

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET
POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

UNIVERSITE MOHAND OULHADJ BOUIRA
FACULTE DES SCIENCES ET DES SCIENCES
APPLIQUEE

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Laboratoire des Matériaux

Synthèse Des Activités De Recherche

HABILITATION UNIVERSITAIRE
DE

Mr HAMMA Issam

Année Universitaire

2019-2020

Avant-propos

Ce polycopié est le fruit de l'expérience de trois ans d'enseignement du module de physique du solide approfondie il est constitué de cours élaborés destiné avant tout aux étudiants du 1ère année Master option physique, département des sciences de matériaux de l'université Mohand Oulhadj De Bouira . Le contenu de ce manuscrit est des cours qui résument tout ce qu'un étudiant à besoin de connaître sur la matière du solide approfondie.

Le premier chapitre est consacré essentiellement aux notions de base : fondements de l'équation mono électronique et vibration réticulaires (Approximation de Born-Oppenheimer, Equation mono électronique (Hartree-Fock), Chaine linéaire, Quantification du champ de vibration.Application {l'atome}), cette première partie est suivie d'une série d'exemples pour approfondir la compréhension.

Le deuxième chapitre intitulé « Périodicité spatiale et théorème de block est réservé pour connaître la translation primitive, les réseaux cristallins, Electron dans un cristal, le théorème de Bloch, l'espace et réseau réciproque » ainsi quelques exemples.

Le troisième chapitre inclut des bandes d'énergie électronique (modèle de kronig-penney, gaz d'électrons libres, gaz d'électrons quasi libres, approximation des liaisons fortes, méthode OPW, pseudo potentiel, méthodes cellulaires, théorie de la fonctionnelle densité).

Le quatrième chapitre décrit les phénomènes de transport et propriété thermodynamique (équation de Boltzmann, temps de relaxation, vitesse et libre parcours moyens, conduction isotherme, chaleur spécifique, limitation de l'approximation harmonique, couplage de phonons, expansion thermique, conductivité thermique du réseau)

Ce polycopié ne prétend ni à l'exhaustivité ni à l'originalité. il doit en fait beaucoup aux nombreux ouvrages et sites web sur lesquels j'ai repris des courbes ou des passages. La majorité de ces ouvrages sont référencés en bibliographie.

Enfin, je tiens à remercier toutes les personnes qui directement et/ou indirectement ont contribué à l'enrichissement de ce cours.

Sommaire

Chapitre I : Fondement de l'équation mono électronique et vibration réticulaires

I.1. Introduction.....	9
1.2. L'équation de Schrödinger.....	9
I.3. Approximation de Born-Oppenheimer	10
1.3.1. Principe Variationnel	14
1.4. Equation mono électronique (Hartree-Fock).....	14
1.4.1. Approximation de Hartree.....	14
1.4.2. Approximation de Hartree – Fock.....	15
1.5. Chaîne linéaire.....	20
1.5.1. Cas d'un atome par maille élémentaire (chaîne monoatomique)	21
1.5.2. Vitesse de groupe	23
1.5.3. Chaîne linéaire diatomique.....	24
1.6. Quantification du champ de vibration.Application {l'atome.....	30
1.6.1. Energie de l'oscillateur harmonique.....	30
1.6.2. Modes normaux et Phonons.....	31

Chapitre II : Périodicité spatiale et théorème de block

II.1. Translation primitive.....	34
II.1.1. Opérateur de translation	34
II.2. Réseaux cristallins.....	38
II.2.1. Introduction.....	38
II.2.2. Réseau de Bravais.....	38
II.2.3. Définition de la maille.....	39

II.2.4. Le motif.....	41
II.2.5. Plan réticulaires et indices de Miller	41
II.2.6. Distance interréticulaire.....	43
II.2.7. Maille de Wigner-Seitz.....	44
II.2.8. Classification des structures cristallines.....	44
II.3. Electron dans un cristal.....	46
II.3.1. Electron dans un champ périodique.....	46
II.3.2. Electron dans un potentiel périodique.....	46
II.3.3. Propriétés du vecteur d'onde d'un électron dans un cristal (Quasi-impulsion)	47
II.4. Théorème de Bloch.....	51
II.4.1. Introduction.....	51
II.4.2. Zone de Brillouin.....	55
II.5. Espace et réseau réciproque.....	59
II.5.1. Introduction.....	59
II.5.2. Propriétés des vecteurs d'onde dans un cristal.....	60
II.5.3. Approximation du réseau réciproque.....	64

Chapitre III : Bandes d'énergie électronique

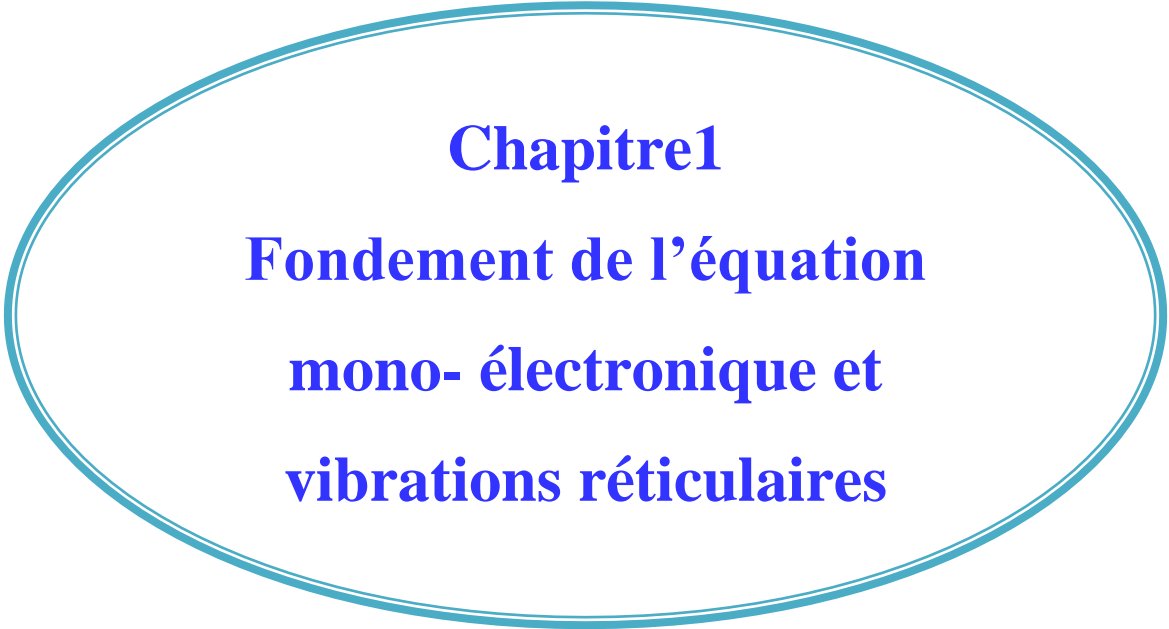
III.1. Modèle de Kronig-Penney.....	68
III.2. Gaz d'électrons libres.....	77
III.2.1 Model de l'électron libre.....	77
III.2.2. Densité d'état.....	79
III.2.3. Capacité calorifique du gaz d'électrons.....	84
III.3. Gaz d'électrons quasi libres.....	89
III.3.1. Théorie de l'électron quasi libre (Approximation à liaison faible)	89

III.3.2. Vitesses d'électrons.....	94
III.4. Approximation des liaisons fortes.....	98
III.4.1. Cas des atomes n'interagissent pas entre eux.....	99
III.5. Méthode des ondes planes orthogonalisées OPW.....	109
III.5.1. Démonstrations liées aux méthodes OPW.....	110
III.6. Pseudo potentiel.....	111
III.6.1. Introduction.....	111
III.6.2. Concept du pseudo potentiel.....	112
III.6.3. Détermination du pseudo potentiel U_p	113
III.7. Méthode cellulaires.....	115
III.8. Théorie de la fonctionnelle densité.....	117
III.8.1. Théorème 1.....	118
III.8.2. Théorème2 (principe variationnel).....	119
III.8.3. L'approximation de la densité locale (LDA).....	122
III.8.4. Approximation du gradient généralisé (GGA).....	123

Chapitre VI : Phénomène de transport et propriété thermodynamique

VI.1. Equation de Boltzmann.....	125
VI.1.1. Introduction.....	125
VI.1.2. Approximation de temps de relaxation.....	127
VI.1.3. Terme de collision.....	130
VI.2. Vitesse et libre parcours moyens.....	131
VI.3. Conduction isotherme.....	132
VI.3.1. Propriétés de transport.....	132
VI.3.2. Electron libre dans un champ magnétique.....	134

VI.3.3. Conduction thermique.....	136
VI.3.4. Loi de Fourier.....	138
VI.4. Chaleur spécifique.....	138
VI.5. Limitation de l'approximation harmonique.....	144
VI.6. Couplage de phonons.....	149
VI.6.1. Termes anharmoniques dans l'hamiltonien.....	150
VI.6.2. Diffusion Phonon.....	152
VI.7. Expansion thermique.....	152
VI.8. Conductivité thermique du réseau.....	156
Référence	160



Chapitre 1
Fondement de l'équation
mono- électronique et
vibrations réticulaires

I.1. Introduction

Dans le cadre de savoir les propriétés des systèmes quantiques atomiques et moléculaires ou solide en se basant sur le principe de déterminer la fonction d'onde Ψ qui dépend essentiellement de la position des particules dans l'espace et leurs spin, ceux-ci met en évidence l'utilisation de l'équation de Schrödinger qui ne peut être résolue généralement que par recourir aux solutions approchées en disposant à des méthodes approximatives.

I.2. L'équation de Schrödinger

L'équation fondamentale à résoudre pour d'écrire la structure électronique d'un système matériel constitué par n électrons et N noyaux atomiques. Toute l'information est contenue dans la fonction d'onde, dont l'évolution est régie par l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$H \Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_j) = E \Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_j) \quad (1.1)$$

Ou \vec{r}_i et \vec{R}_j sont respectivement les positions dans l'espaces des électrons et des noyaux, H est l'opérateur hamiltonien moléculaire du système, $\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_j)$ est la fonction d'onde à plusieurs particules, E est l'énergie de l'état fondamental décrit par la fonction d'onde $\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_j)$.

L'opérateur Hamiltonien du système s'écrit :

$$H = \sum_i^N \frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + \sum_a^n \frac{-\hbar^2 \nabla_a^2}{2M} - \sum_i^N \sum_a^n \frac{Z_a e^2}{|r_i - R_a|} + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \frac{ke^2}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{a \neq b}^N \frac{Z_a Z_b ke^2}{|R_a - R_b|} \quad (1.2)$$

Les deux premiers termes sont respectivement les opérateurs d'énergie cinétique de N électrons (indexés i) et celle de noyaux (indexés a) et les trois termes suivants sont respectivement les opérateurs des différents potentiels d'interaction électrons-noyaux, électrons-électrons et noyaux-noyaux. m et M sont les masses des électrons et noyaux respectivement, Z_a et Z_b sont les charges des noyaux a et b .

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[\sum_i^N \frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + \sum_a^n \frac{-\hbar^2 \nabla_a^2}{2M} - \sum_i^N \sum_a^n \frac{Z_a e^2}{|r_i - R_a|} + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \frac{ke^2}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{a \neq b}^N \frac{Z_a Z_b ke^2}{|R_a - R_b|} \right] \Psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N, \vec{R}_1 \dots \vec{R}_n) = E \Psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N, \vec{R}_1 \dots \vec{R}_n) \quad (1.3)$$

Il n'est cependant pas possible de résoudre rigoureusement une telle équation, des approximations donc ont dû être introduites afin de pouvoir résoudre cette équation de façon approchée. On commence par la première approximation, celle de Born-Oppenheimer.

1.3. Approximation de Born-Oppenheimer

L'équation (1.3) peut être simplifiée du fait que la masse des noyaux est beaucoup plus importante que celle des électrons en découplant la partie électronique de la partie nucléaire dans la fonction d'onde Ψ . Les électrons se déplacent ainsi beaucoup plus rapidement que les noyaux, c'est comme si les noyaux étaient immobiles par rapport aux électrons (10^{13} Hz Vs 10^{15} Hz) c'est l'approximation adiabatique dite de Born Oppenheimer [1].

La fonction d'onde approchée du système est solution de l'équation de Schrödinger dans l'approximation de Born et Oppenheimer, peut alors s'écrire sous la forme d'un produit de deux fonctions [2]:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \Psi_N(\vec{R}) \quad (1.4)$$

Où $\vec{r} = \{\vec{r}_i\}$ est l'ensemble des positions des électrons de valence et $\vec{R} = \{\vec{R}_\alpha\}$ est l'ensemble des positions des ions.

Où $\Psi_N(\vec{R})$ est la fonction d'onde nucléaire et $\Psi_e(\vec{r}, \vec{R})$ est la fonction d'onde électronique.

L'hamiltonien du système peut être simplifié et écrit comme la somme du Hamiltonien électronique et celui des noyaux l'hamiltonien nucléaire.

$$H = H_e + H_N \quad (1.5)$$

H_e et H_N sont donnés par les expressions suivantes :

$$H_e = \left[\sum_i^N \frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} - \sum_i^N \sum_a^n \frac{Z_a e^2}{|r_i - R_a|} + \frac{1}{2} \sum_{i,i \neq j}^N \frac{ke^2}{|r_i - r_j|} \right] \quad (1.6)$$

$$H_N = \left[\sum_a^n \frac{-\hbar^2 \nabla_a^2}{2M} + \frac{1}{2} \sum_{a \neq b}^N \frac{Z_a Z_b k e^2}{|R_a - R_b|} \right] \quad (1.7)$$

Si on remplace les équations (1.4), (1.6) et (1.7) dans l'équation de Schrödinger (1.1) pour le système global on obtient :

$$H_e \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) = E_e(R) \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \quad (1.8)$$

$$H_N \Psi_N(\vec{R}) = E_N(R) \Psi_N(\vec{R}) \quad (1.9)$$

L'approximation de Born-Oppenheimer impose que la fonction d'onde des électrons soit déterminée par la position instantanée des noyaux (terme E_e dans l'expression H_e), tandis que la fonction d'onde des noyaux soit déterminée par le champ moyen des électrons (terme E_N dans H_N).

L'énergie totale du système sera donc la somme de l'énergie électronique et l'énergie des noyaux:

$$E = E_e(R) + E_N \quad (1.10)$$

Exemple

Approximation de Born-Oppenheimer pour la molécule H_2^+

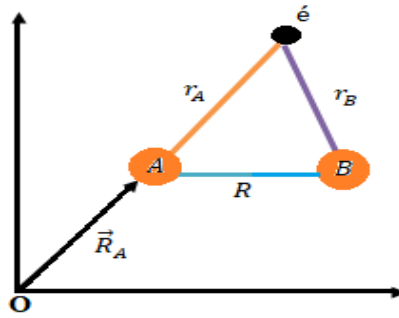
- Ecrire l'équation de Schrödinger correspond à cette approximation

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m_H} (\nabla_A^2 + \nabla_B^2) - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{R} \right)$$

L'opérateur hamiltonien électronique est

$$\hat{H}_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{R} \right)$$

$$\hat{H}_e \Psi_e(\vec{r}, R) = E_e(R) \Psi_e(\vec{r}, R) ;$$



Avec R est une position paramétrique c-à-d si je prends par exemple l'équation $f(x, a) = ax^2$ / (a est une position paramétrique)

Donc
$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m_H} (\nabla_A^2 + \nabla_B^2) + \hat{H}_{ee}$$

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}_A, \vec{R}_B) \approx \Psi_e(\vec{r}, R) \cdot \Psi_N(\vec{R}_A, \vec{R}_B)$$

$$\frac{-\hbar^2}{2m_H} (\nabla_A^2 + \nabla_B^2) \Psi_e \cdot \Psi_N + \underbrace{\hat{H}_e \Psi_e}_{=E_e(R)\Psi_e} \cdot \Psi_N = E \Psi_e \cdot \Psi_N$$

En appliquant l'expression suivante : $\Delta(U + V) = U\Delta V + V\Delta U + 2\vec{\nabla}U \cdot \vec{\nabla}V$
avec $\vec{\nabla}_A \Psi_e(\vec{r}, R) \approx 0$; $\vec{\nabla}_B \Psi_e(\vec{r}, R) \approx 0$,

Donc l'équation de Schrödinger qui satisfait les noyaux est :

$$\frac{-\hbar^2}{2m_H} (\nabla_A^2 + \nabla_B^2) \Psi_N + E_e(R) \Psi_N = E \Psi_N$$

Exemple

Soit \hat{H}_e l'hamiltonien des particules légères (électrons) et \hat{H}_z l'hamiltonien de particules lourdes (ions). L'hamiltonien du système (électrons + ions) s'écrit

$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_z - \hat{E}_e$ ou' $\hat{H}_e \Psi_e = E \Psi_e$, Ψ_e et E_e sont la fonction d'onde et l'énergie des électrons mouvant dans le champ stationnaire des ions. La fonction d'onde du système s'écrit $\Psi = \Psi_e \Phi_z$ ou' Φ_z est la fonction d'onde des ions dans le champ moyen des électrons.

- a) Trouver l'équation pour Φ_z .
- b) Montrer que $\int \Phi_z^* \hat{H}_z \Phi_z d\tau_z = E + \partial E$

Solution

\hat{H}_e L'hamiltonien des particules légère (électrons)

$$\hat{H}_e = \sum_i^N \frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i,i \neq j}^N \frac{Z_k e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_i^N \sum_k^n \frac{Z_a e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|}$$

\hat{H}_z L'hamiltonien des particules lourdes (ions)

$$\hat{H}_z = \sum_k^n \frac{-\hbar^2 \nabla_k^2}{2M_k} + \hat{U}_z + \hat{E}_e$$

\hat{U}_z et \hat{E}_e Sont des opérateurs de multiplication.

1/ a) La fonction Φ_z

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_z + \hat{U}_e + \hat{U}_z + \hat{U}_{ez}$$

Par définition on a :

$$\hat{H} = \underbrace{\hat{T}_e + \hat{U}_e + \hat{U}_{ez}}_{\hat{H}_e} + \underbrace{\hat{T}_z + \hat{U}_z}_{\hat{H}_z - \hat{E}_e}$$

Avec $\Psi = \Psi_e \Phi_z$; ce qui donne

$$\hat{H}_e \Psi = E \Psi \Rightarrow (\hat{H}_e + \hat{H}_z - \hat{E}_e) \Psi_e \Phi_z = E \Psi$$

$$\begin{aligned} \hat{H}_e \Psi_e \Phi_z + \hat{H}_z \Psi_e \Phi_z - \hat{E}_e \Psi_e \Phi_z &= E \Psi \quad \hat{E}_e \Psi_e \Phi_z + \hat{H}_z \Psi_e \Phi_z - \hat{E}_e \Psi_e \Phi_z = E \Psi \\ \Rightarrow \hat{H}_z \Psi_e \Phi_z &= E \Psi \end{aligned}$$

On sait bien que : $\Delta(\Psi_e \Phi_z) = \Phi_z \Delta \Psi_e + \Psi_e \Delta \Phi_z + 2\vec{\nabla} \Psi_e \cdot \vec{\nabla} \Phi_z$

Ce qui donne :

$$\sum_k^n \frac{-\hbar^2}{2M_k} [\Phi_z \Delta \Psi_e + \Psi_e \Delta \Phi_z + 2\vec{\nabla} \Psi_e \cdot \vec{\nabla} \Phi_z] + \hat{U}_z \Psi_e \Phi_z + \hat{E}_e \Psi_e \Phi_z = E \Psi_e \Phi_z$$

Par normalisation de l'équation nous obtenons

$$\begin{aligned} \sum_k^n \frac{-\hbar^2}{2M_k} \left[\Phi_z \int \Psi_e^* \Delta \Psi_e d\tau_e + \Delta \Phi_z \int \underbrace{\Psi_e^* \Psi_e}_{=1} d\tau_e + 2\vec{\nabla} \Phi_z \int \Psi_e^* \vec{\nabla} \Psi_e d\tau_e \right] \\ + \hat{U}_z \Phi_z \int \underbrace{\Psi_e^* \Psi_e}_{=1} d\tau_e + \hat{E}_e \Phi_z \int \underbrace{\Psi_e^* \Psi_e}_{=1} d\tau_e = \int \Psi_e^* E \Psi_e \Phi_z d\tau_e \end{aligned}$$

$$\sum_k^n \frac{-\hbar^2}{2M_k} \Delta_k \Phi_z + \hat{U}_z \Phi_z + \hat{E}_e \Phi_z = E \Phi_z + \sum_k^n \frac{\hbar^2}{2M_k} \left[\Phi_z \int \Psi_e^* \Delta \Psi_e d\tau_e \right] + 2 \vec{\nabla} \Phi_z \int \Psi_e^* \vec{\nabla} \Psi_e d\tau_e$$

C'est l'équation de Φ_z

$$\hat{H}_z \Phi_z = E_z \Phi_z \rightarrow E_z = ?$$

$$\int \Phi_z^* \hat{H}_z \Phi_z d\tau_z = E + \underbrace{\sum_k^n \frac{\hbar^2}{2M_k} \left[\int \Psi_e^* \Delta \Psi_e d\tau_e + 2 \int \Phi_z^* \vec{\nabla} \Phi_z d\tau_z \cdot \int \Psi_e^* \vec{\nabla} \Psi_e d\tau_e \right]}_{E + \delta E = E_z}$$

1.3.1 Principe Variationnel

Supposons qu'un système d'écrit par l'Hamiltonien H est notant E_0 l'énergie fondamentale. E est définie par :

$$E = \frac{\int \Psi_{test}^* \hat{H} \Psi_{test} d\tau}{\int \Psi_{test}^* \Psi_{test} d\tau} \quad (1.11)$$

Le théorème de variation indique que $E \geq E_0, \forall \Psi_{test}$ cette égalité est vérifiée uniquement dans le cas ou la fonction test Ψ_{test} est identique à la fonction d'onde de l'état fondamentale.

1.4. Equation mono électronique (Hartree-Fock)

1.4.1. Approximation de Hartree

L'approximation des électrons indépendants à été proposée par Hartree. Il s'agit d'une théorie de champ moyen. Permet de ramener le problème d'interaction à N corps à celui d'un électron indépendant se mouvant dans un champ moyen produit par les noyaux et les électrons [3-4], désignant par Ω_i l'énergie potentielle de l'électron dans ce champ, à chaque électron correspond une orbitale. On parle de séparation des variables électronique. L'approximation orbitale, introduite par Hartree en 1928 [5],

1.4.2. Approximation de Hartree – Fock

L'idée consiste en principe à remplacer dans l'équation (1.2) l'énergie d'interaction potentielle des électrons $\left(\frac{1}{2}\sum_{i,i\neq j}^N \frac{ke^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}\right)$ par l'énergie potentielle de la forme $(\sum_i \Omega_i(\vec{r}_i))$ qui est l'énergie d'interaction du i -ième électron avec certain champ efficace, ou' chaque électron se déplace indépendamment dans un potentiel moyen crée par les noyaux et l'ensemble d'autres électrons [6]. Ce champ efficace caractérise l'action exercée sur l' i -ième électron par tous les électrons. En supposant qu'un tel champ soit trouvé récrivons l'équation (1.2) sous la forme :

$$\left[\sum_i^N \frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + \sum_i \Omega_i(\vec{r}_i) + \sum_i U_i(\vec{r}_i) \right] \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (1.12)$$

$U_i(\vec{r}_i)$ est l'énergie potentielle de l' i -ième électron dans le champ de tous les noyaux. $\Omega_i(\vec{r}_i)$ représente l'énergie potentielle d'un électron (i) soumis à l'action du champ moyen produit par tous les autres électrons moyen produit par tous les noyaux du cristal.

$$\sum_i \Omega_i(\vec{r}_i) = - \sum_{i,i\neq j}^N \frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{ke^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (1.13)$$

Où l'hamiltonien correspondant à l'électron (i) vaut :

$$\hat{H}_i = \frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + \Omega_i(\vec{r}_i) + U_i(\vec{r}_i) \quad (1.14)$$

De cette façon l'équation de Schrödinger peut s'écrire :

$$\hat{H}\Psi_e = (\sum_i \hat{H}_i)\Psi_e \quad (1.15)$$

Puisque l'hamiltonien ne contient pas maintenant d'énergie d'interaction des électrons et représente la somme des hamiltoniens des électrons isolés, la solution de (1.15) est donnée par le produit des fonctions à un électron :

$$\Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \dots \dots, \vec{r}_N) = \Psi_1(\vec{r}_1) \cdot \Psi_2(\vec{r}_2) \dots \dots \dots \Psi_N(\vec{r}_N) = \prod_i^N \Psi_i(\vec{r}_i) \quad (1.16)$$

Chaque fonction $\Psi_i(\vec{r}_i)$ satisfait à l'équation à un électron de Schrödinger :

$$\hat{H}_i \Psi_i(\vec{r}_i) = E_i \Psi_i(\vec{r}_i) \quad (1.17)$$

Ainsi, l'introduction du champ efficace permet de ramener l'équation à électrons multiples aux systèmes d'équations à un électron. L'énergie du système devient

$$E_e = \sum_i E_i \quad (1.18)$$

Dans le cadre de l'approximation de Hartree-Fock qui à proposer de construire la fonction d'onde du système électroniquement en tenant compte du principe d'exclusion du Pauli parce qu'elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons

Dans cette nouvelle approximation connue sous le nom de l'approximation de Hartree-Fock est proposé d'écrire la fonction d'onde totale du système électronique non pas comme un produit directe des fonctions d'onde mono-électronique, mais sous forme d'un déterminant de Slater :

$$\Psi(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1, \dots, \vec{r}_N \vec{\sigma}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \Psi_1(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) \dots & \Psi_1(\vec{r}_N \vec{\sigma}_N) \\ \Psi_2(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \Psi_2(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) \dots & \Psi_2(\vec{r}_N \vec{\sigma}_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_N(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \Psi_N(\vec{r}_N \vec{\sigma}_N) & \Psi_N(\vec{r}_N \vec{\sigma}_N) \end{vmatrix} \quad (1.19)$$

Ou' N est le nombre d'électrons, $\vec{r}_i \vec{\sigma}_i$ désigne la collection des 3 coordonnées spatiales et de la projection du spin, Le nombre $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ assure la normalisation de Ψ_e .

Le champ efficace est

$$\Omega_i(\vec{r}_i) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int |\Psi_i(\vec{r}_i)|^2 \frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{ke^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\tau_j \quad (1.20)$$

Pour calculer $\Omega_i(\vec{r}_i)$ il faut connaitre les fonctions d'ondes $\Psi_i(\vec{r}_i)$.

L'introduction du champ efficace Ω_i permet de ramener l'équation à électron multiple au système d'équations à un seul électron. On trouve le champ efficace $\Omega_i(\vec{r}_i)$ à partir de l'équation de Schrödinger

$$\hat{H}_e \Psi_e = \sum_i^N \left\{ \frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + \Omega_i(\vec{r}_i) + \sum_k U_{i,k} \right\} \Psi_e \quad (1.21)$$

En remplaçant $\Omega_i(\vec{r}_i)$ par sa valeur

$$\hat{H}_e \Psi_e = \sum_i^N \left\{ \frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_{ij} + \sum_k U_{i,k} \right\} \Psi_e \quad (1.22)$$

On pose :

$$U_{ij} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = U_{ij}(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \quad (1.23)$$

Par la normalisation de l'équation (1.21) sur un volume élémentaire $d\tau_e$ on peut tirer

$$\begin{aligned} & \int \Psi_e^* \hat{H}_e \Psi_e d\tau_e \\ &= \sum_i \left\{ \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \right) \int \Psi_e^* \Delta_i \Psi_e d\tau_e + \int \Psi_e^* \Omega_i(\vec{r}_i) \Psi_e d\tau_e \right. \\ & \left. + \int \Psi_e^* U_{i,k} \Psi_e d\tau_e \right\} \end{aligned} \quad (1.24)$$

De même pour l'équation (1.22) on peut tirer

$$\begin{aligned} & \int \Psi_e^* \hat{H}_e \Psi_e d\tau_e \\ &= \sum_i^N \left\{ \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \right) \int \Psi_e^* \Delta_i \Psi_e d\tau_e + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int \Psi_e^* U_{ij} \Psi_e d\tau_e \right. \\ & \left. + \sum_k \int \Psi_e^* U_{i,k} \Psi_e d\tau_e \right\} \end{aligned} \quad (1.25)$$

Les deux équations sont égales (1.24) = (1.25) \Rightarrow

$$\sum_i \int \Psi_e^* \Omega_i(\vec{r}_i) \Psi_e d\tau_e = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{i \neq j} \int \Psi_e^* U_{ij}(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \Psi_e d\tau_e \quad (1.26)$$

Avec : $d\tau_e = d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3 \dots \dots \dots d\tau_i \dots \dots \dots d\tau_j$

De l'équation (1.24) en introduit le produit des fonctions à un seul électron de l'équation (1.16) on aura :

$$\int \Psi_1^* \Psi_2^* \dots \Psi_i^*(\vec{r}_i) \dots \Omega_i(\vec{r}_i) \Psi_1 \Psi_2 \dots \Psi_i \dots d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3 \dots d\tau_i$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{i,i \neq j} \int \Psi_1^* \Psi_2^* \dots \Psi_i^*(\vec{r}_i) U_{ij}(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \Psi_1 \Psi_2 \dots \Psi_i \dots d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_i \quad (1.27)$$

Avec
$$\underbrace{\int \Psi_1^* \Psi_1 d\tau_1}_{=1} \underbrace{\int \Psi_2^* \Psi_2 d\tau_2}_{=1} \dots \dots \underbrace{\int \Psi_e^* \Psi_e d\tau_e}_{=1} \dots \dots \int \Psi_i^* \Omega_i(\vec{r}_i) \Psi_i d\tau_i =$$

$$\int \Psi_i^* \Omega_i(\vec{r}_i) \Psi_i d\tau_i \quad (1.28)$$

De la même façon pour le terme d'équation (1.27)

$$(1.27) = \sum_i \Psi_i^* \left\{ \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \Psi_j^* U_{ij}(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \Psi_j d\tau_j \right\} \Psi_i d\tau_i$$

A partir des deux équations (1.27) et (1.28) en peut tirer le potentiel du champ efficace (moyen):

$$\Omega_i(\vec{r}_i) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int \Psi_j^* U_{ij}(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \Psi_j d\tau_j \quad (1.29)$$

Donc il se réécrit :
$$\Omega_i(\vec{r}_i) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int \Psi_j^* \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \Psi_j d\tau_j \quad (1.30)$$

Finalement en peut obtenir :
$$\Omega_i(\vec{r}_i) = \frac{e^2}{8\pi\epsilon} \sum_{j \neq i} \int \frac{|\Psi_j|^2}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} d\tau_j \quad (1.31)$$

- $e|\Psi_j|^2$: Densité de charge du j -ème électron au point \vec{r}_j
- $e^2|\Psi_j|^2 d\tau_j$: Élément de charge qui détermine le potentiel
- $\int \frac{e^2|\Psi_j|^2}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|}$: L'énergie d'interaction du i -ème électron avec le j -ème électron

Donc l'équation (1.1) s'écrit comme:

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i \Psi_i(\vec{r}_i) + \frac{e^2}{8\pi\epsilon} \sum_{j \neq i} \int \frac{|\Psi_j|^2 d\tau_j}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} \Psi_i(\vec{r}_i) + \sum_k U_{i,k} \Psi_i(\vec{r}_i) = E_i \Psi_i(\vec{r}_i) \quad (1.32)$$

Donc on peut dire que l'équation (1.32) exprime l'équation de Hartree.

Pour calculer $\Omega_i(\vec{r}_i)$ il faut connaître toutes les fonctions $\Psi_j(\vec{r}_j)$ qu'on peut trouver uniquement en connaissant $\Omega_i(\vec{r}_i)$ équations intégraux-différentielles

Par calcul numérique en utilisant des approximations : $\Psi_j^{(0)}(\vec{r}_j) \rightarrow \Omega_i^{(0)}(\vec{r}_i)$

$\Psi_j^{(1)}(\vec{r}_j) \rightarrow \Omega_i^{(1)}(\vec{r}_i)$; En continue les calculs jusqu'à $\Psi_j^{(N)}(\vec{r}_j) \rightarrow \Omega_i^{(N)}(\vec{r}_i)$

D'après l'approximation des électrons indépendants de Hartree on a :

$$\Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \dots, \vec{r}_N) = \Psi_1(\vec{r}_1) \cdot \Psi_2(\vec{r}_2) \dots \Psi_N(\vec{r}_N) = -\Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \dots, \vec{r}_N) \quad (1.33)$$

Les fonctions électroniques sont antisymétriques en peut pas parler du principe de Pauli.

Pour 2 particules antisymétriques avec $\vec{q} = (\vec{r}, \vec{s})$, on a :

$$\Psi_e(\vec{q}_1, \vec{q}_2) = \frac{1}{\sqrt{2!}} \{ \Psi_1(\vec{q}_1) \cdot \Psi_2(\vec{q}_2) - \Psi_2(\vec{q}_1) \Psi_1(\vec{q}_2) \} = -\Psi_e(\vec{q}_1, \vec{q}_2) \quad (1.34)$$

$$\Psi_e(\vec{q}_1, \vec{q}_2) = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{q}_1) & \Psi_1(\vec{q}_2) \\ \Psi_2(\vec{q}_1) & \Psi_2(\vec{q}_2) \end{vmatrix} \quad (1.35)$$

En généralisant sur N particules, On obtient :

$$\begin{aligned} \Psi_e(\vec{q}_1, \vec{q}_2 \dots \dots \vec{q}_N) &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{q}_1) & \Psi_1(\vec{q}_2) & \dots & \Psi_N(\vec{q}_N) \\ \Psi_2(\vec{q}_1) & \Psi_2(\vec{q}_2) & \dots & \Psi_N(\vec{q}_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_N(\vec{q}_1) & \Psi_N(\vec{q}_2) & \dots & \Psi_N(\vec{q}_N) \end{vmatrix} \\ &= -\Psi_e(\vec{q}_1, \vec{q}_2 \dots \dots \vec{q}_N) \end{aligned} \quad (1.36)$$

Finalement d'après le déterminant de Slater on peut obtenir :

$$\begin{aligned} \Omega_i(\vec{q}_i) &= \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int \Psi_e^*(\vec{q}_1, \vec{q}_2 \dots \dots \vec{q}_N) \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \Psi_e(\vec{q}_1, \vec{q}_2 \dots \dots \vec{q}_N) d\tau_e \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int \Psi_k^*(\vec{q}_i) \Psi_l^*(\vec{q}_j) \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \Psi_k(\vec{q}_i) \Psi_l(\vec{q}_j) d\vec{q}_i d\vec{q}_j \end{aligned} \quad (1.37)$$

Exemple

Dans l'approximation Hartree le potentiel $\Omega_i(\vec{r}_i)$ est donnée par :

$$\Omega_i(\vec{r}_i) = \frac{e^2}{8\pi\epsilon} \sum_{j \neq i} \frac{|\Psi_j(\vec{r}_j)|^2}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} d\tau_j$$

A quelle condition sur $\{\Psi_j\}$, le potentiel $\Omega_i(\vec{r}_i)$ possède-t-il la même symétrie de translation que le réseau ?

Solution

$\Omega_i(\vec{r}_i)$ Possède une symétrie de translation $\Omega_i(\vec{r}_i + \vec{R}) = \Omega_i(\vec{r}_i)$

\vec{R} : Vecteur de translation du réseau

$$\Omega_i(\vec{r}_i + \vec{R}) = \frac{e^2}{8\pi\epsilon} \sum_{j \neq i} \int \frac{|\Psi_j(\vec{r}_j)|^2}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i - \vec{R}|} d\tau_j$$

Posant $\vec{r}_j' = \vec{r}_j - \vec{R}$; donc $\Omega_i(\vec{r}_i + \vec{R}) = \frac{e^2}{8\pi\epsilon} \sum_{j \neq i} \int \frac{|\Psi_j(\vec{r}_j' + \vec{R})|^2}{|\vec{r}_j' - \vec{r}_i|} d\tau_j'$

$$\Omega_i(\vec{r}_i + \vec{R}) = \Omega_i(\vec{r}_i) \quad \text{si} \quad |\Psi_j(\vec{r}_j + \vec{R})|^2 = |\Psi_j(\vec{r}_j)|^2$$

La structure atomique est périodique ce qui permet de définir la fonction d'onde comme :

$$\Psi_j(\vec{r}_j + \vec{R}) = e^{i\varphi} \Psi_j(\vec{r}_j) ;$$

Les deux fonctions d'ondes $\Psi_j(\vec{r}_j + \vec{R})$ et $\Psi_j(\vec{r}_j)$ sont en déphasage d'angle φ .

1.5. Chaîne linéaire

Pour former des structures cristallines bien définies placées de manière très ordonnée dans les cristaux ce sont les forces interatomiques qui leurs confèrent leurs arrangement spécifique. Si on se place à $T = 0K$, les atomes sont fixes dans leurs positions d'équilibre. Si on augmente la température, les atomes vont vibrer autour de leurs positions d'équilibre. L'énergie d'une vibration est quantifiée et le quantum d'énergie est appelé phonon (par analogie avec les photons).

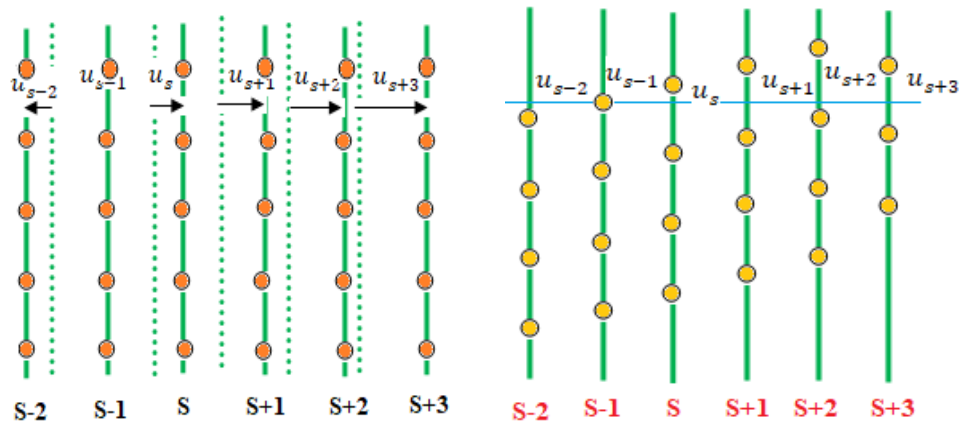


Figure 1.1 Cristal unidimensionnel monoatomique avec un déplacement u_s longitudinal et transversal.

1.5.1. Cas d'un atome par maille élémentaire (chaîne monoatomique)

Comme première approximation, nous considérons les atomes comme étant reliés entre eux par des ressorts et on fait l'hypothèse de petites oscillations. Nous pouvons apprendre beaucoup de choses sur les forces reliant les différents plans atomiques à partir de la relation entre la pulsation ω et la norme du vecteur d'onde K .



Figure 1.2. Chaîne linéaire monoatomique

Nous considérons les cristaux dont la maille élémentaire contient un seul atome de masse M , et de distance interatomique entre les atomes les plus proches voisins est a . Soit u_s le déplacement de l'atome s par rapport à son point d'équilibre (Figure 1.2).

Nous supposons qu'une onde élastique de vecteur d'onde se propage dans une direction telle que les polarisations en soient purement longitudinale ou transversale.

La force sur l'atome s peut s'écrire:

$$\begin{aligned}
 F_s &= \overbrace{C(u_{s+1}(t) - u_s(t))}^{\text{Contribution du ressort de droite}} + \overbrace{C(u_{s-1}(t) - u_s(t))}^{\text{Contribution du ressort de gauche}} \\
 &= C(u_{s+1}(t) - u_{s-1}(t)) - 2u_s(t)
 \end{aligned} \tag{1.38}$$

(C est la constante du ressort)

On a la somme des contributions du ressort de droite et du ressort de gauche.

Alors l'équation (1.38) selon le principe fondamental de la dynamique devient:

$$F_s = Ma = M \frac{d^2 u_s(t)}{dt^2} = C(u_{s+1}(t) - u_{s-1}(t)) - 2u_s(t) \quad (1.39)$$

(F_s est la force appliquée sur l'atome, M la masse d'atome, a est l'accélération)

Essayons la solution qui dépend seulement du temps :

$$u_s(t) = ue^{-i\omega t} \Rightarrow \frac{d^2 u_s(t)}{dt^2} = -\omega^2 u_s e^{-i\omega t} \quad (1.40)$$

Donc on a :
$$-M\omega^2 u_s = C(u_{s+1} - u_{s-1} - 2u_s) \quad (1.41)$$

Essayons une solution de la forme :
$$u_s = ue^{iKsa} \quad (1.42)$$

$$-M\omega^2 ue^{iKsa} = C(ue^{iK(s+1)a} + ue^{iK(s-1)a} - 2ue^{iKsa}) \quad (1.43)$$

$$-M\omega^2 ue^{iKsa} = Cue^{iKsa}(e^{iKa} + e^{-iKa} - 2) \quad (1.44)$$

$$-M\omega^2 = C(2 \cos(Ka) - 2) \quad (1.45)$$

$$\omega^2 = \frac{2C}{M}(1 - \cos(Ka)) \quad (1.46)$$

En sait bien que la formule d'angle double égale:

$$\cos(2\theta) = 1 - 2 \sin^2(\theta) \quad (1.47)$$

Remplaçant (1.47) dans l'équation de ω en fonction de la constante C , En ne prenant en compte que le plus proche voisin, on aura alors :

$$\omega^2 = \frac{4C}{M} \left(\sin^2\left(\frac{1}{2}Ka\right) \right) \quad (1.48)$$

Donc on peut obtenir

$$\omega(K) = \sqrt{\frac{4C}{M}} \left| \sin\left(\frac{1}{2}Ka\right) \right| \quad (1.49)$$

Appelée relation de dispersion. On choisit ω positive pour un réseau stable.

La valeur maximale est :
$$\omega_{max} = \sqrt{\frac{4C}{M}} \quad \text{avec} \quad \sin\left(\frac{1}{2}Ka\right) = 1$$

La fonction $\omega(K)$ est périodique et de période $\frac{2\pi}{a}$, elle prend toutes les valeurs possibles pour: $-\frac{\pi}{a} \leq K \leq \frac{\pi}{a}$. Ce domaine de valeur de K est confondu avec la première zone de Brillouin [7], de la chaîne linéaire d'où les valeurs extrêmes de K dans cette zone sont : $K_{max} = \pm \frac{\pi}{a}$

La représentation graphique de ω en fonction de K est donnée par la figure 1.3:

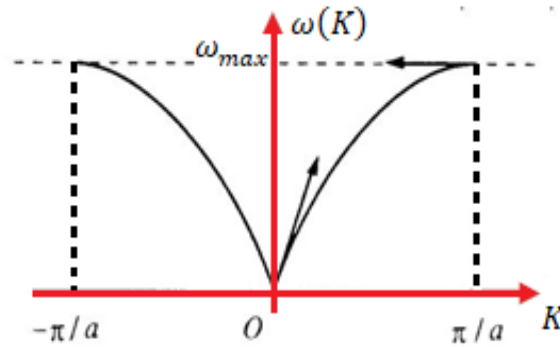


Figure 1.3 Évolution de ω en fonction de K sur une période: $\left[-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right]$

1.5.2. Vitesse de groupe

Par définition la vitesse de groupe est donnée par la relation

$$v_g = \frac{d\omega}{dK} \quad (1.50)$$

Dans le cas d'une chaîne monoatomique et partir de la relation de dispersion ω on obtient:

$$v_g = \sqrt{\frac{Ca^2}{M}} \cos\left(\frac{1}{2}Ka\right) \quad (1.51)$$

Pour $K \cong 0$, on retrouve le modèle élastique :

Le développement limité de sinus au voisinage de $K = 0$: $\sin\left(\frac{1}{2}Ka\right) \approx \frac{1}{2}Ka$

Donc :

$$\omega(K) = \sqrt{\frac{4c}{M}} \cdot \left(\frac{1}{2}Ka\right) = \sqrt{\frac{c}{M}} Ka \quad (1.52)$$

Dans un milieu homogène, la propagation d'une onde monochromatique (ou sinusoïdale) dans une direction donnée se traduit par une simple translation de la sinusoïde à une vitesse appelée vitesse de phase ou célérité. Dans un milieu non dispersif, cette vitesse ne dépend pas de la fréquence. En superposant des ondes monochromatiques de diverses fréquences (ou pulsations), on obtient des ondes plus complexes (voir Analyse spectrale). Lorsque la vitesse de phase est indépendante de la fréquence, l'onde résultante subit aussi une translation globale de son profil, ceci sans déformation.

Dans un milieu dispersif ou lorsque les directions de propagation sont diverses (en dimension supérieure à 1), les composantes respectives se dispersent. Dans ce cas, il est souvent possible d'identifier des paquets d'ondes (ou groupes d'ondes) se déplaçant à une vitesse de groupe différente des vitesses de phase des composantes.

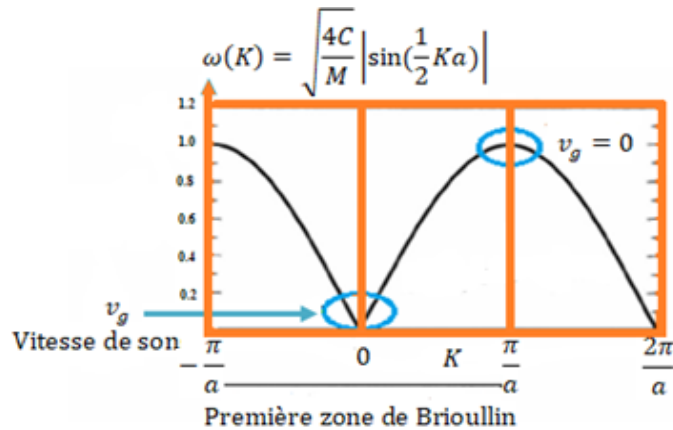


Figure 1.4 Courbe de dispersion d'un cristal unidimensionnel monoatomique [8]

1.5.3. Chaîne linéaire diatomique

Pour décrire simplement les vibrations du réseau cristallin dans le cadre de l'approximation harmonique, Considérons à présent un cas plus compliqué ; une chaîne d'atomes avec le même espacement et la même constante de force que précédemment, mais avec deux masses différentes, M et m , placées alternativement. La cellule unitaire de ce réseau cristallin contient maintenant 2 atomes au lieu d'un seul.

On suppose que les atomes "noirs" ont une masse m et on note $u_s, u_{s+1} \dots$ leurs déplacements par rapport à leurs positions à l'équilibre. Les atomes "blancs" ont une masse M et on note $v_s, v_{s-1} \dots$ leurs déplacements. De plus, on suppose que les atomes "blancs" et les atomes "noirs" sont couplés par une constante de rappel C . Si on suppose que chaque plan n'interagit qu'avec ses plus proches voisins, On appliquant le principe fondamental de la dynamique sur l'atome s on aura :

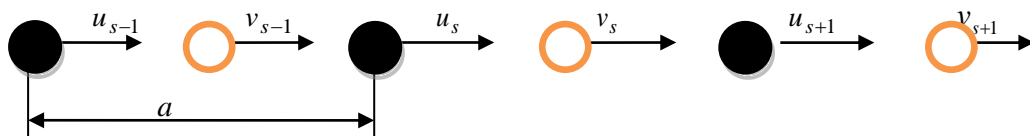


Figure 1.5. Schéma du cristal 1D

$$M \frac{d^2 u_s}{dt^2} = C(v_s + v_{s-1} - 2 u_s) \quad (1.53)$$

$$m \frac{d^2 v_s}{dt^2} = C(u_s + u_{s+1} - 2 v_s) \quad (1.54)$$

Ce sont spécifiquement les équations qu'il faudrait résoudre si chaque ion était lié à ses voisins par un ressort de masse nulle et de raideur C . Les masses représentent alors les atomes et les ressorts représentent les forces interatomiques reliant les atomes du réseau cristallin.

Nous allons chercher des solutions sous la forme d'une onde de propagation :

$$u_s = ue^{iKsa} e^{-i\omega t} \quad \text{et} \quad v_s = ve^{iKsa} e^{-i\omega t} \quad (1.55)$$

En substituant (1.55) dans les équations de mouvement (1.53) et (1.54) on peut obtenir le système d'équations suivant :

$$\begin{cases} -M\omega^2 u = Cv(1 + e^{-iKa}) - 2Cu \\ -m\omega^2 v = Cu(1 + e^{iKa}) - 2Cv \end{cases} \quad (1.56)$$

Le système d'équations linéaires homogènes à deux inconnues constantes complexes à déterminer u et v , n'a de solutions non triviales que si le déterminant du système est nul. Annulons des termes communs on a :

$$\begin{bmatrix} 2C - M\omega^2 & -C(1 + e^{-iKa}) \\ -C(1 + e^{iKa}) & 2C - m\omega^2 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} u \\ v \end{bmatrix} = 0 \quad (1.57)$$

On obtient alors une équation :

$$Mm\omega^4 - 2C(M + m)\omega^2 + 2C^2(1 - \cos(Ka)) = 0 \quad (1.58)$$

L'équation (1.58) est un polynôme d'ordre 4 avec la variable ω , mais nous pouvons la réduire à un polynôme d'ordre deux. Les deux solutions du polynôme (1.58) en ω^2 sont données par les relations de dispersion des modes normaux du réseau suivant :

$$\omega_{\pm}^2 = C \left(\frac{1}{M} + \frac{1}{m} \pm \sqrt{\left(\frac{1}{M} + \frac{1}{m}\right)^2 - \frac{2}{Mm}(1 - \cos(Ka))} \right) \quad (1.59)$$

Ces deux relations de dispersion, appelées branches, qui s'écrivent

$$\omega_{\pm}^2 = \frac{C(m + M)}{mM} \pm C \left[\left(\frac{m + M}{mM}\right)^2 - \frac{4 \left(\sin^2\left(\frac{1}{2}Ka\right)\right)}{mM} \right]^{1/2} \quad (1.60)$$

En tenant compte pour $K \rightarrow 0$ l'expression $\sin(\frac{1}{2}Ka) \approx \frac{1}{2}Ka$, ainsi que pour certaine valeur $X \ll 1$ on peut appliquer la formule suivante $(1 - X)^{1/2} \approx 1 - \frac{1}{2}X$ dans l'équation (1.60).

Comme il existe deux valeurs de ω pour chaque valeur de K , la relation de dispersion est dite à deux branches distinctes avec une bande interdite en fréquence.

L'expression ω_-^2 avec le signe (-) traduit la relation de dispersion pour la branche acoustique. Au voisinage de $K \approx 0$, la vitesse de groupe est constante et égale à la vitesse du son.

L'expression de ω_+^2 avec le signe (+) traduit la relation de dispersion pour la branche optique.

$$\left\{ \begin{array}{ll} \omega_+^2 = \frac{2C(m+M)}{mM} - \frac{CK^2a^2}{2(m+M)} & \text{Mode optique} \quad (1.61) \\ \omega_-^2 = \frac{C}{2(m+M)} K^2a^2 & \text{Mode acoustique} \quad (1.62) \end{array} \right.$$

On peut se contenter de la représentation graphique qui résume ces relations

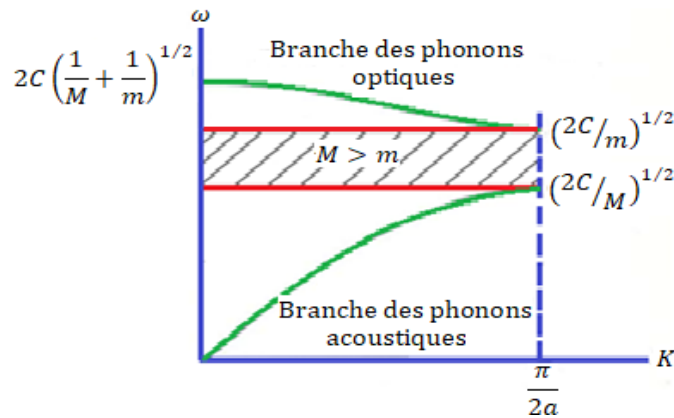


Figure 1.6. Évolution de ω en fonction de K sur une période $\frac{\pi}{2a}$: Branches optique et acoustique pour une chaîne linéaire diatomique.

Pour : $K = \frac{\pi}{a}$; $\cos(Ka) = \cos(\pi) = -1$

On revient à l'équation (1.60) on obtient les solutions réelles possibles suivantes

$$\omega_{\pm}^2 = \frac{C(m+M)}{mM} \pm C \left[\left(\frac{m+M}{mM} \right)^2 - \frac{4 \left(\sin^2 \left(\frac{1}{2} Ka \right) \right)}{mM} \right]^{1/2} \quad (1.63)$$

$$\omega_{\pm}^2 = \frac{C(m+M)}{mM} \pm C \left[\left(\frac{m+M}{mM} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (1.64)$$

D'où $\omega_+^2 = \frac{2C}{m}$ et $\omega_-^2 = \frac{2C}{M}$

Le domaine de la première zone de Brillouin est $-\frac{\pi}{a} \leq K \leq \frac{\pi}{a}$, où a est la période du réseau. Pour $K_{max} = \pm \frac{\pi}{a}$ les racines sont $\omega_+^2 = \frac{2C}{m}$ et $\omega_-^2 = \frac{2C}{M}$

Dans les cristaux ayant plus d'un atome par maille, le spectre de vibration présente de nouvelles caractéristiques pour chaque mode de polarisation dans une direction de propagation donnée, la relation de dispersion de ω par rapport à K donne deux modes les branches acoustiques et optiques. Nous avons des phonons acoustiques longitudinaux (LA) et transversaux (TA) et les phonons optiques longitudinaux (LO) et transversaux (TO).

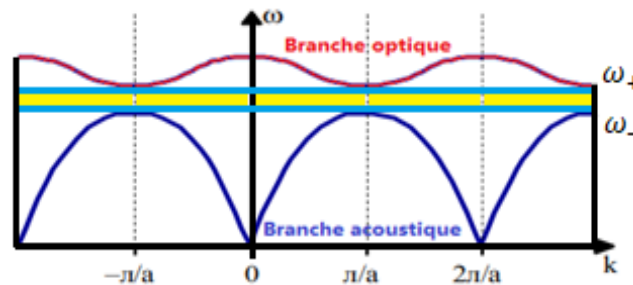


Figure 1.7 Évolution de ω en fonction de k sur une période $\left[\frac{\pi}{a} \right]$: Branches optique ω_+ et acoustique ω_-

Le déplacement des particules pour les branches transverses acoustiques (TA) et transverses optiques (TO) sont représentées dans la figure (1.7). Pour la branche optique à $K = 0$ nous trouvons en substituant (1.55) dans (1.56) on trouve :

$$\frac{u}{v} = -\frac{M}{m} \quad (1.65)$$

Les atomes vibrent l'un par rapport à l'autre, mais leur centre de masse est fixe. Si les deux atomes sont de charges opposées comme c'est le cas dans la figure 1.8

nous pouvons engendrer une vibration de ce type par le champ électrique d'une onde lumineuse c'est pourquoi cette branche est appelée branche optique. Une autre solution pour le rapport des amplitudes à faible K est $\frac{u}{v} = 1$ obtenue comme dans le cas limite $K = 0$ de l'équation (1.62) les atomes et leurs centre de masse vibrent ensemble comme dans le cas des vibrations acoustiques de grande longueur d'ondes d'où l'appellation de branche acoustique.

Ainsi, nous voyons qu'en mode acoustique tous les atomes se déplacent à côté de façon synchrone, comme dans une onde acoustique en milieu homogène. Au contraire, en mode optique; le centre de gravité reste intact. Dans un cristal ionique, une telle vibration produit un moment dipolaire alternatif. Par conséquent, le mode est optiquement actif. La situation est illustrée sur la figure 1.8.

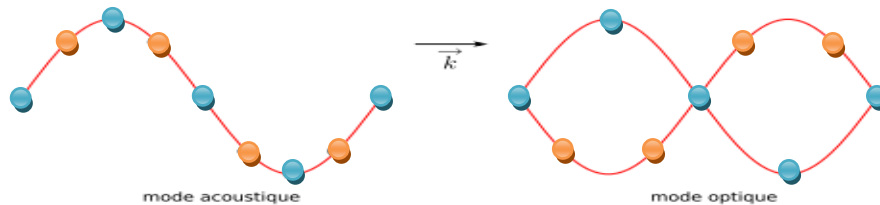


Figure 1.8. Présentation des modes de vibrations 1D transverses selon les branches acoustiques et optiques

Exemple

Soit un réseau linéaire d'atomes de masses différentes m et M équidistants de « a ». En se limitant aux interactions entre proches voisins caractérisées par la constante de rappel « β » dans la cadre de l'approximation harmonique.

a) Établir les équations de mouvements au voisinage de sa position d'équilibre on appellera u_s et v_s les déplacements de ces atomes par rapport aux points d'équilibres d'après le schéma au dessous.

b) A partir des solutions de la forme : $u_s = ue^{i(ska-wt)}$ et $v_s = ve^{i(ska-wt)}$

Établir les relations de dispersion $\omega_{\pm} = f(k)$ des branches acoustiques et optiques longitudinal en fonction de β, m, M et a .

- c) Écrire les expressions de ω_{\pm} lorsque $k \rightarrow 0$ et lorsque $k \rightarrow \pm \frac{\pi}{a}$ et tracer les courbes de dispersion $\omega_{\pm} = f(k)$ dans l'intervalle suivant $\left[0, +\frac{\pi}{a}\right]$ sachant que $m > M$.

Solution

- a) Les équations de mouvements au voisinage de sa position d'équilibre

$$M \frac{d^2 u_s}{dt^2} = \beta(v_s + v_{s-1} - 2u_s)$$

$$m \frac{d^2 v_s}{dt^2} = \beta(u_s + u_{s+1} - 2v_s)$$

- b) $u_s = u e^{iKsa} e^{-i\omega t}$ et $v_s = v e^{iKsa} e^{-i\omega t}$

On calcule les dérivées secondes et on peut simplifier par le terme $e^{i\omega t} \cdot e^{iKsa}$, on obtient alors un système de deux équations à deux inconnues u et pour qu'il admette des solutions non triviales, il faut que le déterminant du système soit nul : (Voir le cour), on obtient l'équation :

$$Mm\omega^4 - 2\beta(M+m)\omega^2 + 2\beta^2(1 - \cos(Ka)) = 0$$

Pour le petit angle $Ka \rightarrow \cos(Ka) \cong 1 - \frac{1}{2}K^2a^2 + \dots$

$$mM\omega^4 - 2\beta(m+M)\omega^2 + \beta^2K^2a^2 = 0$$

C'est une équation bicarrée dont les solutions sont :

$$\omega_{\pm}^2 = \frac{C(m+M)}{mM} \pm C \left[\left(\frac{m+M}{mM} \right)^2 - \frac{4 \left(\sin^2 \left(\frac{1}{2}Ka \right) \right)}{mM} \right]^{1/2}$$

$$\Rightarrow \omega_{\pm}^2 \approx \frac{2\beta(m+M) \pm \sqrt{4\beta^2(m+M)^2 - 4mM\beta^2K^2a^2}}{2mM}$$

$$\Rightarrow \omega_{\pm}^2 \approx \frac{2\beta(m+M) \pm \left[2\beta(m+M) - \frac{\beta m M K^2 a^2}{(m+M)} \right]}{2mM}$$

Deux séries de solutions :

$$\omega_+^2 \simeq \frac{\beta(m+M)}{mM} - \frac{\beta K^2 a^2}{2(m+M)} \quad (\text{Mode optique})$$

$$\omega_-^2 \simeq \frac{\beta}{2(m+M)} K^2 a^2 \quad (\text{Mode acoustique})$$

$$c) \quad K \rightarrow 0 \Rightarrow \begin{cases} \omega_+^2 \simeq \frac{2\beta(m+M)}{mM} \\ \omega_-^2 \simeq 0 \end{cases} \Rightarrow \omega_+ \simeq \sqrt{\frac{2\beta(m+M)}{mM}}$$

$$K \rightarrow \mp \frac{\pi}{a}; \quad \cos(Ka) = \cos(\mp\pi) = -1$$

On revient à l'équation précédente on obtient :

$$\omega_{\pm}^2 \approx \frac{\beta(m+M) \pm \sqrt{\beta^2(m+M)^2 - 4mM\beta^2}}{mM}$$

$$\Rightarrow \omega_{\pm}^2 \approx \frac{\beta(m+M) \pm \beta(m-M)}{mM}$$

$$D'où \quad \omega_+^2 = \frac{2\beta}{M} \quad \text{et} \quad \omega_-^2 = \frac{2\beta}{m}$$

1.6. Quantification du champ de vibration. Application {l'atome

Jusqu'à présent, nous avons discuté d'une approche classique des vibrations du réseau. Comme nous le savons par la mécanique quantique, les niveaux d'énergie de l'oscillateur harmonique sont quantifiés. De même, les niveaux d'énergie des vibrations du réseau sont quantifiés. Le quantum de vibration est appelé phonon par analogie avec le photon, qui est le quantum de l'onde électromagnétique.

1.6.1. Energie de l'oscillateur harmonique

Nous savons que les niveaux d'énergie autorisés de l'oscillateur harmonique sont donnés par

$$E = (n + 1/2)\hbar\omega \quad (1.66)$$

Où n est le nombre quantique. Si l'énergie de ce mode de vibration normal dans un cristal de fréquence ω est donnée par l'équation (1.78), nous pouvons dire que ce mode est occupé par n phonons d'énergie E .

Considérant une vibration normale où l'atome possède une masse M se déplace de sa position d'équilibre, A est l'amplitude. L'énergie de ce mode vibratoire moyenne dans le temps est :

$$E = \frac{1}{2} M A^2 \omega^2 = (n + 1/2) \hbar \omega \quad (1.67)$$

On voit qu'il existe une relation entre l'amplitude des vibrations et la fréquence et l'occupation phononique du mode.

1.6.2. Modes normaux et Phonons

Pour quantifier les vibrations harmoniques du réseau il suffit de revenir au Hamiltonien, la partie cinétique T est invariante en forme qui devient :

$$\begin{cases} T = \sum_{q, \vec{k}} \frac{p_{q\vec{k}}^2}{2M} \\ P_{q\vec{k}} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial u_{q\vec{k}}} \end{cases} \quad (1.68)$$

$P_{q\vec{k}}$ est la quantité de mouvement du phonon

U_{harm} est remplacé par la forme quadratique suivante :

$$U_{harm} = \sum_{q, \vec{k}} \frac{1}{2} M u_{q\vec{k}}^2 \omega_{q\vec{k}}^2 \quad (1.69)$$

Où $\omega_{q\vec{k}}$ est la pulsation du phonon considéré, M la masse des ions, $u_{q\vec{k}}$ est l'opérateur de position (de déplacement).

Les degrés de liberté normaux $u_{q\vec{k}}$ et les moments conjugués $P_{q\vec{k}}$ satisfont les relations de commutation canoniques :

$$[u_{q\vec{k}}, P_{q'\vec{k}'}] = i\hbar \delta_{q q'} \delta_{\vec{k} \vec{k}'} \quad (1.70)$$

Pour un cristal harmonique se compose de N atomes, nous avons identifié $3N$ mode propres de vibration de fréquence $\omega_{q\vec{k}}$ obéissant aux relations de dispersion [9],

c'est à dire dans une maille élémentaire est décrit par $3N$ oscillateurs indépendants. Les fréquences des modes normaux de ces oscillateurs seront données par la solution d'équations linéaires $3N$ comme nous l'avons vu précédemment. Il en résulte que l'hamiltonien H est maintenant une somme de $3N$ Hamiltoniens d'oscillateurs harmoniques

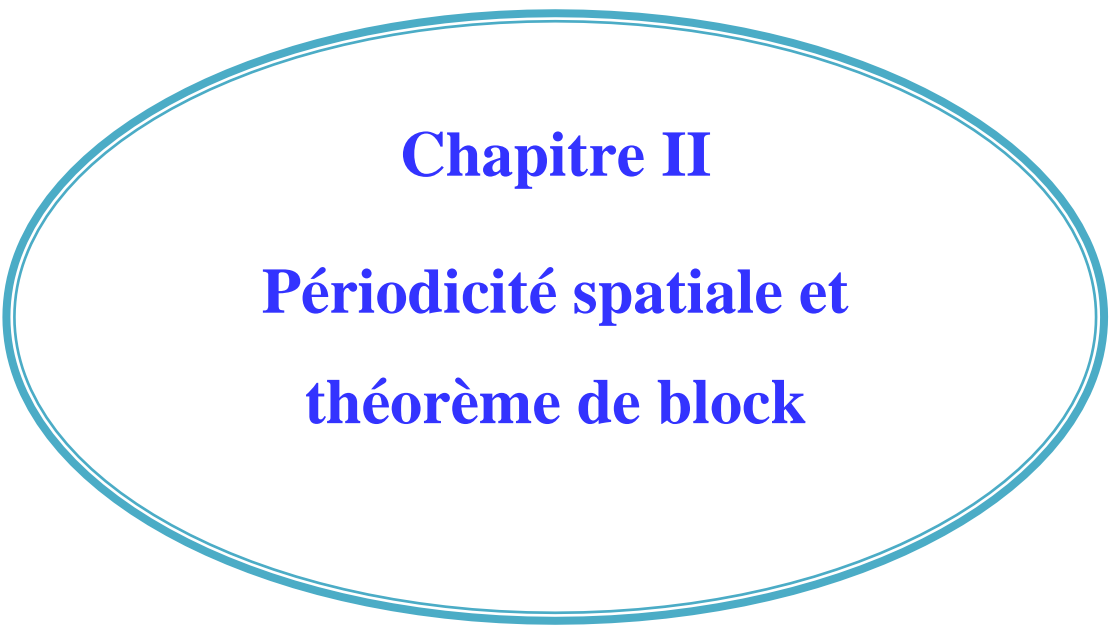
$$H = \sum_{q, \vec{K}} \left[\frac{P_{q\vec{K}}^2}{2M} + \frac{1}{2} M u_{q\vec{K}}^2 \omega_{q\vec{K}}^2 \right] \quad (1.71)$$

De ce fait, la construction des états de vibration du cristal s'effectue en formant les produits des fonctions propres d'oscillateurs harmoniques $\Psi_{q\vec{K}}$, associées aux énergies d'un mode normal $E_q(\vec{K}) = \hbar \omega_p(\vec{K})$, de pulsation $\omega_p(\vec{K})$, où P désigne un mode particulier, c'est-à-dire $P = 1, \dots, 3N$. L'énergie de ce mode est donnée par

$$E = \hbar \omega_p(\vec{K}) \left(n_{p, \vec{K}} + \frac{1}{2} \right) \quad (1.72)$$

Chaque quantum d'excitation est appelé phonon. Où $n_{p, \vec{K}}$ est le numéro d'occupation du mode normal et est un entier. Un état vibratoire de l'ensemble du cristal est spécifié en donnant les numéros d'occupation pour chacun des modes $3N$. L'énergie vibratoire totale du cristal est la somme des énergies des modes individuels, de sorte que :

$$E_{Tot} = \sum_{P, \vec{K}} \hbar \omega_p(\vec{K}) \left(n_{p, \vec{K}} + \frac{1}{2} \right) \quad (1.73)$$



Chapitre II
Périodicité spatiale et
théorème de block

II.1. Translation primitive

Un cristal idéal est construit par la répétition infinie d'unités structurales identiques dans l'espace. L'unité structurale est un atome unique, comprend de nombreux atomes ou molécules. La structure de tous les cristaux peut être décrite en termes de réseau, avec un groupe d'atomes attachés à chaque point du réseau.

II.1.1. Opérateur de translation

L'introduction du champ self-consistant permet de réduire le problème d'un système de particules multiples interagissant entre eux à un problème d'une seule particule. Désignons par $u(\vec{r})$ l'énergie potentielle d'un électron arbitraire dans un cristal et $\Omega(\vec{r})$ le potentiel du champ efficace voir (1.43) :

$$u = u(\vec{r}) = \Omega(\vec{r}) + u(\vec{r}_1, \vec{R}_1, \vec{R}_2 \dots \dots \dots \vec{R}_n),$$

Avec $u(\vec{r}_1, \vec{R}_1, \vec{R}_2 \dots \dots \dots \vec{R}_n)$ est le potentiel d'interaction d'un seul électron se trouve à la position \vec{r}_1 par rapport à tous les noyaux qui prennent les positions $(\vec{R}_1, \vec{R}_2 \dots \dots \dots \vec{R}_n)$

Nous écrivons l'équation de Schrödinger sous la forme :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + u(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r}) \quad (2.1)$$

Dans un cristal la disposition spatiale des atomes étant strictement périodique, le potentiel total $u(\vec{r})$ du cristal doit posséder une périodicité tridimensionnelle. Il s'est avéré que pour obtenir des résultats fondamentaux de la théorie on peut heureusement ignorer la forme exacte du potentiel $u(\vec{r})$, Il faut seulement s'assurer que $u(\vec{r})$ soit une fonction périodique, dont la période coïncide avec celle du réseau cristallin.

La condition de périodicité admet la forme $u(\vec{r} + \vec{n}) = u(\vec{r})$; ou'

$\vec{n} = n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} + n_3 \vec{c}$; $n_1, n_2, n_3 \in Z$, \vec{a} et \vec{b} et \vec{c} sont appelés vecteurs de translation unités.

Lorsque un cristal se déplace de \vec{n} , il se confond avec lui-même.

D'après la condition de la symétrie de translation on définit l'opérateur de translation : $\hat{T}(\vec{n})$

$\hat{T}(\vec{n})f(\vec{r}) = f(\vec{r} + \vec{n})$, Ou' $f(\vec{r})$ une fonction arbitraire du coordonnées. Développant $f(\vec{r} + \vec{n})$ en série de Taylor au point \vec{r} , on obtient :

$$f(\vec{r} + \vec{n}) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!} \frac{d^m f(\vec{r})}{d\vec{r}^m} \cdot \vec{n}^m = (\sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!} n^m \cdot \nabla^m) f(\vec{r}) = e^{\vec{n} \cdot \vec{\nabla}} \cdot f(\vec{r}) = \hat{T}(\vec{n})f(\vec{r})$$

$$\Rightarrow \hat{T}(\vec{n}) = e^{\vec{n} \cdot \vec{\nabla}} \quad (2.2)$$

L'action de l'opérateur de translation sur la fonction périodique produit le résultat :

$\hat{T}(\vec{n})u(\vec{r}) = u(\vec{r} + \vec{n}) = u(\vec{r})$, D'où une fonction arbitraire périodique est une fonction propre de l'opérateur $\hat{T}(\vec{n})$ qui corresponde à la valeur propre d'unité 1.

On peut facilement démontrer que l'opérateur de translation commute avec l'opérateur d'énergie potentielle $\hat{u}(\vec{r}) \cong u(\vec{r})$ de l'électron dans le cristal.

$$\hat{T}(\vec{n})\hat{u}(\vec{r})\Psi(\vec{r}) = \hat{T}(\vec{n})u(\vec{r})\Psi(\vec{r}) = u(\vec{r} + \vec{n})\Psi(\vec{r} + \vec{n}) = \hat{u}(\vec{r})\hat{T}(\vec{n})\Psi(\vec{r}) \quad (2.3)$$

$$\hat{T}(\vec{n})\hat{u} - \hat{u}\hat{T}(\vec{n}) = 0 \Rightarrow [\hat{T}(\vec{n}), \hat{u}(\vec{r})] = 0 \quad (2.4)$$

De même pour l'opérateur de l'énergie cinétique

$$\hat{T}\hat{T}(\vec{n}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{l!} (n^l \cdot \nabla^l) = \left[\sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{l!} (n^l \cdot \nabla^l) \right] \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) = \hat{T}(\vec{n})\hat{T} \quad (2.5)$$

$$\Rightarrow [\hat{T}(\vec{n}), \hat{T}] = 0 \Rightarrow [\hat{T}(\vec{n}), \hat{H}] = 0$$

Par conséquent l'opérateur de translation commute avec l'opérateur hamiltonien pour un champ potentiel périodique.

$\hat{H}\hat{T}(\vec{n}) - \hat{T}(\vec{n})\hat{H} = 0$, D'où on arrive à la conclusion que $\hat{T}(\vec{n})$ reste constant dans le temps : D'où d'après $\frac{d\vec{L}}{dt} = 0$ en mécanique quantique

$$\frac{d\vec{L}}{dt} = [\vec{L}, \hat{H}] \frac{1}{i\hbar} \Rightarrow \frac{d\hat{T}(\vec{n})}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \{ \hat{T}(\vec{n})\hat{H} - \hat{H}\hat{T}(\vec{n}) \} = 0 \quad (2.6)$$

Et que le système des fonction d'onde de $\hat{T}(\vec{n})$ et \hat{H} est identique. Considérons l'opérateur réciproque de $\hat{T}(\vec{n})$ que l'on notera

$$\hat{T}^{-1}(\vec{n}) : \quad \hat{T}(\vec{n}).\hat{T}^{-1}(\vec{n}) = \hat{T}^{-1}(\vec{n}).\hat{T}(\vec{n}) = 1 \quad (2.7)$$

$$\hat{T}^{-1}(\vec{n}) = \left[e^{\vec{n} \cdot \vec{v}} \right]^{-1} = e^{-(\vec{n} \cdot \vec{v})} = \hat{T}(-\vec{n}) \quad (2.8)$$

$\hat{T}^s(\vec{n}) = \hat{T}(s\vec{n})$. qui est vrai pour une fonction exponentielle.

Ecrivons $\hat{T}(\vec{n})$ dans la forme : $\hat{T}(\vec{n}) = e^{i\varphi(\vec{n})} \quad (2.9)$

Avec $\varphi(\vec{n}) = \vec{K} \cdot \vec{n} = k_1 n_1 a + k_2 n_2 b + k_3 n_3 c \quad (2.10)$

De la condition de normalisation :

$$1 = \int |\Psi(\vec{r} + \vec{n})|^2 d\tau = |e^{i\varphi(\vec{n})}|^2 \int |\Psi(\vec{r})|^2 d\tau = |e^{i\varphi(\vec{n})}|^2 \quad (2.11)$$

Il résulte que $\varphi(\vec{n})$ est une fonction réelle c.à.d. que le vecteur \vec{K} doit être réel. \vec{K} doit avoir une dimension opposée à la longueur.

Il est connu sous le nom vecteur d'onde, son module s'appelle nombre d'onde. Son sens physique est le nombre de longueurs d'onde qui se rangent dans le segment 2π :

$$|\vec{K}| = K = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (2.12)$$

$$\hat{T}(\vec{n})\Psi(\vec{r}) = \Psi(\vec{r} + \vec{n}) = e^{i\vec{K} \cdot \vec{n}} \cdot \Psi(\vec{r}) \quad (2.13)$$

Cette condition est appelée propriétés de translation de la fonction d'onde. On peut dire que les fonctions propres de l'hamiltonien pour un électron mouvant dans un champ périodique satisfait la condition de translation.

Exemple

Dans un cristal la disposition spatiale est périodique, le potentiel total du cristal doit être périodique de la forme $U(\vec{r} + \vec{n}) = U(\vec{r})$ ou \vec{n} est le vecteur de translation. D'après la condition de symétrie de translation on définit l'opérateur de translation $\hat{T}(\vec{n})$ tel que :

$$\hat{T}(\vec{n})f(\vec{r}) = f(\vec{r} + \vec{n})$$

En développant $f(\vec{r} + \vec{n})$ en série de Taylor, montrer que $\hat{T}(\vec{n}) = e^{\vec{n} \cdot \vec{\nabla}}$.

- 1) Démontrer que l'opérateur de translation commute avec l'hamiltonien \hat{H} .

Conclusion.

- 2) a) Soit $\hat{T}^{-1}(\vec{n})$ l'opérateur réciproque de $\hat{T}(\vec{n})$. Démontrer que $\hat{T}^{-1}(\vec{n}) = \hat{T}(-\vec{n})$ et $T^l(\vec{n}) = T(l\vec{n})$, ou $T^{-l}(\vec{n})$ et $T(l\vec{n})$ sont les valeurs propres de $\hat{T}^l(\vec{n})$ et $\hat{T}(l\vec{n})$ respectivement.
- b) Cette dernière relation est vraie pour une fonction $T(\vec{n}) = e^{i\varphi(\vec{n})}$ ou $\varphi(\vec{n}) = \vec{K}\vec{n}$. Montrer que \vec{K} est réel.
- 3) Montrer que pour les fonctions propres de \hat{H} , on peut écrire :
 $\Psi(\vec{r} + \vec{n}) = e^{i\vec{K}\cdot\vec{n}} \cdot \Psi(\vec{r})$ et que l'énergie de l'électron dépend de \vec{K} , $E = E(\vec{K})$.

Solution

- 1) Montrons que $\hat{T}(\vec{n}) = e^{\vec{n}\vec{\nabla}}$?

$$f(\vec{r} + \vec{n}) = \sum_l \frac{1}{l!} \frac{d^l f(\vec{r})}{dr^l} \vec{n}^l = \sum_l \frac{1}{l!} (\vec{n}\vec{\nabla})^l f(\vec{r}) = e^{\vec{n}\vec{\nabla}} f(\vec{r})$$

$$\hat{T}f(\vec{r}) = f(\vec{r} + \vec{n}) \Rightarrow \hat{T}(\vec{n}) = e^{\vec{n}\vec{\nabla}}$$

- 2) L'opérateur $\hat{T}(\vec{n})$ commute avec \hat{H} donc : $[\hat{T}(\vec{n}), \hat{H}] = 0 \Rightarrow [\hat{T}(\vec{n}), \hat{U}] + [\hat{T}(\vec{n}), T] = 0$ ou T opérateur d'énergie cinétique.

$$U(\vec{r} + \vec{n}) = U(\vec{r}) \quad , \quad \hat{T}\Psi(\vec{r}) = \Psi(\vec{r} + \vec{n})$$

$$\begin{aligned} \hat{T}(\vec{n})\{U(\vec{r})\Psi(\vec{r})\} &= U(\vec{r} + \vec{n})\Psi(\vec{r} + \vec{n}) \Rightarrow \{\hat{T}(\vec{n})U(\vec{r}) - U(\vec{r})\hat{T}(\vec{n})\}\Psi(\vec{r}) = 0 \\ \Rightarrow [\hat{T}(\vec{n}), U(\vec{r})] &= 0 \end{aligned}$$

$$[\hat{T}(\vec{n}), T] = \left[\sum_l \frac{1}{l!} (\vec{n}\vec{\nabla})^l, \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta \right] = \frac{-\hbar^2}{2m} \left[\sum_l \frac{1}{l!} (\vec{n}\vec{\nabla})^l \vec{\nabla}^2 - \sum_l \frac{\vec{\nabla}^2}{l!} (\vec{n}\vec{\nabla})^l \right]$$

$$\Rightarrow \frac{-\hbar^2}{2m} [\sum_l \vec{\nabla}^{(l+2)} (\vec{n})^l - \sum_l \vec{\nabla}^{(l+2)} (\vec{n})^l] = 0 \Rightarrow [\hat{T}(\vec{n}), \hat{H}] = 0 \quad , \quad \hat{T} \text{ et } \hat{H}$$

Ont les mêmes fonctions $\Psi(\vec{r})$

- 3) a) $\hat{T}^{-1} \hat{T} = 1 \Rightarrow \hat{T}^{-1}(\vec{n}) = (e^{\vec{n}\vec{\nabla}})^{-1} = e^{-\vec{n}\vec{\nabla}} = \hat{T}(-\vec{n})$

$$\hat{T}^2(\vec{n})\Psi(\vec{r}) = T^2(\vec{n})\Psi(\vec{r})$$

$$e^{2\vec{n}\vec{v}}\Psi(\vec{r}) = T(2\vec{n})\Psi(\vec{r}) \Rightarrow T^2(\vec{n}) = T(2\vec{n}) \quad \text{Donc} \quad T^l(\vec{n}) = T(l\vec{n})$$

4) $1 = \int |\Psi(\vec{r} + \vec{n})|^2 d^3r = |e^{i\varphi(\vec{n})}|^2 \int |\Psi(\vec{r})|^2 d^3r \Rightarrow |e^{i\varphi(\vec{n})}|^2 = 1 \Rightarrow \varphi(\vec{n})$ est une fonction réelle. $\varphi(\vec{n}) = \vec{K}\vec{n} \Rightarrow \vec{K}$ est réel.

5) $\hat{T}(\vec{n})\Psi(\vec{r}) = T(\vec{n})\Psi(\vec{r}) = e^{i\vec{K}\vec{n}}\Psi(\vec{r}) \Rightarrow \Psi(\vec{r} + \vec{n}) = e^{i\vec{K}\vec{n}}\Psi(\vec{r}) = \Psi_k(\vec{r})$

$$\hat{H}\Psi_k(\vec{r}) = E(\vec{k})\Psi_k(\vec{r}) \Rightarrow E = E(\vec{k})$$

II.2. Réseau cristallin

II.2.1. Introduction

Les cristaux sont des corps dans lesquels les particules qui les constituent sont disposées suivant une période rigoureuse en formant un motif cristallin régulier. Nous avons vu qu'un cristal parfait est une répétition d'un motif dans trois directions coplanaires de l'espace avec des périodes respectives, le long de ces directions, \vec{a} , \vec{b} , et \vec{c} . A cette triple périodicité, nous pouvons associer un réseau que nous appellerons réseau direct.

II.2.2. Réseau de Bravais

Il est constitué par un ensemble de points appelés nœuds, de dimension infinie, obtenu par translation dans l'espace de trois vecteurs non coplanaires \vec{a} , \vec{b} , et \vec{c} , qui déterminent les directions et les distances entre les nœuds du réseau.

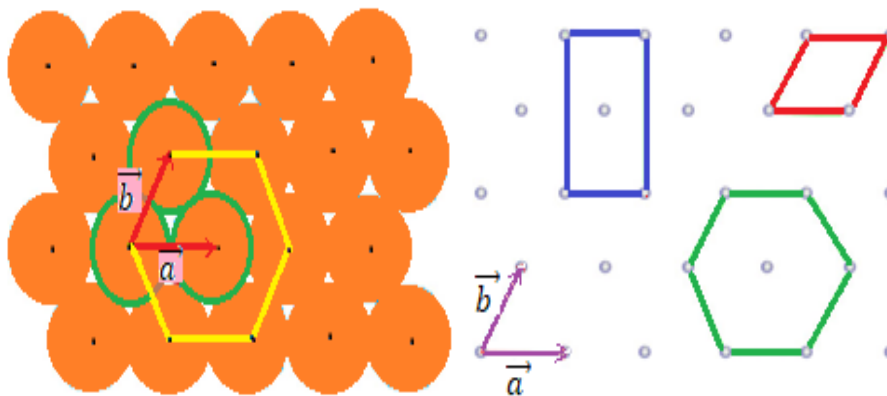


Figure 2.1 Réseau cristallin associé au cristal précédent

Dans un réseau qui appelé réseau de Bravais du cristal tridimensionnel, en choisissant un nœud du réseau comme origine tout autre nœud du réseau est

caractérisé par un vecteur position $\vec{R} = n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c}$; $n_1, n_2, n_3 \in Z$, \vec{a} et \vec{b} et \vec{c} sont appelés vecteurs de translation fondamentaux ou primitifs.

II.2.3. Définition de la maille

On appelle une maille la structure géométrique la plus simple qui par translation dans les trois directions de l'espace, permet de générer le réseau cristallin dans son ensemble. La maille est généralement un parallélépipède, définie par les trois longueurs qui constituent les paramètres de la maille a, b, c par les trois angles α, β, γ . Une maille est dite simple si elle ne contient qu'un seul nœud. Une maille est dite multiple si elle contient plusieurs nœuds. La plus petite maille cristalline permettant de décrire tout le cristal est appelée maille élémentaire.

Primitives (un motif)	Multiples (plus d'un motif) avec:		
Nœuds aux sommets La maille est dite primitive est notée P n=1 motifs/maille	Un nœud au centre La maille est dite centrée est notée I n=2 motifs/maille	Des nœuds sur les bases La maille est à bases centrées. Elle est notée C (A ou B). n=2 motifs/maille	Toutes les faces centrées La maille est dite à faces centrées est notée F n=4 motifs/maille

Pour tout réseau, la maille élémentaire, et donc l'ensemble du réseau, est déterminée uniquement par 6 constantes (paramètres du réseau): a, b, c, α, β et γ qui dépendent de la géométrie du réseau.

Le volume V est un produit mixte des 3 vecteurs de base $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ du réseau directe

$$V = (\vec{a} \wedge \vec{b}) \cdot \vec{c} = (\vec{b} \wedge \vec{a}) \cdot \vec{c} = (\vec{c} \wedge \vec{a}) \cdot \vec{b}$$

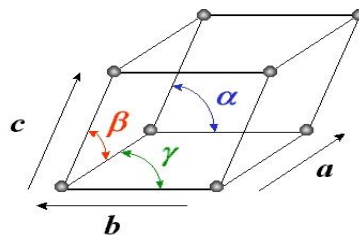


Figure 2.2: Cellule unitaire du réseau triclinique, dans laquelle $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ et $a \neq b \neq c$. Cette forme est connue sous le nom de parallélépipède [10].

La densité de remplissage ou compacité C d'une structure c'est le rapport du volume occupé au volume total de la maille

$$C = \frac{V_{occupé}}{V_{maille}} = \frac{\sum_{j=1}^k \frac{4}{3} \pi r_j^3}{(\vec{a} \wedge \vec{b}) \cdot \vec{c}} \quad (2.14)$$

Le volume de la maille ; $V_{maille} = a^3$

Le volume occupé par les atomes ; $V_{occupé} = \frac{4}{3} \pi r^3$

D'après la figure la tangence des atomes les plus proches voisins impose:

$\sqrt{2}a = 4r \Rightarrow a = 2\sqrt{2}r$; D'où la compacité est :

$$C = 4 \times \frac{4}{3} \pi r^3 \times \frac{1}{16\sqrt{2}r^3} \Rightarrow C = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 0.74$$

Cela signifie que 74% de la maille est occupée par des atomes.

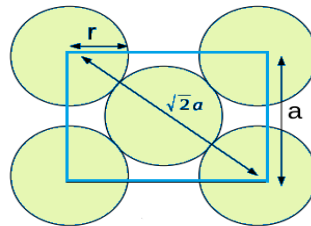


Figure 2.3 Calcul de la compacité du réseau cubique faces centrées

La masse volumique d'un cristal est la masse d'un échantillon de cristal sur son volume. $\rho = \frac{M_{maille}}{V_{maille}}$

Exemple

L'argent pur cristallise dans une structure de type CFC. Sa masse molaire est de $107,9 \text{ g.mol}^{-1}$ et son paramètre de maille vaut $a = 407 \text{ pm}$. On rappelle que le nombre d'Avogadro vaut $N_a = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$. Déterminer la masse volumique de l'argent.

Solution

La masse volumique de l'argent :

La masse d'un atome : $m_{Ag} = \frac{M_{Ag}}{N_a}$; Donc $\rho_{Ag} = \frac{NM_{Ag}}{N_a a^3}$;

Application numérique : $\rho_{Ag} = \frac{4 \times 107,9}{6,02 \cdot 10^{23} (407 \cdot 10^{-12})^3} = 1,06 \cdot 10^7 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$

II.2.4. Le motif

Il constitue l'élément de base dont la répétition suivent le réseau qui engendre le cristal. Le motif peut être un atome ou un groupe d'atomes ayant une orientation et une géométrie bien déterminées, En d'autre terme, le réseau ne fait que décrire les symétries de translation du cristal, par contre la nature du cristal est définie par son motif, Ainsi on peut écrire *Réseau + Motif = Cristal*

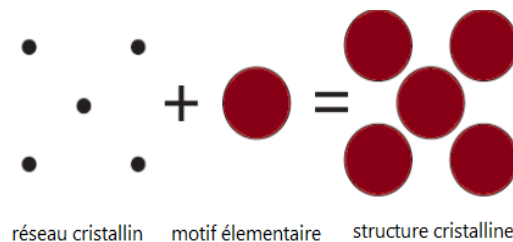


Figure 2.4 (cristal = réseau + Motif)

II.2.5. Plan réticulaires et indices de Miller

Les nœuds du réseau peuvent être regroupés en plans réticulaires. Une famille de plans parallèles entre eux sera représentée par trois entiers relatif h, k, l appelés indices de Miller du plan est noté (hkl) .

Dans la base $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$, l'équation du plan le plus proche de l'origine est :

$$hx + ky + lz = 1 \tag{2.15}$$

Pour déterminer les indices de Miller d'un plan ou procède de la manière suivante :

On cherche les points d'intersection u, v, w de ce plan avec les trois axes.

On calcule les inverses : $\frac{1}{u}, \frac{1}{v}, \frac{1}{w}$.

Les indices de Miller (hkl) du plan sont les plus petites entiers dans le même rapport que ces inverses.

Exemple

Si $(u, v, w) = (2, 1, 1)$ alors $(hkl) = (122)$

Si $(u, v, w) = (\frac{1}{3}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4})$ alors $(hkl) = (324)$

Si $(u, v, w) = \left(3, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$ alors $(hkl) = (1\bar{6}6)$

Si u, v, w et m le plus petit multiple commun de u, v, w alors :

$$h = \frac{m}{u}, \quad k = \frac{m}{v}, \quad l = \frac{m}{w} \quad (2.16)$$

Quand le point d'intersection est à l'infini, l'indice de Miller correspond est zéro.

Quand le point d'intersection est du coté négatif de l'axe on écrit l'indice de Miller correspondant avec une barre au dessus par exemple $hk\bar{l}$

Tout plan passant par trois nœuds du réseau constitue un plan réticulaire et pour indexer les plans du cristal, on utilise généralement les indices de Miller. Dans un système cubique la rangée $[h, k, l]$ est perpendiculaire au plan (hkl)

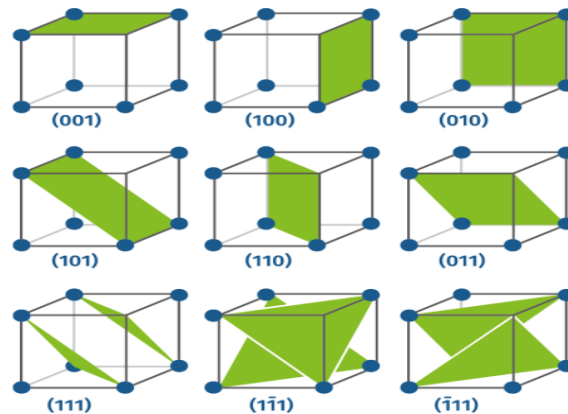


Figure 2.5 Exemples de plans réticulaires et leurs indices de Miller correspondants [11]

La droite qui relie l'origine au nœud du réseau (u, v, w) est appelée rangée. Une famille de rangées est l'ensemble des droites parallèles au vecteur

$\vec{t} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$, L'indice d'une rangée sera défini par $[u, v, w]$.

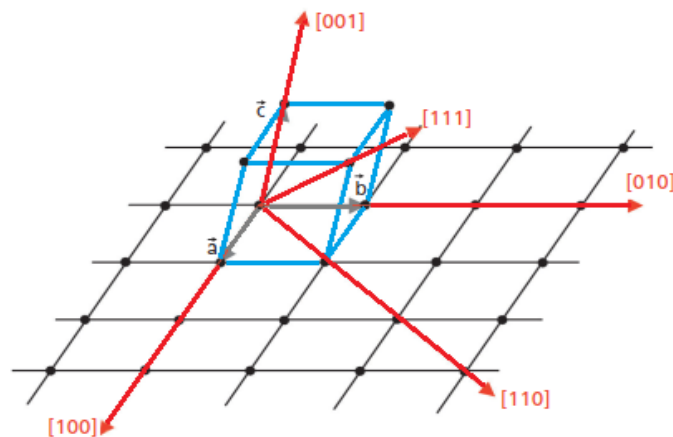


Figure 2.6 Exemples d'indices des principales familles de rangées

Exemple

Représenter les trois premiers plans de la famille de plans réticulaires (1 3 2) dans un réseau caractérisé par une maille élémentaire orthorhombique ($a \neq b \neq c$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$).

Pour représenter un plan nous avons besoin de 3 points :

- Le plan réticulaire (1 3 2) d'ordre 1 coupe : l'axe ox en $a/1$, l'axe oy en $b/3$, l'axe oz en $c/2$.
- Le plan réticulaire (1 3 2) d'ordre 2 coupe : l'axe ox en $2a/1$, l'axe oy en $2b/3$ et l'axe oz en $2c/2$.
- Le plan réticulaire (1 3 2) d'ordre 3 coupe : l'axe ox en $3a/1$, l'axe oy en $3b/3$, l'axe oz en $3c/2$.

Ainsi que les trois premiers plans de la famille (1 3 2) est représentés sur la figure 2.7

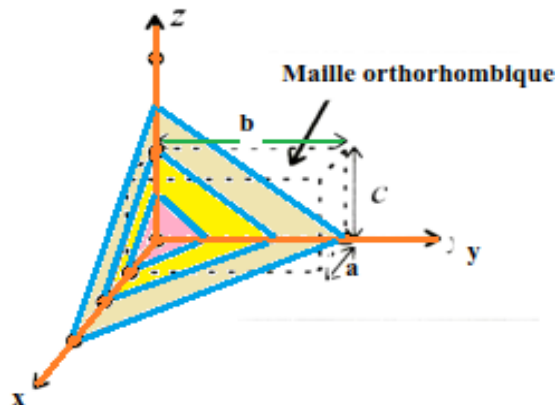


Figure 2.7 Les trois premiers plans cristallographiques parallèles et équidistants de la famille (1 3 2) [12].

II.2.6. Distance interréticulaire

Deux plans réticulaires successifs de la famille (hkl) ayant pour équation respective $hx + ky + lz = n$ et $hx + ky + lz = n + 1$, où n est un entier relatif quelconque, la distance interréticulaire d_{hkl} entre ces deux plans pour un système cubique est [13, 14] :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \tag{2.17}$$

II.2.7. Maille de Wigner-Seitz

La cellule de Wigner-Seitz est généralement utilisée pour incorporer les informations sur la symétrie du groupe de points dans la cellule élémentaire primitive. elle est construite particulièrement par le tracement des lignes pour un point de réseau donné à tous les points de réseau voisins puis en dessinant de nouvelles lignes ou plans, en réseaux tridimensionnels au point médian et normales aux premières lignes. La cellule de Wigner-Seitz est la plus petite zone (volume) entourée par ces dernières lignes (plans), la figure ci-dessous illustre bien un exemple de la construction d'une cellule de Wigner-Seitz pour un réseau oblique bidimensionnel, la cellule de Wigner-Seitz est également un carré pour un réseau carré à deux dimensions ainsi que elle est toujours centrée sur un point de réseau et incorpore le volume d'espace le plus proche de ce point de réseau plutôt que de tout autre point.

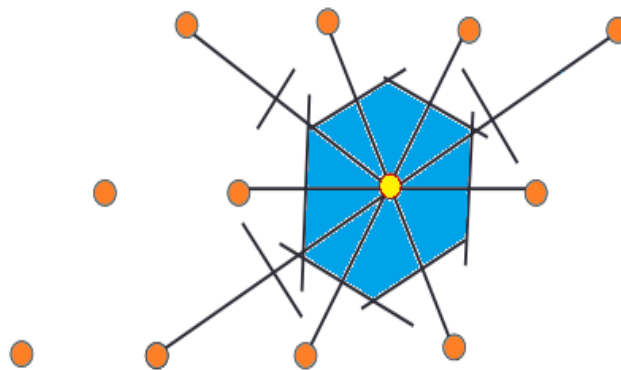
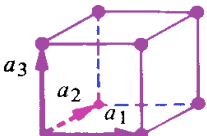


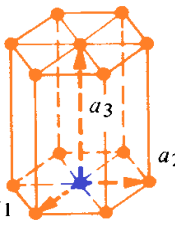
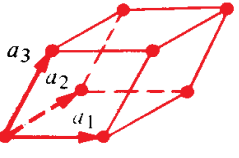
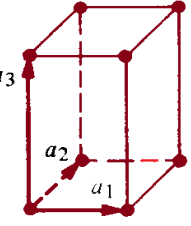
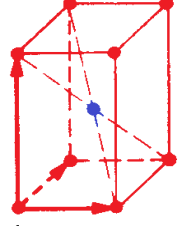
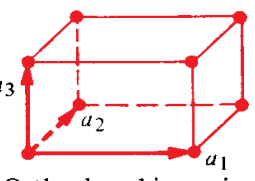
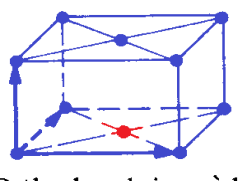
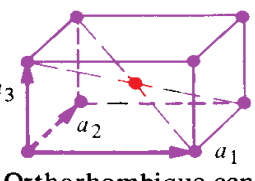

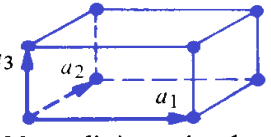
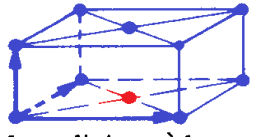
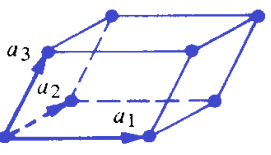


Figure 2.9 Maille de Wigner-Seitz

II.2.8. Classification des structures cristallines

Fonction de leur symétrie sept systèmes cristallins auxquels est associée une maille élémentaire simple décrite par trois axes de coordonnées caractérisés par les longueurs a_1, a_2, a_3 des vecteurs directeurs des axes et par les angles $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ que font ces axes entre eux. Les 7 systèmes cristallins donnent naissance à 14 réseaux de Bravais.

Tableau IV- Les 7 systèmes cristallins [15]

Systèmes cristallins	Réseaux de Bravais	
<p>Cubique</p> $a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 90^\circ$	 <p>Cubique simple (CS)</p>	 <p>Cubique centré (CC)</p>  <p>Cubique à faces centrée CFC</p>
<p>Hexagonal</p> $a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha_1 = \alpha_2 = 90^\circ$ $\alpha_3 = 120^\circ$	 <p>(HC)</p>	
<p>Rhomboédrique</p> $a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 \neq 90^\circ$		
<p>Tétragonal ou quadratique</p> $a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 90^\circ$	 <p>Tétragonal simple</p>	 <p>Tétragonal centré</p>
<p>Orthorhombique</p> $a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 90^\circ$	 <p>Orthorhombique simple</p>	 <p>Orthorhombique à bases centrées</p>
	 <p>Orthorhombique centré</p>	 <p>Orthorhombique à faces centrées</p>
<p>Monoclinique</p> $a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha_1 = \alpha_2 = 90^\circ \neq \alpha_3$	 <p>Monoclinique simple</p>	 <p>Monoclinique à bases centrées</p>
<p>Triclinique</p> $a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha_1 \neq \alpha_2 \neq \alpha_3$		

II.3. Electron dans un cristal

II.3.1. Electron dans un champ périodique

Pour comprendre les propriétés des électrons, il faut en général résoudre l'équation de Schrodinger pour l'ensemble du système d'électrons et d'atomes, y compris leurs interactions. Il existe plusieurs simplifications très importantes. La masse atomique M est beaucoup plus grande que la masse de l'électron m . Donc pour commencer, il est naturel de négliger l'énergie cinétique atomique, considérant les atomes comme fixes. De cette façon, nous arrivons à résoudre l'équation de Schrödinger pour la fonction d'onde à plusieurs électrons.

Les électrons à l'intérieur d'un solide sont dans un état énergétique favorable (les électrons de valence sont les électrons les plus énergétiques dans le cristal). On peut donc conclure qu'ils possèdent une énergie inférieure à celle qui présenterai à l'extérieure. Le solide peut être en première approximation considéré comme un puits de potentiel, il est nécessaire au départ de préciser sa forme par contre s'est très important de dire qu'il est périodique

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R}) \quad (2.18)$$

Ces électrons qui se trouvent dans un état pareille on les appellent électrons de Block et les états stationnaires sont les fonctions de Block.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + V(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r}) \quad (2.19)$$

Nous verrons que le comportement des électrons en interaction est très similaire à celui des particules sans interaction (c'est-à-dire du gaz) dans un champ externe auto-cohérent produit par les ions du réseau et d'autres électrons. Il est très difficile de calculer ce champ mais il est clair qu'il a la même symétrie que le réseau.

II.3.2. Electron dans un potentiel périodique

Oublions la nature du potentiel et ne prenons en compte que la condition de périodicité .Nous supposons qu'un électron dans un cristal parfait se déplace dans un champ de force spatialement périodique dû aux ions et à l'effet moyen de tous les électrons. Il s'agit d'une idéalisation car la répulsion coulombienne entre les électrons tend à les séparer (leur mouvement est corrélé); néanmoins, c'est toujours le point de

départ pour comprendre le comportement des électrons dans les solides et il est remarquablement réussi en pratique [16].

II.3.3. Propriétés du vecteur d'onde d'un électron dans un cristal (Quasi impulsion)

Dans le problème du mouvement d'un électron dans le champ périodique d'un cristal, le vecteur d'onde \vec{k} introduit par la discussion de Bloch joue le même rôle que le vecteur d'onde du problème du mouvement d'un électron libre. L'état d'un électron de masse m animé d'un mouvement libre est caractérisé par l'énergie E et l'impulsion \vec{p} , dans ces conditions $E = p^2/2m$. A cet électron correspond l'onde de Broglie de longueur $\lambda = h/p = h/mv$ ou v est la vitesse de l'électron. En tenant compte $|\vec{k}| = 2\pi/\lambda \rightarrow \vec{p} = \hbar\vec{k}$, L'énergie de l'électron est liée à \vec{k} par la relation $E = \hbar^2 k^2/2m$. Si un électron ne subit aucune force, son énergie reste constante ($E(\vec{k}) = cst$), cela signifie que \vec{k} ne change pas et que l'impulsion \vec{p} reste constante, ceci entre dans les lois de conservation d'énergie et de l'impulsion.

$$\text{é. libre} \rightarrow \frac{d\vec{k}}{dt} = 0 \rightarrow k = cst \rightarrow \vec{p} = \hbar\vec{k} = cst \Rightarrow \frac{d\vec{p}}{dt} = 0$$

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{p^2}{2m} = cst \quad (2.20)$$

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{p}] = \frac{i}{\hbar} \left[-i\hbar\vec{\nabla}, \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta \right] = \frac{i}{\hbar} \left[\frac{\hbar^3}{2m} \nabla^3 - \frac{\hbar^3}{2m} \nabla^3 \right] = 0 \quad (2.21)$$

$$\Rightarrow \vec{p} = cst$$

On sait bien qu'un électron se déplace dans un cristal subit toujours l'action du champ périodique du réseau ce qui explique que l'énergie de cette interaction est une fonction périodique et par conséquent l'énergie et l'impulsion varient dans le temps c.à.d. ne se conservent pas ce qui permet d'écrire :

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta + U(\vec{r}) \quad (2.22)$$

$$U(\vec{r} + \vec{n}) = U(\vec{r}) \quad (2.23)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\vec{p}}{dt}\Psi &= \frac{1}{i\hbar} [\hat{p}, \hat{H}]\Psi = \frac{1}{i\hbar} \left\{ \underbrace{\left[-i\hbar\vec{\nabla}, \frac{-\hbar^2}{2m}\Delta \right]}_{=0} + [-i\hbar\vec{\nabla}, U(\vec{r})] \right\} \Psi \\ &= \frac{1}{i\hbar} \{ -i\hbar\vec{\nabla} \cdot (U \cdot \Psi) + i\hbar U \cdot \vec{\nabla}\Psi \} = \frac{1}{i\hbar} \{ -i\hbar \cdot (\Psi\vec{\nabla}U + U \cdot \vec{\nabla}\Psi - U \cdot \vec{\nabla}\Psi) \} \end{aligned} \quad (2.24)$$

$$\frac{d\vec{P}}{dt} = -\vec{\nabla}U \quad (2.25)$$

→ $\vec{p} \neq cst$

Si une grandeur physique se conserve, son opérateur commute avec l'hamiltonien

$$\frac{d\hat{P}}{dt} = 0 \rightarrow [\hat{H}, \hat{P}] = 0 \quad (2.26)$$

On cherche $\hat{P} = ?$

La quasi-impulsion se transforme identiquement en impulsion mettons l'opérateur d'une quasi-impulsion sous la forme :

$$\vec{P} = -i\hbar\vec{\nabla} + i\hbar\hat{g}(\vec{r}) \quad (2.27)$$

Avec $\hat{g}(\vec{r})$ est un certain opérateur assurant la commutation de \hat{H} et \hat{P} , il est évident que $\hat{g}(\vec{r}) \rightarrow 0$ avec $\vec{\nabla}U \rightarrow 0$;

Pour calculer l'opérateur $\hat{g}(\vec{r})$ écrivons l'équation suivante :

$$\hat{P}\Psi_K(\vec{r}) = P\Psi_K(\vec{r}) \quad (2.28)$$

Dans laquelle portons \hat{P} sous la forme de fonction de Bloch :

$$\Psi_K(\vec{r}) = \varphi_K(\vec{r}) \cdot e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} \quad (2.29)$$

En substituant l'équation (2.29) dans l'équation (2.28) on trouve :

$$\begin{aligned} &[-i\hbar\vec{\nabla} + i\hbar\hat{g}(\vec{r})]e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} \cdot \varphi_K(\vec{r}) \\ &= -i\hbar(i\vec{K})\Psi_K(\vec{r}) - i\hbar e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} \cdot \vec{\nabla}\varphi_K(\vec{r}) + i\hbar\hat{g}(\vec{r})\Psi_K(\vec{r}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= \hbar \vec{K} \Psi_K(\vec{r}) + i\hbar \left[-\frac{\vec{\nabla} \varphi_K(\vec{r})}{\varphi_K(\vec{r})} + \hat{g}(\vec{r}) \right] \Psi_K(\vec{r}) \\
 &= \hbar \vec{K} \Psi_K(\vec{r}) + i\hbar \left[\underbrace{\hat{g}(\vec{r}) - \vec{\nabla} \ln \varphi_K(\vec{r})}_{=0} \right] \Psi_K(\vec{r}) = P \Psi_K(\vec{r}) \quad (2.30)
 \end{aligned}$$

On sait bien que $\vec{P} = \hbar \vec{K}$; Donc $\hat{g}(\vec{r}) = \vec{\nabla} \ln \varphi_K(\vec{r})$ (2.31)

$\hat{g}(\vec{r})$ est un opérateur de multiplication qui dépend de la forme du champ de potentiel $U(\vec{r})$ à travers la dépendance de la fonction périodique $\varphi_K(\vec{r})$.

Ce qui donne par la suite $\vec{P} = -i\hbar \vec{\nabla} + i\hbar \vec{\nabla} \ln \varphi_K(\vec{r})$.

Supposons qu'un champ supplémentaire $V(\vec{r}) \neq V(\vec{r} + \vec{n})$, alors que l'hamiltonien s'écrit :

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta + U(\vec{r}) + V(\vec{r}) = \hat{H}_0 + V(\vec{r}) \quad (2.32)$$

$$\frac{d\vec{P}}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [\vec{P}, \hat{H}] = \frac{1}{i\hbar} \left\{ \underbrace{[\vec{P}, \hat{H}_0]}_{=0} + [\vec{P}, V(\vec{r})] \right\} = \frac{1}{i\hbar} [\vec{P}, V(\vec{r})] \quad (2.33)$$

$$\begin{aligned}
 \frac{d\vec{P}}{dt} \Psi &= \frac{1}{i\hbar} [-i\hbar \vec{\nabla} + i\hbar \hat{g}(\vec{r}), V(\vec{r})] \Psi \\
 &= \frac{1}{i\hbar} \left\{ [-i\hbar \vec{\nabla}, V(\vec{r})] \Psi + \underbrace{[i\hbar \hat{g}(\vec{r}), V(\vec{r})]}_{=0} \Psi \right\} \quad (2.34)
 \end{aligned}$$

$$\frac{1}{i\hbar} [-i\hbar \vec{\nabla}(V\Psi) + i\hbar V \vec{\nabla} \Psi] = -\vec{\nabla}(V(\vec{r}))\Psi \neq 0 \quad (2.35)$$

Donc la quasi impulsion est égale à la force extérieure $(-\vec{\nabla}V)$

$$\frac{d\vec{P}}{dt} = -\vec{\nabla}V \quad (2.36)$$

Si un champ de force extérieur $V(\vec{r})$ est appliqué au cristal, la quasi impulsion change seulement sous l'influence du champ de la force extérieure $(-\vec{\nabla}V)$, par contre l'impulsion change sous l'influence combinée des forces extérieure $(-\vec{\nabla}V)$ et intérieure $(-\vec{\nabla}U)$.

L'équation à laquelle doit satisfaire $\varphi_K(\vec{r})$:

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta \Psi_K(\vec{r}) + U(\vec{r}) \Psi_K(\vec{r}) = E \Psi_K(\vec{r}) \quad (2.37)$$

En remplaçant $\Psi_K(\vec{r}) = \varphi_K(\vec{r}) \cdot e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}}$ dans l'équation de Schrödinger

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta (\varphi_K(\vec{r}) \cdot e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}}) + U(\vec{r}) (\varphi_K(\vec{r}) \cdot e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}}) = E (\varphi_K(\vec{r}) \cdot e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}}) \quad (2.38)$$

$$\begin{aligned} \Delta (\varphi_K(\vec{r}) \cdot e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}}) &= \vec{\nabla} \vec{\nabla} (\varphi_K(\vec{r}) \cdot e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}}) = \vec{\nabla} [i\vec{K} \varphi_K(\vec{r}) e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} + e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} \vec{\nabla} \varphi_K(\vec{r})] \\ &= i\vec{K} [i\vec{K} \varphi_K(\vec{r}) + e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} \vec{\nabla} \varphi_K(\vec{r})] + i\vec{K} e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} [\vec{\nabla} \varphi_K(\vec{r})] + e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} [\Delta \varphi_K(\vec{r})] \end{aligned} \quad (2.39)$$

Finalement on trouve :

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \{-K^2 \varphi_K(\vec{r}) + 2i[\vec{K} \cdot \vec{\nabla} \varphi_K(\vec{r}) + \Delta \varphi_K(\vec{r})]\} + U(\vec{r}) \varphi_K(\vec{r}) = E(\vec{K}) \varphi_K(\vec{r}) \quad (2.40)$$

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta \varphi_K(\vec{r}) + \left[\frac{\hbar^2 K^2}{2m} - i \frac{\hbar^2}{m} (\vec{K} \cdot \vec{\nabla}) + U(\vec{r}) \right] \varphi_K(\vec{r}) = E(\vec{K}) \varphi_K(\vec{r}) \quad (2.41)$$

$\varphi_K(\vec{r})$ dépend de la valeur de \vec{K} qui est utilisée comme indice.

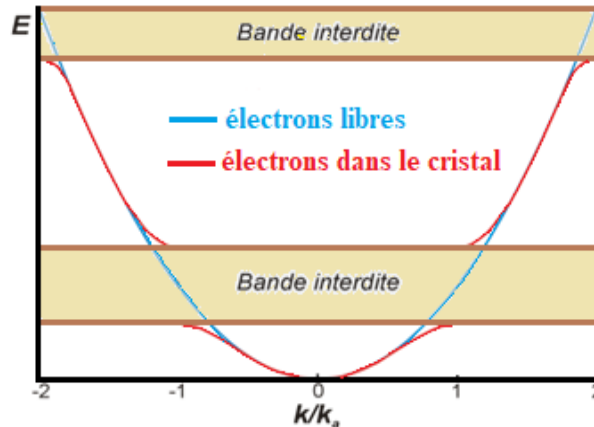


Figure 2.7 Schéma de la bande d'énergie $E(\vec{K})$ pour un électron libre et un électron dans un cristal.

Exemple

1. Montrer que l'impulsion d'un électron libre \vec{p} n'est pas conservée dans le temps pour un électron dans le cristal de potentiel périodique $U(\vec{r})$.

2. On introduit une caractéristique analogue à l'impulsion appelée quasi-impulsion qui est conservée dans le temps tel que : $\vec{P} = \hbar\vec{K}$ et $\vec{P} = -i\hbar\vec{\nabla} + i\hbar\hat{g}(\vec{r})$ Ou $\hat{g}(\vec{r}) \rightarrow 0$ si $\vec{\nabla}U \rightarrow 0$. Calculer l'opérateur $\hat{g}(\vec{r})$.
3. Supposons qu'un champ supplémentaire $V(\vec{r})$ avec une périodicité différente est superposé au champ périodique $U(\vec{r})$. Montrer que la partie non-périodique du champ de potentiel change la quasi-impulsion.

II.4. Théorème de Bloch

II.4.1. Introduction

Les électrons d'un solide sont dans un état énergétique favorable (Les électrons de valences sont les plus énergétiques dans le cristal), Ils sont soumis au potentiel coulombien du réseau avec les noyaux sont positionnés de façon périodique selon un vecteur de maille \vec{R} . Le solide peut être en première approximation considérée comme un puits de potentiel avec un système de particules sans interaction qui se déplace au sein d'un potentiel statique $V(\vec{r})$. Ce système infini est invariant par translation (T) il est nécessaire de dire que le potentiel et l'hamiltonien sont périodiques :

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R}) \quad (2.42)$$

avec $\vec{R} = \sum n_i \vec{a}_i$ / avec $n_i = n_1, n_2, n_3$

$\vec{a}_i = (\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$ Sont les vecteurs de base d'une maille primitive.

$$\hat{H}(\vec{r}) = \hat{H}(\vec{r} + \vec{R}) \quad (2.43)$$

Ces électrons qui se trouvent dans un état pareille on les appellent électrons de Block et les états stationnaires pareille sont les fonctions de Block.

Solide: $\left\{ \begin{array}{l} \text{ions (noyaux + é fortement liés)} \\ \text{é de valence} \end{array} \right.$

Pour un é de valence
$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r}) \quad (2.44)$$

Pour un é libre
$$\Psi(\vec{r}) = A e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} \quad (2.45)$$

Felix Block démontra un important théorème qui établit que les solutions de l'équation de Schrödinger pour un potentiel périodique ont la forme :

$$\Psi_K(\vec{r}) = e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} u_{n,K}(\vec{r}) \quad (2.46)$$

Avec
$$u_{n,K}(\vec{r}) = u_{n,K}(\vec{r} + \vec{R}) \quad (2.47)$$

$u_{n,K}(\vec{r})$ C'est une fonction présentant la périodicité du cristal

$$\begin{aligned} \Psi_K(\vec{r} + \vec{R}) &= e^{i\vec{K}\cdot(\vec{r}+\vec{R})} \cdot u_{n,K}(\vec{r} + \vec{R}) \\ &= e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} \cdot e^{i\vec{K}\cdot\vec{R}} \cdot u_{n,K} \end{aligned} \quad (2.48)$$

Finalement on obtient :

$$\Psi_K(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{K}\cdot\vec{R}} \cdot \Psi_K(\vec{r}) \quad (2.49)$$

C'est le théorème de Bloch.

Soit $\hat{T}_{\vec{R}}$ l'opérateur de translation associé à la translation de vecteur \vec{R}

$$\hat{T}_{\vec{R}} \Psi_K(\vec{r}) = \Psi_K(\vec{r} + \vec{R}) \quad (2.50)$$

$\hat{T}_{\vec{R}}$ est un opérateur linéaire.

\hat{H} est invariant dans toute translation de vecteur \vec{R} .

$$[\hat{T}_{\vec{R}}, \hat{H}] = 0 \quad \Rightarrow \quad \hat{T}_{\vec{R}} \cdot \hat{H} = \hat{H} \cdot \hat{T}_{\vec{R}} \quad (2.51)$$

$$\begin{aligned} \hat{T}_{\vec{R}} \hat{H} \Psi_K(\vec{r}) &= \hat{T}_{\vec{R}}(\hat{H} \Psi_K) = H(\vec{r} + \vec{R}) \Psi_K(\vec{r} + \vec{R}) \\ &= H(\vec{r}) \hat{T}_{\vec{R}} \Psi_K(\vec{r}) \end{aligned} \quad (2.52)$$

$\Rightarrow [\hat{T}_{\vec{R}}, \hat{H}] = 0 \Rightarrow \hat{T}_{\vec{R}}$ et \hat{H} ont des fonctions propres communes d'où l'intérêt de cette propriété de translation.

$$\hat{T}_{\vec{R}} \cdot \hat{T}_{\vec{R}'} = \hat{T}_{\vec{R}'} \cdot \hat{T}_{\vec{R}} = \hat{T}_{\vec{R}+\vec{R}'} \quad (2.53)$$

Soit $\Psi_K(\vec{r})$ un vecteur propre commun à $\hat{T}_{\vec{R}}$ et $\hat{T}_{\vec{R}'}$

Quelques propriétés de l'opérateur de translation :

$$\hat{T}_{\vec{R}} \cdot \hat{T}_{\vec{R}'} \Psi_K(\vec{r}) = \Psi_K(\vec{r} + \vec{R} + \vec{R}') \quad (2.54)$$

$$\begin{aligned}
 &= \hat{T}_{\vec{R}'} \Psi_K(\vec{r} + \vec{R}) \\
 &= \hat{T}_{\vec{R}'} \cdot \hat{T}_{\vec{R}} \Psi_K(\vec{r}) \\
 &= \hat{T}_{\vec{R} + \vec{R}'} \Psi_K(\vec{r}) \\
 \hat{T}_{\vec{R}} \Psi_K(\vec{r}) &= C(\vec{R}) \Psi_K(\vec{r}) \tag{2.55}
 \end{aligned}$$

Nous pouvons maintenant appliquer la symétrie de translation et effectuer des déplacements conséquents, \vec{R} et \vec{R}' On a [17] :

$$\underbrace{\hat{T}_{\vec{R}} \cdot \hat{T}_{\vec{R}'}}_{\hat{T}_{\vec{R} + \vec{R}'}} \Psi_K(\vec{r}) = \underbrace{C(\vec{R}) \cdot C(\vec{R}')}_{C(\vec{R} + \vec{R}')} \Psi_K(\vec{r}) \Rightarrow C(\vec{R}) \cdot C(\vec{R}') = C(\vec{R} + \vec{R}') \tag{2.56}$$

$$\begin{aligned}
 \Psi_K(\vec{r} + \vec{R}) &= e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}} \Psi_K(\vec{r}) \\
 \hat{T}_{\vec{R}} \Psi_K(\vec{r}) &= \Psi_K(\vec{r} + \vec{R}) \\
 &= C(\vec{R}) \Psi_K(\vec{r}) \tag{2.57}
 \end{aligned}$$

Donc $C(\vec{R})$ est une fonction exponentielle ce que l'on choisit d'écrire précisément :

$$\Rightarrow C(\vec{R}) = e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}} \tag{2.58}$$

à composantes réelles .

Exemple

La fonction d'onde d'un électron semi-libre placé dans un potentiel périodique (Tel que la dimension du cristal soit $L = Na$) est recherchée sous la forme

$\Psi_K(x) = e^{iK \cdot x} u(x)$, ou' e^{iKx} est la forme de solution à l'ordre zéro (électron libre) ; pour préciser la condition que doit vérifier la fonction $u(x)$:

1. Ecrire la condition qu'impose la périodicité du potentiel d'interaction sur la probabilité de présence des électrons ; en déduire que la fonction d'onde doit vérifier la relation $\Psi(x + a) = C \Psi(x)$ dans laquelle on précisera C ,et que l'on écrira N fois.

2. Par comparaison de l'expression ainsi obtenue avec celle qui décrit les conditions aux limites périodiques (CLP), déduire la condition sur $u(x)$.

Solution

1. La périodicité de l'énergie potentielle entraîne la périodicité de la probabilité de présence d'un électron (puisque l'électron perçoit la même interaction suite à un déplacement égale à la période du réseau) ; donc on peut écrire :

$$|\Psi_K(x)|^2 = |\Psi_K(x + a)|^2 \quad (1)$$

Ce qui impose à la fonction d'onde de vérifier une relation du type :

$$\Psi_K(x + a) = e^{i\lambda} \Psi_K(x) \quad (2)$$

Que l'on peut écrire

$$\Psi_K(x + a) = C \Psi_K(x) \quad (3)$$

En posant $C = e^{i\lambda} \quad (4)$

La relation(3) écrite N fois permet alors d'obtenir

$$\Psi_K(x + a) = C^N \Psi_K(x) \quad (5)$$

2. Par ailleurs les (CLP) s'écrivent pour une chaîne linéaire atomique d'un matériau de longueur $L = Na$:

$$\Psi_K(x + Na) = \Psi_K(x) \quad (6)$$

Dont l'identification avec (5) conduit à $C^N = 1$; apparaît ainsi comme la racine $N^{i\text{ème}}$ de l'unité.

Soit $C = \exp\left(i \frac{2\pi n}{N}\right) \quad (7)$

Avec $n = 0, 1, 2, \dots, N - 1$

De (4) et (7) $\Rightarrow \lambda = \frac{2\pi n}{N}$

Finalement, la recherche de $\Psi_K(x)$ sous la forme $\Psi_K(x) = e^{iKx} \cdot u(x)$ est légitime puisque la solution à l'ordre zéro est $\Psi_K^0(x) = e^{iK \cdot x}$ qui conduit à écrire :

$$\begin{aligned}\Psi_K(x+a) &= e^{iK(x+a)} \cdot u(x+a) = e^{iKx} e^{iKa} \cdot u(x+a) \\ &= C \Psi_K(x) = e^{i\left(\frac{2\pi n}{N}\right)} \Psi_K(x) = e^{i\left(\frac{2\pi n}{N}\right)} e^{iKx} \cdot u(x)\end{aligned}\quad (8)$$

$$\Rightarrow u(x) = u(x+a); \text{ avec } Ka = \frac{2\pi}{N}n, \text{ Soit } K \text{ de la forme } K_n = \frac{2\pi}{Na}n = \frac{2\pi}{L}n.$$

II.4.2. Zone de Brillouin

Dans ce paragraphe, nous étudions les propriétés qui découlent du Théorème de Bloch ; L'équation vérifiée par $u_{\vec{K}}$ et les propriétés de périodicité de l'énergie dans l'espace des \vec{K} qui permettent de ramener l'étude des solutions à la première Zone de Brillouin.

$$\Psi_K(\vec{r}) = e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} \cdot u_{\vec{K}}(\vec{r}) \quad (2.59)$$

$$\Psi_K(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}} \cdot \Psi_K(\vec{r}) \quad (2.60)$$

a) Equation satisfaite par $u_{\vec{K}}(\vec{r})$

$$\hat{H} \Psi_K(\vec{r}) = E \Psi_K(\vec{r})$$

$$\hat{H}(e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} \cdot u_{\vec{K}}(\vec{r})) = E e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} u_{\vec{K}}(\vec{r}) \quad (2.59)$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \quad (2.60)$$

On a $\Delta(f\Psi) = \vec{\nabla} \vec{\nabla} (f\Psi) = \Psi \Delta f + f \Delta \Psi + 2\vec{\nabla} f \cdot \vec{\nabla} \Psi \quad (2.61)$

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla^2 + 2i\vec{K} \cdot \vec{\nabla} - K^2) + V(\vec{r}) \right\} (e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} \cdot u_{\vec{K}}(\vec{r})) = E e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} u_{\vec{K}}(\vec{r}) \quad (2.62)$$

$$\Rightarrow \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla^2 + 2i\vec{K} \cdot \vec{\nabla} - K^2) + V(\vec{r}) \right\} u_{\vec{K}}(\vec{r}) = E u_{\vec{K}}(\vec{r}) \quad (2.63)$$

$$\hat{H} u_{\vec{K}}(\vec{r}) = E u_{\vec{K}}(\vec{r}) \quad (2.64)$$

L'utilisation du Théorème de Bloch me permet d'étudier sur la 1^{ère} maille du réseau directe.

- Autre forme de $\hat{H} u_{\vec{K}}(\vec{r}) = E u_{\vec{K}}(\vec{r})$

$$\hat{H} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) = E e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.65)$$

En multipliant l'équation (2.65) par la fonction conjuguée $e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ et en remplaçant l'hamiltonien par sa valeur on obtient :

$$e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \hat{H} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) = E u_{\vec{k}}(\vec{r})$$

En utilisant les deux opérateurs \hat{H} et \vec{P} , $\left\{ \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) , \vec{P} = -i\hbar \vec{\nabla} \right\}$

$$e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) = ?$$

$$e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} V(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = V(\vec{r}) \rightarrow \text{c'est une valeur propre}$$

$$e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} (P^2) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = (P + \hbar \vec{k})^2 \quad (2.66)$$

$$\left\{ \frac{1}{2m} (P + \hbar \vec{k})^2 + V(\vec{r}) \right\} u_{n,K}(\vec{r}) = E_n(K) u_{n,K}(\vec{r}) \quad (2.67)$$

Une autre forme d'équation satisfaisant par $u_{n,K}(\vec{r})$.

b) Montrons que $E_n(K) = E_n(-K)$; (Symétrie de renversement du temps)

$$\hat{H} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{k,n}(\vec{r}) = E_n(K) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{k,n}(\vec{r}) \quad (2.68)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 (e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{k,n}(\vec{r})) + V(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{k,n}(\vec{r}) = E_n(K) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{k,n}(\vec{r}) \quad (2.69)$$

Le potentiel $V(\vec{r})$ est réel et symétrique, en conjuguant l'équation (2.69) on aura :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 (e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{k,n}^*(\vec{r})) + V(\vec{r}) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{k,n}^*(\vec{r}) = E_n(K) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{k,n}^*(\vec{r}) \quad (2.70)$$

$$\Rightarrow \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{k,n}^*(\vec{r}) = E_n(K) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{k,n}^*(\vec{r}) \quad (2.71)$$

$$\hat{H} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{k,n}^*(\vec{r}) = E_n(K) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{k,n}^*(\vec{r}) \quad (2.72)$$

$$\hat{H} \Psi_{-K}(\vec{r}) = \hat{H} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{-k,n}(\vec{r}) = E_n(-K) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{-k,n}(\vec{r}) \quad (2.73)$$

Par comparaison des équations (2.68) et (2.72) et par on obtient :

$$\Rightarrow \begin{cases} E_n(K) = E_n(-K) \\ u_{k,n}^*(\vec{r}) = u_{-k,n}(\vec{r}) \end{cases} \quad (2.74)$$

c) Montrons que $E_n(K) = E_n(K + G)$

$$H_k u_k(\vec{r}) = E_n(K) u_k(\vec{r}) \quad (2.75)$$

A \vec{K}

$$\left\{ \frac{1}{2m} (P + \hbar \vec{K})^2 + V(\vec{r}) \right\} u_K(\vec{r}) = E_n(K) u_K(\vec{r}) \quad (2.76)$$

Au point $\vec{K} + \vec{G}$

$$\left\{ \frac{1}{2m} (P + \hbar \vec{K} + \hbar \vec{G})^2 + V(\vec{r}) \right\} u_{K+G}(\vec{r}) = E_n(K + G) u_{K+G}(\vec{r}) \quad (2.77)$$

On pose : $v_{K+G} = u_{K+G} \cdot e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}}$

De l'équation (2.77) on a :

$$\begin{aligned} & \left\{ \frac{1}{2m} (P + \hbar \vec{K} + \hbar \vec{G})^2 \right\} v_{K+G}(\vec{r}) \cdot e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}} + V(\vec{r}) v_{K+G}(\vec{r}) \cdot e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}} \\ & = E_n(K + G) v_{K+G}(\vec{r}) \cdot e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}} \end{aligned} \quad (2.78)$$

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2m} e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} \left\{ (P + \hbar \vec{K} + \hbar \vec{G})^2 \right\} e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}} v_{K+G}(\vec{r}) + e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} V(\vec{r}) e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}} v_{K+G}(\vec{r}) \\ & = E_n(K + G) v_{K+G}(\vec{r}) \cdot \underbrace{e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}} \cdot e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}}}_{e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}} \cdot e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} = 1} \end{aligned} \quad (2.79)$$

On peut démontrer ces résultats aux (TD):

$$e^{-i\vec{K} \cdot \vec{r}} P^2 e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} = (P + \hbar \vec{K})^2 \quad (2.80)$$

De la même manière avec l'opérateur $(\hat{P} + \hbar \vec{K})^2$ on peut trouver :

$$e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} (\hat{P} + \hbar \vec{G})^2 e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}} = (\hat{P} + \hbar \vec{G} - \hbar \vec{G})^2 = \hat{P}^2 = (P + \hbar \vec{K})^2 \quad (2.81)$$

Par la suite on peut écrire l'équation(2.77) comme:

$$\left\{ \frac{1}{2m} (P + \hbar \vec{K})^2 + V(\vec{r}) \right\} v_{K+G}(\vec{r}) = E_n(K + G) v_{K+G}(\vec{r}) \quad (2.82)$$

On multiplie par $e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}}$ on peut ainsi réécrire l'équation de Schrödinger :

$$\left\{ \frac{1}{2m} (P + \hbar \vec{K})^2 + V(\vec{r}) \right\} u_{K+G}(\vec{r}) = E_n(K + G) u_{K+G}(\vec{r}) \quad (2.83)$$

Donc à partir de l'équation (2.76) on peut obtenir :

$$E_{n,K} \Rightarrow E_n(K) = E_n(K + G) \quad (2.84)$$

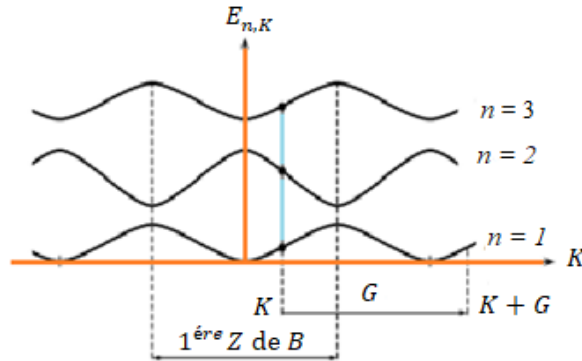


Figure 2.8 Périodicité de l'énergie (Période G) dans l'espace réciproque.

$$\text{Donc : } \begin{cases} E_n(K + G) = E_n(K) \\ u_{K+G}(\vec{r}) = u_K(\vec{r}) = u_K(\vec{r} + \vec{R}) \\ E_n(K) = E_n(-K) \\ H_k u_k(\vec{r}) = E_n(K) u_k(\vec{r}) \end{cases} \quad (2.85)$$

$\Psi_K(\vec{r})$ dans l'espace des \vec{K} du réseau réciproque RR

$G = \left[-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a} \right]$; c'est la première zone de Brillouin et pour la symétrie en prenant $\left[0, \frac{\pi}{a} \right]$.

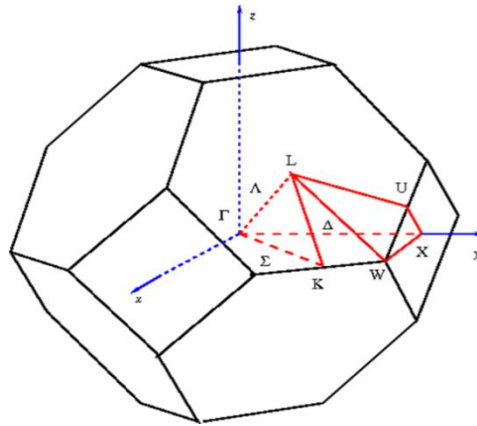


Figure 2.11 Première zone de Brouillin du CFC avec les points de hautes symétries Γ , L, K, X, U et W (Reproduit de Setyawan [18])

II.5. Espace et réseau réciproque

Le concept de réseau réciproque est directement lié à la périodicité des matériaux cristallins et à leurs propriétés physiques (telles que la densité de charge, la

distribution du champ électrique, etc.). Étant donné que le cristal est invariant sous toute translation avec un vecteur de réseau de Bravais

II.5.1 Introduction

Le réseau réciproque dont la notion n'est pas indispensable en cristallographie géométrique, permet cependant d'en simplifier certains calculs et surtout est très important pour la théorie de la diffraction des rayonnements par les structures périodiques. Ce réseau décrit l'espace des vecteurs d'onde \vec{k} dont l'unité est l'inverse d'une longueur ($|\vec{k}| = 1/\lambda$).

Ce réseau est situé dans un espace 3D dont les vecteurs de base \vec{a}^* , \vec{b}^* et \vec{c}^* sont définis par rapport aux vecteurs de base \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} avec lesquels nous avons choisi de construire un réseau dans un espace que nous appellerons direct. Nous avons donc le réseau direct.

Pour exprimer ce produit, on introduit un espace décrit par un repère non orthonormé de vecteurs de base \vec{a}^* , \vec{b}^* et \vec{c}^* tel que

$\vec{a}^* \cdot \vec{a} = 2\pi$	$\vec{b}^* \cdot \vec{b} = 2\pi$	$\vec{c}^* \cdot \vec{c} = 2\pi$
$\vec{a}^* \cdot \vec{b} = 0$	$\vec{b}^* \cdot \vec{a} = 0$	$\vec{c}^* \cdot \vec{b} = 0$
$\vec{a}^* \cdot \vec{c} = 0$	$\vec{b}^* \cdot \vec{c} = 0$	$\vec{c}^* \cdot \vec{a} = 0$

Soit $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ les vecteurs fondamentaux d'un réseau cristallin, Le réseau réciproque de ce réseau sera construit à partir des vecteurs

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3)} \text{ est perpendiculaire au plan } (\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3), \\ \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \wedge \vec{a}_1}{\vec{a}_2 \cdot (\vec{a}_3 \wedge \vec{a}_1)} \text{ est perpendiculaire au plan } (\vec{a}_3 \wedge \vec{a}_1), \\ \vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \wedge \vec{a}_2}{\vec{a}_3 \cdot (\vec{a}_1 \wedge \vec{a}_2)} \text{ est perpendiculaire au plan } (\vec{a}_1 \wedge \vec{a}_2). \end{array} \right. \quad (2.86)$$

Le vecteur du réseau réciproque qui détermine les nœuds du réseau réciproque aux les propriétés suivantes :

$$\vec{b} = l_1 \vec{b}_1 + l_2 \vec{b}_2 + l_3 \vec{b}_3 \quad (2.87)$$

(l_1, l_2, l_3) entiers

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = \frac{2\pi}{V_a} \vec{a}_i \cdot (\vec{a}_s \wedge \vec{a}_t) = 2\pi \delta_{ij} \begin{cases} si & i = j \Rightarrow s \text{ et } t \neq i & \delta_{ij} = 1 \\ si & i \neq j \Rightarrow s \text{ ou } t = i & \delta_{ij} = 0 \end{cases} \quad (2.88)$$

Semblable aux réseaux de Bravais qui sont construits à partir des vecteurs primitifs, on peut définir un réseau réciproque en termes de vecteurs primitifs, tels que \vec{b} sont des nœuds dans le réseau réciproque. Un réseau réciproque ne peut être défini que par rapport à un réseau direct donné. Comme démontré ci-dessous, les vecteurs \vec{b} ont des dimensions et la signification des vecteurs d'ondes liés aux ondes planes avec la périodicité du réseau direct.

Si les vecteurs \vec{a}_i sont choisis et que le volume de la cellule primitive V_a dans l'espace direct est $V_a = |\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3)|$; le vecteur \vec{b}_j peut être choisi comme :

$$\begin{cases} \vec{a}_1 \cdot \vec{b}_1 = \frac{2\pi}{V_a} \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3) \\ \vec{b}_j = \frac{2\pi}{V_a} (\vec{a}_s \wedge \vec{a}_t) \end{cases} \quad (2.89)$$

Considérons d'autre part un vecteur appartient d'un réseau de Bravais (direct) $\vec{n} = \sum_i n_i \vec{a}_i$, $\vec{b} = \sum_j l_j \vec{b}_j$, n_i un nombre entier

Alors compte tenu de (2.87) :

$$\vec{n} \cdot \vec{b} = \sum_{i,j} n_i l_j \vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \sum_{i,j} n_i l_j \delta_{ij} = 2\pi \sum_i n_i l_j = 2\pi\Phi \quad (2.90)$$

Φ est un entier

Il en résulte que tout vecteur \vec{b} de la forme $\sum_j l_j \vec{b}_j$ est tel que le produit scalaire $\vec{n} \cdot \vec{b}$ est égale $2\pi\Phi$ avec (Φ est un entier), ce vecteur est un vecteur du réseau réciproque, cela établit que les vecteurs \vec{b}_j sont bien des vecteurs primitifs du réseau réciproque (RR). Il s'ensuit alors que le volume de la cellule primitive du réseau réciproque est donné par

$$V_{rec} = |\vec{b}_1 \cdot (\vec{b}_2 \wedge \vec{b}_3)| = (2\pi)^3 / V_a \quad (2.91)$$

II.5.2. Propriétés des vecteurs d'onde dans un cristal

La condition de normalisation impose

$$\Psi_K(\vec{r} + \vec{n}) = e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} \cdot \Psi_K(\vec{r}) \quad (2.92)$$

Soit $\vec{K}' = \vec{K} + 2\pi\vec{b} \Rightarrow e^{i\vec{K}' \cdot \vec{n}} = e^{i\vec{K} \cdot \vec{n}} \cdot e^{i2\pi\vec{n}} = e^{i\vec{K} \cdot \vec{n}} \cdot e^{i2\pi\Phi}$

$$= e^{i\vec{K} \cdot \vec{n}} \cdot \underbrace{e^{i2\pi\Phi}}_1 = e^{i\vec{K} \cdot \vec{n}} \cdot 1 = e^{i\vec{K} \cdot \vec{n}} \Rightarrow e^{i\vec{K}' \cdot \vec{n}} = e^{i\vec{K} \cdot \vec{n}} \quad (2.93)$$

C.-à-d. Les états caractérisés par les vecteurs d'ondes \vec{K} et $\vec{K}' = \vec{K} + 2\pi\vec{b}$ sont physiquement équivalents par conséquent l'énergie des électrons se trouvant à deux états est la même.

$$\Psi_{\vec{K}+2\pi\vec{b}}(\vec{r}) = \Psi_{\vec{K}}(\vec{r}) \Rightarrow E(\vec{K} + 2\pi\vec{b}) = E(\vec{K}), \quad (2.94)$$

Fonction périodique en \vec{K} .

$|\vec{K}\rangle = (2\pi\vec{b}_1, 2\pi\vec{b}_2, 2\pi\vec{b}_3)$ construit une zone de Brillouin

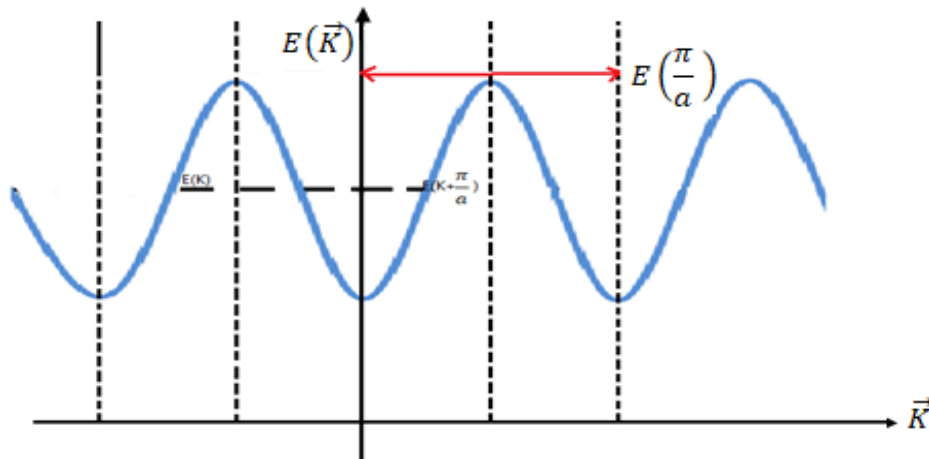
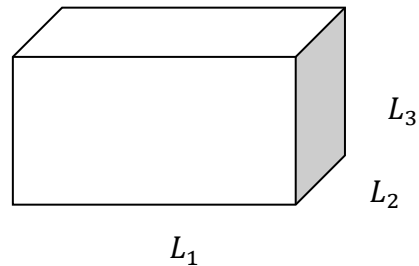


Figure 2.12 Réseaux directs importants et leurs réseaux réciproques

d) Condition aux limites cyclique de Born-Vonkarmen BVK

$$V_C = L_1 L_2 L_3 ;$$

$$L_1 = N_1 a; L_2 = N_2 a; L_3 = N_3 a$$



N_1, N_2, N_3 Sont des nombres d'atomes qui se trouvent sur les arrêtes.

$$\Psi(x, y, z) = \Psi(x + L_x, y, z) = \Psi(x, y + L_y, z) = \Psi(x, y, z + L_z) \quad (2.95)$$

$$\Psi(x, y, z) = \Psi(x + L_x, y, z)$$

$$\Rightarrow \varphi_k(x, y, z) \cdot e^{iK_x x} = \varphi_k(x + L_x, y, z) \cdot e^{iK_x x} \cdot e^{iK_x L_x} \quad (2.96)$$

$$\varphi_k(x + L_x, y, z) = \varphi_k(x, y, z) \text{ est périodique} \Rightarrow e^{iK_x L_x} = 1 \Rightarrow K_x L_x = 2\pi n_x \Rightarrow$$

$$K_x = \frac{2\pi n_x}{L_x}, K_y = \frac{2\pi n_y}{L_y}, K_z = \frac{2\pi n_z}{L_z}, n_x, n_y, n_z \text{ sont des nombres entiers}$$

$$K_i = \frac{2\pi n_i}{L_i} = \frac{2\pi n_i}{N_i a} = \frac{2\pi n_i}{a} \quad (2.97)$$

$$n_i = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \dots \dots$$

Les états \vec{K} et $\vec{K} + 2\pi\vec{b}$ sont physiquement équivalents, On peut limiter n_i par la condition $K_i = 2\pi b_i$; jusqu'a la limite $N_i = n_i$, la valeur inférieure $n_i = 0$; $n_i = 0, 1, 2, 3, \dots \dots \dots N_i$, $0 \leq K_i \leq 2\pi b_i$

En trois dimensions, les réseaux réciproques des réseaux de Bravais dans le système cubique sont résumés dans le tableau ci-dessous

Réseau direct		Réseau réciproque	
Réseau	Constante de réseau	Réseau	Constante de réseau
Cubique simple SC	a	Cubique simple	$2\pi/a$
Cubique centré BCC	a	Cubique à faces centrées	$4\pi/a$
Cubique à faces centrées FCC	a	Cubique centré	$4\pi/a$

Exemple

Le réseau réciproque d'un réseau cubique est également cubique puisque, dans ce cas, si $\vec{x}, \vec{y}, \vec{z}$ sont des vecteurs orthogonaux de longueur unitaire,

$$\vec{a}_1 = a\vec{x}, \vec{a}_2 = a\vec{y}, \vec{a}_3 = a\vec{z} \text{ et } V_a = a^3,$$

De (2.86) il s'ensuit que $\vec{b}_1 = (2\pi/a)\vec{x}$, et que $\vec{b}_2 = (2\pi/a)\vec{y}$, et que $\vec{b}_3 = (2\pi/a)\vec{z}$, c'est-à-dire que le réseau réciproque est un cube simple avec une constante de réseau $(2\pi/a)$.

De façon analogue, le réseau réciproque au réseau bcc

$$\vec{a}_1 = \left(\frac{a}{2}\right)(\vec{x} + \vec{y} - \vec{z}), \vec{a}_2 = \left(\frac{a}{2}\right)(-\vec{x} + \vec{y} + \vec{z}), \vec{a}_3 = \left(\frac{a}{2}\right)(\vec{x} - \vec{y} + \vec{z}),$$

et $V_a = a^3/2$ a des vecteurs primitifs

$$\vec{b}_1 = \left(\frac{2\pi}{a}\right)(\vec{x} + \vec{y}), \vec{b}_2 = \left(\frac{2\pi}{a}\right)(\vec{y} + \vec{z}), \vec{b}_3 = \left(\frac{2\pi}{a}\right)(\vec{x} + \vec{z}),$$

C'est-à-dire est un réseau fcc avec un volume (de la maille élémentaire primitive) dans un état réciproque de $V_{rec} = 2(2\pi/a)^3$, alors que le réseau réciproque du réseau fcc, avec

$$\vec{a}_1 = \left(\frac{a}{2}\right)(\vec{x} + \vec{y}), \vec{a}_2 = \left(\frac{a}{2}\right)(\vec{y} + \vec{z}), \vec{a}_3 = \left(\frac{a}{2}\right)(\vec{x} + \vec{z}),$$

et $V_{rec} = 4(2\pi/a)^3$ et des vecteurs primitifs

$$\vec{b}_1 = \left(\frac{2\pi}{a}\right)(\vec{x} + \vec{y} - \vec{z}), \vec{b}_2 = \left(\frac{2\pi}{a}\right)(-\vec{x} + \vec{y} + \vec{z}), \vec{b}_3 = \left(\frac{2\pi}{a}\right)(\vec{x} - \vec{y} + \vec{z}).$$

Dans les deux cas, la structure cubique du réseau réciproque a une constante de réseau de $(4\pi/a)$

4. En peut conclure que le réseau réciproque d'un réseau réciproque est un réseau direct.

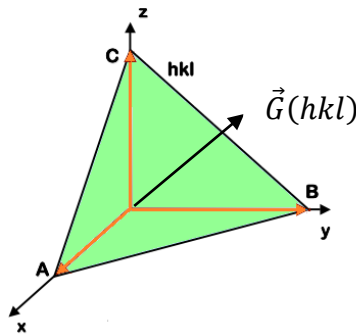
Exemple

Soit un vecteur du réseau réciproque :

$$\vec{G}(hkl) = h \vec{a}^* + k \vec{b}^* + l \vec{c}^*$$

Où h, k, l sont les indices de Miller d'un plan dans l'espace réel (hkl) $\vec{G}(hkl)$ est associée la famille de plan réticulaire (hkl) perpendiculaire à cette rangée du réseau direct. La distance entre deux plans réticulaires successifs vaut :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\|\vec{G}(hkl)\|}$$



Le plan (hkl) le plus proche de l'origine (d'ordre 1) contient par construction les points A, B et C situés en $\vec{a}/h, \vec{b}/k$, et \vec{c}/l , respectivement.

Pour prouver que $\vec{G}(hkl) \perp (hkl)$ nous avons d'après la figure est par construction normal aux vecteurs \vec{AB} et \vec{AC}

$$\frac{\vec{a}}{h} + \vec{AB} = \frac{\vec{b}}{k} \Rightarrow \vec{AB} = \frac{\vec{b}}{k} - \frac{\vec{a}}{h}$$

$\vec{G} \perp \vec{AB}$?

$$\vec{G} \cdot \vec{AB} = 0 \Rightarrow (h \vec{a}^* + k \vec{b}^* + l \vec{c}^*) \cdot \left(\frac{\vec{b}}{k} - \frac{\vec{a}}{h} \right) = -2\pi + 2\pi = 0$$

De même pour $\vec{G} \perp \vec{AC}$?

$$\vec{G} \cdot \vec{AC} = 0 \Rightarrow (h \vec{a}^* + k \vec{b}^* + l \vec{c}^*) \cdot \left(\frac{\vec{c}}{l} - \frac{\vec{a}}{h} \right) = -2\pi + 2\pi = 0$$

Ce qui prouve que $\vec{G} \perp (hkl)$

II.5.3. Approximation du réseau réciproque

L'électron est libre dans le cristal, le potentiel $V = 0$, Les structures de bandes sont souvent représentées dans la zone de Brillouin $Z.B$

A partir du vecteur d'onde $\vec{K}' \rightarrow \Psi_{K'}(\vec{r}) = e^{i\vec{K}' \cdot \vec{r}}$ ce qui donne $E(\vec{K}') = \frac{\hbar^2 \vec{K}'^2}{2m}$

Le vecteur du réseau réciproque $\vec{G} : \vec{G} = 2\pi\vec{b} \rightarrow \vec{K}' = \vec{K} + 2\pi\vec{b} = \vec{K} + \vec{G}$

Avec \vec{b} est un vecteur définie dans l'équation(2.87).

On peut écrire l'énergie par :

$$E(\vec{K}') = \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{K} + \vec{G})^2 = \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{K} + 2\pi\vec{b})^2 \quad (2.98)$$

Donc l'énergie s'écrire dans les trois directions comme :

$$E(\vec{K}') = \frac{\hbar^2}{2m} [(K_x + G_x)^2 + (K_y + G_y)^2 + (K_z + G_z)^2] \quad (2.99)$$

On peut écrire $E(\vec{K})$ dans la direction $(1,0,0)$

$$\vec{K} = (1,0,0), K_x = \frac{\pi}{a}, K_y = K_z = 0,$$

$\Gamma : \vec{K} = (0,0,0)$ Centre de zone

$X : \vec{K} = (1,0,0), (0,1,0), (0,0,1), (\pi/a, 0,0)$

$$E(\vec{K}) = \frac{\hbar^2}{2m} [(K_x + G_x)^2 + (G_y)^2 + (G_z)^2] \quad (2.100)$$

Avec $G = \frac{2\pi}{a}$, Pour décrire les bandes d'énergie $E(\vec{K})$ dans la direction $\vec{K} = (1,0,0)$

avec le module du vecteur \vec{K} égale :

$$|\vec{K}| = \sqrt{\left(\frac{\pi}{a}\right)^2 + (0)^2 + (0)^2} = \frac{\pi}{a}$$

$$\begin{cases} \Gamma & \rightarrow & X \\ 0 & \rightarrow & K = \frac{\pi}{a} \end{cases}$$

Tableau : Diagramme de bande énergétique $E(\vec{K})$ dans la direction $(1,0,0)$

Bande	$G(a/2\pi)$	$E(K_x, 0, 0) \frac{2m}{\hbar^2}$	$E(0, 0, 0) \frac{2m}{\hbar^2}$	$E\left(\frac{\pi}{a}, 0, 0\right)$	$E\left(-\frac{\pi}{a}, 0, 0\right) \frac{2m}{\hbar^2}$
1	000	K_x^2	0	$\left(\frac{\pi}{a}\right)^2$	$\left(\frac{\pi}{a}\right)^2$
2	$\bar{1}00$	$\left(K_x - \frac{2\pi}{a}\right)^2$	$4\left(\frac{\pi}{a}\right)^2$	$\left(\frac{\pi}{a}\right)^2$	$9\left(\frac{\pi}{a}\right)^2$
3	100	$\left(K_x + \frac{2\pi}{a}\right)^2$	$4\left(\frac{\pi}{a}\right)^2$	$9\left(\frac{\pi}{a}\right)^2$	$\left(\frac{\pi}{a}\right)^2$
4,5, 6,7	010 0 $\bar{1}0$ 001 00 $\bar{1}$	$K_x^2 + \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2$	$4\left(\frac{\pi}{a}\right)^2$	$5\left(\frac{\pi}{a}\right)^2$	$5\left(\frac{\pi}{a}\right)^2$
8,9, 10,11	$\bar{1}10 \bar{1}\bar{1}0$ $\bar{1}01 \bar{1}0\bar{1}$	$\left(K_x - \frac{2\pi}{a}\right)^2 + \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2$	$8\left(\frac{\pi}{a}\right)^2$	$5\left(\frac{\pi}{a}\right)^2$	$13\left(\frac{\pi}{a}\right)^2$
12,13, 14,15	110 1 $\bar{1}0$ 101 10 $\bar{1}$	$\left(K_x + \frac{2\pi}{a}\right)^2 + \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2$	$8\left(\frac{\pi}{a}\right)^2$	$13\left(\frac{\pi}{a}\right)^2$	$5\left(\frac{\pi}{a}\right)^2$

La dégénérescence réelle n'est que de 4 fois. X-point n'a que 3 analogues distincts dans la 1er ZB. Nous obtenons la structure de bande suivante

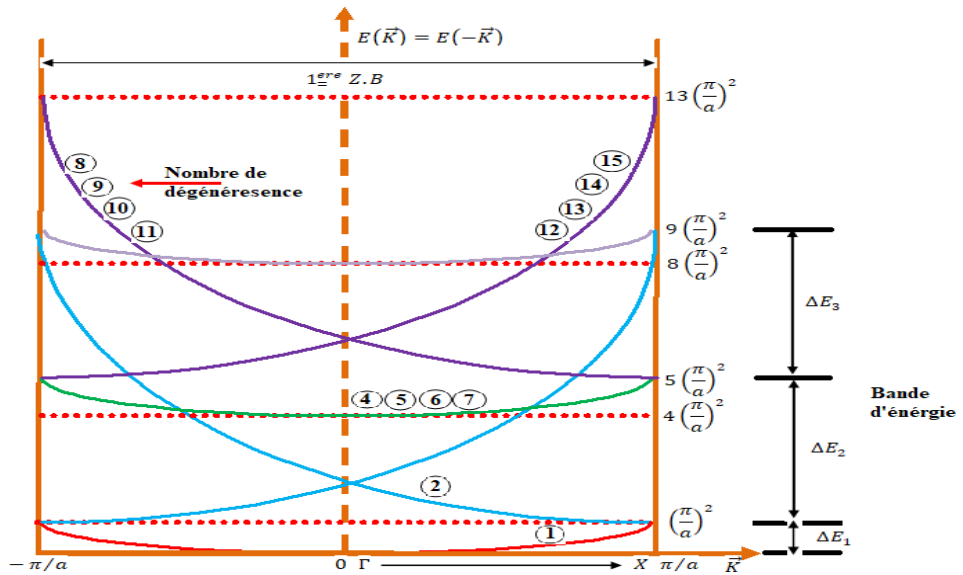


Figure 2.15 : Diagramme de bande énergétique $E(\vec{K})$ dans la direction (1,0,0)

$E(\vec{K})$ dans la direction (1,1,1)

$$\Gamma \rightarrow R : |\vec{K}| = \sqrt{\left(\frac{\pi}{a}\right)^2 + \left(\frac{\pi}{a}\right)^2 + \left(\frac{\pi}{a}\right)^2} = \sqrt{3} \frac{\pi}{a}$$

$$\begin{cases} \Gamma \rightarrow R \\ 0 \rightarrow K = \sqrt{3} \frac{\pi}{a} \end{cases}$$

$$E(\vec{K}) = \frac{\hbar^2}{2m} \left[(K_x + G_x)^2 + (K_y + G_y)^2 + (K_z + G_z)^2 \right] \quad (2.101)$$

Tableau : Diagramme de bande énergétique $E(\vec{K})$ dans la direction (1,1,1)

Bande	$G(a/2\pi)$	$E(K_x, 0, 0)$	$E(0, 0, 0)$	$E\left(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right)$
1	000	$K_x^2 + K_y^2 + K_z^2$	0	$3\left(\frac{\pi}{a}\right)^2$
2,3,4	$\bar{1}00 \ 0\bar{1}0$ 00 $\bar{1}$	$\left(K_x - \frac{2\pi}{a}\right)^2 + K_y^2 + K_z^2$	$4\left(\frac{\pi}{a}\right)^2$	$3\left(\frac{\pi}{a}\right)^2$
5,6,7	100 010 001	$\left(K_x + \frac{2\pi}{a}\right)^2 + K_y^2 + K_z^2$	$4\left(\frac{\pi}{a}\right)^2$	$11\left(\frac{\pi}{a}\right)^2$
8,9,10	$\bar{1}\bar{1}0 \ \bar{1}0\bar{1}$ 0 $\bar{1}\bar{1}$	$\left(K_x - \frac{2\pi}{a}\right)^2 + \left(K_y + \frac{2\pi}{a}\right)^2 + K_z^2$	$8\left(\frac{\pi}{a}\right)^2$	$3\left(\frac{\pi}{a}\right)^2$
11,12, 13,14, 15,16	$\bar{1}\bar{1}0 \ 1\bar{1}0$ 01 $\bar{1}$ 0 $\bar{1}1$ $\bar{1}01 \ 10\bar{1}$	$\left(K_x - \frac{2\pi}{a}\right)^2 + \left(K_y + \frac{2\pi}{a}\right)^2 + K_z^2$	$8\left(\frac{\pi}{a}\right)^2$	$11\left(\frac{\pi}{a}\right)^2$

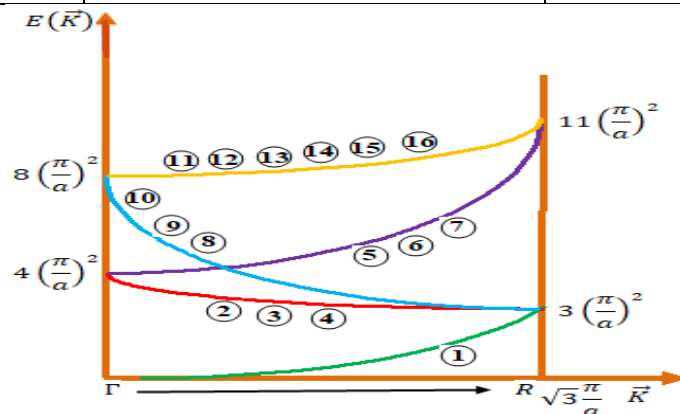



Figure 2.16: Diagramme de bande énergétique $E(\vec{K})$ dans la direction (1,1,1)



Chapitre III
Bandes d'énergie
électronique

III.1. Modèle de Kronig-Penney

Les atomes dans le cristal sont disposés selon un réseau géométrique bien déterminé, une des caractéristiques principales d'un tel réseau est sa périodicité. Si on imagine qu'autour de chaque atome ou (ion) du cristal il y a un puits de potentiel, alors tout électron du cristal va se déplacer dans un potentiel et, comme un tel potentiel est difficile à étudier, On va le remplacer par un potentiel approximatif de la figure3.1. Ce modèle de potentiel est connu sous le nom de modèle de Kronig et Penny.

Trouver les états liés à $E(K) = ?$ du système \Rightarrow Résoudre l'équation d'onde de Schrodinger

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + u(x) \right] \Psi(x) = E(K) \Psi(x) \quad (3.1).$$

Le model unidimensionnel est le suivant [19,20] :

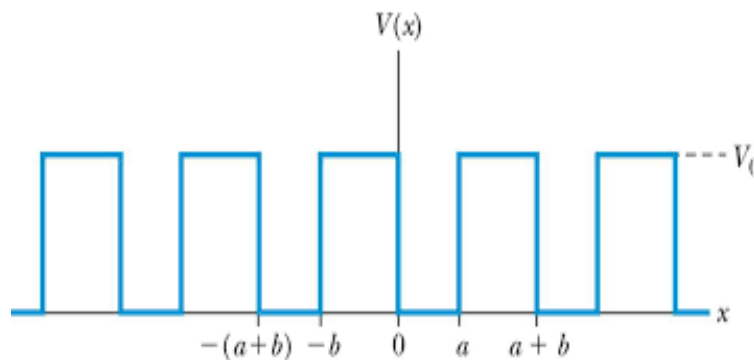


Figure3.1 Le potentiel périodique dans le modèle de Kronig – Penney[21].

On remarque que ce potentiel est périodique, de période a+b, avec a est la largeur du puits de potentiel et b est la largeur de la barrière de potentiel qui sépare deux puits consécutifs. La profondeur $U(x)$ du puits est prise supérieure à l'énergie de l'électron.

$$U(x) = \begin{cases} 0 & \text{si } nc < x < nc + a \\ U_0 & \text{si } nc + a < x < (n + 1)c \end{cases} \quad (3.2)$$

avec $c = a + b ; n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots \dots \dots$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \Psi(x) + U(x)\Psi(x) = E\Psi(x) \quad (3.3)$$

En 1930 Bloch montre qu'une telle solution est de la forme :

$$\Psi_K(x) = \varphi_K(x) \cdot e^{iKx} \quad (3.4)$$

$\Psi_K(x)$ est fonction de Bloch et $\varphi_K(x)$ a la périodicité du cristal dans la direction x. Dans la relation (3.4), La fonction périodique $\varphi_K(x)$ module en amplitude la fonction vibratoire e^{iKx} .

La substitution de l'équation de Bloch (3.4) dans l'équation (3.3) pour différentes valeurs de $U(x)$ conduit à :

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{dx^2} \Psi(x) &= \frac{d}{dx} \left[iK \varphi_K(x) e^{iKx} + e^{iKx} \frac{d\varphi_K(x)}{dx} \right] \\ &= \left[-K^2 \varphi_K(x) + 2iK \frac{d\varphi_K(x)}{dx} + \frac{d^2 \varphi_K(x)}{dx^2} \right] e^{iKx} \end{aligned} \quad (3.5)$$

D'après la figure 3.1 le potentiel est :

- $0 < x < a \rightarrow U(x) = 0$

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \left[-K^2 \varphi_K(x) + 2iK \frac{d\varphi_K(x)}{dx} + \frac{d^2 \varphi_K(x)}{dx^2} \right] &= E \varphi_K(x) \\ \frac{d^2 \varphi_K(x)}{dx^2} + 2iK \frac{d\varphi_K(x)}{dx} + (\alpha^2 - K^2) \varphi_K(x) &= 0 \end{aligned} \quad (3.6)$$

$$\alpha^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$$

- $a < x < a + b \rightarrow U(x) = U_0$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[-K^2 \varphi_K(x) + 2iK \frac{d\varphi_K(x)}{dx} + \frac{d^2 \varphi_K(x)}{dx^2} \right] + U_0 \varphi_K(x) = E \varphi_K(x) \quad (3.7)$$

$$\frac{d^2 \varphi_K(x)}{dx^2} + 2iK \frac{d\varphi_K(x)}{dx} + \left[-K^2 - \frac{2m}{\hbar^2} (U_0 - E) \right] \varphi_K(x) = 0 \quad (3.8)$$

$$\frac{d^2 \varphi_K(x)}{dx^2} + 2iK \frac{d\varphi_K(x)}{dx} - [K^2 + \beta^2] \varphi_K(x) = 0 \quad (3.9)$$

$$\beta^2 = \frac{2m}{\hbar^2} (U_0 - E)$$

Les deux équations (3.6) et (3.9) sont de la même forme que celle d'une onde amortie donc on peut vérifier par substitution les solutions des équations (3.6) et (3.9) sont :

$$\varphi_1 = Ae^{i(\alpha-K)x} + Be^{-i(\alpha+K)x} \quad 0 < x < a \quad (3.10)$$

$$\varphi_2 = Ce^{i(\beta-iK)x} + De^{-(\beta+iK)x} \quad a < x < c \quad (3.11)$$

Chacune de ces équations (3.10) et (3.11) représente la somme de deux ondes, l'une se déplaçant dans la direction des x-positifs et l'autre dans la direction x-négatifs.

Ces deux fonctions $\varphi_1(x)$ et $\varphi_2(x)$ doivent satisfaire aux conditions aux limites suivantes :

$$\varphi_1 = \varphi_2 \quad \text{et} \quad \frac{d\varphi_1(x)}{dx} = \frac{d\varphi_2(x)}{dx} \quad \text{à} \quad \begin{cases} x = n(a+b) \\ x = a + n(a+b) \end{cases} \quad (3.12)$$

On a un système de 4 équations homogènes et linéaires à 4 inconnues A, B, C, D

Pour $n = 0$; La continuité de $\varphi_K(x)$ au point $x = 0$ donne :

$$A + B = C + D \quad (3.13)$$

La périodicité de $\varphi_K(x)$ donne :

$$Ae^{i(\alpha-K)a} + Be^{-i(\alpha+K)a} = Ce^{i(\beta-iK)a} + De^{-(\beta+iK)a} \quad (3.14)$$

Celle de $\frac{d\varphi_1(x)}{dx} = \frac{d\varphi_2(x)}{dx}$ au même point donne :

$$Ai(\alpha - K) - Bi(\alpha + K) = Ci(\beta - iK) - D(\beta + iK) \quad (3.15)$$

$$\Rightarrow Ai(\alpha - K)e^{i(\alpha-K)a} - Bi(\alpha + K)e^{-i(\alpha+K)a} = Ci(\beta - iK)e^{i(\beta-iK)b} + D(\beta + iK)e^{-(\beta+iK)b}$$

L'existence d'une solution non triviale \Rightarrow n'a de solution que si le déterminant composé de coefficients de A, B, C et D est nul. Ce qui donne :

$$\cos K(a+b) - \frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\alpha\beta} \sinh(\beta b) \sin(\alpha a) - \cosh(\beta b) \cos(\alpha a) = 0 \quad (3.16)$$

Une relation entre $\alpha, \beta,$ et K $\alpha(E), \beta(E) \Rightarrow E = E(K) \Rightarrow$ est compliquée

Pour simplifier cette équation, On considère le cas où b est très petit et U_0 est très grand mais tel que le produit est fini qui représente la force de la barrière de potentiel.

$$U_0 \rightarrow \infty \quad \text{et} \quad b \rightarrow 0, \quad bU_0 = \text{fini}$$

$$\Rightarrow \beta^2 b = \text{fini et } \beta b \rightarrow 0$$

Donc la multiplication par b donne :

$$\beta b \rightarrow 0 \Rightarrow \sinh(\beta b) \rightarrow \beta b, \quad \cosh(\beta b) \rightarrow 1 \quad [19,22].$$

$$\cos(Ka) - \frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\alpha\beta} \beta b \sin(\alpha a) - \cos(\alpha a) = 0 \quad (3.17)$$

D'autre part on peut négliger α^2, β^2 et b devant a donc l'équation (3.17) devient :

$$\cos(Ka) - \frac{\beta^2 ab}{2} \frac{\sin(\alpha a)}{\alpha a} - \cos(\alpha a) = 0$$

$$\lim_{\substack{b \rightarrow 0 \\ \beta \rightarrow \infty}} \left(\frac{\beta^2 ab}{2} \right) = P \Rightarrow \cos(Ka) = \frac{P \sin(\alpha a)}{\alpha a} + \cos(\alpha a) \quad (3.18)$$

Pour s'en rendre compte, on schématise la fonction (3.18) ou $\cos(Ka)$ varie entre ± 1

Nous remarquons qu'un électron qui se déplace dans le potentiel périodique d'un cristal, ne peut occuper que les énergies correspondantes aux zones αa qui correspondent des bandes d'énergies permises. Aux valeurs de αa en dehors de ces zones va correspondre des bandes d'énergie interdite.

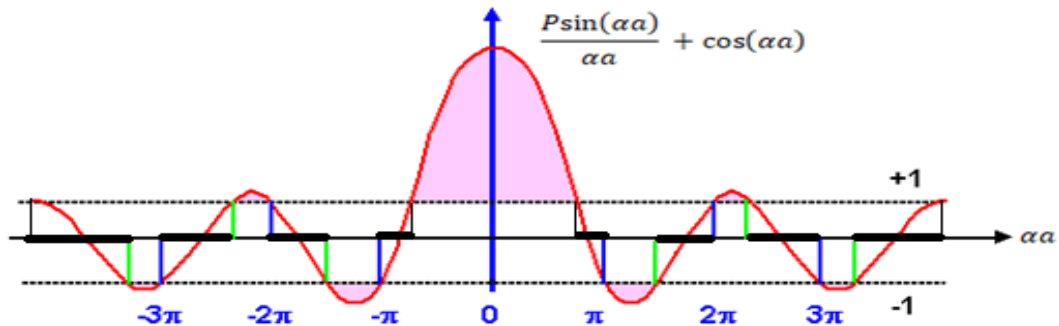


Figure3.2 Bandes permises et bandes interdites [19].

La fonction apparaissant dans la partie gauche de l'équation (3.18) dans le modèle de Kronig – Penney. Sa région autorisée est limitée de -1 à +1. Par conséquent, la valeur de (αa) n'est autorisée que dans les régions marquées par des lignes épaisses.

$$\alpha a = \frac{a}{\hbar} \sqrt{2mE} \quad ; \quad (\alpha a) \text{ a des valeurs permises de même pour } E$$

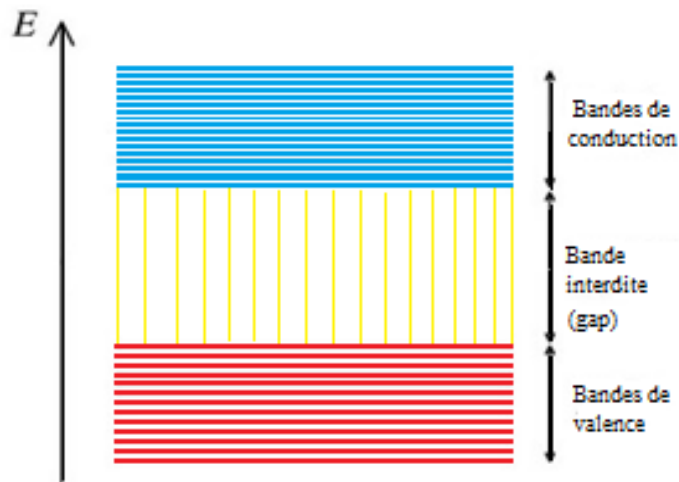


Figure 3.3 Structure énergétique simplifiée

Cas limites : $P \rightarrow 0 \Rightarrow U_0 \rightarrow 0$; Un électron presque libre (approximation d'une liaison faible)

$$P \rightarrow 0 \Rightarrow \cos(Ka) = \cos(\alpha a) \Rightarrow Ka = \alpha a \Rightarrow \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE} = K$$

$$E = \frac{\hbar^2 K^2}{2m} = E(K) \quad \text{De l'électron libre de spectre continu}$$

Si P est très petit la hauteur de la courbe de la figure diminue et les bandes d'énergie autorisées deviennent larges.

Si $P \rightarrow 0 \Rightarrow U_0 \rightarrow \infty$. Un électron dans un puits infini (approximation de la liaison forte) et l'équation (13) devient :

$$\sin(\alpha a) = 0 \Rightarrow \alpha a = M\pi \quad ; \quad M = \pm 1, \pm 2, \dots$$

$$\Rightarrow \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE} = \frac{M\pi}{a} \Rightarrow E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} M^2 \Rightarrow \text{Niveaux discret.}$$

$E = E(K) = ?$ Par calcul approché si P est très grand alors la courbe de la figure est plus haute et plus serrée.

Si $P \gg 1$; Le fait que le terme $\frac{P \sin(\alpha a)}{\alpha a}$ doit être fini implique que $\sin(\alpha a) \rightarrow 0$ ce qui n'est pas possible que si seulement si une solution évidente est :

$$\alpha a = M\pi + \Delta(\alpha a) \quad ; \quad \text{Avec } \Delta(\alpha a) \ll \alpha a$$

$$\cos(Ka) = \frac{P \sin[M\pi + \Delta(\alpha a)]}{M\pi + \Delta(\alpha a)} + \cos(M\pi + \Delta(\alpha a)) \quad (3.19)$$

avec $\Delta(\alpha a) \rightarrow 0$ $\begin{cases} \sin(\pi + \theta) = -\sin\theta \\ \sin(M\pi + \theta) = (-1)^M \sin\theta \end{cases}$

$$\cos(Ka) = (-1)^M \left[\frac{P \sin[\Delta(\alpha a)]}{M\pi} + \cos(\Delta(\alpha a)) \right] = (-1)^M \left[\frac{P \Delta(\alpha a)}{M\pi} + 1 \right] \quad (3.20)$$

$$\Delta(\alpha a) = \frac{M\pi}{P} [(-1)^M \cos(Ka) - 1]$$

$$\alpha a = M\pi + \Delta(\alpha a) - M\pi \left[1 - \frac{1}{P} + \frac{(-1)^M}{P} \cos(Ka) \right]$$

Ces valeurs représentent les limites supérieures des bandes permises.

$$(\alpha a)^2 = (M\pi)^2 \left[1 - \frac{2}{P} + \frac{2}{P} (-1)^M \cos(Ka) \right] ; \text{ En premier ordre en } P$$

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2 M^2}{2ma^2} \left[1 - \frac{2}{P} + \frac{2}{P} (-1)^M \cos(Ka) \right] \quad (3.21)$$

$$E = E_{oM} - C_M + (-1)^M A_M \cos(Ka) \quad (3.22)$$

$$E_{oM} = \frac{\hbar^2 \pi^2 M^2}{2ma^2} , \quad C_M = \frac{\hbar^2 K^2}{Pma^2} \quad \text{Avec } A_M \neq C_M \text{ dans le cas générale.}$$

1^{er} terme l'énergie du $M^{\text{ème}}$ niveau de l'électron dans un puits infini, 2^{ème} et 3^{ème} termes associés du champ périodique du réseau.

$$E_M = \frac{\hbar^2 \pi^2 M^2}{2ma^2} \left[1 - \frac{2}{P} + \frac{2}{P} (-1)^M \cos(Ka) \right]$$

$$E_{M,max} = \frac{\hbar^2 \pi^2 M^2}{2ma^2} \left[1 - \frac{2}{P} + \frac{2}{P} \right] = \frac{\hbar^2 \pi^2 M^2}{2ma^2} \quad (3.23)$$

$$E_{M,min} = \frac{\hbar^2 \pi^2 M^2}{2ma^2} \left[1 - \frac{2}{P} - \frac{2}{P} \right] = \frac{\hbar^2 \pi^2 M^2}{2ma^2} \left[1 - \frac{4}{P} \right] \quad (3.24)$$

La largeur des bandes permise est égale à :

$$\Delta E_M = E_{M,max} - E_{M,min} = \frac{\hbar^2 \pi^2 M^2}{2ma^2} \cdot \frac{4}{P} \quad (3.25)$$

On remarque que ΔE_M augmente lorsque M augmente. Le gap entre les bandes M et $M + 1$ a pour valeur

$$E_{gM} = E_{M+1,min} - E_{M,max} = \frac{\hbar^2\pi^2(M+1)^2}{2ma^2} \left[1 - \frac{4}{P}\right] - \frac{\hbar^2\pi^2 M^2}{2ma^2}$$

$$= \frac{\hbar^2\pi^2}{2ma^2} \left[(M+1)^2 \left(1 - \frac{4}{P}\right) - M^2 \right] \quad (3.26)$$

$$\frac{\partial E_{gM}}{\partial M} = \frac{\hbar^2\pi^2}{2ma^2} \left[2(M+1) \left(1 - \frac{4}{P}\right) - 2M \right] = \frac{\hbar^2\pi^2}{2ma^2} \left[1 - \frac{4(M+1)}{P} \right] \quad (3.27)$$

Pour que E_{gM} diminue lorsque M augmente, il suffit que $P < 4(M+1)$

Le modèle de Kronig et penny est le plus simple qui existe et qui permet d'expliquer la structure des bandes du spectre énergétique de l'électron dans un solide cristallin.

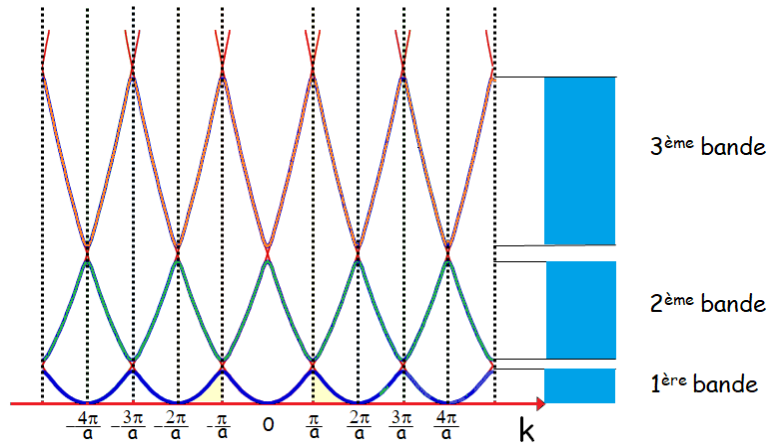


Figure3.4 Structure des bandes du spectre énergétique de l'électron dans un solide cristallin.

$$1^{\text{ère}} \text{ ZB} \rightarrow -\frac{\pi}{a} < K < \frac{\pi}{a}$$

$$2^{\text{ème}} \text{ ZB} \rightarrow \frac{\pi}{a} < K < \frac{2\pi}{a} \quad , \quad -\frac{2\pi}{a} < K < -\frac{\pi}{a}$$

$$3^{\text{ème}} \text{ ZB} \rightarrow \frac{2\pi}{a} < K < \frac{3\pi}{a} \quad , \quad -\frac{3\pi}{a} < K < -\frac{2\pi}{a} \quad ; \quad \text{ZB (Zone de Brouillin)}$$

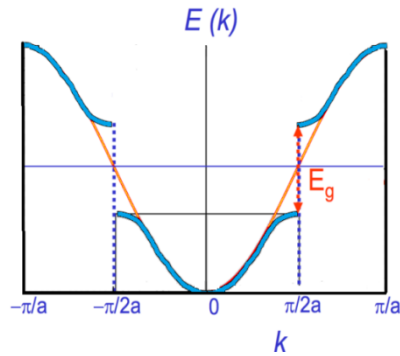


Figure 3.5 Schéma de bande périodique

La figure 3.5 montre d'une façon successive pour tous les \vec{K} qui se distinguent de $(\frac{2\pi n}{a})$, l'énergie est la même. Toutes les valeurs possibles de l'énergie dans la bande énergétique peuvent être obtenues en faisant varier \vec{K} dans la 1^{er} Zone de Brillouin

Toutes les valeurs restantes peuvent être ramenées à cette zone.

- a. Bande énergétique impaire $M = 1, 3, 5 \dots$
 - *min* d'énergie au centre de la zone de Brillouin
 - *max* d'énergie au bord de la ZB
- b. Bande énergétique paire $M = 2, 4, 6 \dots$
 - *min* d'énergie au bord de la ZB
 - *max* d'énergie au centre de la ZB

Quelle est la nature de cette discontinuité ?

$$K = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{n\pi}{a} \Rightarrow n\lambda = 2a \quad \text{Condition de W. Bragg} \quad (n\lambda = 2a \sin \theta)$$

De l'onde électronique qui propage dans le réseau perpendiculairement aux plans atomiques ce qui implique que les fonctions de Bloch sont stationnaires

$$\begin{cases} \psi_1(x) = \varphi_K(x) [e^{iKx} + e^{-iKx}] = 2\varphi_K(x) \cos Kx \\ \psi_2(x) = \varphi_K(x) [e^{iKx} - e^{-iKx}] = 2\varphi_K(x) \sin Kx \end{cases} \quad (3.28)$$

$$\begin{cases} \psi_1(x) = \psi_1(-x) & \Rightarrow \psi_1(x) \text{ est symétrique} \\ \psi_2(x) = -\psi_2(x) & \Rightarrow \psi_2(x) \text{ est antisymétrique} \end{cases}$$

$$A \ K = \frac{\pi}{a} : \quad \begin{cases} \psi_1(x) = \varphi_K(x) \left[e^{\frac{i\pi}{a}x} + e^{-\frac{i\pi}{a}x} \right] = 2\varphi_K(x) \cos \frac{\pi}{a}x \\ \psi_2(x) = \varphi_K(x) \left[e^{\frac{i\pi}{a}x} - e^{-\frac{i\pi}{a}x} \right] = 2\varphi_K(x) \sin \frac{\pi}{a}x \end{cases} \quad (3.29)$$

$\psi_2(x)$ est une fonction complexe avec une densité de charge $-e|\psi_2(x)|^2$ de valeur réelle, pour les deux fonctions $\psi_1(x)$ et $\psi_2(x)$ correspondent deux énergies différentes.

A $\psi_1(x)$ correspond une énergie plus faible associée à la limite supérieure de la 1^{ère} bande dans le point (n_1)

A $\psi_2(x)$ correspond une énergie plus faible associée à la limite inférieure de la 2^{ème} bande dans le point (n_2)

$K < \frac{\pi}{a} \Rightarrow E(K) < E_{n_1}$ et $K > \frac{\pi}{a} \Rightarrow E(K) > E_{n_2}$, donc l'intervalle $E_{n_2} - E_{n_1}$ constitue une bande interdite

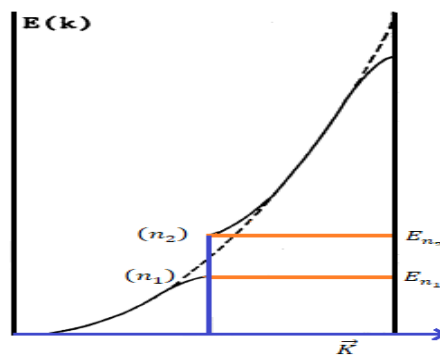


Figure 3.6 Constitution de Bande d'énergie interdite ($E_{n_2} - E_{n_1}$)

Exemple

Dériver l'équation de quantification du modèle de Kroning-Penney pour des barrières de potentiel de la forme :

$$U(x) = \begin{cases} 0 & \text{si } nc < x < nc + a \\ U_0 & \text{si } nc + a < x < (n + 1)c \end{cases} \quad U_0 > 0, n \in \mathbb{Z}$$

Dans la limite $b \rightarrow 0$, $bU_0 = \text{Constante}$.

La réponse est : $\cos(Ka) = \frac{P \sin(\alpha a)}{\alpha a} + \cos(\alpha a)$.

Combient de bandes y a-t-il ?

III.2. Gaz de l'électrons libres

III.2.1 Model de l'électron libre

La description complète d'un solide peut se faire grâce à l'hamiltonien de toutes les particules qui le composent:

$$\hat{H} = T_e + T_z + U_e + U_{ez} + U_z \quad (3.30)$$

T_e Terme correspond à l'énergie cinétique des électrons de valence

T_z Terme correspond à l'énergie cinétique des ions

U_e Terme correspond à l'interaction électrons – électrons

U_{ez} Terme correspond à l'interaction entre électrons libres et les ions

U_z Terme correspond à l'interaction entre ions du réseau

La première approximation effectuée consiste à négliger les termes d'échange, ce qui permet d'écrire les interactions sous forme de potentiels scalaires et non d'opérateurs.

$$\hat{H}_i = \frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + \Omega_i(\vec{r}_i) + U_i(\vec{r}_i) . \quad (3.31)$$

Avec $\Omega_i(\vec{r}_i) \rightarrow 0$; $U_i(\vec{r}_i) \rightarrow 0$

L'étape suivante consiste à faire l'hypothèse des électrons indépendants leur énergie est donc sous forme cinétique uniquement.

$$\hat{H}_i = \frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} \quad (3.32)$$

À partir de l'équation de Schrödinger $\hat{H}\Psi = E\Psi$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi = E\Psi \quad (3.33)$$

$\Delta\Psi + (2m/\hbar^2)E\Psi = 0 \Rightarrow \Delta\Psi + K^2\Psi = 0$; la solution est une fonction d'onde satisfaisant à l'équation de Schrödinger pour une particule libre et à la condition de périodicité de la forme d'une onde progressive. $\Psi = A e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}}$

Dans le modèle des électrons libres les valeurs permises pour l'énergie sont distribuées de façon continue: $E = \frac{\hbar^2}{2m} K^2$, $K^2 = \frac{2m}{\hbar^2} E$, En appliquant la condition de

Normalisation : $\int \Psi \Psi^* dr^3 = 1 \Rightarrow \int A e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} \cdot A^* e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}} dr^3 = 1 \Rightarrow |A|^2 \int dr^3 = |A|^2 V = 1 \Rightarrow A = \frac{1}{\sqrt{V}} \Rightarrow \Psi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}}$ avec $\vec{K} = K_x \vec{i} + K_y \vec{j} + K_z \vec{k}$

L'électron se trouve dans un cube d'arrête L_x, L_y, L_z Il faut ensuite choisir des conditions aux limites sur les faces de ce cube tenant compte de ce que l'électron reste confine dans le cube. Il est plus commode, mais non indispensable, d'utiliser des conditions de bord périodiques c'est-à-dire d'admettre qu'un électron qui atteint la surface sort du cube mais y revient immédiatement par l'autre face. Les conditions sont dites conditions aux limites cycliques (périodiques) de Born-Von Karman

$$\Psi(x + L_x, y, z) = \Psi(x, y + L_y, z) = \Psi(x, y, z + L_z) = \Psi(x, y, z) \quad (3.34)$$

$$\Psi(x, y, z) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(K_x x + K_y y + K_z z)} \quad (3.35)$$

$$e^{i(K_x(x+L_x) + K_y y + K_z z)} = e^{i(K_x x + K_y y + K_z z)} \Rightarrow e^{iK_x x} e^{i(K_x x + K_y y + K_z z)} = e^{i(K_x x + K_y y + K_z z)} \quad (3.36)$$

$$\Rightarrow e^{iK_x L_x} = 1 \Rightarrow K_x L_x = 2\pi n_x \quad (3.37)$$

$$\Rightarrow K_x = \frac{2\pi n_x}{L_x} \Rightarrow K_i = \frac{2\pi n_i}{L_i} ; (i = x, y, z), \quad n_i \text{ entier}$$

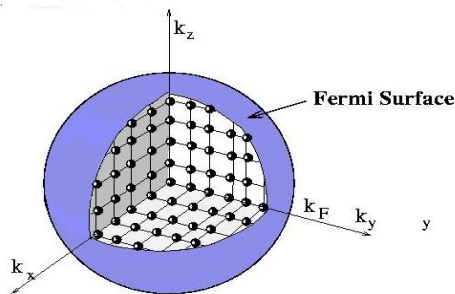


Figure 3.7 Surface de fermi.

En dessinant une sphère dans l'espace k pour la raison les électrons sont des fermions. Selon le principe de Pauli, chaque état peut être occupé par au plus deux électrons de spin opposé. S'il y a un total d'électrons N_e , alors l'état fondamental à

0^0K a tous les états dans une sphère de rayon K_f occupés et tous les autres états inoccupés. La sphère dans l'espace K séparant ces états est appelée la sphère de Fermi et K_f est le vecteur d'onde de Fermi [23].

L'énergie de Fermi correspond la surface donc l'énergie des états inférieur < l'énergie de Fermi

$N \rightarrow \frac{N}{2} \text{pt} - \vec{K}$; Chaque $\text{pt} - \vec{K}$ occupe un volume de $\frac{2\pi}{L_x} \cdot \frac{2\pi}{L_y} \cdot \frac{2\pi}{L_z} = \frac{(2\pi)^3}{V}$

Le volume de la sphère est $\frac{N}{2}$ fois le volume de la case.

$$\text{pt} - \vec{K} = \frac{N}{2} \left(\frac{(2\pi)^3}{V} \right) \quad \Rightarrow \quad \frac{4}{3} \pi K_f^3 = \frac{N}{2} \left(\frac{(2\pi)^3}{V} \right) \quad (3.38)$$

$$K_f = \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{1/3} = (3\pi^2 n)^{1/3} \quad (3.39)$$

Les états d'énergie les plus bas avec K croissant de 0 à K_f sont occupés. L'énergie de l'état occupé le plus élevé est appelé l'énergie de Fermi:

$$E_f = \frac{\hbar^2}{2m} K_f^2 = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3} \quad (3.40)$$

La vitesse de Fermi est

$$v_f = \frac{\hbar}{m} K_f = \frac{\hbar}{m} (3\pi^2 n)^{1/3} \quad (3.41)$$

III.2.2. Densité d'état

Dans le modèle de Sommerfeld, les électrons de conduction sont traités dans le cadre de la théorie quantique mais considérés comme des électrons libres :

$$\hat{H}\Psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi = E\Psi \quad (3.42)$$

Les électrons sont des fermions et à ce titre suivent la statistique de Fermi-Dirac caractérisée par la distribution de Fermi-Dirac $f(E, T)$ qui donne le nombre d'occupation moyen d'un état individuel K d'énergie E .

Distribution de Fermi-Dirac :
$$f(E, T) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E - \mu}{k_B T}}} \quad (3.43)$$

Avec μ : potentiel chimique

La densité d'état c'est le nombre d'é par unité d'énergie. Le nombre total des états d'énergie inférieur à E

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n_e)^{2/3} \Rightarrow E = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{2/3} \quad (3.44)$$

Ou $n_e = \frac{N}{V}$ est la densité électronique (nombre d'électrons par unité de volume)

De l'équation (3.44) on a :
$$N = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} E\right)^{3/2}$$

Et donc le nombre d'états avec une énergie inférieure à certains E est

$$N(E) = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} E^{3/2} \quad (3.45)$$

La densité d'états est la dérivée par rapport à l'énergie

$$D(E) = \frac{dN}{dE} = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} E^{1/2} = \frac{3}{2} \frac{N(E)}{E} \quad (3.46)$$

La densité d'état $D(E)$ en fonction de E est représentée dans la Figure 3.8.

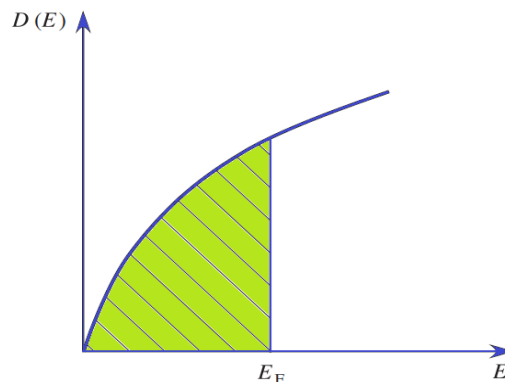
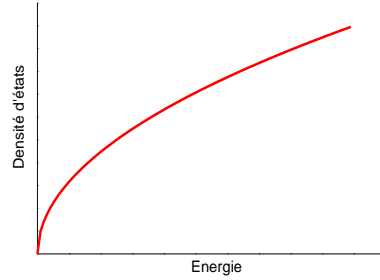
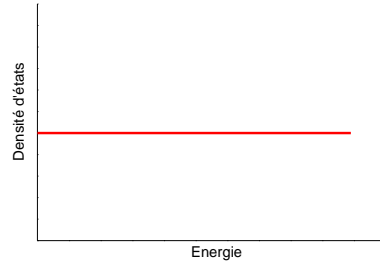


Figure 3.8 Densité des états électroniques à une particule pour un gaz tridimensionnel. La partie hachurée correspond aux états occupés à $T = 0$.

$$D(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E}$$



$$D(E) = \frac{m}{\pi \hbar^2} = cst$$



$$D(E) = \frac{1}{\pi} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{\sqrt{E}}$$

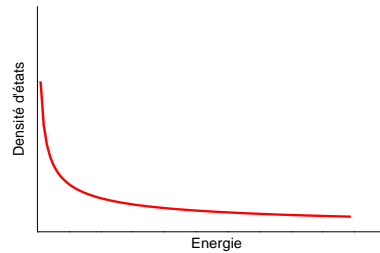


Figure 3.9 Densité d'état du gaz d'électron à une deux et trois dimension

Un calcul identique à une et deux dimension conduit au résultat suivant :

$$D_{1d}(E) \propto \frac{1}{\sqrt{E}} \text{ et } D_{2d}(E) \propto cste$$

On retrouve ce que l'on avait déjà remarqué à une dimension : les niveaux (qui contiennent tous exactement 4 états) sont de plus en plus espacés et donc la densité d'état du gaz unidimensionnel décroît avec les énergies croissantes. La densité des états remplis à une température T est :

$$D(E, T) = D(E) \cdot f(E, T) \tag{3.47}$$

$$A \left\{ \begin{array}{l} \text{à } T = 0 \quad , \quad \mu = E_f \\ \forall T \neq 0 \quad , \quad f(\mu, T) = \frac{1}{2} \\ \text{à } T \neq 0 \\ f = 1 \quad \text{si } E < E_f \\ f = 0 \quad \text{si } E > E_f \end{array} \right. \tag{3.48}$$

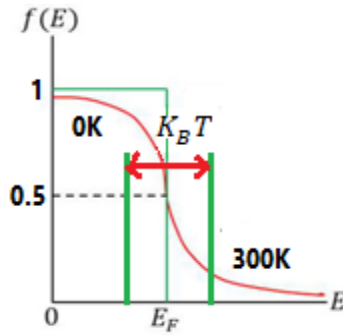


Figure3.10 Distribution de Fermi-Dirac.

Lorsque la température augmente, la frontière entre les états remplis et les états vides est ouverte et les électrons passent par agitation thermique de la région (1) ($E < E_f$) à la région (2) ($E > E_f$)

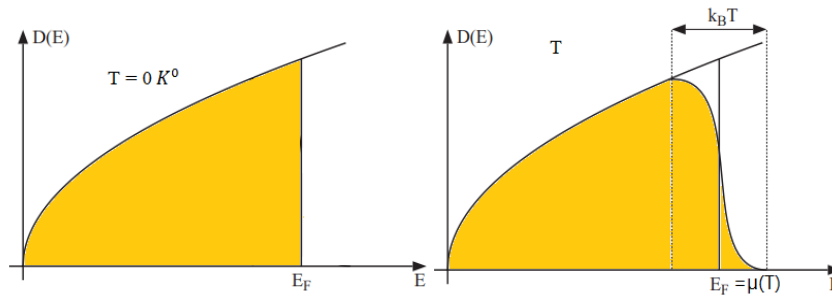


Figure3.11 – Densité occupés à température nulle (gauche) et à température T (droite).[24]

De l'équation (3.47) on trouve :

$$D(E, T) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{E^{1/2}}{1 + e^{\frac{E-\mu}{k_B T}}} \quad (3.49)$$

$$\int D(E, T) dE = \int D(E) \cdot f(E, T) dE \quad (3.50)$$

Donc à partir de l'équation (3.49) on peut déterminer la concentration totale des électrons à la température T et comme N et V sont connus on peut déterminer la valeur du potentiel chimique μ à une température T donnée.

$$\frac{1}{V} D(E, T) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{E^{1/2}}{1 + e^{\frac{E-\mu}{k_B T}}} \quad (3.51)$$

Posons $y = \frac{E}{K_B T}$; $x = \frac{\mu}{K_B T}$;

$$n_0 = \frac{2}{h^3} (2\pi m K_B T)^{3/2}, \frac{N}{V} = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{3/2} \rightarrow n_0 = \frac{8\pi}{3h^3} (2mE)^{3/2} \quad (3.52)$$

$$n = n_0 \frac{2}{\sqrt{\pi}} F\left(\frac{\mu}{K_B T}\right) \Rightarrow F(x) = \int_0^\infty \frac{y^{1/2} dy}{1 + e^{y-x}} \approx \begin{cases} \frac{\sqrt{\pi}}{2} e^x & \text{si } x < 0 \\ \frac{2}{3} x^{3/2} & \text{si } x > 0 \end{cases} \quad (3.53)$$

Est l'intégrale de Fermi d'ordre 1/2 - ne peut être résolue exactement que dans deux limites extrêmes.

1. $\frac{\mu}{K_B T} \ll 1$ (valable pour les systèmes à faible densité comme les semi-

conducteurs) :
$$n = 2 \left(\frac{m K_B T}{2\pi \hbar^2} \right) e^{\frac{\mu}{K_B T}} \quad (3.54)$$

2. $\frac{\mu}{K_B T} \gg 1$ (valable pour les systèmes haute densité comme les métaux) :

$$F_{1/2}(x) \approx \frac{4}{3\sqrt{\pi}} x^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \frac{1}{x^2} + \dots \right] \quad (3.55)$$

$$n = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m\mu}{\hbar^2} \right)^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{K_B T}{\mu} \right)^2 + \dots \right] \quad (3.56)$$

De plus, à partir de l'équation(3.54) , nous avons

$$n = \frac{1}{3\pi^2} K_f^3 = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2mE_f}{\hbar^2} \right)^{3/2} \quad (3.57)$$

Par la combinaison d'équations. (3.55) et (3.56) nous obtenons,

$$E_f = \mu \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{K_B T}{\mu} \right)^2 + \dots \right]^{2/3} \quad (3.58)$$

Cela donne l'expression pour en termes de (dans la limite $\frac{K_B T}{\mu} \ll 1$)

$$\mu = E_f \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{K_B T}{E_f} \right)^2 + \dots \right] \quad (3.59)$$

Même près du point de fusion des métaux, $K_B T/E_f \ll 1$, donc pour les métaux à toutes les températures $\mu \sim E_f$.

La densité d'énergie en mode Sommerfeld peut être calculée de manière similaire:

$$U = \int_0^{\infty} Ef(E)g(E)dE = U_0 + \frac{\pi^2}{6} (K_B T)^2 g(E_f) \quad (3.60)$$

La chaleur spécifique devient alors:

$$C_v = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\pi^2}{3} K_B^2 T g(E_f) = \frac{\pi^2}{2} \frac{K_B T}{E_f} n K_B \quad (3.61)$$

III.2.3. Capacité calorifique du gaz d'électrons

La mécanique statistique un électron à : $C_{el} = \frac{3}{2} K_B$

N atomes à 1é de valence $\rightarrow C_{el} = \frac{3}{2} N K_B$, 1% de contribution de cette valeur

($C_{el} = \frac{3}{2} K_B$), à $T = 300K^0$ (ambiante) $\rightarrow C_{el} = 0.01 \left(\frac{3}{2} N K_B\right)$

Si en chauffe un échantillon depuis $0K^0$.

En mécanique statistique tous les électrons gagnent une énergie $K_B T$

Dans la théorie de l'électron libre seul les électrons dans les orbitales situer dans un domaine d'énergie $K_B T$ à partir de niveau de Fermi sont excités thermiquement ses électrons augmentent l'énergie de $K_B T$

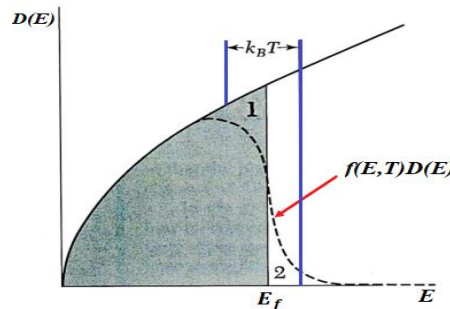


Figure3.12 La densité électronique en fonction d'énergie sous l'excitation thermique.

À une température non nulle, certains états inférieurs au niveau de Fermi sont inoccupés et certains au-dessus deviennent occupés. Cependant, ca ne concerne qu'une petite fraction de la plage d'énergie. Il y'a une fraction d'électron qui gagnent cette énergie $\frac{K_B T}{E_f} = \frac{T}{T_f}$; $N \frac{T}{T_f}$ Électrons gagnent chacun une énergie $\sim K_B T$

L'énergie thermique totale des électrons $U = \left(N \frac{T}{T_f}\right) K_B T \quad (3.62)$

La capacité thermique électronique $C_{el} = \frac{\partial U}{\partial T} = 2NK_B \left(\frac{T}{T_f} \right)$ (3.63)

directement proportionnelle à $\sim 0.01 \left(\frac{3}{2} K_B \right)$. Qu'elle est l'expression de C_{el} à basse T

$K_B T \ll E_f$, L'augmentation de U d'un système à N électrons chauffé de 0 à T est :

$$U = \int_0^\infty ED(E)f(E)dE - \int_0^{E_f} ED(E) dE \quad (3.64)$$

$T \qquad \qquad \qquad T = 0$

$$dN = D(E)f(E)dE \Rightarrow N = \int_0^\infty D(E)f(E)dE \quad (3.65)$$

En multipliant le terme d'énergie de fermi E_f par l'équation(3.47) on obtient :

$$NE_f = \int_0^\infty E_f D(E)f(E)dE \quad (3.66)$$

En dérivant par rapport à T on obtient : $\int_0^\infty E_f D(E) \frac{\partial f(E)}{\partial T} dE = 0$ (3.67)

$$C_{el} = \frac{\partial U}{\partial T} = \int_0^\infty ED(E) \frac{\partial f(E)}{\partial T} dE \quad (3.68)$$

De : (3.51) – (3.50) $\Rightarrow C_{el} = \frac{\partial U}{\partial T} = \int_0^\infty (E - E_f)D(E) \frac{\partial f(E)}{\partial T} dE$ (3.69)

$\frac{K_B T}{E_f} < 0.01 \Rightarrow$ Aux basses températures, la dérivée $\frac{\partial f(E)}{\partial T}$ n'est grande que pour les énergies voisines $E \sim E_f$ de sorte que nous pouvons évaluer $D(E)$ en E_f et la faire sortir de l'intégrale $\Rightarrow D(E) \sim D(E_f)$

$$C_{el} = D(E_f) \int_0^\infty \frac{(E-E_f)^2}{K_B T} \frac{e^{-\frac{E-E_f}{K_B T}}}{\left(e^{\frac{E-E_f}{K_B T}} + 1 \right)^2} dE_f \quad (3.70)$$

En posant $x = \frac{E-E_f}{K_B T}$; $C_{el} = (K_B^2 T) D(E_f) \int_0^\infty \frac{x^2 e^x}{(e^x+1)^2} dx$ (3.71)

Puisque $K_B T \ll E_f$ et $\int_0^\infty \frac{x^2 e^x}{(e^x+1)^2} dx = \frac{1}{3} \pi^2 \Rightarrow C_{el} = \frac{\pi^2}{3} K_B^2 T D(E_f)$

On a
$$N = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{3/2} \Rightarrow \ln N = \frac{3}{2} \ln E + \ln \left[\frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \right] \Rightarrow$$

$$\frac{dN}{N} = \frac{3}{2} \frac{dE}{E} \Rightarrow \frac{dN}{dE} = \frac{3}{2} \frac{N}{E} = D(E) \quad (3.72)$$

On prédit ainsi une capacité calorifique C_{el} linéaire en T que l'on peut réécrire

$$C_{el} = \frac{\pi^2}{3} K_B^2 T \left(\frac{3}{2} \frac{N}{E_f} \right) \quad / \quad \frac{E_f}{K_B} = T_f \text{ est appelé température de Fermi}$$

$$C_{el} = \frac{\pi^2}{2} \frac{N}{E_f} K_B^2 T = \frac{\pi^2}{2} N K_B \left(\frac{T}{T_f} \right) \quad (3.73)$$

Qui est en accord avec l'expérience.

Exemple1

On considère un réseau unidimensionnel de N atomes identiques équidistants de a . L'élément considéré étant monovalent, un électron par atome peut se propager librement le long du réseau de longueur $L = Na$.

1. Écrire l'équation de Schrödinger qui décrit la fonction d'onde $\Psi(x)$ de l'électron sur le réseau ? On impose à $\Psi(x)$ des conditions aux limites périodiques : $\Psi(x) = \Psi(x+L)$, donner la forme de la fonction d'onde et préciser les valeurs du vecteur d'onde \vec{k} ?

2. Établir la relation donnant les différents niveaux d'énergie.

3. Quelle est la dimension d'une cellule de l'axe des k à l'intérieur de laquelle est située l'extrémité du vecteur \vec{k} .

4. Compte tenu du fait que chaque état d'énergie peut-être associé à 2 électrons de spin opposés, (avec N électrons correspond à $N/2$ point de k)

Donner l'expression du vecteur d'onde de fermi K_F ainsi l'énergie de fermi E_F

En déduire la densité d'états $D(E) = \frac{dN}{dE}$.

Solution

N atomes identiques équidistants

$$L = Na$$



1. L'équation de Schrödinger d'un électron libre dans le réseau

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 \Psi(x) = E\Psi(x) \Rightarrow \nabla^2 \Psi(x) + \frac{2m}{\hbar^2}E\Psi(x) = 0$$

$$\Rightarrow \nabla^2 \Psi(x) + k_x^2\Psi(x) = 0$$

avec $k_x = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$, La forme de la fonction d'onde est : $\Psi(x) = Ae^{ik_x x}$

En appliquant la normalisation de fonctions d'onde :

$$\int \Psi(x)\Psi^*(x)dx = 1 \Rightarrow \int A e^{ik_x x} \cdot A^* e^{-ik_x x} dx = 1 \Rightarrow |A|^2 \int dx = |A|^2 L = 1 \Rightarrow$$

$$A = \frac{1}{\sqrt{L}} \Rightarrow \text{L'équation d'onde s'écrit : } \Psi(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ik_x x}$$

Les valeurs du vecteur \vec{k} : En appliquant les conditions aux limites périodiques :

$$\Psi(x) = \Psi(x + L) \Rightarrow A e^{ik_x x} = A e^{ik_x(x+L)} \Rightarrow e^{ik_x L} = 1 \text{ Alors}$$

$$k_x L = 2\pi n_x \Rightarrow k_x = \frac{2\pi n_x}{L}, \text{ Nous avons : } \vec{k} = \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2}$$

Donc : $k_y = k_z = 0$ ce qui donne $k = k_x = \frac{2\pi n_x}{L}$

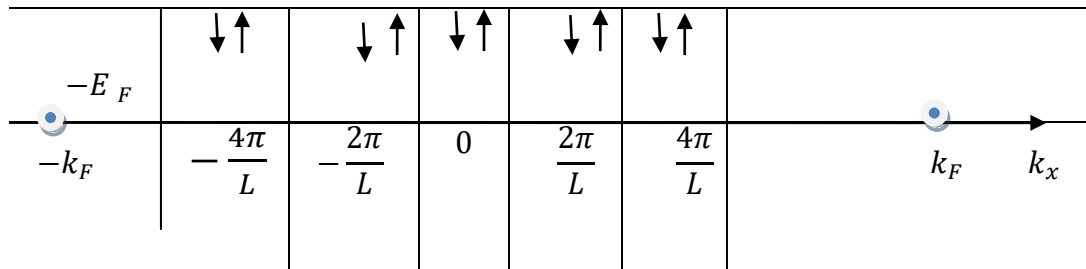
La relation donnant les différents niveaux d'énergie

$$E = \frac{\hbar^2}{2m}k^2 = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{2\pi n_x}{L}\right)^2 \Rightarrow E = \frac{2\pi^2 \hbar^2}{mL^2}n_x^2; L = Na, n_x \text{ entier}$$

2. La dimension d'une cellule de l'axe des \vec{k} à l'intérieur de laquelle est située

$$\text{l'extrémité du vecteur : } \vec{k} \text{ est } L' \text{ donc } -\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a} \Rightarrow L' = \frac{2\pi}{a}$$

3. Pour calculer k_F nous avons N électrons libre occupent des états d'écrit par des points sur l'axe des k_x



4. Donc ce qui apparait que l'état supérieur occupé c'est l'état de Fermi. On peut imaginer que l'axe k_x est divisé aux cellules (Boites), chaque boite contienne deux électrons de spin opposés ($\downarrow\uparrow$), donc le double des boites égale le nombre des électrons :

$$\frac{2k_F}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)} = \frac{N}{2} \Rightarrow k_F = \frac{\pi}{2a}$$

L'énergie de Fermi :

$$nE_F = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{8ma^2}$$

La densité d'états $D(E)$ est : $D(E) = \frac{dN}{dE}$; Nous avons aussi $E = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 \Rightarrow$

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2 N^2}{2m L^2} \Rightarrow N = \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{1/2} \left(\frac{L}{\pi}\right) \Rightarrow \frac{dN}{dE} = \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{1/2} \left(\frac{L}{\pi}\right) \left(\frac{1}{2}\right) E^{-(1/2)}$$

ce qui donne:

$$D(E) = \frac{dN}{dE} = \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{1/2} \left(\frac{Na}{2\pi}\right) \frac{1}{\sqrt{E}}$$

Exemple2

Sachant que le nombre d'électrons libres du cuivre est $8.5 \cdot 10^{28} \text{m}^{-3}$

1. Préciser la forme de sa surface de Fermi et calculer sa dimension caractéristique k_F
2. Quelle est l'énergie de Fermi du cuivre (en eV), sa température de Fermi et la vitesse des électrons libres les plus énergétiques.

Solution

1. La surface de Fermi est une sphère de rayon k_F et de volume $\frac{4}{3}\pi k_F^3$, les cellules élémentaires sont de volume $\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$, ne peuvent contenir que 2 électrons selon le principe d'exclusion de Pauli

$$k_f = \left(3\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{1/3} = (3\pi^2 n)^{1/3} ; \text{ on pose } n = \frac{N}{V} : \text{ densité des porteurs de charges}$$

$$A.N : k_f = 1,36 \cdot 10^{10} m^{-1}$$

$$2. E_F = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2 \text{ avec } \hbar = \frac{h}{2\pi} ; A.N: E_F = 1.12 \cdot 10^{-18} J = 7eV$$

$$E_F = K_B T \Rightarrow T_f = \frac{E_f}{K_B} ; A.N : T_f = 81159 \text{ } ^0K$$

III.3. Gaz d'électrons quasi libres

III.3.1. Théorie de l'électron quasi libre (Approximation à liaison faible)

On considère que les électrons de conduction sont faiblement liés aux atomes et qu'ils peuvent passer facilement d'un atome à un autre dans un réseau cristallin. On dit sont faiblement liés ou quasi libre.

On note par E^0 et Ψ_K^0 l'énergie propre et la fonction d'onde propre respectivement du système non perturbé

Approximation zéro correspond à l'électron libre

$$\Psi_K^0(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V_z}} e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} \quad (3.74).$$

$$V_z \text{ étant le volume du cristal. } E^0(\vec{K}) = \frac{\hbar^2}{2m} K^2 \quad (3.75)$$

L'hamiltonien du mouvement d'un électron faiblement lié peut s'écrire :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{U}(\vec{r}) \quad (3.76)$$

Comme la fonction $U(\vec{r})$ a la périodicité du réseau, elle peut la développer en série de Fourier sur le réseau réciproque [25] :

$$U(\vec{r}) = \sum_{m \neq 0} U(\vec{G}_m) e^{i\vec{G}_m \cdot \vec{r}} \quad (3.77)$$

Une fonction d'onde de Bloch s'écrit :

$$\Psi_K(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V_z}} \varphi_K(\vec{r}) e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} , \quad \varphi_K(\vec{r} + \vec{n}) = \varphi_K(\vec{r}) ; \text{ La fonction } \varphi_K(\vec{r}) \text{ est périodique}$$

Il en résulte que l'on peut écrire :

$$\Psi_K(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V_z}} e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} \sum_{m \neq 0} \varphi_K(\vec{G}_m) e^{i\vec{G}_m\cdot\vec{r}} = \frac{1}{\sqrt{V_z}} \sum_{m \neq 0} \varphi_K(\vec{G}_m) e^{i(\vec{K}+\vec{G}_m)\cdot\vec{r}} \quad (3.78)$$

Pour $m = 0$; la somme sur \vec{G}_m est $\rightarrow \int \vec{G}_m = \vec{0} \Rightarrow \Psi_K(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V_z}} e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} = \Psi_K^0(\vec{r})$ c'est le cas non perturbé.

Liaison faible \rightarrow le potentiel $U(\vec{r})$ est faible impose que $\varphi_K(0) \cong 1$ et les fonctions $\varphi_K(\vec{G}_m) \ll \varphi_K(0)$ ainsi que l'équation de Schrödinger est $\hat{H} \Psi_K(\vec{r}) = E \Psi_K(\vec{r})$

donc elle s'écrit :
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi_K(\vec{r}) + U \Psi_K(\vec{r}) = E \Psi_K(\vec{r}) \quad (3.79)$$

On peut maintenant placer les développements de $\varphi_K(\vec{r})$ et $U(\vec{r})$, ainsi que l'expression de $\Psi_K(\vec{r})$, dans l'équation de Schrödinger (3.79), pour chaque terme en jeu dans cette équation en remplaçant (3.77) et (3.78) on obtient l'expression suivante [26]:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\sqrt{V_z}} \sum_{m \neq 0} \left[\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{K} + \vec{G}_m)^2 + \sum_{L \neq 0} U(\vec{G}_L) e^{i\vec{G}_L\cdot\vec{r}} \right] \varphi_K(\vec{G}_m) e^{i(\vec{K}+\vec{G}_m)\cdot\vec{r}} \\ &= \frac{1}{\sqrt{V_z}} E(\vec{K}) \sum_{m \neq 0} \varphi_K(\vec{G}_m) e^{i(\vec{K}+\vec{G}_m)\cdot\vec{r}} \end{aligned} \quad (3.80)$$

$$\frac{1}{\sqrt{V_z}} \sum_{m \neq 0} \left[\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{K} + \vec{G}_m)^2 - E(\vec{K}) + \sum_{L \neq 0} U(\vec{G}_L) e^{i\vec{G}_L\cdot\vec{r}} \right] \varphi_K(\vec{G}_m) e^{i(\vec{K}+\vec{G}_m)\cdot\vec{r}} = 0 \quad (3.81)$$

Multiplication par $\frac{1}{\sqrt{V_z}} e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} e^{-i(\vec{K}+\vec{G}_m)\cdot\vec{r}}$ et intégration sur le volume donne à cause de

$$\frac{1}{\sqrt{V_g}} \int e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} d\tau = \delta_{\vec{G},\vec{0}} \quad (3.82)$$

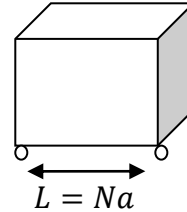
Nous pouvons remarquer ici deux propriétés intéressantes des quantités $e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}$ introduites dans les transformées de Fourier précédentes. La première est qu'elles ont la même périodicité que le réseau cristallin. La seconde est que leur somme est nulle sur une maille élémentaire du cristal.

Ceci s'écrit : $\vec{G} = 0 \rightarrow \frac{1}{\sqrt{V_g}} \int d\tau \frac{V_g}{V_g} = 1$

$$\vec{G} \neq 0 \rightarrow \frac{1}{\sqrt{V_g}} \int e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} d\tau = \iiint_{000}^{L_x L_y L_z} e^{i(G_x x + G_y y + G_z z)} dx dy dz \quad (3.83)$$

Avec $\int_0^{L_x} \iiint_{000}^{L_x L_y L_z} e^{iG_x x} dx = [e^{i2\pi Q} - e^0] = [1 - 1] = 0$ /

$$G_x L_x = \frac{2\pi}{a} N a = 2\pi Q \quad ;$$



Remarque

La théorie des perturbations se fixe pour but de déterminer des corrections à apporter à l'énergie $E^0(\vec{K})$ et à la fonction $\Psi_K^0(\vec{r})$ d'un système non perturbé, lorsqu'on lui impose une perturbation [27].

$$\sum_{m \neq 0} \left[\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{K} + \vec{G}_m)^2 - E(\vec{K}) \right] \varphi_K(\vec{G}_n) \frac{1}{V_g} \underbrace{\int e^{i(\vec{G}_m - \vec{G}_n)\cdot\vec{r}} d\tau}_{\delta_{\vec{G}_m - \vec{G}_n, \vec{0}}} + \sum_{L \neq 0} U(\vec{G}_L) \varphi_K(\vec{G}_m) \frac{1}{V_g} \underbrace{\int e^{i(\vec{G}_L + \vec{G}_m - \vec{G}_n)\cdot\vec{r}} d\tau}_{\delta_{\vec{G}_L + \vec{G}_m - \vec{G}_n, \vec{0}}} = 0 \quad (3.84)$$

Par identification des termes en $e^{i(\vec{G}_m - \vec{G}_n)\cdot\vec{r}}$ et $e^{i(\vec{G}_L + \vec{G}_m - \vec{G}_n)\cdot\vec{r}}$ après simplification, on en déduit le système d'équations pour les coefficients de Fourier de $\Psi_K(\vec{r})$, avec ces approximations qui ne conservent que le terme correctif de 1^{er} ordre, l'équation (3.80) se réduit à :

$$\sum_{m \neq 0} \left[\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{K} + \vec{G}_m)^2 - E(\vec{K}) \right] \varphi_K(\vec{G}_n) + \sum_{m \neq 0} U(\vec{G}_n - \vec{G}_m) \varphi_K(\vec{G}_m) = 0 \quad (3.85)$$

⇒ C'est une équation centrale, avec $[\vec{G}_L = \vec{G}_n - \vec{G}_m]$

Dans la 1^{ère} approximation posons $E^0(\vec{K}) = \frac{\hbar^2}{2m} K^2$ (solution non perturbé), et prenons de la somme uniquement le terme $\varphi_K(0)$.

$(\varphi_K(0) \cong 1, \quad \varphi_K(\vec{G}_m) \ll \varphi_K(0) \rightarrow U \ll 1 \Rightarrow \varphi_K(\vec{G}_m).U$ est le 2^{ième} ordre négligeable.
$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{K} + \vec{G}_n)^2 - E(\vec{K}) \right] \varphi_K(\vec{G}_n) + U(\vec{G}_n) = 0 \quad (3.86)$$

$$\varphi_K(\vec{G}_n) = \frac{-U(\vec{G}_n)}{\left[\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{K} + \vec{G}_n)^2 - E(\vec{K}) \right]} \quad (3.87)$$

Tant que les $\varphi_K(\vec{G}_n)$ sont faibles la relation (3.84) ne donne qu'une petite perturbation à la fonction d'onde et par conséquent à l'énergie.

Les $\varphi_K(\vec{G}_n)$ seront grands si le dénominateur de la relation (3.84) devient nul = 0

$\varphi_K(\vec{G}_n) \gg 1$ si $(\vec{K} + \vec{G}_n)^2 = \vec{K}^2$ Posons $\vec{K}^2 = (\vec{K} + \vec{G}_p)^2$ avec $\varphi_K(0)$ et $\varphi_K(\vec{G}_p)$ qui sont grands dans l'équation (3.87) \Rightarrow

$$\begin{cases} \left[\frac{\hbar^2}{2m} K^2 - E(\vec{K}) \right] \varphi_K(\vec{0}) + U(-\vec{G}_p) \varphi_K(\vec{G}_p) = 0 \\ \left[\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{K} + \vec{G}_p)^2 - E(\vec{K}) \right] \varphi_K(\vec{G}_p) + U(\vec{G}_n) \varphi_K(\vec{0}) = 0 \end{cases} \quad (3.88)$$

D'après l'équation centrale (3.80) nous résolvons le système de deux équations :
$$[\lambda_K - E(\vec{K})] \varphi_K(\vec{0}) + U(-\vec{G}_p) \varphi_K(\vec{G}_p) = 0 \quad (3.89)$$

Avec $\lambda_K = \frac{\hbar^2}{2m} K^2$ et $\lambda_{K+G} = \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{K} + \vec{G}_p)^2$

Pour avoir une solution non triviale $\Rightarrow \text{Det} = 0$ et $U(-\vec{G}_p) = U^*(\vec{G}_p)$ (3.90)

On peut montrer que dans ce cas E est donnée par :

$$\begin{vmatrix} \lambda_K - E & U^* \\ U & \lambda_{K+G} + E \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow E^2 - (\lambda_K + \lambda_{K+G})E + \lambda_K \lambda_{K+G} - |U|^2 = 0 \quad (3.91)$$

L'énergie à deux racines :
$$\Delta = \frac{1}{2} \left[(\lambda_K + \lambda_{K+G})^2 - \lambda_K \lambda_{K+G} + |U|^2 \right]^{1/2} \quad (3.92)$$

Le problème des valeurs propres peut être résolu de la manière habituelle

$$\begin{aligned}
 E &= \frac{1}{2}(\lambda_K + \lambda_{K+G}) \pm \left[\frac{1}{4}(\lambda_K + \lambda_{K+G})^2 - \lambda_K \lambda_{K+G} + |U|^2 \right]^{1/2} \\
 &= \frac{1}{2}(\lambda_K + \lambda_{K+G}) \pm \left[\frac{1}{4}(\lambda_K - \lambda_{K+G})^2 + |U|^2 \right]^{1/2}
 \end{aligned} \tag{3.93}$$

En remplaçant λ_K, λ_{K+G} par leurs valeurs ce qui conduit à :

$$\begin{aligned}
 E &= \frac{1}{2} \left[\frac{\hbar^2}{2m} (K^2 + (\vec{K} + \vec{G}_p)^2) \pm \left[\frac{1}{4} \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right)^2 (K^2 - (\vec{K} - \vec{G}_p)^2)^2 + |U|^2 \right]^{1/2} \right] \\
 E &= \frac{\hbar^2}{2m} K^2 + \frac{\hbar^2}{2m} \vec{G}_p \left(\vec{K} + \frac{\vec{G}_p}{2} \right) \pm \left[\frac{\hbar^2}{2m} \vec{K} \left(\vec{K} + \frac{\vec{G}_p}{2} \right) + |U|^2 \right]^{1/2}
 \end{aligned} \tag{3.94}$$

Chacune de ces solutions décrit une bande d'énergie.

Au point $\vec{K}_0 = -\frac{\vec{G}_p}{2} \Rightarrow E(\vec{K}_0) = \frac{\hbar^2}{2m} K_0^2 \pm |U|$ (3.95)

$$\begin{aligned}
 E(\vec{K}) - E(\vec{K}_0) &= \frac{\hbar^2}{2m} K^2 - \frac{\hbar^2}{2m} K_0^2 + \frac{\hbar^2}{2m} \vec{G}_p \left(\vec{K} + \frac{\vec{G}_p}{2} \right) \\
 &\pm \left[\frac{\hbar^2}{2m} \vec{K} \left(\vec{K} + \frac{\vec{G}_p}{2} \right) + |U|^2 \right]^{1/2}
 \end{aligned} \tag{3.96}$$

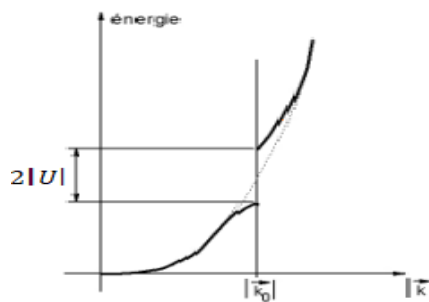


Figure3.13 Énergie d'un électron en fonction du module de son vecteur d'onde - évolution lors de la traversée de la première zone de Brillouin

On constate que la dégénérescence, qui apparaît pour un électron libre au bord de zone, est levée en présence du potentiel du réseau. Ce résultat est général.

III.3.2. Vitesses d'électrons

Lorsque nous nous intéressons au transport d'électrons dans les solides, il convient d'utiliser non pas des ondes de Bloch, avec une valeur définie du vecteur d'onde k , mais des paquets d'ondes, qui sont des superpositions d'ondes de Bloch. Le paquet d'onde se déplace à travers le solide avec une vitesse de groupe donnée par :

$$\vec{v} = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{d\vec{K}} = \frac{\hbar \vec{K}}{m} + \frac{\hbar \vec{G}_p}{m} + \frac{\hbar^2}{2m} \vec{G}_p \left(\vec{K} + \frac{\vec{G}_p}{2} \right) \pm \left[\left\{ \frac{\hbar^2}{2m} \left(\vec{K} + \frac{\vec{G}_p}{2} \right) \right\}^2 + |U|^2 \right]^{1/2} \quad (3.97)$$

$$\vec{v}(\vec{K}_0) = \frac{\hbar \vec{K}_0}{m} + \frac{\hbar \vec{G}_p}{2m} \pm \frac{\hbar}{m} \left(\vec{K}_0 + \frac{\vec{G}_p}{2} \right) \Rightarrow \begin{cases} \vec{v}(\vec{K}_0) = \vec{0} \\ \vec{v}(\vec{K}_0) = \frac{\hbar}{m} (\vec{K}_0 + \vec{G}_p) \end{cases} \quad (3.98)$$

Cependant la masse effective d'électron m^* est :

$$m^{*-1} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2E}{d\vec{K}^2} = \frac{1}{m} \pm \frac{\hbar^2}{2m} G_p^2 |U|^2 \left[\left\{ \frac{\hbar^2}{2m} \left(\vec{K} + \frac{\vec{G}_p}{2} \right) \right\}^2 + |U|^2 \right]^{-3/2} \quad (3.99)$$

$$\text{à } (\vec{K} = \vec{K}_0) : \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2E}{d\vec{K}^2} = \frac{1}{m} \left(1 \pm \frac{\hbar^2 G_p}{2|U|} \right) = \frac{1}{m^*} \Rightarrow$$

$$m^* = \frac{m}{1 \pm \frac{\hbar^2 G_p}{2|U|}} \quad (3.100)$$

Signe (+) correspond à $\frac{\hbar^2}{2m} K^2 + |U| \rightarrow \text{minimum}$

Signe (-) correspond à $\frac{\hbar^2}{2m} K^2 - |U| \rightarrow \text{maximum}$

La masse effective croit avec le potentiel U , c'est-à-dire comme la bande interdite inversement proportionnelle à la courbure de la dispersion de l'énergie dans l'espace des k . Plus la bande est plate, plus la masse effective est grande.

La masse effective positive pour un minimum de bande (bande de conduction) et négative pour un maximum (bande de valence).

$$E(\vec{K}) = E(\vec{K}_0) + \frac{\hbar^2}{2m} \left(1 \pm \frac{\hbar^2 G_p}{2|U|} \right) (\vec{K} - \vec{K}_0)^2 \quad (3.101)$$

$$E(\vec{K}_0) = \frac{\hbar^2}{2m} K_0^2 \pm |U| \quad (3.102)$$

L'effet d'un faible potentiel périodique se traduira en particulier par l'apparition de bandes interdites aux limites de la zone de Brillouin

En dehors de la limite de la zone de Brillouin, l'énergie est approximativement celle de l'électron libre.

à $(\vec{K} = \vec{K}_0)$:
$$E(\vec{K}) = E(\vec{K}_0) + \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{d\vec{K}^2} (\vec{K} - \vec{K}_0)^2 \quad (3.103)$$

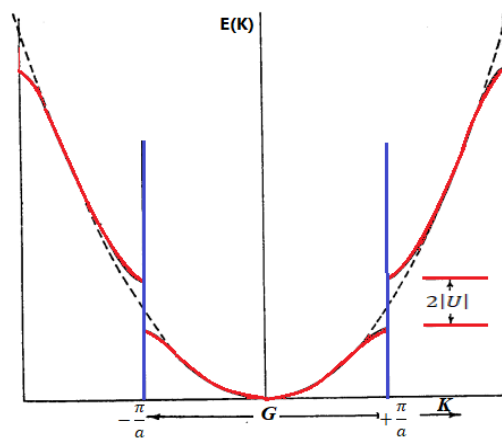


Figure 3.14 Représentation de l'énergie des électrons quasi libres en fonction du module de leurs vecteurs d'onde.

Exemple

Considérons un électron d'un cristal donné, de masse m, soumis à un potentiel périodique $V(\vec{r})$ tel que $V(\vec{r}) = V_g e^{i\vec{g}\cdot\vec{r}}$ ou' les \vec{g} sont des vecteurs du réseau réciproque. On peut décomposer l'état de l'électron $\Psi(\vec{r})$, d'énergie E, en fonction d'ondes planes correspondant aux états de l'électron libre $\Psi(\vec{r}) = a_k e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ ou' les \vec{k} appartiennent à l'espace réciproque.

1. $V(\vec{r})$ étant réel et symétrique par rapport à l'origine, montrer que

$$V_{-g} = V_g^* = V_{g'}.$$

2. Citer et expliquer les conditions de Born Von Karman (B.V.K). A quelles conditions la fonction $\Psi(\vec{r})$ satisfait les conditions de B.V.K. Comparer le nombre de cellules du cristal au nombre de vecteurs \vec{k} contenus dans la cellule correspondante du réseau réciproque.
3. Montrer que l'équation satisfaite par les coefficients a_k . On notera

$$E^0(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

$$[E^0(\vec{k}) - E(\vec{k})]a_k + \sum_g V_g \cdot a_{k-g} = 0.$$

4. En se limitant à la première zone de Brillouin et en posant $\vec{q} = \vec{k} - \vec{g}'$, Réécrire dans ces conditions l'équation précédente (\vec{q} et \vec{g}' vecteurs du réseau réciproque).
5. On suppose que $V(\vec{r})$ est très petit et on s'intéresse aux valeurs \vec{q} voisins d'un bord de la première zone de Brillouin. On peut alors ignorer dans l'équation trouvée en 4. Tous les termes, exceptés ceux correspondant à : a_q et $a_{q+g'}$.
Ecrire l'équation 4 pour \vec{g} et $\vec{g} = \vec{0}$ et la simplifier.
6. Calculer l'énergie E .

Solution

1. En montre que $V_{-g} = V_g^* = V_{g'}$, $V(\vec{r})$ est réel on a : $V(-\vec{r}) = V(\vec{r})$

$$V(-\vec{r}) = V_{g'} e^{i(-\vec{g}') \cdot \vec{r}}$$

On pose $\vec{g} = -\vec{g}' \Rightarrow V(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}} V_{-g} e^{i\vec{g} \cdot \vec{r}} = \sum_{\vec{g}'} V_{-g'} e^{i\vec{g}' \cdot \vec{r}}$

$$V^*(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}'} V_{g'}^* e^{-i\vec{g}' \cdot \vec{r}}$$

On pose $\vec{g} = -\vec{g}'$ on aura $V(\vec{r}) = \sum_g V_{-g}^* e^{i\vec{g} \cdot \vec{r}}$

$$V(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}'} V_{g'}^* e^{i(-\vec{g}') \cdot \vec{r}} = \sum_{\vec{g}'} V_{g'} e^{i(-\vec{g}') \cdot \vec{r}}$$

$$\Rightarrow V_{g'}^* = V_{g'}$$

2. En détermine les vecteurs \vec{q} tel que $\Psi(\vec{r})$ satisfasse en condition de Born Von Karman

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_k a_k e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$$

$$\Psi(x, y, z) = \Psi(x + L_x, y, z) = \Psi(x, y + L_y, z) = \Psi(x, y, z + L_z)$$

$$\Psi(x) = \sum_k a_{k_x} e^{ik_x \cdot x} = \sum_k a_{k_x} e^{ik_x \cdot (x+L_x)} = \sum_k a_{k_x} e^{ik_x \cdot x + ik_x \cdot L_x}$$

$$\Rightarrow e^{ik_x \cdot L_x} = 1 \Rightarrow k_x = \frac{2\pi n_x}{L_x}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} k_x = \frac{2\pi n_x}{L_x} \\ k_y = \frac{2\pi n_y}{L_y} \\ k_z = \frac{2\pi n_z}{L_z} \end{cases} ; \text{ et } E = \frac{(2\pi)^2 \hbar^2}{2m} \left[\left(\frac{n_x}{L_x}\right)^2 + \left(\frac{n_y}{L_y}\right)^2 + \left(\frac{n_z}{L_z}\right)^2 \right]$$

La condition de BVK c'est la quantification de l'énergie.

$\left(2 \frac{4\pi k_f^3}{8\pi^3} \right) =$ nombre de k contenue dans une cellule du R.R ; V est le volume occupé par un électron dans une cellule.

3. L'équation satisfaite par le coefficient a_k

L'équation de Schrödinger s'écrit : $\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r})$

On a aussi $\Psi(\vec{r}) = \sum_q a_q e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}}$

$$\vec{q}^* = \frac{n_x}{\left(\frac{L_x}{a}\right)} \vec{a}^* + \frac{n_y}{\left(\frac{L_y}{b}\right)} \vec{b}^* + \frac{n_z}{\left(\frac{L_z}{c}\right)} \vec{c}^*$$

$$N_1 = \frac{L_x}{a}; N_2 = \frac{L_y}{b}; N_3 = \frac{L_z}{c}; \quad \vec{g} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\vec{r}) = \sum_q \frac{\hbar^2}{2m} a_q q^2 e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \quad ; \quad V(\vec{r}) \Psi(\vec{r}) = \sum_{q, g'} V_{g'} a_q e^{i(\vec{q} + \vec{g}') \cdot \vec{r}}$$

$$\vec{q}' = \vec{q} + \vec{g}' \rightarrow \vec{q} = \vec{q}' - \vec{g}'$$

$$V(\vec{r}) \Psi(\vec{r}) = \sum_{q', g'} V_{g'} a_{q'-g'} e^{i\vec{q}' \cdot \vec{r}} = \sum_{q, g'} V_{g'} a_{q-g'} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}}$$

$$\Rightarrow (1): \sum_q \frac{\hbar^2}{2m} a_q q^2 e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} + \sum_{q, g'} V_{g'} a_{q-g'} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} = \sum_q E a_q e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}}$$

$$\left\{ \sum_q \left(\frac{\hbar^2 q^2}{2m} - E \right) a_q + \sum_{g'} V_{g'} a_{q-g'} \right\} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} = 0$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\hbar^2 q^2}{2m} - E \right) a_q + \sum_{g'} V_{g'} a_{q-g'} = 0 \Rightarrow (E^0(q) - E(q)) a_q + \sum_{g'} V_{g'} a_{q-g'} = 0$$

4. $\vec{q} = \vec{k} - \vec{g}'$ donc $\vec{k} = \vec{q} + \vec{g}'$

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{q} + \vec{g}')^2 - \underbrace{E(\vec{q} + \vec{g}')}_{E(\vec{k})} \right] a_{q+g'} + \sum_g V_g a_{q+\underbrace{g'-g}_{=g''}} = 0$$

Avec $\vec{g}'' = \vec{g}' - \vec{g} \Rightarrow \vec{g} = \vec{g}' - \vec{g}''$

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{q} + \vec{g}')^2 - E(\vec{k}) \right] a_{q+g'} + \sum_{\vec{g}''} V_{g'-g''} a_{q+g''} = 0$$

Pour $\begin{cases} \vec{g}' = \vec{g} \\ \vec{g}'' \rightarrow \vec{g}' \end{cases}$

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{q} + \vec{g})^2 - E(\vec{k}) \right] a_{q+g} + \sum_{\vec{g}'} V_{g-g'} a_{q+g'} = 0 \quad (1)$$

5. $V(\vec{r}) \rightarrow 0$

$$\begin{cases} a_{\vec{q}} \rightarrow \vec{g}' = \vec{0} \\ a_{\vec{q}+\vec{g}} \rightarrow \vec{g}' = \vec{g} \end{cases}$$

L'équation (1) est vraie pour $\forall \vec{g} \Rightarrow$ Vraie pour $\vec{g} = \vec{0}$

$$\left[\frac{\hbar^2 q^2}{2m} - E(q) \right] a_q + \sum_{g'} V_{-g'} a_{q+g'} = 0$$

Pour $g' = 0$ $\left[\begin{matrix} \frac{\hbar^2 q^2}{2m} \\ \underline{=E^0(q)} \end{matrix} - E \right] a_q + V_0 a_q = 0$

Ce qui donne $E^0(q) - E(q) + V_0 = 0 \Rightarrow E(q) = E^0(q) + V_0$

III.4. Approximation des liaisons fortes

A l'opposé du modèle des électrons presque libres ce modèle cherche à décrire les électrons «peu délocalisés» : proches de leur couche interne avec un recouvrement partiel d'un site à l'autre. Il s'agit essentiellement des couches d (ou s, p profondes). Si le premier modèle part d'une combinaison d'ondes planes, ce second modèle part alors d'une combinaison d'orbitales atomiques (les $\Psi_a(\vec{r} - \vec{m})$ sont les états «m» liés associés à l'Hamiltonien «atomique» (en fait des fonctions de Wannier)) [28]

$$\Psi^0(\vec{r}) = \sum_m C_m \Psi_a(\vec{r} - \vec{m}) \quad (3.104)$$

Approximation zéro \equiv électron dans un atome isolé [29].

La théorie de liaison forte accepte l'état électronique d'un atome isolé comme une approximation zéro pour la solution de l'équation de Schrödinger pour un électron dans un champ périodique.

$$\hat{H} \Psi_K(\vec{r}) = E \Psi_K(\vec{r}) , U(\vec{r}) = U(\vec{r} + \vec{n}) \text{ est périodique}$$

Soit l'hamiltonien d'un atome isolé :

$$\hat{H}_a \Psi_K^a(\vec{r}) = E_a \Psi_K^a(\vec{r}) \tag{3.105}$$

$$\hat{H}_a = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_a(\vec{r}) \tag{3.106}$$

E_a : Niveaux énergétique.

V_a : L'énergie potentielle de l'électron dans l'atome.

$\Psi_K^a(\vec{r})$: La fonction d'onde correspondante à E_a .

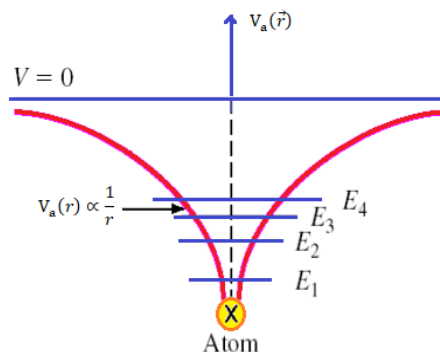


Figure 3.15 L'énergie potentielle de l'électron dans l'atome.

L'approximation zéro de l'énergie $E^0 = E_a$ pour calculer E^1 , $\Psi^0(\vec{r}) = ?$

III.4.1. Cas des atomes n'interagissent pas entre eux

On choisit l'origine des coordonnées à un atome quelconque, nous pouvons alors décrire les coordonnées de tous les autres atomes par le vecteur de translation :

$$\vec{n} = n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} + n_3 \vec{c}$$

En désignant par \vec{r} le vecteur-position de l'électron, la distance entre l'électron et le $n^{ième}$ atome est égale à $\vec{r} - \vec{n}$ et la fonction d'onde de l'électron de conduction de $n^{ième}$ atome est $\Psi = \Psi_a(\vec{r} - \vec{n})$.

Soit $\Psi^0(\vec{r}) = \sum_m C_m \Psi_a(\vec{r} - \vec{m})$

Les fonctions d'ondes $\Psi_a(\vec{r} - \vec{m})$ n'est pas rigoureusement des fonctions d'ondes atomiques elles n'interagissent pas entre eux donc c'est une combinaison linéaire atomique entre eux. On l'appelle fonction de Vannier.

$$\Psi^0(\vec{r}) = \sum_m C_m \Psi_a(\vec{r} - \vec{m}) = \sum_m e^{i\vec{k} \cdot \vec{m}} \Psi_a(\vec{r} - \vec{m}) \quad (3.107)$$

Il faut que les coefficients C_m prennent la forme suivante [30]: $C_m = e^{i\vec{k} \cdot \vec{m}}$

Pour assurer la condition de translation $\Psi^0(\vec{r} + \vec{n}) = \Psi^0(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{n}}$; On cherche $\Psi^0(\vec{r}) = ?$

$$\begin{aligned} \Psi^0(\vec{r} + \vec{n}) &= \sum_m C_m \Psi_a(\vec{r} - \vec{m} + \vec{n}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{n}} \sum_m e^{i\vec{k} \cdot (\vec{m} - \vec{n})} \Psi_a(\vec{r} - (\vec{m} - \vec{n})) \\ &= e^{i\vec{k} \cdot \vec{n}} \sum_L e^{i\vec{k} \cdot \vec{L}} \Psi_a(\vec{r} - \vec{L}) \end{aligned} \quad (3.108)$$

On pose ($\vec{m} - \vec{n} = \vec{L}$) ceci nous donne :

$$\boxed{\Psi^0(\vec{r}) = \sum_L e^{i\vec{k} \cdot \vec{L}} \Psi_a(\vec{r} - \vec{L})} \quad (3.109)$$

$\Psi_a(\vec{r} - \vec{L})$ Sont des fonctions normées. La Normalisation de $\Psi^0(\vec{r})$ en multiplions par une fonction d'onde atomique arbitraire puis intégrons.

$$\Rightarrow \int \Psi^{0*}(\vec{r}) \cdot \Psi^0(\vec{r}) d\tau = 1$$

Ce qui donne : $\int \sum_m e^{-i\vec{k} \cdot \vec{m}} \Psi_a^*(\vec{r} - \vec{m}) \cdot \sum_n e^{-i\vec{k} \cdot \vec{n}} \Psi_a(\vec{r} - \vec{n}) d\tau = 1 \quad (3.110)$

Cela conduit à écrire : $\sum_m \sum_n e^{i\vec{k} \cdot (\vec{n} - \vec{m})} \cdot \int \Psi_a^*(\vec{r} - \vec{m}) \Psi_a(\vec{r} - \vec{n}) d\tau = 1 \quad (3.111)$

On pose ($\vec{r} - \vec{m} = \vec{r}'$) et avec $d\tau = d\tau'$ on a :

$$\int \Psi_a^*(\vec{r} - \vec{m}) \cdot \Psi_a(\vec{r} - \vec{n}) d\tau = \int \Psi_a^*(\vec{r}') \cdot \Psi_a(\vec{r}' - (\vec{n} - \vec{m})) d\tau'$$

$$= \int \Psi_a^*(\vec{r}') \cdot \Psi_a(\vec{r}' - \vec{t}) d\tau' = S_t \quad (3.112)$$

avec $(\vec{t} = \vec{n} - \vec{m})$

Pour $t = 0 \rightarrow \int \Psi_a^*(\vec{r}') \cdot \Psi_a(\vec{r}' - \vec{t}) d\tau' = 1$

$t \gg 0 \rightarrow S_t = 0$, $t \ll 0 \rightarrow S_t \neq 0$

A partir des équations (3.111) et (3.112) nous pouvons obtenir

$$\sum_n e^{i\vec{k} \cdot (\vec{n} - \vec{m})} \cdot \int \Psi_a^*(\vec{r} - \vec{m}) \Psi_a(\vec{r} - \vec{n}) d\tau = \sum_t e^{i\vec{k} \cdot \vec{t}} \cdot S_t \quad (3.113)$$

$\sum_m \sum_n e^{i\vec{k} \cdot (\vec{n} - \vec{m})} \cdot \int \Psi_a^*(\vec{r} - \vec{m}) \Psi_a(\vec{r} - \vec{n}) d\tau = \sum$ de même terme N fois

$$\boxed{\int \Psi^{0*}(\vec{r}) \cdot \Psi^0(\vec{r}) d\tau = N \sum_t e^{i\vec{k} \cdot \vec{t}} \cdot S_t} \quad (3.114)$$

Avec $\Psi^0(\vec{r}) = \sum_L e^{i\vec{k} \cdot \vec{L}} \Psi_a(\vec{r} - \vec{L})$

A partir d'équations (3.105) et (3.109) on trouve

$$S_t = \int \Psi^{0*}(\vec{r}) \cdot \Psi_a(\vec{r} - \vec{t}) d\tau \quad (3.115)$$

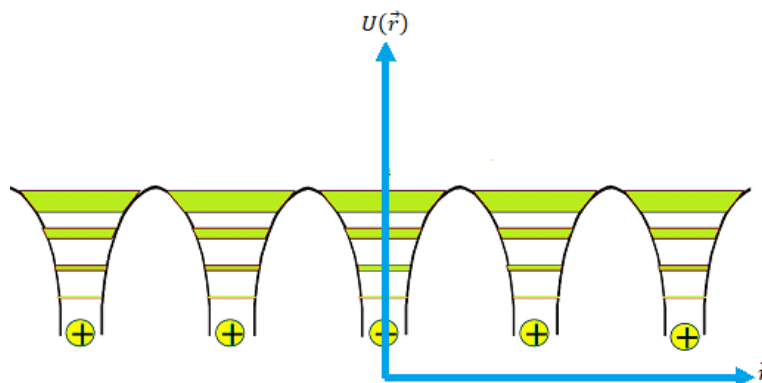


Figure3.16 le potentiel cristallin $U(\vec{r})$.

$$U(\vec{r}) = \sum_n V_a(\vec{r} - \vec{n}) \quad (3.116)$$

L'opérateur de perturbation d'énergie $\Delta U(\vec{r})$ contient toutes les corrections nécessaires à $V_a(\vec{r} - \vec{n})$ pour obtenir le potentiel $U(\vec{r})$ du réseau cristallin.

$$U(\vec{r}) = \sum_n V_a(\vec{r} - \vec{n}) + \Delta U(\vec{r}) \quad (3.117)$$

$\Delta U(\vec{r})$ est self consistant

$$\Delta U(\vec{r}) = U(\vec{r}) - \sum_n V_a(\vec{r} - \vec{n}) = \Delta U(\vec{r} + \vec{n}) \quad (3.118)$$

Les fonctions d'onde atomique satisfont l'équation de Schrödinger pour l'atome isolé,

$$H_a \Psi^0(\vec{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}) \right] \Psi^0(\vec{r}) = E^1 \Psi^0(\vec{r}) \quad (3.119)$$

$$E^1 = ? ; \quad \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \sum_n V_a(\vec{r} - \vec{n}) + \Delta U(\vec{r}) \right] \Psi^0(\vec{r}) = E^1 \Psi^0(\vec{r}) \quad (3.120)$$

$$E^1 = \frac{\int \Psi^{0*}(\vec{r}) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \sum_n V_a(\vec{r} - \vec{n}) + \Delta U(\vec{r}) \right] \Psi^0(\vec{r}) d\tau}{\int \Psi^{0*}(\vec{r}) \Psi^0(\vec{r}) d\tau} = \frac{I}{N \sum_t e^{i\vec{k} \cdot \vec{t}} \cdot S_t} \quad (3.121)$$

$$\begin{aligned} I &= \int \Psi^{0*}(\vec{r}) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \sum_n V_a(\vec{r} - \vec{n}) + \Delta U(\vec{r}) \right] \Psi^0(\vec{r}) d\tau = \\ &= \int \sum_L e^{-i\vec{k} \cdot \vec{L}} \Psi_a^*(\vec{r} - \vec{L}) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \sum_n V_a(\vec{r} - \vec{n}) + \Delta U(\vec{r}) \right] \sum_t e^{i\vec{k} \cdot \vec{t}} \Psi_a(\vec{r} - \vec{t}) d\tau \\ &= \sum_L \sum_t e^{i\vec{k} \cdot (\vec{t} - \vec{L})} \int \Psi_a^*(\vec{r} - \vec{L}) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \sum_n V_a(\vec{r} - \vec{n}) \right. \\ &\quad \left. + \Delta U(\vec{r}) \right] \Psi_a(\vec{r} - \vec{t}) d\tau \end{aligned} \quad (3.122)$$

Posons : $(\vec{p} = \vec{t} - \vec{L} \quad , \quad \vec{r} = \vec{r}' + \vec{L} \quad , \quad \vec{n}' = \vec{n} - \vec{L})$

On a aussi $\Delta U(\vec{r}) = \Delta U(\vec{r}')$ et $d\tau = d\tau'$ donc I devient :

$$I = N \sum_p e^{i\vec{k}\cdot\vec{p}} \int \Psi_a^*(\vec{r}') \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta' + \sum_n V_a(\vec{r}' - \vec{n}') + \Delta U(\vec{r}') \right] \Psi_a(\vec{r}') - \vec{p}) d\tau' \quad (3.123)$$

Cependant ce terme vaut :

$$\begin{aligned} & \left[\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta' + V_a(\vec{r}' - \vec{p})}_{\hat{H}_a} + \sum_{n' \neq p} V_a(\vec{r}' - \vec{n}') + \Delta U(\vec{r}') \right] \Psi_a(\vec{r}' - \vec{p}) \\ & = E_a \Psi_a(\vec{r}' - \vec{p}) + \left[\sum_{n' \neq p} V_a(\vec{r}' - \vec{n}') + \Delta U(\vec{r}') \right] \Psi_a(\vec{r}' - \vec{p}) \end{aligned} \quad (3.124)$$

Le terme I se réduit à :

$$I = N \sum_p e^{i\vec{k}\cdot\vec{p}} \int \Psi_a^*(\vec{r}') \left[E_a + \sum_{n' \neq p} V_a(\vec{r}' - \vec{n}') + \Delta U(\vec{r}') \right] \Psi_a(\vec{r}' - \vec{p}) d\tau' \quad (3.125)$$

$$\begin{aligned} I & = N E_a \sum_p e^{i\vec{k}\cdot\vec{p}} \int \Psi_a^*(\vec{r}') \Psi_a(\vec{r}' - \vec{p}) d\tau' \\ & \quad + N \sum_p e^{i\vec{k}\cdot\vec{p}} \int \Psi_a^*(\vec{r}') \left[\sum_{n' \neq p} V_a(\vec{r}' - \vec{n}') + \Delta U(\vec{r}') \right] \Psi_a(\vec{r}' - \vec{p}) d\tau' \end{aligned} \quad (3.126)$$

En mettant $S_p = \int \Psi_a^*(\vec{r}') \Psi_a(\vec{r}' - \vec{p}) d\tau'$ on aura :

$$I = N E_a \sum_p e^{i\vec{k}\cdot\vec{p}} \cdot S_p + N \sum_p e^{i\vec{k}\cdot\vec{p}} \int \Psi_a^*(\vec{r}') \left[\sum_{n' \neq p} V_a(\vec{r}' - \vec{n}') + \Delta U(\vec{r}') \right] \Psi_a(\vec{r}' - \vec{p}) d\tau' \quad (3.127)$$

S_p est l'intégrale de chevauchement, qui ne dépend que du degré de chevauchement des fonctions d'onde atomique.

Pour le seconde terme de I avec $p = 0 \Rightarrow$

$$C = \int \Psi_a^*(\vec{r}') \left[\sum_{n' \neq 0} V_a(\vec{r}' - \vec{n}') \right] \Psi_a(\vec{r}') d\tau' \quad (3.128)$$

$$I = NE_a \sum_p e^{i\vec{k} \cdot \vec{p}} \cdot S_p + NC + N \sum_P e^{i\vec{k} \cdot \vec{p}} A(\vec{p}) \quad (3.129)$$

$$A(\vec{p}) = \int \Psi_a^*(\vec{r}') \left[\sum_{n' \neq p} V_a(\vec{r}' - \vec{n}') + \Delta U(\vec{r}') \right] \Psi_a(\vec{r}' - \vec{p}) d\tau' \quad (3.130)$$

$A(\vec{p})$ est l'énergie d'échange, l'électron peut être localisé dans n'importe quel atome, $A(\vec{p})$ est faite de fonction d'onde de 2 atomes séparés par une distance $|\vec{p}|$

C.-à-d. Les deux atomes distante entre eux de $|\vec{p}|$ peuvent échangés des électrons entre eux grâce aux champs de tous les autres atomes et de champ self consistant (l'énergie de recouvrement ou de saut entre atomes voisins distants de $|\vec{p}|$).

$\Delta U(\vec{r}')$: Les électrons ne sont pas localisés près des atomes individuels mais se déplacent librement dans le cristal sautant d'un atome à l'autre par le processus d'échange

$$E^1 = E_a + C \left[\sum_p e^{i\vec{k} \cdot \vec{p}} \cdot S_p \right]^{-1} + \frac{\sum_P e^{i\vec{k} \cdot \vec{p}} A(\vec{p})}{\sum_p e^{i\vec{k} \cdot \vec{p}} \cdot S_p} \quad (3.131)$$

$S_p \cong 0$, $p \neq 0 \Rightarrow S_0 = 1$; il s'ensuit enfin que :

$$E^1 = E_a + C + \sum_P e^{i\vec{k} \cdot \vec{p}} A(\vec{p}) \quad (3.132)$$

$$C = \int \Psi_a^*(\vec{r}') \left[\sum_{n' \neq 0} V_a(\vec{r}' - \vec{n}') + \Delta U(\vec{r}') \right] \Psi_a(\vec{r}') d\tau' \\ = \langle \Psi_a | [\sum_{n' \neq 0} V_a(\vec{r}' - \vec{n}') + \Delta U(\vec{r}')] | \Psi_a \rangle \quad (3.133)$$

C représente l'énergie potentiel moyenne de l'électron dans le champ de tous les autres atomes (l'énergie propre de l'orbitale).

Remarque

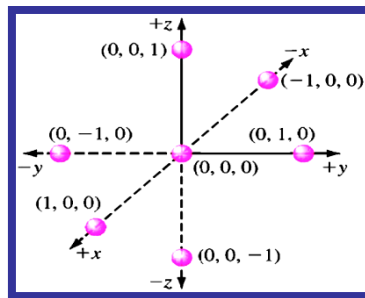
La méthode de liaison forte est valable quand l'élargissement du niveau atomique qui apparaît lorsqu'on rapproche les atomes est petit par rapport à la longueur de la bande interdite.

En résumé, la méthode des liaisons fortes est bien adaptée au calcul de bandes profondes étroites, un peu moins adaptée au calcul de bande de valence et peu adaptée au calcul de bande de conduction [31].

Exemple 1

Considérons un réseau C.S chaque atome à 6 proche voisins

$$\vec{p} = a \left\{ \begin{array}{l} (1,0,0), (0,1,0), (0,0,1) \\ (-1,0,0), (0,-1,0), (0,0,-1) \end{array} \right\},$$



Supposant que $A(\vec{p})$ est isotropique $A(\vec{p}) = A(|\vec{p}|) = A$

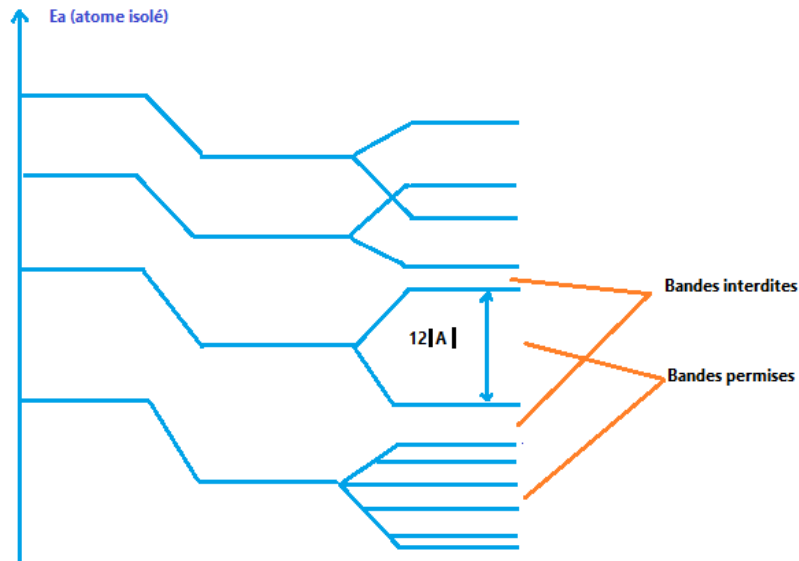
$$E^1 = E_a + C + A \left[e^{iK_x a} + e^{-iK_x a} + e^{iK_y a} + e^{-iK_y a} + e^{iK_z a} + e^{-iK_z a} \right]$$

$$E^1 = E_a + C + 2A [\cos K_x a + \cos K_y a + \cos K_z a] = E(\vec{K})$$

E^1 est une énergie quasi continue qui change de E_{max} à E_{min} avec

$$E_{max} = E_a + C + 6|A|, \quad E_{min} = E_a + C - 6|A|$$

Le niveau énergétique d'un atome E_a diminue de C se décompose à une bande d'énergie de largeur $12A$, Les bandes d'énergie sont séparés par des bandes interdite de largeur $12A$.



Répartition des niveaux atomiques en bandes

Dans ce cas la 1^{ère} zone de Brillouin est un cube de côté $2\pi/a$ centré à l'origine, l'énergie selon les 3 directions principales est reportée dans la figure ci-dessus, en tenant compte de $\gamma < 0..$

Exemple 2

Pour la structure FCC, il existe 12 distances de voisins les plus proches

$$\vec{p} = a \left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right), \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right), \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right) \\ \left(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, 0\right), \left(0, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right), \left(-\frac{1}{2}, 0, -\frac{1}{2}\right) \end{array} \right\},$$

de sorte que les douze termes exponentiels se combinent en groupes de 4 pour donner:

$$\begin{aligned} e^{\left(\frac{iK_x a}{2}\right)} e^{\left(\frac{iK_y a}{2}\right)} + e^{\left(\frac{iK_x a}{2}\right)} e^{\left(\frac{-iK_y a}{2}\right)} + e^{\left(\frac{-iK_x a}{2}\right)} e^{\left(\frac{iK_y a}{2}\right)} + e^{\left(\frac{-iK_x a}{2}\right)} e^{\left(\frac{-iK_y a}{2}\right)} = \\ = 4 \cos\left(\frac{K_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{K_y a}{2}\right) \end{aligned}$$

Résultant ainsi dans la relation de dispersion d'énergie

$$\begin{aligned} E^1 = E_a + C + 4 A(\vec{p}) \left[\cos\left(\frac{K_y a}{2}\right) \cos\left(\frac{K_z a}{2}\right) + \cos\left(\frac{K_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{K_z a}{2}\right) \right. \\ \left. + \cos\left(\frac{K_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{K_y a}{2}\right) \right] = E(\vec{K}) \end{aligned}$$

Supposant que $A(\vec{p})$ est isotropique $A(\vec{p}) = A(|\vec{p}|) = A$

E^1 est une énergie quasi continue qui change de E_{max} à E_{min} avec

$$E_{max} = E_a + C + 12|A|, \quad E_{min} = E_a + C - 12|A|.$$

Nous notons que $E(\vec{k})$ pour le CFC est différent de celui des structures CS ou CC. L'approximation de liaison étroite a des considérations de symétrie intégrées dans sa formulation par l'arrangement symétrique des atomes dans le réseau. La situation est assez différente dans l'approximation de liaison faible où la symétrie prend la forme de $V(\vec{r})$ et détermine quels composants de Fourier V_G seront importants pour créer des bandes interdites. L'approximation de liaison étroite est utile lorsque le chevauchement est faible (métaux de transition et terres rares).

Exemple 3

Calculer le tenseur de masse effectif M_{ij}^* pour les électrons dans un simple cubique à bande de liaison forte au centre $K(0,0,0)$, au centre $K(0,1,1)$, au coin $K(1,1,1)$ de la zone de Brillouin.

Solution

La masse effective réciproque est définie comme la seconde dérivation de l'énergie de dispersion

$$M_{ij}^{*-1} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(K)}{\partial K_i \partial K_j}.$$

L'énergie d'électron dans l'approximation de liaison forte est :

$$E(\vec{K}) = E_a + C - 2A[\cos K_x a + \cos K_y a + \cos K_z a],$$

Avec une largeur de bande $12A$,

La dérivée de $E(\vec{K})$ est :

$$\frac{\partial E}{\partial K_x} = 2Aa \sin K_x a; \quad \frac{\partial E}{\partial K_y} = 2Aa \sin K_y a; \quad \frac{\partial E}{\partial K_z} = 2Aa \sin K_z a.$$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial^2 K_x} = 2Aa^2 \cos K_x a; \quad \frac{\partial^2 E}{\partial^2 K_y} = 2Aa^2 \cos K_y a; \quad \frac{\partial^2 E}{\partial^2 K_z} = 2Aa^2 \cos K_z a;$$

$$\frac{\partial^2 E(K)}{\partial K_x \partial K_y} = \frac{\partial^2 E(K)}{\partial K_x \partial K_z} = \frac{\partial^2 E(K)}{\partial K_y \partial K_z} = 0.$$

Par conséquent, le tenseur de la masse effective est

$$M^* = \hbar^2 \begin{pmatrix} 2Aa^2 \cos K_x a & 0 & 0 \\ 0 & 2Aa^2 \cos K_y a & 0 \\ 0 & 0 & 2Aa^2 \cos K_z a \end{pmatrix}^{-1}$$

Les trois points du réseau réciproque qui nous intéressent pour ce problème sont

$$\Gamma: K_x = 0 \quad K_y = 0 \quad K_z = 0$$

$$X: K_x = \frac{\pi}{a} \quad K_y = \frac{\pi}{a} \quad K_z = 0$$

$$L: K_x = \frac{\pi}{a} \quad K_y = \frac{\pi}{a} \quad K_z = \frac{\pi}{a}$$

$$\Gamma \text{ point : } M^* = \frac{\hbar^2}{2Aa^2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad X \text{ point : } M^* = \frac{\hbar^2}{2Aa^2} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$L \text{ point : } M^* = \frac{\hbar^2}{2Aa^2} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Exemple 4

Calculons la masse électronique effective aux points extrêmes de la bande d'énergie avec la relation de dispersion $E_K = E_a - C - 2A[\cos K_x a + \cos K_y a + \cos K_z a]$.

Près du centre de la première zone Brillouin, lorsque :

$$K_x a \ll 1 \text{ et } \cos(K_x a) \cong 1 - \frac{1}{2} K_x^2 a^2$$

$E_K = E_a - C - 6A(K_x^2 + K_y^2 + K_z^2) = E_{min} + Aa^2 K^2$, et donc l'énergie dépend quadratiquement du vecteur d'onde

$$E_K = E_{min} + \hbar^2 K^2 / 2m^*$$

comme pour les électrons libres, avec une masse effective m^*

$$m^* = \hbar^2 \left(\frac{\partial^2 E_K}{\partial^2 K} \right)^{-1} = \hbar^2 / 2Aa^2$$

La masse effective est positive pour les bandes d'énergie qui se forment à partir de s orbitales atomiques, pour lesquelles $A > 0$. Pour le cas particulier considéré ici, celui d'un simple réseau cubique, les surfaces iso-énergétiques = const. au voisinage du

centre de la première zone Brillouin se trouvent des sphères. Notez que cela dépend de la relation de dispersion, et donc de la structure cristalline.

Au contraire, aux bords de la première zone Brillouin, introduisant les nouvelles variables $K'_\alpha = \pm \left(\frac{\pi}{a} - K_\alpha\right)$, tel que $\cos(K_\alpha a) = \cos(\pm K'_\alpha a + \pi) = -\cos(K'_\alpha a)$, la relation de dispersion peut être exprimée comme

$$E_{K'} = E_a - C + 2A[\cos K'_x a + \cos K'_y a + \cos K'_z a], \quad \text{et} \quad \text{pour } K'_\alpha a \ll 1 \quad \text{et} \\ \cos(K'_\alpha a) \cong 1 - \frac{1}{2}(K'_\alpha a)^2$$

$$E_{K'} = E_a - C + 6A - Aa^2(K_x'^2 + K_y'^2 + K_z'^2) = E_{max} - Aa^2 K'^2$$

La relation de dispersion est à nouveau similaire à celle d'un électron libre, c'est-à-dire qu'elle a la forme $E_{K'} = E_{max} + \hbar^2 K'^2 / 2m^*$, avec une masse effective

$$m^* = \hbar^2 \left(\frac{\partial^2 E_{K'}}{\partial^2 K'} \right)^{-1} = -\hbar^2 / 2Aa^2$$

ce qui est négatif si $A > 0$. Un exemple d'une telle situation est représenté dans la figure ci-dessus (à droite). Notons que la masse effective est négative au centre de la première zone de Brillouin et positive à ses bords pour les bandes d'énergie qui se forment à partir de p orbitales atomiques, pour lesquelles $A < 0$. En général, $m^* > 0$ au voisinage de la valeur d'énergie minimale dans la bande et $m^* < 0$ près de la valeur d'énergie maximale dans la bande.

III.5. La méthode des ondes planes orthogonalisées (O.P.W)

La méthode des ondes planes orthogonalisées O.P.W (orthogonalized plane waves) fût mise au point par Herring [32,6]. Elle est utilisée avec succès pour la détermination de structure de bandes des semiconducteurs, des isolants et des métaux [5]. Elle est bien adaptée à l'étude des oscillations rapides de la région du cœur ionique avec les ondes planes de la région de valence.

D'une manière concrète, la méthode des ondes planes orthogonales (OPW) est une approche générale qui vise à construire des fonctions de base pour la description des états électronique de valence.

Les fonctions d'onde O.P.W sont définies alors comme suit :

$$\Psi_K(\vec{r}) = e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} + \sum_c b_c \varphi_K^c(r) \quad (3.134)$$

L'indice c définit le cœur, on fait la sommation sur tous les niveaux du cœur.

$\varphi_K^c(r)$ est une fonction atomique.

b_c est une constante calculée à partir d'orthogonalité des fonctions d'ondes $\Psi_K(\vec{r})$ avec les états de cœur. En simplifiant l'écriture et qu'on peut l'écrire sous ces formes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \Psi_K(\vec{r}) \equiv |OPW\rangle \\ e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} \equiv |K\rangle \text{ ou } e^{i(\vec{K}-\vec{G})\cdot\vec{r}} \equiv |K-G\rangle \\ \varphi_K^c(r) \equiv |\varphi_{nl}\rangle \\ b_c = \int dr \varphi_K^c(r) e^{i(\vec{K}-\vec{G})\cdot\vec{r}} \equiv -\langle \varphi_{nl} | K-G \rangle \end{array} \right. \quad (3.135)$$

$|\varphi_{nl}\rangle$ fonction d'onde orbitale, (n, l) est le niveau d'énergie et le nombre orbital successivement

III.5.1. Démonstrations liées aux méthodes OPW

On peut écrire l'équation (3.134) sous cette forme après la simple écriture de (3.135).

$$|OPW\rangle = |K-G\rangle - \sum_{nl} |\varphi_{nl}\rangle \langle \varphi_{nl} | K-G \rangle \quad (3.136)$$

Les fonctions φ_{nl} sont arbitraires mais nécessitent d'être localisées autour des noyaux. De la définition précédente, il s'ensuit que les fonctions d'ondes planes sont bien orthogonales à toutes les fonctions φ_{nl} c'est-à-dire que pour tout φ_{nl} :

a) Montrons que :

$$\langle \varphi_{n'l'} | OPW_{K-G} \rangle = 0$$

$$\begin{aligned} \langle \varphi_{n'l'} | OPW_{K-G} \rangle &= \langle \varphi_{n'l'} | K-G \rangle - \sum_{nl} \frac{\langle \varphi_{n'l'} | \varphi_{nl} \rangle}{\delta_{nn'} \delta_{ll'}} \langle \varphi_{nl} | K-G \rangle \\ &= \langle \varphi_{n'l'} | K-G \rangle - \langle \varphi_{n'l'} | K-G \rangle = 0 \end{aligned} \quad (3.137)$$

b) Montrons que les $|OPW\rangle$ ne sont pas orthogonales :

$$\langle OPW_{K-G'} | OPW_{K-G} \rangle \neq 0$$

$$\langle OPW_{K-G'} | = \langle K - G' | - \sum_{n'l'} \langle \varphi_{n'l'} | \langle K - G' | \varphi_{n'l'} \rangle \quad (3.138)$$

$$\begin{aligned} \langle OPW_{K-G'} | OPW_{K-G} \rangle &= \langle K - G' | K - G \rangle - \sum_{nl} \langle K - G' | \varphi_{nl} \rangle \langle \varphi_{nl} | K - G \rangle \\ &+ \sum_{nl} \langle \varphi_{n'l'} | K - G \rangle \langle K - G' | \varphi_{n'l'} \rangle \\ &+ \sum_{\substack{nl \\ n'l'}} \underbrace{\langle \varphi_{n'l'} | \varphi_{nl} \rangle}_{\delta_{nn'}, \delta_{ll'}} \langle K - G' | \varphi_{n'l'} \rangle \langle \varphi_{nl} | K - G \rangle \end{aligned} \quad (3.139)$$

Ce qui donne :

$$\langle OPW_{K-G'} | OPW_{K-G} \rangle = \langle K - G' | K - G \rangle - \sum_{n'l'} \langle K - G' | \varphi_{nl} \rangle \langle \varphi_{n'l'} | K - G \rangle \quad (3.140)$$

III.6. Pseudo potentiel

III.6.1. Introduction

Pour résoudre un problème et le simplifier d'une façon possible à utiliser une base d'ondes planes pour une bonne exploitation de la symétrie translationnelle du cristal, est en fait de considérer deux groupes d'électrons séparés : les électrons de cœur, chimiquement inertes, et les électrons de valence, qui sont eux les acteurs principaux des réactions chimiques en tenant compte du modèle suivant :

Les électrons de cœur et le noyau forment un potentiel effectif agissant sur les électrons de valence.

Le pseudopotentiel comprend toutes les interactions existantes entre le noyau et les électrons de valence, ainsi qu'entre les électrons de cœur et les électrons de valence.

Cette approximation permet à réduire énormément le nombre d'équations à résoudre par la réduction du nombre d'électrons dans notre système. Qui conduit aussi à affranchir les résultats les plus localisés, qui nécessitent le plus grand nombre d'ondes planes. En 1934 Fermi a imaginée cette solution pour la première fois, et Hellmann proposa en 1935 un pseudo-potentiel pour le potassium de la forme [33]

[34] :
$$V(r) = \frac{1}{r} + \frac{2.74}{r} e^{-1.16r}$$

III.6.2. Concept du pseudopotentiel

Dans un solide le potentiel agissant sur un électron de valence est très attractif à l'intérieur du cœur. Dans cette région, la fonction d'onde oscille rapidement, où l'énergie potentielle est très faible et l'énergie cinétique est élevée, ce qui rend compte le principe de Pauli qui exige que la fonction d'onde soit orthogonale aux orbitales des électrons du cœur [35].

Pratiquement, les fonctions d'onde $\Psi(r)$ représentant les électrons de valence sont remplacées par des pseudo-fonctions d'onde $\Psi_{ps}(r)$ (figure 3.17). L'égalité $\Psi_{ps}(r) = \Psi(r)$ est imposée à l'extérieur d'une sphère de rayon r_c autour de l'atome et à l'intérieur de cette sphère, la forme de $\Psi_{ps}(r)$ est choisie de manière à supprimer les nœuds et les oscillations dues à l'orthogonalité des fonctions d'onde [36].

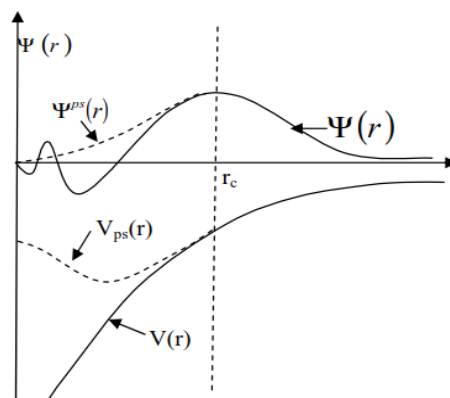


Figure 3.17 Pseudisation des fonctions d'onde de valence et du potentiel [36].

Si on prend $|\Psi_c\rangle$ les fonctions d'ondes des électrons de cœur et $|\Psi_v\rangle$ comme des fonctions d'ondes des électrons de valence, qu'on peut l'écrire sous la forme d'une pseudo-fonction d'onde linéaire, et d'une fonction sinusoïdale résultante de la projection orthogonale des orbitales de valence sur celles de cœur :

$$|\Psi_v\rangle = |\varphi_v\rangle + \sum_c a_{cv} |\Psi_c\rangle \quad (3.141)$$

avec $a_{cv} = -\langle \Psi_c | \varphi_v \rangle$

$|\varphi_v\rangle$ Satisfait aussi une équation de Schrödinger :

$$H|\varphi_v\rangle = E_v|\varphi_v\rangle - \sum_c (E_c - E) |\Psi_c\rangle\langle\Psi_c| \quad (3.142)$$

Soit :
$$H^{PK}(E) = H - \sum_c (E_c - E) |\Psi_c\rangle\langle\Psi_c| \quad (3.143)$$

(PK = Phillips and Kleimann)

H^{PK} est le pseudo-hamiltonien de l'équation de Schrödinger satisfaite par $|\Psi_v\rangle$.

On peut ensuite identifier un pseudo-potentiel de la forme :

$$U^{PK}(E) = v - \sum_c (E_c - E) |\Psi_c\rangle\langle\Psi_c| \quad (3.144)$$

v est le potentiel réel du système réel.

U^{PK} dépend des énergies propres des états électroniques du système total.

III.6.3. Détermination du pseudo potentiel U_p

Exemple

L'équation est satisfaite par $|\varphi_K\rangle$:

Soit un état électronique $|\varphi_K\rangle$, l'équation de Schrödinger s'écrit :

$$[T + V - E(K)]|\varphi_K\rangle = 0$$

Supposons que les $|\text{OPW}\rangle$ forment une base d'ondes complète

$$\Rightarrow |\varphi_K\rangle = \sum_G a_G |\text{OPW}_{K-G}\rangle \Rightarrow \sum_G a_G \{T + V - E(K)\}|\text{OPW}_{K-G}\rangle = 0$$

$$\Rightarrow \langle \text{OPW}_{K-G'} | \sum_G a_G \{T + V - E(K)\} | \text{OPW}_{K-G} \rangle = 0$$

On a un système d'équations avec deux termes à calculer en remplaçant la fonction d'onde plane $|\text{OPW}\rangle$ par son expression à partir de l'équation (3.136).

a)
$$-E \langle \text{OPW}_{K-G'} | \text{OPW}_{K-G} \rangle = -E \{ \langle K - G' | K - G \rangle - \sum_{n'l'} \langle K - G' | \varphi_{nl} \rangle \langle \varphi_{n'l'} | K - G \rangle \}$$

b)
$$\langle \text{OPW}_{K-G'} | T + V | \text{OPW}_{K-G} \rangle = ?$$

$$\begin{aligned}
 (T + V)|OPW_{K-G}\rangle &= (T + V) \left\{ |K - G\rangle - \sum_{nl} |\varphi_{nl}\rangle \langle \varphi_{nl}|K - G\rangle \right\} \\
 &= (T + V)|K - G\rangle - \sum_{nl} (T + V)|\varphi_{nl}\rangle \langle \varphi_{nl}|K - G\rangle \\
 &= (T + V)|K - G\rangle - \sum_{nl} E_n |\varphi_{nl}\rangle \langle \varphi_{nl}|K - G\rangle
 \end{aligned}$$

On peut écrire aussi :

$$\langle OPW_{K-G'}| = \langle K - G'| - \sum_{n'l'} \langle \varphi_{n'l'}| \langle K - G'| \varphi_{n'l'}\rangle$$

L'élément de la matrice du pseudopotentiel, entre deux ondes planes de vecteurs d'ondes $|K - G\rangle$ et $\langle K - G'|$, est noté comme suit :

$$\begin{aligned}
 \langle OPW_{K-G'}|T + V|OPW_{K-G}\rangle &= \langle K - G'|T + V|K - G\rangle - \sum_{nl} E_n \langle K - G'| \varphi_{nl}\rangle \langle \varphi_{nl}|K - G\rangle \\
 &- \sum_{n'l'} \underbrace{\langle \varphi_{n'l'}|T + V|K - G\rangle}_{= E_{n'l'} \langle \varphi_{n'l'}|K - G\rangle} \langle K - G'| \varphi_{n'l'}\rangle \\
 &+ \underbrace{\sum_{\substack{nl \\ n'l'}} E_n \langle \varphi_{n'l'}| \varphi_{nl}\rangle \langle \varphi_{nl}|K - G\rangle \langle K - G'| \varphi_{n'l'}\rangle}_{= \sum_{n'l'} E_{n'} \langle \varphi_{nl}|K - G\rangle \langle K - G'| \varphi_{n'l'}\rangle}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \langle OPW_{K-G'}|T + V|OPW_{K-G}\rangle &= \frac{\hbar^2}{2m} (K - G)^2 \langle K - G'|K - G\rangle + \langle K - G'|V|K - G\rangle \\
 &- \sum_{nl} E_n \langle K - G'| \varphi_{nl}\rangle \langle \varphi_{nl}|K - G\rangle
 \end{aligned}$$

Si on remplace dans l'équation1 on obtient :

$$\sum_G a_G \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} (K - G)^2 \langle K - G' | K - G \rangle + \langle K - G' | V | K - G \rangle - \sum_{nl} E_n \langle K - G' | \varphi_{nl} \rangle \langle \varphi_{nl} | K - G \rangle - E \langle K - G' | K - G \rangle + E \sum_{nl} \langle K - G' | \varphi_{nl} \rangle \langle \varphi_{nl} | K - G \rangle \right\} = 0$$

Alors l'équation devient comme suit :

$$\sum_G a_G \left\{ \left[\frac{\hbar^2}{2m} (K - G)^2 - E \right] \langle K - G' | K - G \rangle + \left\langle K - G' \left| \underbrace{V - \sum_{nl} E_n |\varphi_{nl}\rangle \langle \varphi_{nl}| + \sum_{nl} E |\varphi_{nl}\rangle \langle \varphi_{nl}|}_{= U_p} \right| K - G \right\rangle \right\} = 0$$

En posant $U_p = V + \sum_{nl} (E - E_n) |\varphi_{nl}\rangle \langle \varphi_{nl}|$ qui est le pseudopotentiel considéré comme faible.

La construction d'un pseudopotentiel doit vérifier les propriétés suivantes :

Il doit être additif, c'est à dire le pseudopotentiel totale de plusieurs atomes est la somme des pseudopotentiels des atomes individuels.

On obtient :

$$\boxed{\sum_G a_G \left\{ \left[\frac{\hbar^2}{2m} (K - G)^2 - E \right] + \langle K - G' | U_p | K - G \rangle \right\} = 0}$$

U_p est le pseudopotentiel tel que $U_p \ll V$.

III.7. Méthode cellulaires

Certaines des méthodes courantes utilisées dans les calculs des bandes réelles. La méthode cellulaire était la première méthode employée dans les calculs de bande par Wigner et Seitz 1933 [37].

La méthode commence par observer qu'en raison de la relation de Bloch, si nous résolvons l'équation de Schrödinger dans une cellule unitaire, nous connaissons cette

solution dans le solide entier. Cependant, nous devons imposer les conditions aux limites selon lesquelles la fonction et sa dérivée doivent varier en continu à la frontière entre deux cellules voisines.

Afin de trouver la solution de l'équation de Schödinger,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(r) \right] \Psi_k(r) = E(K) \Psi_k(r) \quad (3.145)$$

Nous supposons que l'électron, lorsqu'il se trouve dans une cellule particulière, disons A, est influencé par le potentiel de l'ion dans cette cellule uniquement. Les ions des autres cellules ont un effet négligeable sur l'électron de la cellule A car chacune de ces cellules est occupée, en moyenne, par un autre électron de conduction qui tend à filtrer l'ion, réduisant ainsi considérablement son potentiel.

Pour s'assurer que la fonction Ψ_k satisfait la forme de Bloch [32] :

$$\Psi_K(\vec{r}) = e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} U_{n,K}(\vec{r}) \quad (3.146)$$

il est nécessaire que $U_{n,K}(\vec{r})$ soit périodique $U_{n,K}(\vec{r}) = U_{n,K}(\vec{r} + \vec{R})$, c'est-à-dire $U_{n,K}(\vec{r})$ soit le même sur les faces opposées de la cellule.

La procédure est maintenant claire en principe: nous essayons de résoudre l'équation de Schrödinger dans une seule cellule, en utilisant pour $U(r)$ le potentiel d'un ion libre, qui peut être trouvé à partir de la physique atomique. Cependant, il est encore très difficile d'imposer les exigences de périodicité à la fonction de la forme réelle de la cellule, et pour surmonter cette difficulté, Wigner et Seitz ont remplacé la cellule par une sphère WS du même volume que la cellule réelle. La raison pour laquelle cette méthode convient précisément avec les structures cubiques au centre du corps et cubiques à face centrée qui ont des cellules WS qui sont des polyèdres et qui ressemblent à des sphères.

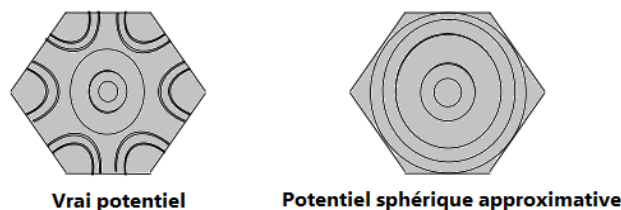


Figure3.18 Les équipotentielles de la maille primitive

En utilisant ces hypothèses simplificatrices concernant le potentiel et les conditions périodiques, on remplaçant le potentiel $V(r)$ de la cellule unitaire par un potentiel sphérique $U(r)$ et de le faire choisir comme potentiel d'un seul ion, On résout ensuite l'équation de Schrödinger numériquement, car une solution analytique ne peut généralement pas être trouvée. Puisque le potentiel est sphériquement symétrique, nous écrivons la fonction d'onde comme [25] :

$$\psi_{lm}(\vec{r}) = Y_{lm}(\theta, \phi)R_l(r) \quad (3.147)$$

Où Y_{lm} sont des harmoniques sphériques et la partie radiale $R_l(r)$ satisfait l'équation différentielle habituelle de Schrödinger.

$$R_l''(r) + \frac{2}{r}R_l'(r) + \frac{2m}{\hbar} \left(E - U(r) - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m r^2} \right) R_l(r) = 0 \quad (3.148)$$

Étant donné le potentiel $U(r)$ et toute valeur d'énergie E il existe un R_l unique qui résout ces équations et il est régulier à l'origine. Ces fonctions peuvent être calculées numériquement. Ensuite, nous écrivons la fonction d'onde comme:

$$\psi(r, E) = \sum_{lm} A_{lm} Y_{lm}(\theta, \phi) R_l(r, E) \quad (3.149)$$

Les solutions de l'équation de Schrödinger ne seront pas toutes acceptées car $\psi(r)$ et $\nabla\psi(r)$ doivent être continus lorsque r traverse le bord de la maille primitive.

Par conséquent, la continuité va imposer les conditions aux limites suivantes:

$$\begin{cases} \psi(r_0) = e^{-ikR}\psi(r_0 + R) \\ \hat{n}(r) \cdot \nabla\psi(r_0) = e^{-ikR}\hat{n}(r + R)\nabla\psi(r_0 + R) \end{cases} \quad (3.150)$$

Avec r_0 et $r_0 + R$ sont des points sur la surface de la maille primitive de Wigner-Seitz et $\hat{n}(r)$ est la normale dirigée vers l'extérieur de la surface.

III.8. Théorie de la fonctionnelle de densité DFT

La théorie de la fonctionnelle de la densité électronique a été développée par Hohenberg, Kohn et Sham [1964,1965]. Ces derniers montrent que l'énergie totale E

d'un système interagissant de spin non polarisé dans un potentiel externe est une fonctionnelle unique de la densité d'électron $\rho(r)$.

$$E = E[\rho] \quad (3.151)$$

Elle consiste en la réduction du problème à plusieurs corps en un problème à un seul corps dans un champ effectif prenant en compte toutes les interactions dans le système. L'idée fondamentale est que les propriétés exactes de l'état fondamentale d'un système formé de noyaux et d'électrons sont des fonctionnelles (fonction d'une fonction) de la seule densité électronique. Hohenberg-Kohn ont fait le lien entre le potentiel externe V_{ext} et la densité électronique. Dans lequel le potentiel extérieur peut contrôler le nombre des électrons dans les états électroniques par conséquent la densité électronique. Alors on peut déterminer l'énergie totale du système.

Une fois la densité électronique définie, il est nécessaire de poser les fondements de la sur lequel repose toute la DFT qui se résume en deux théorèmes.

III.8.1. Théorème 1

La densité électronique $\rho(r)$ est la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système quelconque. En d'autres termes, il existe d'une correspondance biunivoque entre la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(r)$ et le potentiel externe $V_{ext}(r)$ et donc entre $\rho(r)$ et la fonction d'onde de l'état fondamental ψ .

L'énergie de l'état fondamental d'un système à plusieurs électrons dans un potentiel externe V_{ext} peut s'écrire :

$$E[\rho] = E_{V_{ext}}[\rho] = \langle \psi | H | \psi \rangle \quad (3.152)$$

$$= \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{ext} | \psi \rangle$$

$$= \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{e-e} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle$$

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) \overline{d\vec{r}} \quad (3.153)$$

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{e-e}[\rho(\vec{r})] \quad (3.155)$$

$F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ est fonctionnelle de Hohenberg et Kohn.

$T[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie cinétique.

$V_{e-e}[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'interaction électron-électron

$\int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}$ Représente l'énergie l'interaction noyau-électron.

La fonctionnelle $E[\rho(r)]$ atteint sa valeur minimal lorsque la densité électronique $\rho(r)$ correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(r)$. Par conséquent, la densité de l'état fondamental peut être obtenue à partir du principe variationnel.

$$\frac{\delta E[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} = \mu \quad \text{avec } \mu \text{ est une constante}$$

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \tag{3.156}$$

Pour avoir $\rho_0(r)$ correspond à l'état fondamental, on doit minimiser $E(\rho)$, avec la condition $\int \rho(\vec{r}) d^3r = N$

$$\frac{\delta E[\rho(r)]}{\delta \rho} = V_{ext} + \frac{\delta F[\rho(r)]}{\delta \rho} \tag{3.157}$$

Soit $\rho_0(\vec{r})$ la densité exacte du système dans son état fondamental ψ , soit maintenant $\rho_{tes}(\vec{r})$ une autre densité de test différente de $\rho_0(\vec{r})$, avec $\int \rho_{tes}(\vec{r}) d^3r = N$, Calculons l'énergie associée à H dans l'état ψ_{tes} qui n'est pas son état fondamental :

$$\langle \psi_{tes} | H | \psi_{tes} \rangle = E(\rho_{tes}) \geq \langle \psi | H | \psi \rangle \Rightarrow E(\rho_{tes}) \geq E(\rho_0) \tag{3.158}$$

Avec $E(\rho_0) = E_0 = \langle \psi | H | \psi \rangle$ est l'énergie de l'état fondamental.

III.8.2. Théorème2 (Principe Variationnel)

Il existe une fonctionnelle universelle $E[\rho]$ exprimant l'énergie totale à partir de son nuage électronique via la fonction de la densité électronique $\rho(r)$, ou bien à travers les noyaux, valide pour tout potentiel externe $V_{ext}(r)$, est un nombre d'électrons N donné, l'énergie du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité électronique correspond à la densité exact de l'état fondamentale $\rho_0(r)$.

De ce cas l'énergie totale du système qui est une fonctionnelle de la densité électronique prend la forme suivante [37] :

$$E[\rho] = T[\rho] + \int \rho(r)V_{ext}(r)dr + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + E_{xc}[\rho] \quad (3.159)$$

Les théorèmes de Hohenberg-Kohn déclarent principalement qu'une fonctionnelle exacte de la densité existe cependant dans cette expression les formules de l'énergie cinétique et d'échange-corrélation restent toujours inconnues du fait que la contribution du premier terme à l'énergie totale est importante il ne peut pas être exprimé par une expression approximative contrairement au terme E_{xc} .

Kohn et Sham en 1965 [3], ont proposé une méthode pratique permettant d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT. En supposant l'existence système fictif de N électrons non interactif remplacé par système réel interactif dont l'état fondamental est caractérisé en tout point par la même densité $\rho(\vec{r})$ que le système d'électrons en interaction, du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentiel pour ce système fictif sont connues ainsi que ces électrons doivent être plongés dans un potentiel extérieur effectif. En remplaçant le terme d'énergie cinétique du système réel $T[\rho]$, par un terme $T_s[\rho]$ d'un système fictif, ayant la même densité que le système réel $\{\rho_s(r) = \rho(r)\}$.

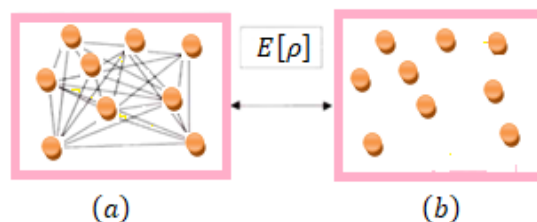


Figure3.19. (a) Système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle,
 (b) Système fictif de fermions indépendants de même énergie et de même densité électronique que le système réel.

De l'équation (3.157), Kohn et Sham ont proposés d'écrire

$$T[\rho] = T_s[\rho] + (T[\rho] - T_s[\rho]) \quad (3.160)$$

L'énergie de corrélation $E_c[\rho]$, la différence entre l'énergie totale exacte et l'énergie de Hartree-Fock :

$$E_c[\rho] = E_{exacte}[\rho] - E_{HK}[\rho] \quad (3.161)$$

Avec $E_c[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho]$ est l'erreur réalisée à cause de l'utilisation d'une énergie cinétique sur un système non-interactif.

On note ici que La fonction d'onde à N électrons donc doit être antisymétrique, et elle est remplacée par un déterminant de Slater [38], des fonctions d'onde mono électroniques :

$$\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1) & \phi_1(\vec{r}_1) \dots & \phi_1(\vec{r}_1) \\ \phi_2(\vec{r}_2) & \phi_2(\vec{r}_2) \dots & \phi_2(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \phi_N(\vec{r}_N) & \phi_N(\vec{r}_N) & \phi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (3.162)$$

$E = \langle \psi | H | \psi \rangle = E_H + E_x$; Avec E_x est l'énergie d'échange

$$E_H = \frac{ke^2}{2} \sum_{i,j \neq i} \iint |\phi_i(\vec{r})|^2 |\phi_i(\vec{r}')|^2 \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' \quad (3.163)$$

$$E_x = -\frac{ke^2}{2} \sum_{i,j \neq i} \iint \phi_i^*(\vec{r}) \phi_i^*(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \phi_i(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}') d^3r d^3r' \quad (3.164)$$

On sait bien que $V_{e-e}[\rho] = E_H[\rho] + E_x[\rho] \quad (3.157)$

Donc :

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + E_H[\rho] + \underbrace{E_x[\rho] + E_c[\rho]}_{E_{xc}[\rho]} \quad (3.166)$$

$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho]$ est l'énergie fonctionnelle d'échange-corrélation il a l'avantage d'être beaucoup plus petit que les autres termes ce qui donne :

$$F_{HK}[\rho] = T_s[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (3.167)$$

Ainsi l'énergie totale du système s'écrira :

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int \rho(r) V_{ext}(r) d^3r + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} d^3r d^3r' + E_{xc}[\rho] \quad (3.168)$$

L'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham en utilisant le principe variationnel est de la forme suivante:

$$\left\{ \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 + V_{eff}^{KS}(\vec{r})}_{H_{KS}} \right\} \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (3.169)$$

$\phi_i(\vec{r})$, ε_i sont appelés respectivement, orbitales et énergies de Kohn et Sham

$V_{eff}^{KS}(\vec{r})$ est le potentiel effectif de Kohn et Sham.

$$V_{eff}^{KS}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \quad (3.170)$$

$$V_{eff}^{KS}(\vec{r}) = \frac{\delta E_H[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta E_{ext}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (3.171)$$

Avec

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (3.172)$$

III.8.3. L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale LDA (local density approximation) [39,40], est basée pratiquement sur le modèle du gaz uniforme d'électron qui c'était déjà présenté dans les travaux de Tomas et Fermi. L'idée de LDA est de considérer le potentiel d'échange-corrélation comme une quantité locale définie en un point r , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce même point r . Dans une densité électronique variant (lentement), Kohn et Sham ont proposé un développement de l'énergie d'échange-corrélation :

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc} \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} + \int [|\nabla \rho|^2] \varepsilon_{xc}(\vec{r}) d^3\vec{r} + \dots \quad (3.173)$$

Le terme en gradient au premier ordre ainsi que ceux d'ordre supérieur sont alors omis, conduisant à la formulation

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc} \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (3.174)$$

L'énergie d'échange-corrélation s'exprime selon l'équation suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (3.175)$$

$\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})]$ Est l'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz homogène d'électrons de densité constante est égale à sa valeur en \vec{r} .

Exemple

L'énergie d'échange formulée par Dirac est de la forme

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = -C_x \int \rho^{4/3}(r) d^3r$$

$$C_x = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{1/3}$$

La méthode X_α proposée par Slater donne quant à elle

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = -\frac{3}{2} \alpha C_x \int \rho^{4/3}(r) d^3r$$

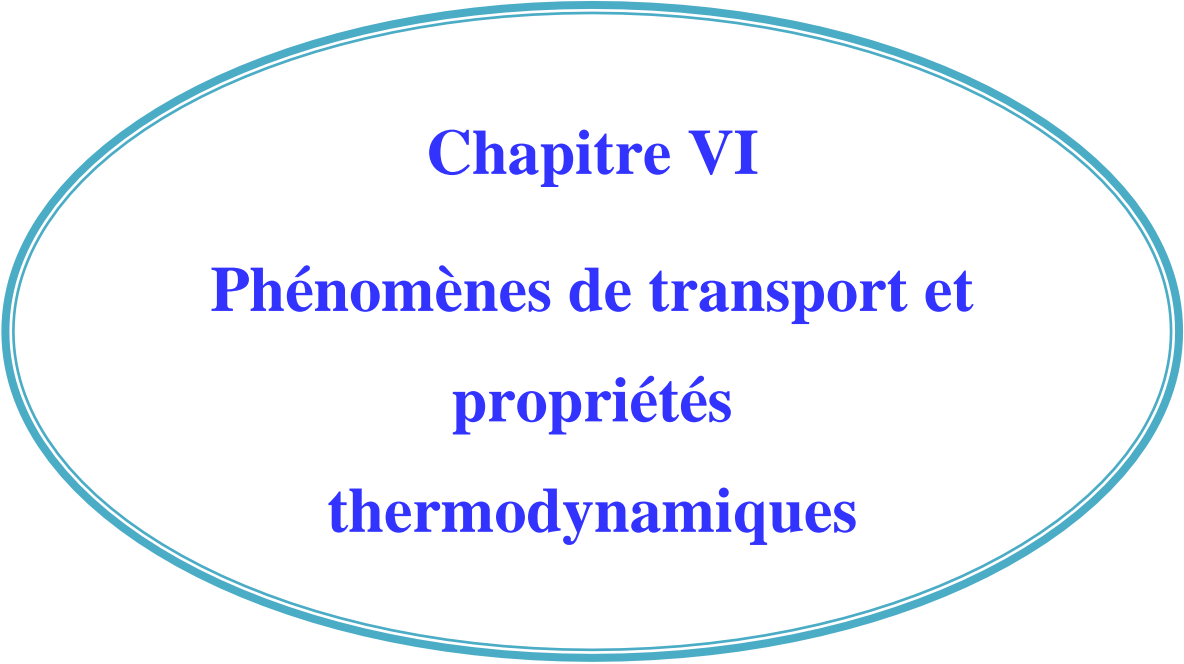
Avec α un paramètre empirique ajustable. La valeur $\alpha = 2/3$ permet de retrouver l'expression de Dirac. La valeur $\alpha = 3/4$ permet d'obtenir de bons résultats pour les atomes et les molécules. L'énergie de corrélation $E_c[\rho]$ est nulle dans la méthode X_α .

III.8.4. Approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé GGA (Generalised Gradient Approximation) [41,42], est basé sur la plupart des corrections à la LDA utilisées aujourd'hui qui consiste à tenir compte des variations locales de la densité $\rho(r)$, à travers son gradient $\vec{\nabla}\rho(r)$, c.-à-d. inclure une correction de gradient, pour prendre en compte localement des inhomogénéités des densités dans le traitement de l'énergie d'échange-corrélation.

Dans cette approximation, l'expression d'échange s'écrit en fonction de la densité électronique et son gradient sera sous la forme suivante [43] :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) f_{xc}(\rho(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho(r)) d^3\vec{r} \quad (3.178)$$



Chapitre VI
Phénomènes de transport et
propriétés
thermodynamiques

VI.1. Equation de Boltzmann

VI.1.1. Introduction

L'équation de Boltzmann rend compte de l'évolution de la répartition des particules dans un gaz, en prenant en compte les collisions entre particules. Ce sera notre outil principal pour étudier le gaz d'atomes par la suite,

L'équation de Boltzmann (1872) est une équation intégro-différentielle de la théorie cinétique qui décrit l'évolution d'un gaz peu dense hors d'équilibre. Elle permet notamment d'étudier la relaxation du gaz d'un état d'équilibre local vers l'équilibre global caractérisé par la distribution de Maxwell des vitesses.

Pour d'écrire l'approche classique de l'équation de Boltzmann [44,45] on considère la fonction de distribution f dans l'espace des phases $d\vec{r}d\vec{v}$. Alors, si les électrons ne subissent pas de chocs, leur nombre dans l'élément de volume $d\Omega = d^3r d^3p$ se conserve, et en utilisant le théorème de Liouville on obtient

$$f\left(\vec{r} + \frac{\vec{P}}{m} dt, \vec{P} + \vec{F} dt, t + dt\right) \quad (4.1)$$

Pendant un certain temps dt un nombre d'électrons entrent et sortent du volume élémentaire $d\Omega$ cela permet d'écrire :

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t}(\vec{r}, \vec{P}, t) \right|_{coll} dt + f(\vec{r}, \vec{P}, t) = f\left(\vec{r} + \frac{\vec{P}}{m} dt, \vec{P} + \vec{F} dt, t + dt\right) \quad (4.2)$$

Ou' le terme $\left. \frac{\partial f}{\partial t}(\vec{r}, \vec{P}, t) \right|_{coll} dt$ correspond à décrire les collisions dans le volume $d\Omega$. L'équation (4.2) peut également s'écrire comme :

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{drift} + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{ext} + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll} \quad (4.3)$$

Ainsi que

$$\frac{df(\vec{r}, \vec{v}, t)}{dt} = \left[\frac{\partial f(\vec{r}, \vec{v}, t)}{\partial t} \right]_{collisions} \quad (4.4)$$

$$\frac{df(\vec{r}, \vec{v}, t)}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial v} \frac{\partial v}{\partial t} \quad (4.5)$$

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} \cdot \vec{v} + \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} \cdot \vec{F} = \frac{\partial f}{\partial t} \Big|_{coll} \quad (4.6)$$

$\frac{\partial f}{\partial t}$ décrit l'évolution temporelle de f c'est le changement de probabilité d'occupation

$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{drift} = \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} \cdot \vec{v}$ traduit le transport des phonons dans la structure, c'est un terme advectif c'est le courant de drift qui exprime l'influence des phénomènes de diffusion par exemple :

Considérons un nuage de particules électrons et aucune particule à l'extérieur nuage. Du faite de la vitesse des électrons cet état va évaluée les molécules vaut diffusées vers les régions vides et au bout de certain temps l'ensemble tendras vers une situation homogène.

$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{ext} = \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} \cdot \vec{F}$ c'est la force externe qui représente l'action de forces extérieures sur les particules résultant d'un champ extérieur. Ce terme est donc nul dans notre étude.

$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll}$ le dernier membre, dit « terme de collisions », permet de prendre en compte l'ensemble des processus de diffusion / collision. Il est généralement difficile à exprimer car les effets à l'origine de ces collisions sont nombreux, interdépendants et souvent une caractéristique propre à chaque matériau.

Ou encore l'équation (4.6) s'écrit :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla}_r f + \frac{\vec{F}}{m} \cdot \vec{\nabla}_v f = \frac{\partial f}{\partial t} \Big|_{coll} \quad (4.7)$$

Dans cette expression, nous avons introduit la distribution des phonons sur un mode que nous avons notée f . À l'équilibre, cette fonction de distribution ne dépend que de l'énergie E et nous la notons f_0 est une distribution qui représente un équilibre

local pour le système. Le terme de collision contient les informations concernant la diffusion des électrons. Globalement les collisions ont pour effet de ramener le système vers un équilibre local. Cet état est donc localement représenté par une distribution qui est la fonction de Fermi Dirac :

$$f_0 = \frac{1}{\exp\left(\frac{(E - \mu)}{K_B T}\right) + 1} \quad (4.8)$$

Dans cette expression de f_0 , nous retrouvons le potentiel chimique que nous avons noté μ , la constante de Boltzmann K_B et la température T . Dans un système, nous appliquons une perturbation, comme un gradient de température. Pour prendre en compte cette perturbation, nous ajoutons une contribution plus faible à la fonction f_0 .

VI.1.2. Approximation du temps de relaxation

Si nous laissons le système libre lequel est soumis dans un temps restreint à cette perturbation, il est évident que le système déséquilibré va revenir dans son état d'équilibre. Ce sont les processus de collisions qui permettent le retour à l'équilibre. Or le temps nécessaire à ce retour à l'équilibre est ce que nous appelons le temps de relaxation et que nous notons τ .

Les informations concernant la diffusion des électrons est s'exprimées par le terme de collision. Généralement les collisions ont pour effet de ramener le système vers un équilibre local donc cet état est localement représenté par une distribution qui est la fonction de Fermi Dirac :

$$f(\vec{r}, \vec{p}, t) \rightarrow f_0(\vec{r}, \varepsilon_p) = \frac{1}{1 + e^{\frac{\varepsilon_p - \mu(\vec{r})}{k_B T(\vec{r})}}} \quad (4.9)$$

La méthode la plus simple décrire cette relaxation est de supposer que le nombre de particules dans chaque élément de volume, $f d\Omega$ relaxe vers le volume à l'état d'équilibre $f_0 d\Omega$ selon un processus de Poisson de paramètre $\tau(\vec{r}, \vec{p})$. On a alors très souvent, nous limitons l'expression de Boltzmann associée à ces phénomènes de collision par une expression différentielle du premier ordre :

$$(f(t + dt) - f_0) = (f(t) - f_0) \left(1 - \frac{dt}{\tau(\vec{r}, \vec{p})}\right) \quad (4.10)$$

Au temps $t = 0$, nous basculerons de toutes les forces externes du système. Par diffusion, le système atteint à nouveau l'état d'équilibre thermodynamique, qui sera décrit en approximation linéaire par :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll} = -\frac{f(\vec{r}, \vec{p}, t) - f_0(\vec{r}, \vec{p})}{\tau(\vec{r}, \vec{p})} = -\frac{\delta f}{\tau} \quad (4.11)$$

Ce modèle est appelé approximation du temps de relaxation. Ici, $f_0 = f_0(\vec{r}, \vec{p}, t)$ est une fonction de distribution qui décrit un équilibre local à chaque position r et à l'instant t . Le temps de relaxation τ décrit la vitesse à laquelle le système atteint à nouveau l'équilibre thermodynamique. En l'absence de termes de streaming, nous avons la solution du processus de relaxation est

$$f(\vec{r}, \vec{p}, t) - f_0(\vec{r}, \vec{p}) = [f(\vec{r}, \vec{p}, 0) - f_0(\vec{r}, \vec{p})]e^{-\frac{t}{\tau(\vec{r}, \vec{p})}} \quad (4.12)$$

$$\frac{\partial \delta f}{\partial t} = -\frac{\delta f}{\tau} \quad \Rightarrow \quad \delta f(\vec{r}, \vec{p}, t) = \delta f(\vec{r}, \vec{p}, 0)e^{-t/\tau} \quad (4.13)$$

Ce temps de relaxation ne dépend pas des forces externes

Pour un état stable $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right) = 0$, nous obtenons

La solution de l'équation de Boltzmann sans champ magnétique et à partir des équations (4.6) et (4.11), on obtient l'équation de Boltzmann que l'on doit résoudre

$$\frac{\partial f}{\partial \vec{r}} \cdot \vec{v} + \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} \cdot \vec{F} = -\frac{f(\vec{r}, \vec{p}, t) - f_0(\vec{r}, \vec{p})}{\tau(\vec{r}, \vec{p})} \quad (4.14)$$

Ou bien

$$\langle \vec{v}_r f, \vec{v} \rangle + \frac{1}{\hbar} \langle \vec{v}_p f, \vec{F}_a \rangle = -\frac{f(\vec{r}, \vec{p}, t) - f_0(\vec{r}, \vec{p})}{\tau(\vec{r}, \vec{p})} \quad (4.15)$$

C'est l'équation fondamentale pour la description des processus stationnaires dans l'approximation du temps de relaxation. Pour les petites perturbations, nous évaluons dans une série:

$$f(\vec{r}, \vec{p}) = f_0(\vec{r}, \vec{p}) + f^{(1)}(\vec{r}, \vec{p}) + f^{(2)}(\vec{r}, \vec{p}) + \dots \quad (4.16)$$

et ne considère que les termes linéaires menant à :

$$\langle \vec{v}, \vec{\nabla}_r f_0(\vec{r}, \vec{p}) + \vec{\nabla}_r f^{(1)}(\vec{r}, \vec{p}) \rangle + \frac{1}{\hbar} \langle \vec{F}_a, \vec{\nabla}_p f_0(\vec{r}, \vec{p}) + \vec{\nabla}_p f^{(1)}(\vec{r}, \vec{p}) \rangle = -\frac{f^{(1)}(\vec{r}, \vec{p})}{\tau(\vec{p})} \quad (4.17)$$

Comme les gradients $\vec{\nabla}_r$ et $\vec{\nabla}_p$ dépendent déjà linéairement de la perturbation, les dérivations de $f^{(1)}$ sont de second ordre et $f^{(2)}$ sont donc négligées. Nous trouvons:

$$\vec{\nabla}_r f_0(\vec{r}, \vec{p}) = \vec{\nabla}_r \left(\frac{1}{1 + e^{\frac{\epsilon_p - \mu(\vec{r})}{k_B T(\vec{r})}}} \right) = \frac{\partial f_0}{\partial E} \left(\vec{\nabla}_r \mu + (E - \mu) \frac{\vec{\nabla}_r T}{T} \right) \quad (4.18)$$

Et

$$\vec{\nabla}_p f_0(\vec{r}, \vec{p}) = \vec{\nabla}_p \left(\frac{1}{1 + e^{\frac{\epsilon_p - \mu(\vec{r})}{k_B T(\vec{r})}}} \right) = \frac{\partial f_0}{\partial E} \vec{\nabla}_p E_p = \frac{\partial f_0}{\partial E} \hbar \vec{v} \quad (4.19)$$

Pour un champ électrique $\vec{F} = q\vec{E}$

$$-\frac{f^{(1)}(\vec{r}, \vec{p})}{\tau(\vec{r}, \vec{p})} = \frac{\partial f_0}{\partial E} \langle \vec{v}, q\vec{E} + \vec{\nabla}_r \mu + (E - \mu) \vec{\nabla}_r \ln(T) \rangle \quad (4.20)$$

Les trois termes sur le côté droit décrivent

- $q\vec{E} \rightarrow$ La loi ohmique
- $\vec{\nabla}_r \mu \rightarrow$ Diffusion des particules
- $(E - \mu) \vec{\nabla}_r \ln(T) \rightarrow$ Phénomènes de transport de chaleur

Les électrons de Kohn Sham voient un potentiel périodique, ils sont donc repérés par un indice de bande et un vecteur d'onde \vec{k} . En nous plaçant dans une approximation semi-classique, la dynamique des électrons est donnée par

$$\hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = e[\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}] = \vec{F} \quad (4.21)$$

L'équation (4.21) devient

$$\vec{v}_k^n \cdot \frac{\partial f^n}{\partial T} \vec{\nabla} T + \frac{1}{\hbar} \frac{\partial f^n}{\partial \vec{k}} (-e[\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}]) = \frac{f_0 - f^n}{\tau(\vec{k})} \quad (4.22)$$

Car f^n ne dépend de \vec{r} qu'à travers T . On suppose τ indépendant de \vec{r} .

On voit qu'il est nécessaire de résoudre cette équation seulement dans deux cas simples, $\vec{B} = 0$ et $\vec{\nabla} T = 0$.

Lorsque le champ magnétique est nul, on obtient [77, 46] les expressions suivantes pour les densités de courant électrique et thermique.

VI.1.3. Le terme de collision

La fonction de distribution f_k décrit la probabilité de trouver un électron dans l'élément d'espace infinitésimal d^3k autour de k . La valeur de f_k est augmentée par la diffusion d'électrons d'un certain état k' dans k ou diminuée par la diffusion de k dans un certain état k' . La fonction $S(k', k)$ décrit la probabilité qu'un événement de diffusion se produise dans l'unité de temps. Pour le calcul du terme de collision, il faut additionner tous les états initiaux possibles k' , pondérés par son occupation, et tenir compte de la disponibilité de l'état final.

Supposons connue la probabilité de transition $S(\vec{k}, \vec{k}')$ qu'un électron passe de l'état \vec{k} à l'état \vec{k}' sous l'effet des chocs avec les centres diffuseurs présents dans le matériau. Dans un tel cas, la variation du taux d'occupation est donnée par l'intégrale de collision :

$$\left(\frac{\partial f_k}{\partial t}\right)_{coll} = \sum_{k'} S(k, k') f_{k'} (1 - f_k) - \sum_{k'} S(k', k) f_k (1 - f_{k'}) \quad (4.23)$$

Où les sommes sur k' tiennent compte de tous les états vers lesquels les électrons k , Enfin ces transitions sont pondérées par le taux d'occupation de l'état de départ f_k ou $f_{k'}$ et le taux de place vacante $(1 - f_k)$ ou $(1 - f_{k'})$.

Et donc de l'équation (4.11) on obtient :

$$\frac{1}{\tau(\vec{k})} = - \sum_{\vec{k}'} \frac{f_{\vec{k}'} - f_{\vec{k}}}{f_{\vec{k}} - f_0(\varepsilon_{\vec{k}})} S(\vec{k}, \vec{k}') \quad (4.24)$$

$S(\vec{k}, \vec{k}')$ est la probabilité de transition qui contient le détail des mécanismes de diffusion des électrons.

VI.2. Vitesse et libre parcours moyen

Dans un solide, les atomes ou molécules oscillent autour de leur position d'équilibre. En revanche, dans un liquide ou dans un gaz, les particules se déplacent en s'entrechoquant continuellement. On introduit alors la notion de libre parcours moyen. On appelle libre parcours moyen la distance moyenne parcourue par une particule entre deux chocs successifs.

Considérons deux particules de vitesses v et v' . La moyenne de leur vitesse relative $\langle \Delta v \rangle = \langle |v - v'| \rangle$ est :

$$\langle \Delta v \rangle = \int d^3v \int d^3v' P(v)P(v')|v - v'| \quad (4.25)$$

Où $P(v)$ est la distribution de vitesse de Maxwell,

$$P(v) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) \quad (4.26)$$

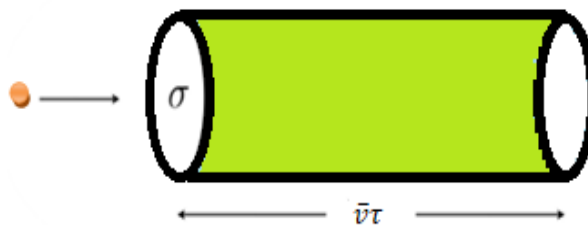


Figure 4.1 libre parcoure moyen.

L'équation $n\sigma\bar{v}\tau = 1$ qui donne le temps de diffusion τ dans termes du nombre de densité n , la vitesse relative du couple de particules moyen \bar{v} et la section efficace totale de la diffusion à deux particules σ . L'équation dit en moyenne, qu'il doit y avoir une particule dans le tube. Qui découle de la forme de la distribution de Boltzmann en équilibre $f_0(p)$.

$$\bar{v} \equiv \langle \Delta v \rangle = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{k_B T}{m}\right)^{1/2} \quad (4.27)$$

Notez que $\bar{v} = \sqrt{2}v'$, où v' est la vitesse moyenne des particules, Soit σ la section efficace totale de diffusion, qui pour les sphères dures est $\sigma = \pi d^2$, où d est le diamètre de la sphère dure. Ensuite, la vitesse à laquelle les particules se dispersent est

$$\frac{1}{\tau} = n\sigma\bar{v} \quad (4.28)$$

Le libre parcours moyen des particules est simplement

$$l \equiv v'\tau = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma} \quad (4.29)$$

Bien que la longueur de diffusion ne dépende pas de la température dans ce formalisme, le temps de diffusion dépend de T , avec

$$\tau(T) = \frac{1}{n\sigma\bar{v}} = \frac{\sqrt{\pi}}{4n\sigma} \left(\frac{m}{k_B T} \right)^{1/2} \quad (4.30)$$

Comme $T \rightarrow 0$, le temps de collision diverge de $\tau \propto T^{-1/2}$, car les particules se déplacent en moyenne plus lentement à des températures plus basses. Le libre parcours moyen, cependant, est indépendant de T et est donné par $\tau = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma}$.

VI.3. Conduction isotherme

VI.3.1. Propriétés de transport

Les propriétés de transport d'électrons peuvent être étudiées en mesurant la réponse des électrons de conduction à un gradient de température ou à des champs externes tels qu'un champ électrique, un champ magnétique ou une combinaison de ceux-ci appliqués à un échantillon.

Nous modéliserons la conduction électrique en utilisant le modèle de Drude. La force sur un électron est donnée par la loi de la force de Lorentz:

$$\vec{F} = -e[\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}] \quad (4.31)$$

Pour le cas où $B = 0$, cela se réduit évidemment à $\vec{F} = -e\vec{E}$. Par conséquent, l'équation du mouvement est:

$$\vec{F} = m \frac{d\vec{v}}{dt} = -e\vec{E} \quad (4.32)$$

Or, cela implique qu'un électron serait indéfiniment accéléré en l'absence de toute collision, avec des phonons ou des défauts de réseau (impuretés). Si la vitesse de dérive v s'éteint dans un certain temps τ , nous pouvons incorporer l'effet de collision dans une équation de mouvement efficace, Un état stationnaire sera établi dans un temps de l'ordre de τ lors de l'application d'un champ électrique \vec{E} . L'équation de mouvement de l'électron de conduction en présence d'un champ électrique E est alors exprimée par le modèle de Drude:

$$m \left(\frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau} \right) \vec{v} = -e\vec{E} \quad (4.33)$$

Où le deuxième terme proportionnel à la vitesse de dérive représente la force de frottement et joue un rôle dans la résistance au mouvement accéléré de l'électron par le champ électrique, jusqu'à ce que les collisions réduisent la vitesse. L'équation de Drude concerne les vitesses de dérive moyennes, ce qui réduit l'équation ci-dessus à:

$$\frac{m}{\tau} \vec{v} = -e\vec{E} \quad (4.34)$$

Où \vec{v} est la vitesse de dérive constante. Par conséquent:

$$\vec{v} = -\frac{e\tau}{m} \vec{E} = -\mu\vec{E} \quad (4.35)$$

Avec $\mu \equiv \frac{e\tau}{m}$

Où nous avons défini la mobilité μ .

Supposons qu'il y ait n électrons par unité de volume, $n = N/V$. Ensuite, la densité de courant est juste:

$$\vec{j} = -ne\vec{v} = \left(\frac{ne^2\tau}{m} \right) \vec{E} = \sigma\vec{E} \quad (4.36)$$

Avec $\sigma \equiv \frac{ne^2\tau}{m}$ (4.37)

Pour laquelle est la loi d'Ohm; la conductivité électrique étant σ . La résistivité est définie ainsi comme l'inverse de la conductivité $\left(\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{m}{ne^2\tau} \right)$

Le mouvement de dérive \vec{v} est superposé à l'ensemble du mouvement thermique dans l'espace k . Autrement dit, la surface de Fermi est décalée par la valeur :

$$\delta\vec{k} = \frac{m\vec{v}}{\hbar} \quad ; \quad (\vec{p} = \hbar\vec{k}, \vec{p} = m\vec{v})$$

Insérer notre expression pour \vec{v} :

$$\delta\vec{k} = -\frac{e\tau}{\hbar}\vec{E} \quad (4.38)$$

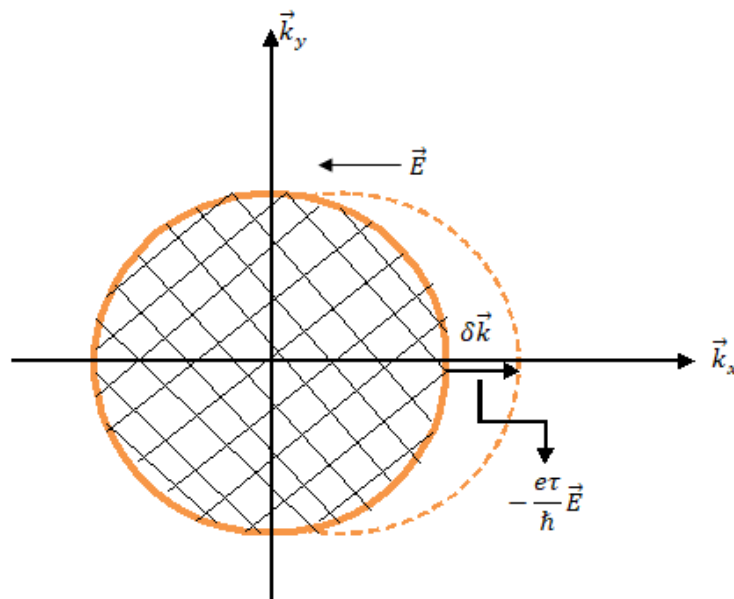


Figure La surface de Fermi établit un état stationnaire après un déplacement de $\delta\vec{k} = -(e\tau/\hbar)\vec{E}$ en présence d'un champ électrique \vec{E} .

Pour imaginer ce qui se passe: considérez une sphère, puis un champ électrique est appliqué. L'application du champ décale légèrement la sphère, dans la direction opposée au champ. Les états proches de la surface de la sphère se déplacent vers de nouveaux états dans la sphère déplacée. Maintenant la raison pour laquelle τ est appelé le temps de relaxation est la suivante. Supposons que le champ électrique soit désactivé. Le processus de diminution de la vitesse de dérive \vec{v} jusqu'à zéro suivra l'équation du mouvement:

$$m\left(\frac{d\vec{v}}{dt} + \frac{\vec{v}}{\tau}\right) = 0 \quad (4.39)$$

Dont la solution est réduite à

$$\vec{v}(t) = \vec{v}_0 e^{-t/\tau} \quad (4.40)$$

VI.3.2. Electron libre dans un champ magnétique

L'équation de mouvement pour le déplacement $\delta\vec{k}$ de la sphère de Fermi correspond à des particules soumises à la force de Lorentz et aussi le frottement dû aux collisions

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = \hbar \frac{d}{dt}(\delta\vec{k}) = \underbrace{-e[\vec{E} + \delta\vec{v} \times \vec{B}]}_{\vec{F} \text{ Lorentz}} - \underbrace{\frac{\hbar}{\tau} \delta\vec{k}}_{\vec{F} \text{ frottement}} \quad (4.41)$$

$$m \left(\frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau} \right) \delta\vec{v} = -e[\vec{E} + \delta\vec{v} \times \vec{B}] \quad (4.42)$$

Soit \vec{B} le champ magnétique // à \vec{oz} ; Les équations de mouvement des électrons $\vec{B} =$

$$(0,0,B) \Rightarrow \begin{cases} m \left(\frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau} \right) \delta v_x = -e(E_x + B\delta v_y) \\ m \left(\frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau} \right) \delta v_y = -e(E_y - B\delta v_x) \\ m \left(\frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau} \right) \delta v_z = -e(E_z) \end{cases} \quad (4.43)$$

Au régime continu et le champ électrique statique (vitesse constante), les dérivées par rapport aux temps sont nulles ($\vec{E} \Rightarrow \frac{d}{dt} = 0$)

$$\begin{cases} \delta v_x = \frac{e\tau}{m} E_x - \frac{e\tau B}{m} \delta v_y = \frac{e\tau}{m} E_x - \omega_c \tau \delta v_y \\ \delta v_y = -\frac{e\tau}{m} E_y + \frac{e\tau B}{m} \delta v_x = -\frac{e\tau}{m} E_y + \omega_c \tau \delta v_x \\ \delta v_z = -\frac{e\tau}{m} E_z \end{cases} \quad (4.44)$$

Avec $\omega_c = \frac{eB}{m}$ est la fréquence cyclotron.

En résolvant pour δv_x et δv_y on obtient

$$\begin{cases} \delta v_x = \frac{-(e\tau/m)}{1 + (\omega_c \tau)^2} (E_x - \omega_c \tau E_y) \\ \delta v_y = \frac{-(e\tau/m)}{1 + (\omega_c \tau)^2} (E_y + \omega_c \tau E_x) \\ \delta v_z = -\frac{e\tau}{m} E_z \end{cases} \quad (4.45)$$

La densité de courant pour des électrons dans la direction oz est donné par : $\vec{j} = nq\vec{v}$

$$\vec{j} = n(-e)\delta\vec{v} \quad ; \quad \text{Avec} \quad \sigma = \frac{ne^2\tau}{m}$$

$$\begin{cases} J_x = \frac{\sigma}{1 + (\omega_c \tau)^2} (E_x - \omega_c \tau E_y) \\ J_y = \frac{\sigma}{1 + (\omega_c \tau)^2} (E_y + \omega_c \tau E_x) \\ J_z = \sigma E_z \end{cases} \quad (4.46)$$

On peut écrire sous forme matricielle

$$\begin{pmatrix} J_x \\ J_y \\ J_z \end{pmatrix} = \left(\frac{\sigma}{1 + (\omega_c \tau)^2} \right) \begin{pmatrix} 1 & -\omega_c \tau & 0 \\ \omega_c \tau & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 + (\omega_c \tau)^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (4.47)$$

$\vec{j} = \sigma \vec{E}$; Généralement σ est un tenseur.

VI.3.3. Conduction thermique

Drude a tenté de calculer la conductivité thermique κ due aux électrons mobiles en utilisant la théorie cinétique de Boltzmann.

$$\kappa = \frac{1}{3} n c_v \bar{v}^2 \lambda \quad (4.48)$$

Où c_v est la capacité thermique par particule, \bar{v} est la vitesse thermique moyenne et $\lambda = \bar{v} \tau$ est la longueur de diffusion. Pour un gaz conventionnel, la capacité calorifique par particule est

$$c_v = \frac{3}{2} k_B \quad (4.49)$$

Et

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \quad (4.50)$$

En supposant que tout cela est vrai pour les électrons, nous obtenons :

$$\kappa = \frac{4 n \tau k_B^2 T}{\pi m} \quad (4.51)$$

Bien que cette quantité ait toujours le paramètre inconnu τ , c'est la même quantité qui se produit dans la conductivité électrique σ équation (4.37). Ainsi, nous pouvons regarder le rapport de la conductivité thermique à la conductivité électrique, connu sous le nom de nombre de Lorenz.

$$L = \frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{4}{\pi} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 \approx 0.94 \times 10^{-8} \left(W \cdot \frac{Ohm}{K^2} \right) \quad (4.52)$$

D'après les expressions de σ et κ obtenues par Drude, il est claire que le temps de relaxation disparaît en effet du quotient :

$$L = \frac{\frac{1}{3} n c_v \bar{v}^2 \lambda}{\frac{n e^2 \tau}{m} T} = \frac{c_v}{n T} \frac{m \bar{v}^2}{3 e^2} \quad (4.53)$$

Les formules issues de la statistique classique posé par Drude, c'est-à-dire $\frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3}{2} k_B T$ et $c_v = \frac{3}{2} n k_B$. Ce qui permet d'écrire :

$$\kappa = \frac{3 n k_B T}{2} \frac{k_B T}{m} \quad (4.54)$$

Drude a obtenu ensuite les résultats de la statistique classique en utilisant(4.37) et (4.48) il vient que :

$$L = \frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{3}{2} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 \approx 1.11 \times 10^{-8} W \cdot \frac{Ohm}{K^2} \quad (4.56)$$

Ce résultat a été illustré que tous les métaux ont presque la même valeur de ce rapport, un fait connu sous le nom de loi Wiedemann-Franz. En fait, la valeur prédite pour ce rapport n'est qu'un peu inférieure à celle mesurée expérimentalement (Voir tableau).

Tableau: grandeur des coefficients de conduction électrique et thermique dans quelques matériaux à T ambiante [47].

Matériaux	ρ	$\kappa(W/m.K)$
cuivre	$1.7 \mu\Omega.cm$	390
fer	$9.7 \mu\Omega.cm$	59
aluminium	$2.7 \mu\Omega.cm$	237
Germanium pur	$50 \Omega.cm$	60
Eau pure	$18 M\Omega.cm$	0.6

Exemple

Sachant que la résistivité du cuivre est de l'ordre de $17 \cdot 10^{-7} \Omega.cm$ à la température ambiante.

- Donner la valeur du temps de relaxation des électrons de conduction et le libre parcours moyen

Solution

On sait que : $\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}$ et $\sigma = 1/\rho \Rightarrow \tau = \frac{m}{ne^2\rho}$ A.N: $\tau = 2.46.10^{-14}s$

$$l = v_F \cdot \tau \quad \text{A.N: } l = 3.86 \cdot 10^{-8}m$$

VI.3.4. Loi de Fourier

En conduction thermique il existe presque la même situation de la loi d’Ohm lorsqu’on met un barreau métallique entre deux températures différentes T_1 et T_2 avec $T_2 > T_1$, la chaleur s’écoule le long du gradient thermique, c'est-à-dire de l'extrémité la plus chaude vers l'extrémité la plus froide. ce qui fait apparaitre une puissance thermique P qui traverse ce barreau et qui soumette à la loi de Fourier ($P = \Lambda \Delta T$) ; avec $\Delta T = T_2 - T_1$; Λ est la conductance thermique, en Watt/K ,

Les observations montrent que la densité de courant thermique \vec{q} (quantité de chaleur circulant à travers une unité de surface par unité de temps) est proportionnelle au gradient de température($\vec{\nabla}T$).

Cette expression est aussi la conséquence d’une loi locale vectorielle qui s’appelle loi de Fourier :

$$\vec{q} = -\kappa\vec{\nabla}T \tag{4.57}$$

Où \vec{q} est la densité de flux de chaleur, κ la conductivité thermique.

Dans les isolants, la chaleur est entièrement transportée par les phonons, mais dans les métaux, la chaleur peut être transportée à la fois par les électrons et les phonons. La conductivité thermique κ est donc égale à la somme des deux contributions,

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_{ph} \tag{4.58}$$

Où κ_e et κ_{ph} se réfèrent respectivement aux électrons et aux phonons. Dans la plupart des métaux, la contribution des électrons dépasse largement celle des phonons, en raison de la grande concentration d'électrons. Typiquement $\kappa_e = 10^2\kappa_{ph}$.

VI.4. La chaleur spécifique

De nombreuses propriétés, comme la relation de dispersion, peuvent être expliquées classiquement en terme simple vibrations des ions cristallins, d'autres nécessitent un traitement quantique telles que les propriétés statistiques. Les phonons peuvent simplement être vus comme des oscillateurs harmoniques qui ne portent pas de spin (ou spin 0). Ils peuvent donc être décrits avec précision par des bosons à énergie.

$$E_n(k) = \hbar\omega(k) \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (4.59)$$

Nous pouvons maintenant calculer la densité de mode des phonons du cristal, ou le nombre de modes de vibration compris entre ω et $\omega + d\omega$, c'est-à-dire

$$D(\omega)d\omega = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{\omega}^{\omega+d\omega} dk \quad (4.60)$$

Mais $d\omega = \nabla_{\mathbf{k}}\omega dk$

Par conséquent
$$D(\omega) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{\omega}^{\omega+d\omega} \frac{dS_{\omega}}{|\nabla_{\mathbf{k}}\omega|} \quad (4.61)$$

Supposons maintenant que nous avons 3 modes de faible énergie à dispersion linéaire, un mode longitudinal $\omega_L(k) = c_L k$ et deux modes transverses $\omega_T(k) = c_T k$, donc, $\nabla\omega_{L,T}(k) = c_{L,T}$, qui implique que $\int dS = 4\pi k^2$. Cela conduit à une densité d'état.

$$D_{L,T}(\omega)d\omega = \frac{k^2}{2\pi^2 c_{L,T}} = \frac{\omega^2}{2\pi^2 c_{L,T}^3} \quad (4.62)$$

$$D_{Total}(\omega)d\omega = \frac{\omega^2}{2\pi^2} \left(\frac{1}{c_L^3} + \frac{2}{c_T^3} \right) \quad (4.63)$$

Dans le cas isotrope.

D'après les statistiques, nous savons que la probabilité de trouver un état à $E = E_n$; E est donnée par la distribution de Boltzmann $P_n \sim E_n / K_B T$, avec la normalisation $\sum P_n = 1$. Par conséquent,

$$P_n = e^{-n\hbar\omega / K_B T} (1 - e^{-\hbar\omega / K_B T}) \quad (4.64)$$

Donc de la condition de normalisation. On peut maintenant calculer l'énergie moyenne à ω ,

$$\begin{aligned}
 E(\omega) &= \sum E_n P_n = \hbar\omega(1 - e^{-\hbar\omega/K_B T}) \sum_{n=0}^{\infty} (n + 1/2) (e^{-\hbar\omega/K_B T})^n \\
 &= \hbar\omega \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{-\hbar\omega/K_B T} - 1} \right)
 \end{aligned}
 \tag{4.65}$$

Avec
$$n = \frac{1}{e^{-\hbar\omega/K_B T} - 1} \tag{4.66}$$

Ici $\langle n \rangle$ est la valeur attendue du nombre quantique n à, qui n'est rien d'autre que la distribution de Bose Einstein. Comme on le sait, les Bosons obéissent aux statistiques de Bose Einstein, où la fonction de distribution de Bose-Einstein est donnée par

$$f_{BE} = \frac{1}{e^{-\hbar\omega/K_B T} - 1} \tag{4.67}$$

L'excitation des phonons dans un réseau cristallin se traduit par une énergie interne U . A l'équilibre thermique, à une température T , cette énergie est la somme des énergies $\hbar\omega$ de chaque phonon, multipliée par le nombre moyen de phonons dans cet état. La dépendance en température de cette énergie donne la contribution des phonons à la capacité calorifique du cristal. Cette contribution est très importante à haute température. L'énergie moyenne totale peut alors être calculée à partir de la densité d'états comme:

$$\langle E \rangle = \int E(\omega) D(\omega) d\omega \tag{4.68}$$

Cela nous permet également de calculer la chaleur spécifique

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right) \tag{4.69}$$

Dans le cas isotrope et dans l'approximation de dispersion linéaire

$D(\omega) \sim \omega^2 / c_s^3$, Par conséquent

$$C_v = \frac{d}{dT} \int_0^{\infty} E(\omega) D(\omega) d\omega = \frac{d}{dT} \int_0^{\infty} \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/K_B T} - 1} D(\omega) d\omega$$

$$= \frac{d}{dT} \left\{ \frac{3}{2\pi^2} \frac{1}{c_s^3} \int_0^\infty \frac{\hbar\omega^3}{e^{\hbar\omega/K_B T} - 1} d\omega \right\} \quad (4.70)$$

avec $\frac{1}{c_s^3} = \left(\frac{1}{c_L^3} + \frac{2}{c_T^3} \right)$ et

$$\int_0^\infty \frac{\hbar\omega^3}{e^{\hbar\omega/K_B T} - 1} d\omega = \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} \frac{(K_B T)^4}{\hbar^3} dx \quad (4.71)$$

et en utilisant : $\int_0^{+\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \int_0^{+\infty} x^3 dx \sum_{n=1}^{+\infty} e^{-nx} = 3! \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{1}{n^4} = \frac{\pi^4}{15}$

Donc
$$C_v = \frac{d}{dT} \left\{ \frac{3(K_B T)^4}{2\pi^2 (\hbar c_s)^3} \underbrace{\int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx}_{=\pi^4/15} d\omega \right\} \quad (4.72)$$

La quantité c_s introduite est une mesure de la vitesse du son dans le cristal. Pour la chaleur spécifique nous trouvons finalement.

$$C_v = \frac{2\pi^2 K_B}{5} \left(\frac{K_B T}{\hbar c_s} \right)^3 \quad (4.73)$$

Notez que cela montre le comportement observé expérimentalement $C_v(T) \rightarrow 0$ pour $T \rightarrow 0$, qui ne peut pas être expliqué par la physique classique.

Où nous avons défini le variable $x = \hbar\omega / K_B T$ et où $\frac{1}{c_s^3}$ est la moyenne sur les 3 modes acoustiques. Le modèle de Debye suppose une dispersion linéaire ($\omega = ck$) et utilise l'analogie aux électrons où ($n = k_F^3 / 3\pi^2$) pour définir k_D . Puisque les phonons n'ont pas de spins, Ceci est réalisé en égalant le volume occupé par N vecteurs d'onde avec le volume d'une sphère de rayon k_D , on obtient:

$$N \frac{(2\pi)^3}{V} = n \cdot (2\pi)^3 = \frac{4\pi}{3} k_D^3 \Leftrightarrow n = \frac{k_D^3}{6\pi^2} \quad (4.74)$$

$K_B \theta_D = \hbar\omega_D = \hbar ck_D$; Ou (θ_D est la température de Debye)

$$C_v = \frac{12\pi^4 K_B}{5} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \cdot n \quad (4.75)$$

La température typique de Debye est de l'ordre de 100K. Enfin, en combinant ce résultat avec les contributions des électrons, nous obtenons l'expression valable pour les basses températures:

$$C_v = \gamma T + \beta T^3 \quad (4.76)$$

Avec γT pour les electrons *et* βT^3 pour les phonons .

Exemple

On considère les vibrations transversales, perpendiculaires au plan, d'un cristal bidimensionnel

- a) Ecrire l'expression de l'énergie interne du gaz de phonons, U sous forme d'une intégrale (on utilisera la statistique quantique de Bose-Einstein).
- b) Trouver l'expression de $C_v(T)$ en dérivant l'expression de l'énergie interne du gaz de phonons U par rapport à T . (On posera $x = \frac{\hbar\omega}{K_B T}$; \hbar étant la constante réduite de Planck et K_B la constante de Boltzmann.) On distinguera deux cas: basse température ($T \rightarrow 0$) et haute température ($T \rightarrow \infty$) . On montrera, en particulier, qu'à basse température, $C_v(T \rightarrow 0)$ varie comme $(T/\theta_D)^2$, et qu'à haute température, $C_v(T \rightarrow \infty)$ tend vers une constante que l'on déterminera.

On donne : $\int_0^\infty \frac{x^2}{e^x - 1} dx = 2.4$.

Solution

L'énergie interne du gaz de phonons, U avec vibration transversale.

$$U = \int_0^{\omega_D} D(\omega) (\langle n \rangle + 1/2) \hbar\omega d\omega = U(T) + U_0$$

Avec $\langle n \rangle = \frac{1}{e^{(\hbar\omega/K_B T)} - 1}$ qui représente le nombre d'occupation moyen des phonons dans le mode normal K k , pour un système en équilibre à la température T . On l'appelle la fonction de distribution de Bose-Einstein.

Aux basses températures ($T \rightarrow 0$) et dans l'approximation de Debye On pose

$$x = \frac{\hbar\omega}{K_B T}; \text{ lorsque } T \rightarrow 0^+ \Rightarrow x \rightarrow +\infty$$

$$U = \int_0^\infty \frac{x^2 dx}{e^x - 1} + U_0 = 9.6 N^2 K_B \frac{T^3}{\theta_D^2}$$

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = 28.8N^2 K_B \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^2$$

A haute température et dans l'approximation de Debye

$$\exp\left(\frac{\hbar\omega}{K_B T}\right) \approx 1 + \frac{\hbar\omega}{K_B T} \text{ lorsque } T \rightarrow +\infty. \text{ On pose } x = \frac{\hbar\omega}{K_B T}$$

L'énergie interne U est donnée par :

$$U = 4N^2 K_B \frac{T^3}{\Theta_D^2} \int_0^{x_D} x dx + U_0 = 4N^2 \frac{K_B^3 T^3}{K_B^2 \Theta_D^2} \frac{1}{2} \left(\frac{\hbar\omega}{K_B T}\right)^2 + U_0 = 2N^2 K_B T + U_0$$

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = 2N^2 K_B.$$

C_v ne dépend pas de la température, Même résultat que celui obtenu par la loi de Dulong et Petit.

Exemple

1. Trouver l'expression de la densité de mode $D(\omega)$ dans le model de Debye dans le cas ou en considère un échantillon de symétrie cubique de dimension L
2. Définir la fréquence de Debye ω_D .

Solution

1. Un échantillon de symétrie cubique de dimension L, signifie que le potentiel est périodique c-à-d

$$V(\vec{r} + N_1 \vec{a}) = V(\vec{r}); V(\vec{r} + N_2 \vec{a}) = V(\vec{r}); V(\vec{r} + N_3 \vec{a}) = V(\vec{r})$$

Donc
$$e^{ik_x N_1 a} = e^{ik_y N_2 a} = e^{ik_z N_3 a} \Rightarrow k_x = \frac{2\pi}{N_1 a} n_x$$

1 vecteur \vec{k} occupe un volume $\frac{2\pi}{N_1 a} \cdot \frac{2\pi}{N_2 a} \cdot \frac{2\pi}{N_3 a} = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3 = \frac{(2\pi)^3}{V}$; (c'est un cube)

Pour 1 mode $\rightarrow \frac{(2\pi)^3}{L^3}$

$$\begin{aligned} X \rightarrow d^3 k &\Rightarrow X = \frac{L^3}{(2\pi)^3} d^3 k = dN(\omega) = D(\omega) d\omega \\ &= \frac{L^3}{(2\pi)^3} \cdot 4\pi k^2 dk \end{aligned}$$

Modèle de Debye $\rightarrow \omega = vk$ (onde acoustique)

Model de Einstein $\rightarrow \omega = cst$ (onde optique)

$$D_j(\omega)d\omega = \frac{L^3}{(2\pi)^3} \cdot 4\pi \frac{\omega^2}{v_j^3} d\omega$$

$$D_j(\omega) = \frac{L^3}{(2\pi)^3} \cdot 4\pi \frac{\omega^2}{v_j^3} = \frac{L^3}{2\pi^2} \cdot \frac{\omega^2}{v_j^3}$$

$$D_j(\omega) = \frac{V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v_j^3}$$

Donc

$$D(\omega) = \sum_j^3 \frac{V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v_j^3} \quad \text{avec} \quad \sum_j^3 \frac{1}{v_j^3} = \frac{3}{v^3}$$

$$D(\omega) = \frac{3V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v^3}$$

$$2. \quad \int_0^{\omega_D} dN(\omega) = \int_0^{\omega_D} D(\omega) d\omega = 3N$$

$$= \int_0^{\omega_D} \frac{3V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v^3} d\omega = 3N$$

$$\omega_D = \left(\frac{6N\pi^2}{V} \right)^{1/3} \cdot v$$

VI.5. Limitation de l'approximation harmonique

La considération des vibrations repose cependant sur l'idée que le cristal existe, et notamment que l'énergie (cinétique et potentielle) due à la vibration reste petite par rapport à l'énergie de cohésion. En pratique, ceci contient une hypothèse de petites oscillations : l'amplitude des vibrations doit rester petite devant les distances moyennes, assurant que l'énergie de vibration (potentielle et cinétique) est faible comparée à l'énergie statique d'interaction conduisant à l'énergie de cohésion (dans le cas contraire, cela signifierait que le cristal est proche de son point de fusion). Dans toute la suite, on maintient donc l'existence d'un réseau de Bravais de référence les nœuds de ce réseau sont alors les positions moyennes (d'équilibre) des objets qui vibrent et on fait l'hypothèse de petites oscillations. Notant $\vec{r}(\vec{R})$ la position instantanée de l'ion vibrant près du nœud \vec{R} , on peut toujours écrire :

$$\vec{r}(\vec{R}) = \vec{R} + \vec{u}(\vec{R}) \quad (4.77)$$

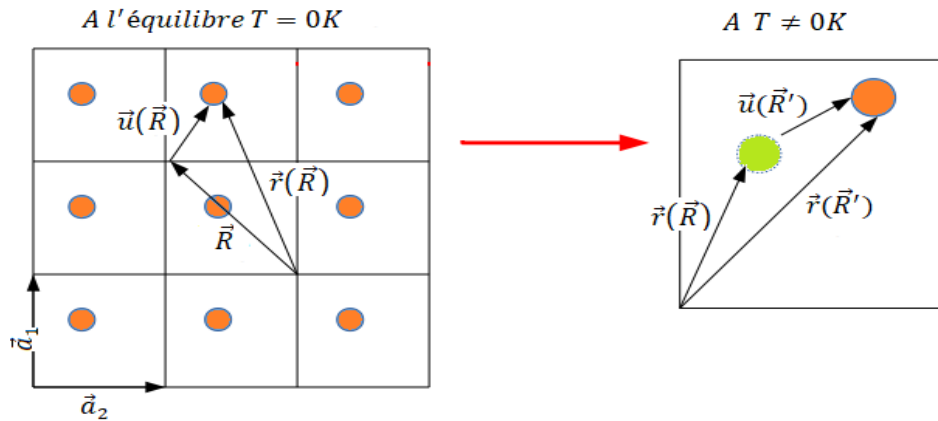


Figure 4.2 Relation entre le vecteur \vec{R} du réseau de Bravais , la position instantanée $\vec{r}(\vec{R})$ de l'ion qui oscille autour de \vec{R} , et le déplacement ionique pour différentes température.

Désignant $\vec{u}(\vec{R})$ la déviation par rapport à la position d'équilibre de l'ion dont la position moyenne d'équilibre est \vec{R} . Supposant une paire d'atomes séparés par \vec{r} cela permet d'ajouter une contribution à l'énergie potentiel du cristal $V(\vec{r})$, si chaque atome restait fixe sur son site l'énergie potentielle total du cristal serait évidemment égale la somme de tous les contributions des paires d'atomes :

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}, \vec{R}' \in B} V(\vec{R} + \vec{R}') = \frac{N}{2} \sum_{\vec{R} \neq 0} V(\vec{R}) \quad (4.78)$$

Cependant du fait que l'atome de la position moyenne \vec{R} se trouve dans une position $\vec{r}(\vec{R}) \neq \vec{R}$ cela nous permet d'écrire l'énergie du potentiel :

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}, \vec{R}' \in B} V(\vec{r}(\vec{R}) + \vec{r}(\vec{R}')) \quad (4.79)$$

Le Hamiltonien du réseau est :

$$H = \sum_{\vec{R} \in B} \frac{\vec{P}_{\vec{r}(\vec{R})}^2}{2M} + \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}, \vec{R}' \in B} V(\vec{r}(\vec{R}) - \vec{r}(\vec{R}')) \equiv T + U \quad (4.80)$$

Compte tenu de (4.77), l'énergie potentielle dépend maintenant des variables dynamique $\vec{u}(\vec{R})$ qui s'écrit :

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}, \vec{R}' \in B} V(\vec{R} + \vec{R}' + \vec{u}(\vec{R}) - \vec{u}(\vec{R}')) \quad (4.81)$$

Pour éviter toute complexité d'extraire les informations à partir de ce hamiltonien on recourt à une approximation basé sur l'hypothèse ou' les écarts des atomes $\vec{u}(\vec{R})$ sont faibles, le développement tridimensionnelle du théorème de Taylor au voisinage des positions d'équilibre \vec{R} et \vec{R}' donne

$$U = U_0 + U_1 + U_2 + U_3 + \dots \quad (4.82)$$

$$\begin{aligned} U &= U_0 + \sum_{\alpha=x,y,z} K_{\alpha}(\vec{R} - \vec{R}') [\vec{u}(\vec{R}) - \vec{u}(\vec{R}')]_{\alpha} \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}, \vec{R}' \in B} \sum_{\alpha, \beta=x,y,z} \frac{1}{2!} [\vec{u}(\vec{R}) - \vec{u}(\vec{R}')]_{\alpha} K_{\alpha\beta}(\vec{R} - \vec{R}') [\vec{u}(\vec{R}) - \vec{u}(\vec{R}')]_{\beta} \\ &+ \frac{1}{3!} \sum_{\vec{R}, \vec{R}' \in B} \sum_{\alpha, \beta, \gamma=x,y,z} K_{\alpha\beta\gamma}(\vec{R} - \vec{R}') [\vec{u}(\vec{R}) - \vec{u}(\vec{R}')]_{\alpha} [\vec{u}(\vec{R}) - \vec{u}(\vec{R}')]_{\beta} [\vec{u}(\vec{R}) - \vec{u}(\vec{R}')]_{\gamma} \\ &+ \dots \end{aligned} \quad (4.83)$$

Posant : $\vec{r}_{\alpha} = [\vec{u}(\vec{R}) - \vec{u}(\vec{R}')]_{\alpha}$ et $\vec{r}_{\beta} = [\vec{u}(\vec{R}) - \vec{u}(\vec{R}')]_{\beta}$

Cependant

$$K_{\alpha} = \left(\frac{\partial U}{\partial r_{\alpha}} \right)_{\vec{R}} \quad (4.84)$$

$$K_{\alpha\beta} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial r_{\alpha} \partial r_{\beta}} \right)_{\vec{R}, \vec{R}'} \quad (4.85)$$

Dans cette expression, les $K_{\alpha\beta}$ sont les dérivées secondes calculées aux positions d'équilibre du réseau d'ions fixes ; la notation $K_{\alpha\beta}$ évoque une constante de raideur de ressort parfait ($[K_{\alpha\beta}] = MT^{-2}$).

$$K_{\alpha\beta\gamma} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial r_\alpha \partial r_\beta \partial r_\gamma} \right)_{\vec{R}, \vec{R}', \vec{R}''} \quad (4.86)$$

Tant que le terme linéaire de l'équation de l'énergie potentielle (4.83) s'annule, la première correction de U non nulle est s'exprimer par un terme quadratique, dont le seul terme doit être pris dans l'approximation harmonique en réécrivant l'énergie potentielle sous la forme : $U = U_{eq} + U_{harm}$

$$U_{eq} = \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}, \vec{R}' \in B} V(\vec{R} + \vec{R}') \quad (4.87)$$

U_{eq} est l'énergie potentielle d'équilibre donnant lieu à l'énergie de cohésion dans l'approximation des cœurs fixes.

L'hypothèse acceptée de petites oscillations n'est manifestement sensé que dans l'approximation harmonique correspond à l'arrêt du développement en série à l'ordre 2 pour un réseau immobile, et :

$$U_{harm} = \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}, \vec{R}' \in B} \sum_{\alpha, \beta = x, y, z} \frac{1}{2!} [\vec{u}(\vec{R}) - \vec{u}(\vec{R}')]_{\alpha} K_{\alpha\beta}(\vec{R} - \vec{R}') [\vec{u}(\vec{R}) - \vec{u}(\vec{R}')]_{\beta} \quad (4.88)$$

Ce qui donne :

$$U_{harm} = \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}, \vec{R}' \in B} \sum_{\alpha, \beta = x, y, z} \frac{1}{2!} \vec{r}_{\alpha} K_{\alpha\beta}(\vec{R} - \vec{R}') \vec{r}_{\beta} \quad (4.89)$$

En réarrangeant les sommations, le terme harmonique U_{harm} donné par (4.89) peut toujours s'écrit sous la forme :

$$U_{harm} = \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}, \vec{R}' \in B} \sum_{\alpha, \beta = x, y, z} u_{\alpha}(\vec{R}) Q_{\alpha\beta}(\vec{R} - \vec{R}') u_{\beta}(\vec{R}') \quad (4.90)$$

Où les $Q_{\alpha\beta}$ sont des combinaisons linéaires des constantes de raideur $K_{\alpha\beta}$. En outre, si on donne le même déplacement \vec{u}_0 à tous les atomes (translation en bloc), l'énergie potentielle ne change pas. Il en résulte que :

$$\frac{1}{2} \sum_{\vec{R}, \vec{R}' \in B} \sum_{\alpha, \beta = x, y, z} u_{0,\alpha}(\vec{R}) Q_{\alpha\beta}(\vec{R} - \vec{R}') u_{0,\beta}(\vec{R}') = 0 \quad (4.91)$$

$$\sum_{\vec{R}, \vec{R}' \in B} Q_{\alpha\beta}(\vec{R} - \vec{R}') \sum_{\alpha, \beta=x,y,z} u_{0,\alpha}(\vec{R}) u_{0,\beta}(\vec{R}') = 0 \quad (4.92)$$

Les matrices $Q(\vec{R} - \vec{R}')$ obéissent à des propriétés de symétrie, soit :

$$\begin{cases} Q_{\alpha\beta}(\vec{R} - \vec{R}') = Q_{\beta\alpha}(\vec{R}' - \vec{R}) \\ Q_{\alpha\beta}(\vec{R} - \vec{R}') = Q_{\alpha\beta}(\vec{R}' - \vec{R}) \end{cases} \quad (4.93)$$

La dernière somme est $N \sum_{\vec{R}} Q_{\alpha\beta}(\vec{R})$, Ce qui montre que $\sum_{\vec{R} \in B} Q_{\alpha\beta}(\vec{R}) = 0$

Une énergie potentielle étant définie, il est possible d'écrire les équations du mouvement (classiques) pour chaque coordonnée $\vec{r}(\vec{R})$, étant entendu que :

$\dot{\vec{r}}(\vec{R}) = \dot{\vec{u}}(\vec{R})$. On a :

$$H = \sum_{\vec{R} \in B} \frac{\vec{p}_{\vec{r}(\vec{R})}^2}{2M} + \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}, \vec{R}' \in B} u_{\alpha'}(\vec{R}') Q_{\alpha'\beta'}(\vec{R}' - \vec{R}'') u_{\beta'}(\vec{R}'') \quad (4.94)$$

$$\text{Equations de Hamilton} \quad \dot{p}_{\alpha}(\vec{R}') = - \frac{\partial H}{\partial u_{\alpha}(\vec{R})} \quad (4.95)$$

$$\dot{u}_{\alpha}(\vec{R}) = \frac{\partial H}{\partial p_{\alpha}(\vec{R})} \quad (4.96)$$

Equations du mouvement

$$\begin{aligned} M\ddot{u}_{\alpha}(\vec{R}) &= - \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial u_{\alpha}(\vec{R})} \sum_{\vec{R}', \vec{R}''} \sum_{\alpha', \beta'} u_{\alpha'}(\vec{R}') Q_{\alpha'\beta'}(\vec{R}' - \vec{R}'') u_{\beta'}(\vec{R}'') \\ &= - \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}', \vec{R}''} \sum_{\alpha', \beta'} [u_{\alpha'\alpha} \delta_{\vec{R}'\vec{R}''} u_{\beta'}(\vec{R}'') + u_{\beta'\alpha} \delta_{\vec{R}'\vec{R}''} u_{\alpha'}(\vec{R}')] Q_{\alpha'\beta'}(\vec{R}' \\ &\quad - \vec{R}'') \end{aligned} \quad (4.97)$$

En jouant avec le nom des indices muets de sommation, ceci se réécrit :

$$M\ddot{u}_{\alpha}(\vec{R}) = - \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}'} \sum_{\beta} [Q_{\alpha\beta}(\vec{R} - \vec{R}') + Q_{\beta\alpha}(\vec{R}' - \vec{R})] u_{\beta}(\vec{R}') \quad (4.98)$$

$Q_{\alpha\beta}$ est une matrice symétrique Par ailleurs, tout réseau de Bravais a un centre d'inversion : $Q_{\alpha\beta}(\vec{R})$ est donc invariant

$$Q_{\alpha\beta}(\vec{R}) = Q_{\beta\alpha}(\vec{R}) = Q_{\alpha\beta}(-\vec{R}) \quad (4.99)$$

Compte tenu de ces symétries, les équations du mouvement (4.98) deviennent :

$$M\ddot{u}_\alpha(\vec{R}, t) = \underbrace{-\sum_{\vec{R}'} \sum_{\beta} Q_{\alpha\beta}(\vec{R} - \vec{R}') u_\beta(\vec{R}', t)}_{F_\alpha(\vec{R})}. \quad (4.100)$$

En cherchant des solutions sous la forme

$$u_\alpha(\vec{R}) = \frac{1}{\sqrt{M}} u_{0,\alpha}(\vec{R}) e^{i(\vec{K}\vec{R} - \omega t)} \quad (4.101)$$

On obtient ;
$$\omega^2 u_{0,\alpha}(\vec{R}) = \sum_{\vec{R}'} \sum_{\beta} D_{\alpha\beta}(\vec{R} - \vec{R}') u_\beta(\vec{R}', t) \quad (4.102)$$

VI.6. Couplage de phonons

Il est important d'avoir des termes anharmoniques dans le potentiel de réseau pour produire la diffusion phonon – phonon qui due essentiellement à la diffusion de phonon qui déforme la périodicité d'origine des propriétés élastiques du réseau ainsi que un autre phonon diffuse.

Pour calculer le taux d'interaction phonon-phonon en utilisant une approche simplifiée s'est basée sur la théorie généralisée de ridley pour établir l'Hamiltonien de perturbation et définir l'effet du couplage anharmonique.

Après une étude simplificatrice de la théorie de ridley le seul paramètre qui intervient et décrit l'effet des forces anharmonique c'est les constantes de Grüneisen γ_i qui peuvent être obtenues à partir de la dilatation thermique du cristal.

$$\gamma_i = -\frac{\partial(\ln\omega_i(q))}{\partial(\ln V)} \quad (4.103)$$

Avec $\omega_i(q)$ la fréquence du mode normal i et V le volume du cristal. chaque mode normal i contribue à la chaleur spécifique c_{vi} , définie comme suit :

$$c_{vi}(q) = \frac{\hbar\omega_i(q)}{V} \frac{\partial}{\partial T} \bar{n}_i(q) \quad (4.104)$$

Où \bar{n}_i est la distribution de Bose-Einstein.

A partir du paramètre γ_i une constante globale de Grüneisen γ_G peut être définie comme la moyenne équilibrée de γ_i ,

$$\gamma_G = - \frac{\sum_{q,i} \gamma_i c_{vi}(q)}{\sum_{q,i} c_{vi}(q)} \quad (4.105)$$

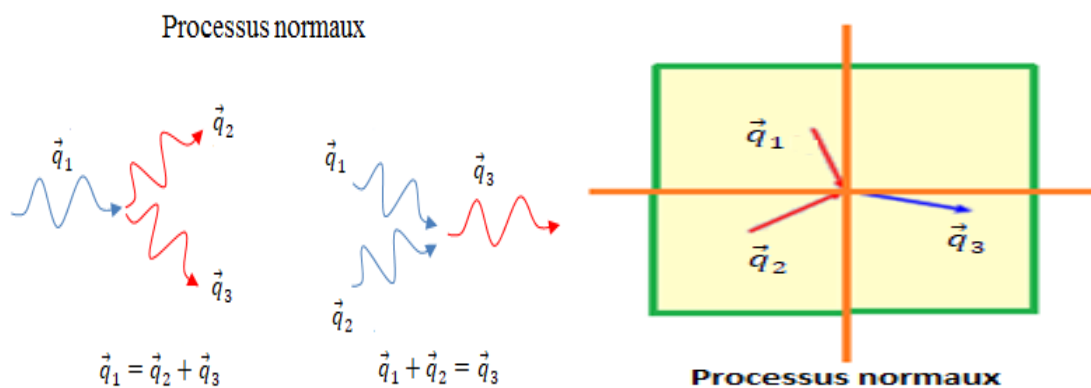
VI.6.1. Termes anharmoniques dans l'hamiltonien

Les phonons sont dispersés par d'autres phonons en raison de termes anharmoniques qui impliquent une description du couplage entre les phonons et par conséquent une durée de vie des phonons finie qui décrit le temps de libre parcours des phonons entre deux collisions dans le potentiel de restauration. Pour une haute température le processus de diffusion permet deux phonons à combiner pour former un troisième phonon ou un phonon pour se diviser en deux phonons. Ces deux types de combinaisons ou de collisions appelés «Processus Normaux» et «Processus Umklapp»

Dans ces processus anharmoniques, la conservation de l'énergie E et du vecteur d'onde \vec{q} s'applique:

$$\text{Processus normaux} \quad \begin{cases} \vec{q}_1 = \vec{q}_2 + \vec{q}_3 \\ \vec{q}_1 + \vec{q}_2 = \vec{q}_3 \\ E_1 + E_2 = E_3 \end{cases} \quad (4.106)$$

$$\text{Processus Umklapp} \quad \begin{cases} \vec{q}_1 + \vec{q}_2 = \vec{q}_3 + \vec{G} \\ E_1 + E_2 = E_3 \end{cases} \quad (4.107)$$



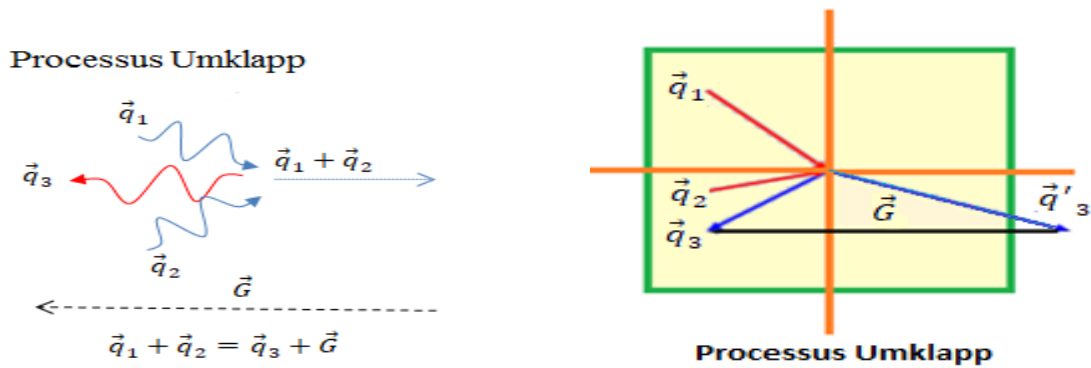


Figure4.2 Illustration des interactions entre trois phonons avec les termes d'ordre 3 dans l'expression de l'énergie, avec \vec{G} est le vecteur unitaire de la maille.

Où \vec{G} correspond à un vecteur d'onde phonon de grandeur comparable à celle des vecteurs de réseau réciproques. Une conservation de la quantité de mouvement totale pour le processus normaux ainsi que lorsque des processus Umklapp sont présents (voir Figure), le vecteur d'onde phonon diffusé \vec{q}_3 peut être dans une direction opposée au flux d'énergie, donnant ainsi lieu à une résistance thermique. En raison du transfert de quantité de mouvement élevé et des grandes énergies de phonons impliquées, les processus Umklapp dominent la conductivité thermique à haut T.

La densité de phonons est proportionnelle au facteur de Bose de sorte que le taux de diffusion est proportionnel à

$$\frac{1}{\tau_{ph}} \sim \frac{1}{(e^{\hbar\omega/(K_B T)} - 1)} \quad (4.108)$$

Aux hautes températures $T \gg \Theta_D$, le temps de diffusion varie donc comme T^{-1} car

$$\tau_{ph} \sim (e^{\hbar\omega/(K_B T)} - 1) \sim \hbar\omega / (K_B T) \quad (4.109)$$

Tandis qu'aux basses températures $T \sim \Theta_D$, une dépendance exponentielle de la température pour τ_{ph} est trouvée

$$\tau_{ph} \sim e^{\hbar\omega/(K_B T)} - 1. \quad (4.110)$$

Ces dépendances de température sont importantes pour considérer la contribution du réseau à la conductivité thermique.

VI.6.2. Diffusion Phonon

La diffusion aux limites des phonons est importante aux basses températures où la densité des phonons est faible. Dans ce régime, le temps de diffusion est indépendant de T . La conductivité thermique dans cette gamme est proportionnelle à la densité de phonons qui est à son tour proportionnelle à T^3 . Cet effet combiné avec la diffusion phonon-phonon donne une conductivité thermique κ_L pour les isolateurs de forme générale. La conductivité thermique du réseau suit la relation

$$\kappa_L = C_p v_q \Lambda_{ph} / 3 \quad (111)$$

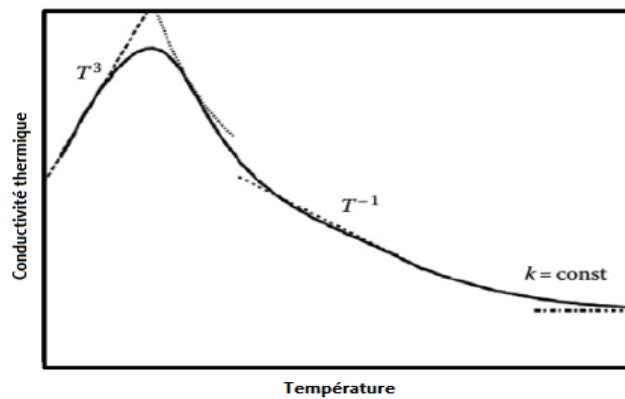


Figure 4.3 Conductivité thermique en fonction de la température [48]

Où le libre parcours moyen des phonons Λ_{ph} est lié à la probabilité de diffusion des phonons ($1/\tau_{ph}$) par :

$$\tau_{ph} = \Lambda_{ph} / v_q \quad (4.112)$$

Dans laquelle v_q est la vitesse du son et C_p est la capacité thermique à pression constante. La diffusion aux limites des phonons devient plus importante, la taille des cristallites diminue.

VI.7. Expansion thermique

Dans un cristal harmonique, la taille d'équilibre ne dépend pas de la température. mais cela devient clair en regardant la position d'équilibre dans un minimum PES unidimensionnel arbitraire. Si nous élargissons la série Taylor uniquement au deuxième ordre autour du minimum, le potentiel harmonique est symétrique des deux côtés. Déjà par symétrie, il est donc clair que la position d'équilibre moyenne d'une

particule vibrant autour de ce minimum doit à n'importe quelle température coïncider avec la position minimale elle-même dans l'approximation harmonique. Si le minimum PES représente la longueur de liaison dans un solide, aucun changement ne sera donc observé avec la température. Seuls les termes anharmoniques, au moins le cubique, peuvent produire un potentiel asymétrique et donc une position d'équilibre dépendante de la température. Avec cette compréhension, il est également évident que la dépendance à la température des constantes élastiques des solides, par exemple le module de masse, doit résulter d'effets anharmoniques. Examinons plus en détail le coefficient de dilatation thermique α . Pour une expansion isotrope d'un cube de volume V , le coefficient d'expansion peut être exprimé comme

$$\alpha = \frac{1}{3V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{3B} \left(\frac{\partial P_{ph}}{\partial T} \right)_V \quad (4.113)$$

En utilisant la définition thermodynamique du module de volume

$$\frac{1}{B} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P_{ph}} \right)_T \quad (4.114)$$

Un autre effet qui doit être attribué aux effets anharmoniques est la dilatation thermique d'un cristal. Pour voir cela, jouons avec les relations thermodynamiques. Nous observons d'abord que la pression est donnée par l'énergie libre comme

$$P_{ph} = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \quad (4.116)$$

La dérivée volumique de l'énergie interne U donnée en équation. (4.116) ,

Nous écrivons maintenant la pression du gaz de phonon

$$P_{ph} = - \frac{\partial}{\partial V} \left[\frac{1}{2} \sum_{k,i} \hbar \omega_i(k) \right] + \sum_{k,i} \left(-\hbar \frac{\partial \omega_i(k)}{\partial V} \right) \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_i(k)} - 1} \quad (4.117)$$

Le premier terme est la dérivée volumique de l'énergie du point zéro; il est indépendant de la température et peut être ignoré pour le calcul du coefficient de dilatation thermique.

Le second terme dépend de la température à travers la population de phonons $n_i(k) = (e^{\beta \hbar \omega_i(k)} - 1)^{-1}$, mais n'est différent de zéro que si au moins

certaines fréquences des phonons dépendent du volume. Notez que si toutes les fréquences de phonons sont indépendantes du volume, il y a une annulation exacte entre les termes d'énergie et d'entropie, de sorte que seule l'énergie du point zéro survit.

Par analogie avec le cas de l'oscillateur unique, nous pouvons conclure que: Si le potentiel du réseau est harmonique, les fréquences des phonons sont indépendantes du volume et le coefficient de dilatation thermique est nul à toutes les températures.

A partir de là, nous suivons de près le traitement d'Ashcroft et de Mermin. Pour décrire les données expérimentales, il faut donc aller au-delà de l'approximation harmonique. Nous pouvons écrire l'expansion α du réseau qui peut être calculée via:

$$\alpha = \frac{1}{3B} \sum_{i,k} \left(-\frac{\partial \hbar \omega_i(k)}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial n_i(k)}{\partial T} \right)_V \quad (4.118)$$

Ici, $n_i(k)$ est la distribution de Bose-Einstein pour le mode i au vecteur d'onde.

Comme sa dérivée apparaît également dans la définition de la chaleur spécifique $C_v(T)$, il est important d'exprimer le coefficient de dilatation thermique en termes de chaleur spécifique. Pour cet objectif, mode spécifique et chaleur spécifique

$$C_v(i, k, T) = \left(\frac{\hbar \omega_i(k)}{V} \right) \left(\frac{\partial n_i(k)}{\partial T} \right) \quad (4.119)$$

Est appelé paramètre partiel Grüneisen lié à l'anharmonicité des phonons individuels aux modes spécifiques

$$\gamma_i(k) = -\frac{V}{\omega_i(k)} \frac{\partial \omega_i(k)}{\partial V} = -\frac{\partial \ln(\omega_i(k))}{\partial \ln(V)} \quad (4.120)$$

Avec ces définitions présentées, le coefficient de dilatation thermique s'écrit :

$$\alpha = \frac{1}{3B} \sum_{i,q} \gamma_i(k) C_v(i, k, T) = \frac{\gamma(T) C_v(T)}{3B} \quad (4.121)$$

Dans la dernière étape, nous avons utilisé la définition du paramètre global de Grüneisen

$$\gamma(T) = \frac{\sum_{i,k} \gamma_i(k) C_v(i, k, T)}{\underbrace{\sum_{i,k,T} C_v(i, k, T)}_{=C_v(T)}} \quad (4.122)$$

Pour simplifier la discussion de l'équation (4.122) qui montre que la constante d'approximation $\gamma(T)$ a ses limites: la dépendance réelle du paramètre de Grüneisen à la température (et au volume) doit également être prise en compte. Cela est également vrai à des températures élevées et / ou dans le cas d'anharmonicités fortes.

Avec ces définitions, le coefficient de dilatation thermique s'écrit

$$\alpha(T) = \frac{\gamma(T) C_v(T)}{3B} \quad (4.123)$$

Notez que γ est sans dimension, et pour les matériaux typiques, est positif (les ressorts deviennent plus rigides lorsque le volume est réduit) et est généralement de l'ordre de l'unité, bien qu'il puisse être beaucoup plus grand et parfois négatif dans des cas particuliers.

Exemple1

Dans la plupart des matériaux, la dilatation thermique à basse température est dominée par l'anharmonicité des phonons acoustiques.

On peut donc calculer le coefficient de dilatation thermique à l'aide du modèle Debye. Dans ce dernier, toutes les fréquences de phonons sont mises à l'échelle linéairement avec la fréquence Debye:

$$\omega(k) = \omega_D \frac{k}{(6\pi^2 n)^{1/3}}$$

Où n est le nombre de cellules unitaires par unité de volume. Donc

$$\gamma_D = - \frac{\partial \ln(\omega_D)}{\partial \ln(V)}$$

Et

$$\gamma = \gamma_D \frac{(C_v)_D}{C_v}$$

Où l'expression de la chaleur spécifique de Debye est

$$(C_v)_D = 9n K_B \left(\left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \right)$$

Exemple2

Pour certains matériaux, la dilatation thermique dans certaines plages de températures est dominée par l'anharmonicité d'une seule branche optique. Dans ce cas, on peut employer le modèle d'Einstein avec:

$$\gamma_{Ein} = - \frac{\partial \ln(\omega_{Ein})}{\partial \ln(V)}$$

La chaleur spécifique d'Einstein pour une seule branche:

$$(C_v)_{Ein} = \sum_{k,s} (C_v)_{Ein}(k) = n K_B \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}$$

Avec $x = \theta_E/T$. Donc

$$\gamma = \gamma_{Ein} \frac{(C_v)_{Ein}}{C_v}$$

Les modèles Debye et Einstein peuvent être combinés pour donner une meilleure description de la dilatation thermique dans toutes les plages de température.

VI.8. Conductivité thermique du réseau

Généralement le courant électrique est donné par la formule suivante :

$$\vec{j}_{elec} = -e \int \vec{v}(\vec{k}) D(\vec{k}) f(\vec{k}) d\vec{k} \tag{4.124}$$

Où dans l'approximation du temps de relaxation

$$f(\vec{k}) \approx f_0(\vec{k}) + \frac{e\tau(\vec{k})(\vec{v} \times \vec{B} + \vec{E}) \cdot \nabla_{\vec{k}} f_0(\vec{k})}{\hbar} + \tau(\vec{k}) \vec{v} \cdot \left(\frac{\partial f_0(\vec{k})}{\partial T} \nabla T + \frac{\partial f_0(\vec{k})}{\partial \mu} \nabla \mu \right) \tag{4.125}$$

En cherche l'expression du courant thermique \vec{j}_Q

Le courant thermique \vec{J}_Q est défini comme

$$\vec{J}_Q = \frac{1}{4\pi^3} \int (E(\vec{k}) - \mu) \vec{v}(\vec{k}) f(\vec{k}) d\vec{k} \quad (4.126)$$

Où par $\vec{v}(\vec{k})$ peut être calculé à partir de la structure de bande du matériau avec

$$\vec{v}(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E(\vec{k}) \quad (4.127)$$

Les dérivées partielles de la distribution de Fermi-Dirac

$$f_0(\vec{k}) = \frac{1}{e^{\frac{E(\vec{k}) - \mu}{k_B T}} + 1} \quad (4.128)$$

Qui sont :

$$\frac{\partial f_0(\vec{k})}{\partial \mu} = \frac{e^{\frac{E(\vec{k}) - \mu}{k_B T}}}{k_B T} f_0^2(\vec{k}) \quad (4.129)$$

$$\frac{\partial f_0(\vec{k})}{\partial T} = \frac{\partial f_0(\vec{k})}{\partial \mu} \frac{E(\vec{k}) - \mu}{T} \quad (4.130)$$

$$\nabla_{\mathbf{k}} f_0(\vec{k}) = \frac{\partial f_0(\vec{k})}{\partial \mu} \nabla_{\mathbf{k}} E(\vec{k}) \quad (4.131)$$

Peut être utilisé dans l'expression du temps de relaxation(4.125). La combinaison de ces dérivés avec l'équation(4.125) et (4.126) conduit à

$$\begin{aligned} \vec{J}_Q = \frac{1}{4\pi^3} \int (E(\vec{k}) - \mu) \vec{v}(\vec{k}) \tau(\vec{k}) \frac{\partial f_0(\vec{k})}{\partial \mu} \left[-\frac{e(\vec{v}(\vec{k}) \times \vec{B} + \vec{E}) \cdot \nabla_{\mathbf{k}} E(\vec{k})}{\hbar} \right. \\ \left. + \vec{v}(\vec{k}) \left(\frac{E(\vec{k}) - \mu}{T} \nabla T + \nabla \mu \right) \right] d\vec{k} \end{aligned} \quad (4.132)$$

L'intégrale sur le premier terme $f_0(\vec{k})$ dans l'équation(4.132) ne contribue pas au courant total car l'intégrande est antisymétrique en raison de $E(\vec{k}) = E(-\vec{k})$ et $\vec{v}(\vec{k}) = \vec{v}(-\vec{k})$. En d'autres termes, en équilibre (c'est la situation décrite par $f(\vec{k}) \approx f_0(\vec{k})$) il y a autant d'états à gauche que d'états à droite et donc le courant net est nul.

$$\int (E(\vec{k}) - \mu) \vec{v}(\vec{k}) f_0(\vec{k}) d\vec{k} = 0 \quad (4.133)$$

La conductivité thermique $\bar{\kappa} = \frac{\vec{J}_Q}{\nabla T}$ est définie comme la relation entre un courant de chaleur \vec{J}_Q et le gradient de température ∇T qui le provoque, lorsqu'il n'y a pas de champs externes et aucun gradient de potentiel chimique appliqué, c'est-à-dire

$$E(\vec{k}) = 0 ; \vec{B} = 0 ; \nabla\mu = 0$$

Et seul un gradient de température ∇T est appliqué. Le terme restant de l'équation(4.132) donne un courant thermique

$$\vec{J}_Q = \frac{1}{4\pi^3 T} \int (E(\vec{k}) - \mu)^2 \vec{v}(\vec{k}) \tau(\vec{k}) \frac{\partial f_0(\vec{k})}{\partial \mu} [\vec{v}(\vec{k}) \nabla T] d\vec{k} \quad (4.134)$$

Le gradient de température ne dépend pas de \vec{k} et peut donc être déplacé vers le côté droit de l'intégrale

$$\vec{J}_Q = \bar{\kappa} \nabla T \quad (4.135)$$

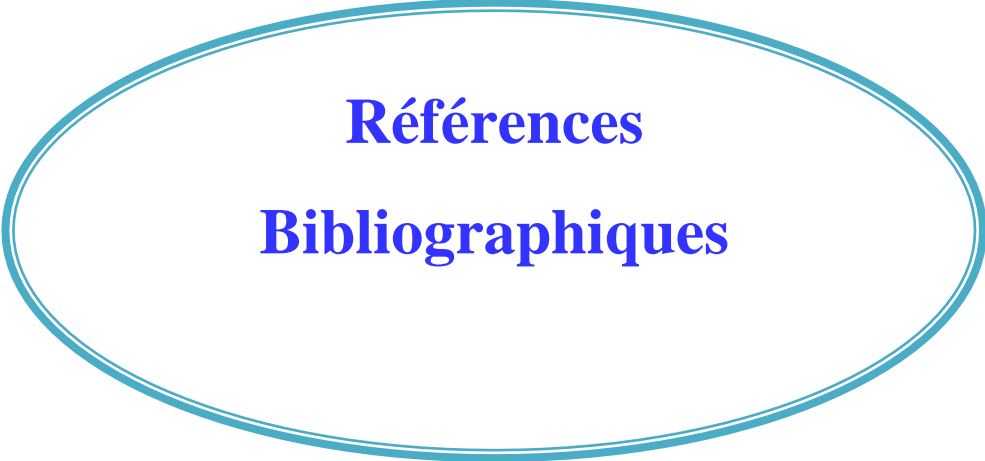
Avec
$$\bar{\kappa} = \frac{1}{4\pi^3 T} \int (E(\vec{k}) - \mu)^2 \tau(\vec{k}) \frac{\partial f_0(\vec{k})}{\partial \mu} [\vec{v}(\vec{k}) \vec{v}(\vec{k})] d\vec{k} \quad (4.136)$$

Il est important de réaliser que le terme restant $\vec{v}(\vec{k}) \vec{v}(\vec{k})$ est un produit vectoriel externe et donc un tenseur. La conductivité thermique $\bar{\kappa}$ peut être obtenue en évaluant numériquement l'intégrale (4.136) pour chaque composant tensoriel avec une structure de bande donnée $E(\vec{k})$. La vitesse $\vec{v}(\vec{k})$ peut également être calculée à partir de la structure de la bande avec l'équation (4). Pour les électrons non interactifs dans le modèle d'électrons libres, la relation de dispersion $E(\vec{k})$ et la vitesse $\vec{v}(\vec{k})$

sont :

$$E(\vec{k}) = \frac{-\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} \rightarrow \vec{v}(\vec{k}) = \frac{\hbar \vec{k}}{m} \quad (4.137)$$

Dans cet exemple, seule la contribution électronique à la conductivité thermique a été discutée, mais en général, le même calcul doit être fait pour la partie phononique.



**Références
Bibliographiques**

Références Bibliographiques

- [1] M. Born, R.J. Openheimer, Zur Quant en théorie der Molekeln, Ann, Phys, 84,457(1927).
- [2] Kasap S and Capper P (ed) 2007 Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials (New York: Springer).
- [3] H. Stanzel, T. Reisinger, K. Wolf, M. Kastner, B. Halnand, W. Gbhardt, Phys. Stat. Sol. (1995) 187, 303.
- [4] M. Bescond, Thèse de doctorat, Université de Provence (Aix-Marseille I), France (2004).
- [5] J.M.Thijssen, Delft University of Technology, Computational Physics, Cambridge University press (1999).
- [6] P. Kireev, La Physique des Semi-conducteurs, Ed. Mir, Moscou (1975).
- [7] Aurélien Merkel. Etude théorique et expérimentale de la propagation acoustique dans les cristaux phononiques granulaires tridimensionnels. Acoustique [physics.class-ph]. Université du Maine, 2010.
- [8] Philippe GHOSEZ et Jean-Yves RATY Physique des Matériaux, Université de Liège, Année Académique 2007-2008.
- [9] H. Monog, & al ; Structure of the (111) surface of bismuth: LEED analysis and first-principles calculations. Physical review B, 43(9), 1991.
- [10] H. Mathieux, «Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques», 6 Ed. DUNOD (2009)
- [11] L. Boumia, Polycopie de Cours “Physique de la matière condensée I”, Centre universitaire de Tissemsilt.
- [12] Pr. N. El Jouhari, Université Mohammed V, Faculté des sciences, département de chimie filière: SMC4, Module M22, Cristallographie et Cristalochimie, Chapitre I.
- [13] <http://jean-pierre.lauriat.pagesperso-orange.fr/Cristallog01/Chap05A.pdf>

- [14] N. Millot, J. C. Niepce, Cristallographie géométrique : Cours, exercices et problèmes corrigés, 2014, Lavoisier, Paris.
- [15] N. abdelkader Ahmed, M. A. Selimane, Cristallographie et rayons X, Dar Elfikr elarabi, 2005
- [16] Solid State Physics PHYS 40352 by Mike Godfrey Spring 2012 Last changed on May 22, 2017
- [17] Yuri M. Galperin Introduction to Modern Solid State Physics FYS 448, Department of Physics, P.O. Box 1048 Blindern, 0316 Oslo, Room 427A, Paperback , September 11, 2014
- [18] W.Setyawan and S.Curtarolo. High-throughput electronic band structure calculations:Challenges and tools. Computational Materials Science, 49(2):299–312, 2010.
- [19] C. Kittel“Physique de l’état solides ” Dunod, 7 édition, Paris 1998.
- [20] F.F.Y. Wang “introduction to solid state electronics ” North- Holland Publishing Company- amesterdam- NewYork- Oxford, 1980 .
- [21]Uichiro Mizutani “Introduction to the electron theory of metals Cambridge University Press ,Japanese edition © Uchida Rokakuho 1995 (Vol. 1,pp. 1-260); 1996 (Vol. 2,pp.261-520),English edition © Cambridge University Press 2001
- [22] B.Bémibovitch T. Maron “ elements de calcules numériques ”Mir, édition 1973.
- [23] Queen’s University Belfast School of Mathematics and Physics PHY3012 Solid State Physics A T Paxton, November 2012
- [24] François ducastelle et Cyrille barreteau, Introduction à la physique du solide,2006
- [25] S. Ouendadji, Thèse de doctorat, Université d’Annaba, Algérie (2010).
- [26] Roland FORTUNIER Centre Micro-électronique de Provence – Gardanne Propriétés Physiques, Mécaniques, Électroniques, Des Matériaux Solides version 3.0 du 30 Novembre 2005.

- [27] F. Réal, Thèse de doctorat, Université des sciences et Technologies de Lille, France (2006).
- [28] Physique du solide II : structure électronique des cristaux 13 cours/TD et 2 TPs en laboratoire de recherche (Institut Néel)
- [29] A. Kan Garlu, Phys. Rev. B 38 (1988) 9790.
- [30] M. Zelený, D. Legut, M. Šob, Phys. Rev. B 78 (2008) 224104.
- [31] H. Mathieu, Physique des semiconducteurs et composants électroniques, Ed. Dunod, Paris (2001).
- [32] M. Boukelkoul and A. Haroun, Thin Solid Films 520 (2011) 1109–1114.
- [33] C. Fiolhais, F. Nogueira, M.A.L. Marques, A Primer in Density-Functional Theory,
- [34] Micael Oliveira, Relativistic effects in the optical response of low-dimensional structures: new developments and applications within a time-dependent density functional theory framework, University of Coimbra, 2008.
- [35] M. L. Cohen and V. Heine, Solid State Physics 24, Eds, H. Ehrenreich, F. Seitz and D. Turnbull, Academic press, New-York (1970).
- [36] I. Gorczyca and N. E. Christensen, Physica B. 185, 410 (1993)
- [37] Zhen Tian, Dirk Sander, Jürgen Kirschner, Phys. Rev. B 79 (2009) 024432.
- [38] J. Piprek, Semiconductor Optoelectronic Devices, Elsevier Science, USA, 2003.
- [39] T. Starkloff and J.D. Joannopoulos, Phys.Rev. B 16, 5212 (1977).
- [40] G. Kresse, J. Hafner and R. J. Needs, J. Phys. Condens. Matter 4, 7451 (1992).
- [41] H.L. Skriver, Phys.Rev.Lett. 49, 1768 (1982).
- [42] D.J. Chadi, Phys.Rev. B 19, 2074 (1979).
- [43] J.A.White and D.M.Bird “Implementation of gradient _corrected exchange correlation potential in Car-Parinello total-energy calculations, Phys.Rev.B.50(7): 4954-4957.Aug 1994.

- [44] J. M. Ziman. Electrons and Phonons. Oxford University Press, 1962.
- [45] F. J. Blatt. Physics of Electronic Conduction in Solids. McGraw-Hill, 1968.
- [46] L. N. Trefethen. Spectral Methods in Matlab. SIAM, 2000.
- [47] Thierry Hocquet. Physique des transports (théorie classique). Master. Physique des transports, Université Pierre et Marie Curie, France. 2016, pp.62.
- [48] P. Hermet, Introduction à la théorie de la fonctionnelle de la densité et application aux matériaux thermoélectriques cours.