} \quad (3.7)$$

et les conditions

$$C\omega_x = C\omega_y = \mathfrak{C}\omega_y = 0. \quad (3.7')$$

Nous trouvons à partir de (2.9)

$$Q_l^a = \frac{1}{eHT} \left(b_{12} - \frac{bd_{12}}{d} \right). \quad (3.8)$$

e. Effet Ettinghausen. — Le coefficient de l'effet Ettinghausen est défini par

$$P^l = \frac{\frac{\partial T}{\partial y}}{eHC\omega_x}, \quad (3.9)$$

et les conditions

$$C\omega_y = \frac{\partial T}{\partial x} = \mathfrak{C}\omega_x = 0. \quad (3.9')$$

Nous trouvons, à partir de la quatrième équation (2.9)

$$P^l = \frac{Tb_{12}}{eHd}. \quad (3.10)$$

f. Effet Leduc Righi. — Le coefficient de l'effet Leduc Righi est défini par

$$S^l = \frac{\frac{\partial T}{\partial y}}{H \frac{\partial T}{\partial x}} \quad (3.11)$$

et les conditions

$$C\omega_x = C\omega_y = \mathfrak{C}\omega_y = 0. \quad (3.11')$$

Nous trouvons, à partir de la quatrième équation (2.9)

$$S^l = \frac{d_{12}}{Hd}. \quad (3.12)$$

4. **Effets longitudinaux.** (Les coefficients des effets longitudinaux seront caractérisés par l'indice supérieur l .) — Nous allons, pour les différents effets longitudinaux que nous étudierons, indiquer simplement la définition du coefficient cherché et donner directement le résultat. Celui-ci s'obtient toujours de manière très élémentaire à partir des équations (2.9).

a. Résistance électrique isotherme. — Définition

$$R_l^i \equiv \frac{E_x}{eC\omega_x}, \quad (4.1)$$

avec les conditions

$$C\omega_y = \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\partial T}{\partial y} = 0. \quad (4.1')$$

Nous trouvons

$$R_l^i = \frac{a}{e^2}. \quad (4.2)$$

b. Résistance électrique adiabatique. — Définition

$$R_l^a \equiv \frac{E_x}{eC\omega_x}, \quad (4.3)$$

avec les conditions

$$C\omega_y = \frac{\partial T}{\partial x} = \mathfrak{N}\mathfrak{V}_y = 0. \quad (4.3')$$

On obtient

$$R'_a = \frac{1}{e^2} \left(a - \frac{b_{12}^2}{d} \right). \quad (4.4)$$

c. Conductibilité thermique isotherme. — Définition :

$$\lambda_i \equiv - \frac{\mathfrak{N}\mathfrak{V}_r}{\frac{\partial T}{\partial x}}, \quad (4.5)$$

avec les conditions

$$C\omega_r = C\omega_y = \frac{\partial T}{\partial y} = 0. \quad (4.5')$$

D'où

$$\lambda_i = \frac{d}{T}. \quad (4.6)$$

d. Conductibilité thermique adiabatique. — Définition :

$$\lambda_a \equiv - \frac{\mathfrak{N}\mathfrak{V}_r}{\frac{\partial T}{\partial x}}, \quad (4.7)$$

avec les conditions

$$C\omega_r = C\omega_y = \mathfrak{N}\mathfrak{V}_y = 0. \quad (4.7')$$

D'où

$$\lambda_a = \frac{1}{T} \left(d + \frac{d_{12}^2}{d} \right). \quad (4.8)$$

e. Effet Ettinghausen-Nernst longitudinal isotherme. — Définition du coefficient cherché :

$$Q'_i \equiv \frac{E_x}{\frac{\partial T}{\partial x}}, \quad (4.9)$$

avec les conditions

$$C\omega_r = C\omega_y = \frac{\partial T}{\partial y} = 0. \quad (4.9')$$

D'où

$$Q'_i = - \frac{b}{eT}. \quad (4.10)$$

f. Effet Ettinghausen-Nernst longitudinal adiabatique. — Définition du coefficient cherché :

$$Q'_a \equiv \frac{E_x}{\frac{\partial T}{\partial x}}. \quad (4.11)$$

avec les conditions

$$C\omega_r = C\omega_y = \mathfrak{N}\mathfrak{V}_y = 0. \quad (4.11')$$

D'où

$$Q'_a = - \frac{1}{eT} \left(b + \frac{b_{12}d_{12}}{d_{11}} \right). \quad (4.12)$$

g. Effet Nernst longitudinal isotherme. — Définition du coefficient :

$$P'_i \equiv \frac{\frac{\partial T}{\partial x}}{eC\omega_x}, \quad (4.13)$$

avec les conditions

$$C\omega_y = \mathfrak{N}\mathfrak{V}_r = \frac{\partial T}{\partial y} = 0. \quad (4.13')$$

D'où

$$P'_i = - \frac{T}{e} \frac{b}{d}. \quad (4.14)$$

h. Effet Nernst longitudinal adiabatique. — Définition du coefficient :

$$P'_a \equiv \frac{\frac{\partial T}{\partial x}}{eC\omega_r}, \quad (4.15)$$

avec les conditions

$$C\omega_y = \mathfrak{N}\mathfrak{V}_r = \mathfrak{N}\mathfrak{V}_y = 0. \quad (4.15')$$

D'où

$$P'_a = - \frac{T}{e} \frac{bd + b_{12}d_{12}}{d^2 + d_{12}^2}. \quad (4.16)$$

5. Relation entre les effets thermomagnétiques et galvanomagnétiques. — Dans les deux paragraphes précédents, nous avons exprimé 14 effets expérimentaux à l'aide de six coefficients. Nous devons donc trouver huit relations entre des 14 effets expérimentaux.

Grâce à (3.6), (3.10) et (4.6) nous avons tout d'abord

$$\lambda_i P'_i = T Q'_i. \quad (5.1)$$

C'est la relation de Bridgman.

Indiquons encore deux relations du même type.

Grâce à (4.6), (4.10) et (4.14) nous trouvons pour les effets longitudinaux isothermes

$$\lambda_i P'_i = T Q'_i, \quad (5.2)$$

et à partir de (4.8), (4.12) et (4.16) pour les effets longitudinaux adiabatiques

$$\lambda_a P'_a = T Q'_a. \quad (5.3)$$

Les trois relations (5.1), (5.2) et (5.3) sont des conséquences des relations de symétrie d'Onsager.

A côté de ces relations, nous trouvons des relations d'un autre type dues à l'isotropie du système en absence d'un champ magnétique.

En vertu de (4.2), (4.4), (3.6) et (3.10) nous avons

$$R'_a - R'_i = - H^2 Q'_i P'_i. \quad (5.4)$$

De même, à cause de (3.12), (4.6) et (4.8)

$$\lambda_a - \lambda_i = H^2 \frac{(S'_i)^2}{\lambda_i}. \quad (5.5)$$

Les relations (5.4) et (5.5) sont les relations supplémentaires existant entre les huit effets traités par Callen mais qu'il n'avait pas pu formuler explicitement. Comme il l'avait prévu, pour un champ magnétique évanescant, ces relations deviennent

$$R_a^l - R_i^l = 0, \quad \lambda_a - \lambda_i = 0. \quad (5.5')$$

A partir de (3.2), (3.4), (3.10) et (4.10) nous trouvons encore

$$R_a^l - R_i^l = H^2 Q_i^l P^l. \quad (5.6)$$

De même à partir de (3.6), (3.8), (3.12) et (4.10) on a

$$Q_a^l - Q_i^l = H^2 Q_i^l S^l. \quad (5.7)$$

Les relations (5.6) et (5.7) avaient déjà été indiquées par Heurlinger [8].

Finalement, nous avons, en vertu de (3.6), (3.12), (4.10) et (4.12)

$$Q_a^l - Q_i^l = -H^2 Q_i^l S^l. \quad (5.8)$$

Les relations (5.1) à (5.8) sont les huit relations cherchées entre les 14 effets que nous avons étudiés.

Notons aussi que les formules (5.4) et (5.5) expriment, en outre, que la résistance électrique adiabatique est plus petite que la résistance électrique isotherme et que la conductibilité thermique adiabatique est plus grande que la conductibilité adiabatique isotherme, en accord avec les résultats obtenus par Meixner et Köhler.

Cette étude pourrait être facilement étendue au cas de substances anisotropes.

Ce travail a pu être réalisé grâce à un subside du Fond National belge de la Recherche scientifique.

Table des notations.

\vec{E} ,	champ électrique;
\vec{F}_γ ,	force extérieure par unité de masse agissant sur le constituant γ ;
μ_γ^\pm ,	potentiel chimique massique du constituant γ ;
$\vec{\Delta}$,	vecteur de diffusion du constituant γ
$\left(\vec{\Delta}_\gamma = \vec{\omega}_\gamma - \frac{\sum_\gamma \rho_\gamma \vec{\omega}_\gamma}{\sum_\gamma \rho_\gamma} \right);$	
$\vec{\omega}_\gamma$,	vitesse du constituant γ ;
ρ_γ ,	densité du constituant γ ;
$\vec{\mathcal{Q}}$,	flux calorifique total moins le flux calorifique dû à la diffusion [5];
C_γ ,	concentration molaire du constituant γ ;
$\sigma[S]$,	source d'entropie;
s_γ ,	entropie spécifique molaire du constituant γ ;
$\vec{\Phi}[S]$,	flux entropique.

Manuscrit reçu le 23 novembre 1950.

BIBLIOGRAPHIE.

- [1] ONSAGER L. — *Phys. Rev.*, 1931, **37**, 705; 1931, **38**, 265.
 [2] MEIXNER J. — *Ann. Physik*, 1939, **36**, 105; *Ann. Physik*, 1939, **35**, 701; *Ann. Physik*, 1941, **10**, 165.
 [3] KÖHLER M. — *Ann. Physik*, 1941, **10**, 196; *Ann. Physik*, 1941, **40**, 601; *Z. Physik*, 1941, **118**, 37; 1941, **118**, 312.
 [4] CALLEN H. B. — *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 1349.
 [5] PRIGOGNIE I. — Étude thermodynamique des phénomènes irréversibles, Ed. Desoer, Liège, 1947, Chap. IX.
 [6] CASIMIR H. B. G. — *Rev. Mod. Phys.*, 1945, **17**, 343.
 [7] GERLACH W. — *Handbuch der Physik*, **13**, Chap. 6.
 [8] HEURLINGER T. — *Ann. Physik*, 1915, **48**, 84.