

# INTRODUCTION A LA PHYSIQUE DU SOLIDE

François DUCASTELLE et Cyrille BARRETEAU

2006



# Table des matières

<b>Table des matières</b>	<b>iii</b>
<b>1 Introduction</b>	<b>1</b>
1.1 Les différents états de la matière . . . . .	1
1.2 Classification par type d'ordre et par type de liaison chimique . . . . .	2
1.2.1 Liaisons chimiques . . . . .	3
1.3 Rappels de Physique atomique et moléculaire . . . . .	5
1.3.1 Physique atomique . . . . .	5
1.3.2 Physique moléculaire . . . . .	8
1.3.3 Molécule $H_2^+$ . . . . .	8
1.3.4 Molécule $H_2$ . . . . .	10
1.4 Le gaz d'électrons libres. . . . .	10
1.4.1 Gaz d'électron à une dimension . . . . .	10
1.4.2 Gaz d'électron à trois dimension . . . . .	13
1.4.3 Quelques ordres de grandeur . . . . .	14
1.4.4 Densité d'état en énergie . . . . .	16
1.4.5 Effet de la température . . . . .	17
<b>2 Structure du cristal parfait</b>	<b>19</b>
2.1 Rappels de cristallographie . . . . .	19
2.2 Espace et réseau réciproques . . . . .	19
2.3 Détermination expérimentale des structures cristallines . . . . .	19
<b>3 Les électrons dans le solide</b>	<b>21</b>
3.1 Du problème à N électrons au cas monoélectronique . . . . .	21
3.2 Etats quantiques dans un milieu périodique . . . . .	21
3.3 Le modèle des électrons presque libres . . . . .	21
3.4 Le modèle des liaisons fortes . . . . .	21
3.5 Métaux et isolants . . . . .	21
<b>4 Vibration des atomes</b>	<b>23</b>
4.1 Molécule diatomique . . . . .	23
4.2 Chaîne linéaire . . . . .	23
4.3 Phonons . . . . .	23
4.4 Propriétés thermiques des solides . . . . .	23



# Chapitre 1

## Introduction

### 1.1 Les différents états de la matière

Le cours traite de la physique des solides ou dans une appellation plus moderne de la physique de la matière condensée. Commençons par rappeler quelques ordres de grandeur pour les états classiques de la matière : gaz, liquide, solide. Pour un gaz parfait monoatomique, nous partons de la relation usuelle :

$$pV = Nk_B T$$

où  $N$  est le nombre d'atomes et  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23}$  J/K.

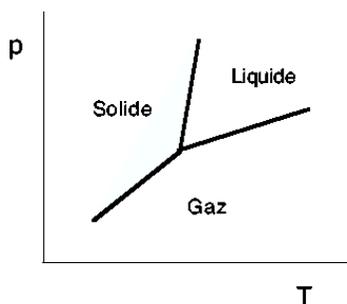


FIG. 1.1 – Diagramme de phase typique d'un corps pur.

A température et pression ambiante,  $T \simeq 300$  K,  $p \simeq 10^5$  Pa, ce qui donne pour la densité atomique  $n = N/V \simeq 3 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$ . Si on écrit le volume atomique  $V/N$  sous la forme  $4\pi/3R^3$ , on obtient  $R \simeq 2\text{--}3$  nm, si bien que la distance entre atomes est d'environ 5 nm. Ceci est bien plus grand que la taille d'un atome qui est de l'ordre de l'angstroem, c'est à dire  $10^{-1}$  nm. Comme en pratique la portée des interactions entre atomes neutres n'excède pas beaucoup cette valeur, les atomes à cette densité n'interagissent pratiquement pas, ce qui justifie *a posteriori* l'utilisation de l'approximation des gaz parfaits. Ce raisonnement montre aussi qu'à basse pression et basse température les distances entre atomes (ou molécules) peuvent dépasser plusieurs microns. Par opposition on parlera de matière condensée quand les distances interatomiques sont de l'ordre de quelques angstroems et correspondent à la portée des interactions.

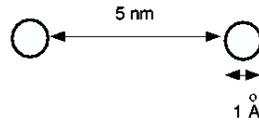


FIG. 1.2 – Distance interatomique typique dans un gaz ;  $1 \text{ \AA} = 0,1 \text{ nm}$

Les densités correspondantes sont de l'ordre de  $10^{28}$ – $10^{29} \text{ m}^{-3}$ . Il y a donc un saut important de densité quand on traverse les ligne d'équilibre gaz-solide et gaz-liquide, du moins tant qu'on ne s'approche pas trop du point critique où il n'y a plus de différence entre liquide et gaz.

A propos des unités : on utilisera évidemment le système d'unités SI mais il faut garder une attitude ouverte. Ce système est particulièrement adapté quand on fait de la physique macroscopique. Au niveau microscopique il est souvent pratique d'utiliser d'autres unités telles que les nombres manipulés soient "petits". Dans beaucoup d'ouvrages de physique on rencontrera également l'ancien système CGS où les distances sont exprimées en cm. (Voir également <http://www.utc.fr/tthomass/Themes/Unites/index.html>).

## 1.2 Classification par type d'ordre et par type de liaison chimique

### Types d'ordre

Une autre façon de classer les phases consiste à comparer leurs types d'ordre. Dans ce but il est utile de considérer la probabilité conditionnelle, par unité de volume,  $P(\vec{R})$  d'avoir un atome au point  $\vec{R}$  sachant qu'il y en a un à l'origine. Dans le cas d'un gaz parfait, il n'y a aucune corrélation entre les positions des atomes (molécules) et cette fonction est constante, sauf à très courte distance où il faudrait tenir compte de la taille des atomes. Dans le cas d'un liquide dense où les atomes sont quasi en contact on s'attend à des oscillations amorties : faible probabilité à courte distance, forte probabilité correspondant aux "premiers" voisins, etc. On parle d'ordre à courte distance ou ordre local. Dans le cas d'un solide cristallin, la corrélation entre les positions atomiques est parfaite. On peut sans peine observer (en microscopie électronique par exemple) des atomes espacés de quelques angstroms sur des distances de l'ordre du micron.

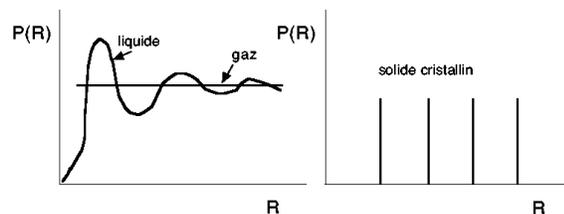


FIG. 1.3 –  $P(\vec{R})$  le long d'une direction d'espace.

## 1.2. CLASSIFICATION PAR TYPE D'ORDRE ET PAR TYPE DE LIAISON CHIMIQUE3

Comme toujours quand on part de classifications simples il faut ensuite envisager des situations intermédiaires et plus complexes. On rencontre ainsi des cristaux liquides, des polymères, des phases amorphes (liquides "gelés").

### 1.2.1 Liaisons chimiques

La liaison chimique entre deux particule est caractérisée par sa courbe d'énergie totale  $U(R)$  en fonction de la distance  $R$  entre ces deux particules. Cette énergie possède un minimum (sinon pas de liaison chimique), elle est attractive à longue distance et répulsive à courte distance du fait de la répulsion dite de "cœur dur" liée au principe de Pauli interdisant deux fermions (électrons) d'être au même endroit. Le terme répulsif est en général compliqué et assez mal connu mais ne dépend pas de manière crucial du système considéré. En revanche le terme attractif à l'origine de la liaison chimique se comporte de manière très varié selon le système. Le gain d'énergie  $U_0$  par rapport à la situation où les particules sont à l'infini est ce que l'on appelle l'énergie de liaison. Plus elle est forte plus le système à tendance à former une liaison.

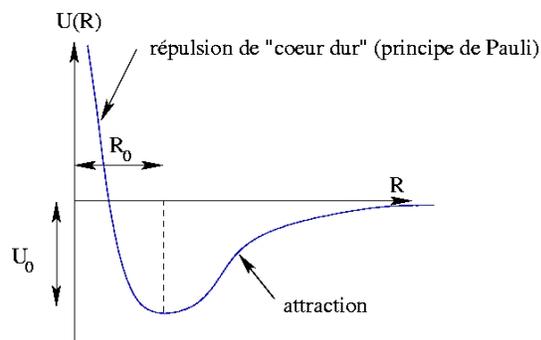


FIG. 1.4 – Energie totale d'un système formé de deux "particules", en fonction de la distance  $R$  entre ces deux particules.

### liaison van der Waals



FIG. 1.5 – Johannes Diderik van der Waals physicien Hollandais prix Nobel de physique 1910 <http://nobelprize.org/physics/laureates/1910/waals-bio.html>

La liaison de van der Waals est celle qui reste lorsque toutes les autres sont nulles. Elle est très faible, typiquement de l'ordre de  $0.01\text{eV}$ , et isotrope. Son comportement à longue portée est en  $1/R^6$  :

$$U_{vdw}(R) \propto -\frac{1}{R^6}$$

Son origine est liée à une interaction dipole-dipole instantanée. Les calcul classique (facile) et quantique (beaucoup plus compliqué) conduisent au même résultat. Un exemple typique de ce type de liaison est celui des atomes de gaz rare qui à basse température finissent toujours pas cristalliser du faite de l'interaction de van der Waals. Une exception : l'Helium à cause de l'énergie de point zéro (terme vibrationnel purement quantique).

### liaison ionique

A l'opposé de la liaison de vdW se trouve la liaison ionique qui intervient dans les cristaux dits ioniques. Son origine est purement électrostatique : interaction en  $1/R$  (donc isotrope) entre deux charges + et - comme dans les cristaux de chlorure de sodium NaCl. Les énergies de liaison des cristaux ioniques sont fortes. Typiquement 5-10eV.

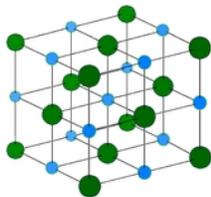


FIG. 1.6 – Cristal de NaCl ( $Na^+$  :bleu,  $Cl^-$  :vert)

### liaison covalente

La liaison covalente est celle que vous avez vu en cours de chimie qui conduit deux atomes à "mettre en commun" des électrons. Les électrons sont localisés dans des directions préférentielles le long de la liaison chimique. Les matériaux covalents ont tendance à former des liaisons selon des directions bien spécifique avec des angles assez rigides. D'où leur tendance à cristalliser dans la structure diamant.

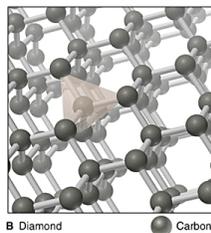


FIG. 1.7 – Structure diamant

L'énergie de cohésion de tels matériaux est de l'ordre de 5eV.

### liaison métallique

La liaison métallique, outre le fait qu'elle intervient dans les matériaux qui conduisent l'électricité (contrairement aux matériaux covalents qui sont en général isolants ou semi-conducteurs), est caractérisée par une délocalisation des électrons dans tout le cristal. Les énergies de liaisons de ces matériaux sont typiquement des quelques eV. Il s'agit d'une liaison relativement isotrope (et purement quantique) qui conduit en général à des structure cristallographiques compactes.

### liaison hydrogène

La liaison hydrogène est une liaison chimique de faible intensité (typiquement 0.1eV) qui relie les atomes. On peut la décrire comme une interaction électrostatique, de type force de van der Waals, entre des dipôles.

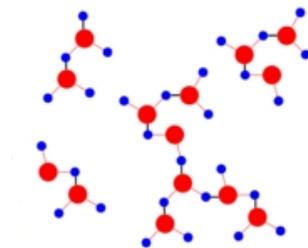


FIG. 1.8 – Liaison hydrogène entre des molécules d'eau.

En effet, les nuages électroniques qui entourent l'atome peuvent se déformer, bouger par rapport au noyau. Lorsque le barycentre du nuage électronique (charges négatives) ne coïncide plus avec la position du noyau (charges positives), on a un dipôle. Cette situation peut survenir dans des molécules pour lesquelles un atome est plus électrophile que les autres, comme par exemple l'oxygène ou le soufre : cet atome attire alors les nuages électroniques de ses voisins. Cet effet est fréquemment rencontré avec des atomes d'hydrogène, d'où son nom. Les liaisons hydrogène peuvent s'établir entre des chaînes de polymères, donnant ainsi une grande rigidité à celui-ci (comme par exemple dans le Kevlar). Ce sont aussi ces liaisons qui donnent à la glace, sous pression atmosphérique, sa structure tétraédrique, et fait que le volume de la glace est supérieur à celui de l'eau liquide à 0degC. C'est une liaison absolument essentielle en biologie.

## 1.3 Rappels de Physique atomique et moléculaire

### 1.3.1 Physique atomique

La physique atomique est un domaine très vaste que nous ne ferons qu'effleurer. La difficulté essentielle provient du fait qu'à part le cas simple de l'atome d'hydrogène il s'agit de résoudre un problème à  $N$  corps ( $N$  électrons et un noyau de charge  $Ne$ ). Les

techniques permettant d'aborder ce problème vont au delà des objectifs de cours. Nous ramenons le problème à  $N$  corps à une équation de Schrödinger mono-électronique :

$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad ; \quad H = T + V$$

Où  $T = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta$  est l'énergie cinétique et  $V$  le potentiel "moyen" qui prend en compte le noyau mais aussi les autres électrons. Ce potentiel dépend en principe lui même de la solution de l'équation de Schrödinger et le problème doit être résolu de manière autocohérente.

Le potentiel est à symétrie sphérique c'est à dire que  $V(\mathbf{r}) = V(\|\mathbf{r}\|) = V(r)$ . Les solutions sont de la forme :

$$\langle \mathbf{r} | \Psi \rangle = \Psi(\mathbf{r}) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

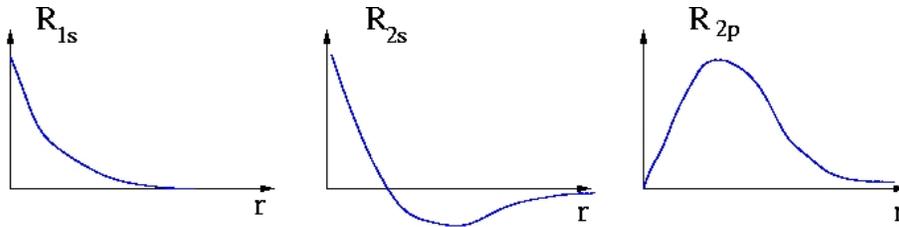


FIG. 1.9 – Partie radiale des orbitales atomiques.

$R_{nl}(r)$  est la partie radiale de la fonction d'onde qui ne dépend pas du nombre quantique  $m$ , et vérifie l'équation différentielle suivante :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2mr^2} \right] u_{nl}(r) = E_{nl} u_{nl}(r) \quad \text{avec} \quad R_{nl}(r) = \frac{1}{r} u_{nl}(r)$$

On montre que les fonctions radiales  $R_{1s}$ ,  $R_{2s}$  et  $R_{2p}$  se comportent comme suit :

$$R_{1s}(r) \propto e^{-r} \quad ; \quad R_{2s}(r) \propto (1 - r/2)e^{-r/2} \quad ; \quad R_{2p}(r) \propto re^{-r/2}$$

$Y_{lm}(\theta, \varphi)$  est l'harmonique sphérique, fonction propre du moment angulaire

$n$  : nombre quantique principal (dépend du potentiel) ;  $n = 1, 2, 3 \dots$

$l$  : nombre quantique orbital ;  $L^2 Y_{lm} = l(l+1)\hbar^2 Y_{lm}$  ;  $l = 0, 1, \dots, n-1$

$m$  : nombre quantique magnétique ;  $L_z Y_{lm} = m\hbar Y_{lm}$  ;  $-l \leq m \leq +l$

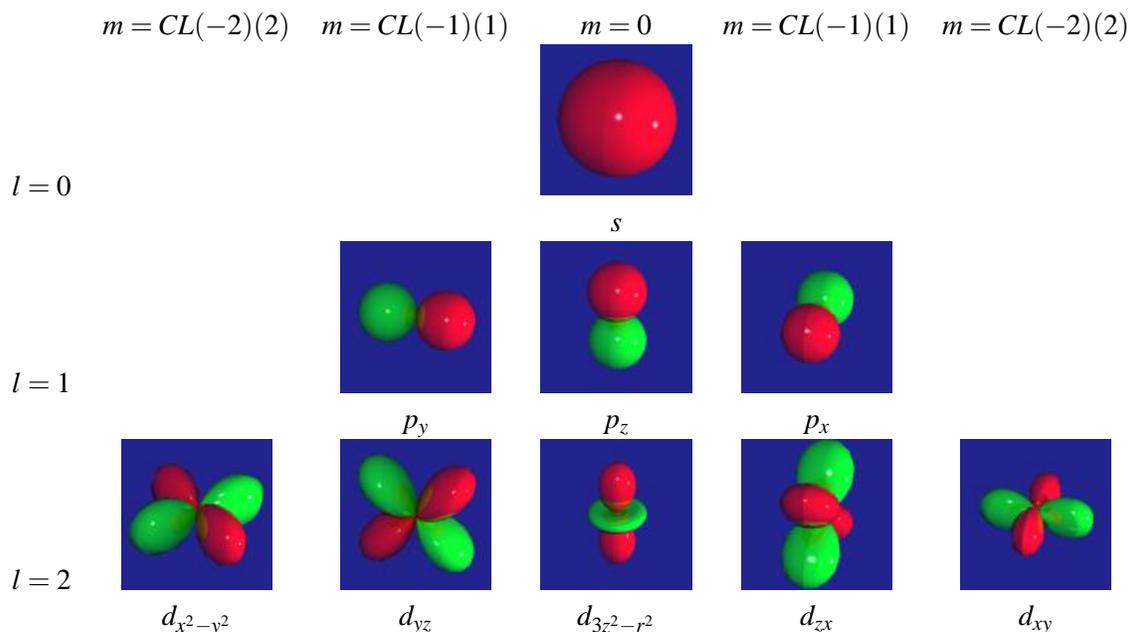
Dans le tableau suivant nous avons énuméré les différents cas possibles pour  $n = 1, 2, 3$ .

$n$	$l$	$m$	$R_{nl}(r)$	$Y_{lm}(\theta, \varphi)$	notation spectroscopique
1	0	0	$R_{1s}(r)$	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$	1s
2	0	0	$R_{2s}(r)$	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$	2s
2	1	0	$R_{2p}(r)$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$	2p
2	1	$\pm 1$	$R_{2p}(r)$	$\mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} e^{im\varphi} \sin \theta$	2p
3	0	0	$R_{3s}(r)$	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$	3s
3	1	0	$R_{3p}(r)$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$	3p
3	1	$\pm 1$	$R_{3p}(r)$	$\sqrt{\frac{3}{8\pi}} e^{im\varphi} \sin \theta$	3p
3	2	0	$R_{3d}(r)$	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$	3d
3	2	$\pm 1$	$R_{3d}(r)$	$\mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} e^{im\varphi} \cos \theta \sin \theta$	3d
3	2	$\pm 2$	$R_{3d}(r)$	$\sqrt{\frac{15}{32\pi}} e^{im\varphi} \sin^2 \theta$	3d

Les harmoniques sphériques étant des grandeurs complexes, on préfère souvent utiliser une combinaison linéaire (CL) des ces harmoniques pour se ramener à des orbitales réelles que l'on notera  $|\lambda\rangle$ , en utilisant le fait que :  $[Y_{lm}(\theta, \varphi)]^* = (-1)^m Y_{l-m}(\theta, \varphi)$

$n$	$l$	$m$	$R_n$	$ \lambda\rangle$	notation spectroscopique
1	0	0	$R_{1s}(r)$	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$	1s
2	0	0	$R_{2s}(r)$	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$	2s
2	1	0	$R_{2p}(r)$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r}$	$2p_z$
2	1	$\frac{(-1)-(1)}{\sqrt{2}}$	$R_{2p}(r)$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x}{r}$	$2p_x$
2	1	$i \frac{(-1)+(1)}{\sqrt{2}}$	$R_{2p}(r)$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{y}{r}$	$2p_y$
3	0	0	$R_{3s}(r)$	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$	3s
3	1	0	$R_{3p}(r)$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r}$	$3p_z$
3	1	$\frac{(-1)-(1)}{\sqrt{2}}$	$R_{3p}(r)$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x}{r}$	$3p_x$
3	1	$i \frac{(-1)+(1)}{\sqrt{2}}$	$R_{3p}(r)$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{y}{r}$	$3p_y$
3	2	0	$R_{3d}(r)$	$\sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{3z^2 - r^2}{2\sqrt{3}r^2}$	$3d_{3z^2 - r^2}$
3	2	$\frac{(-1)-(1)}{\sqrt{2}}$	$R_{3d}(r)$	$\sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{zx}{r^2}$	$3d_{zx}$
3	2	$i \frac{(-1)+(1)}{\sqrt{2}}$	$R_{3d}(r)$	$\sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{yz}{r^2}$	$3d_{yz}$
3	2	$\frac{(-2)+(2)}{\sqrt{2}}$	$R_{3d}(r)$	$\sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{x^2 - y^2}{2r^2}$	$3d_{x^2 - y^2}$
3	2	$i \frac{(-2)-(2)}{\sqrt{2}}$	$R_{3d}(r)$	$\sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{xy}{r^2}$	$3d_{xy}$

Il existe plusieurs représentations graphiques possibles des harmoniques sphériques. En voici une très répandue en physique du solide qui consiste à représenter la surface  $|Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 = \text{cst}$ , ou bien dans le cas des orbitales réelles la surface  $|\langle \mathbf{r} | \lambda \rangle| = \text{cst}$  mais en indiquant avec des couleurs différentes les lobes positifs (rouge) et négatifs (vert).



### 1.3.2 Physique moléculaire

#### 1.3.3 Molécule $H_2^+$

La molécule  $H_2^+$  est une molécule stable. Le système est formé de trois objets : un électron et deux protons. Il est tout d'abord important de noter que la masse du noyau étant près de 2000 fois supérieure à celle des électrons on fait l'approximation dite de Born-Oppenheimer qui consiste à considérer la position  $\mathbf{R}_a$  et  $\mathbf{R}_b$  des deux protons comme une variable extérieure. Seul l'électron est traité par la mécanique quantique.

Bien qu'il existe une solution exacte à ce problème nous fournirons ici une solution approchée qui a le mérite d'utiliser une méthode directement transposable à un grand nombre de situations. Il s'agit de la méthode de combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) que les chimistes appellent aussi méthode de Huckel. Cette méthode consiste à écrire la fonction d'onde  $|\Psi\rangle$  comme combinaison linéaire des fonctions d'onde  $1s$  centrées sur chaque proton :

$$|\Psi\rangle = C_a|a\rangle + C_b|b\rangle$$

avec

$$\langle \mathbf{r} | \Psi \rangle = \Psi(\mathbf{r}) \quad ; \quad \langle \mathbf{r} | a \rangle = \varphi_{1s}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a) \quad ; \quad \langle \mathbf{r} | b \rangle = \varphi_{1s}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_b)$$

Cette approximation nous permettra de décrire les fonctions d'onde de plus basse énergie mais aucunement les autres fonctions d'onde  $2s$ ,  $2p$  etc..

Si on néglige le recouvrement<sup>1</sup> entre les deux fonctions d'ondes  $\varphi_{1s}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a)$  et  $\varphi_{1s}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_b)$  soit  $\langle a | b \rangle = 0$ , alors on montre que l'équation de Schrödinger se ramène à la diagonalisation d'une matrice  $2 \times 2$  :

<sup>1</sup>Pour un traitement prenant en compte le recouvrement se référer au TD no2

$$\begin{pmatrix} E_0 + \alpha & \beta \\ \beta & E_0 + \alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix}$$

Où  $\alpha$  et  $\beta$  sont donnés par :

$$\alpha = \langle a | V_b | \phi_1 \rangle \quad ; \quad \beta = \langle a | V_a | b \rangle$$

$\alpha$  ( $< 0$ ) est une grandeur électrostatique "classique" qui peut-être vue comme le gain d'énergie électrostatique dû à l'influence du potentiel électrostatique  $V_b$  ( $\propto 1/|\mathbf{r} - \mathbf{R}_b|$ ) du proton  $b$  sur l'électron situé "autour" du proton  $a$ . Le terme  $\beta$  ( $< 0$ ) est un terme purement quantique appelé intégrale de saut, qui caractérise la faculté de l'électron de passer d'un proton à l'autre.

Les deux fonctions d'ondes solution sont :

$$|\Psi_l\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|a\rangle + |b\rangle) \quad ; \quad |\Psi_a\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|a\rangle - |b\rangle)$$

$|\Psi_l\rangle$  et  $|\Psi_a\rangle$  étant la fonction liante et anti-liante respectivement dont les énergies sont :

$$E_l = E_0 + \alpha + \beta \quad ; \quad E_a = E_0 + \alpha - \beta \quad ; \quad E_l < E_a$$

L'écart entre le niveau liant et anti-liant est égal à  $2|\beta|$ . Les valeurs typiques pour cet écart sont de l'ordre de quelques eV.

Enfin l'énergie totale du système est obtenue en rajoutant la répulsion électrostatique proton-proton. Le calcul montre que seule l'énergie totale de l'état liant présente un minimum, tandis que l'énergie totale de l'état anti-liant est purement répulsive.

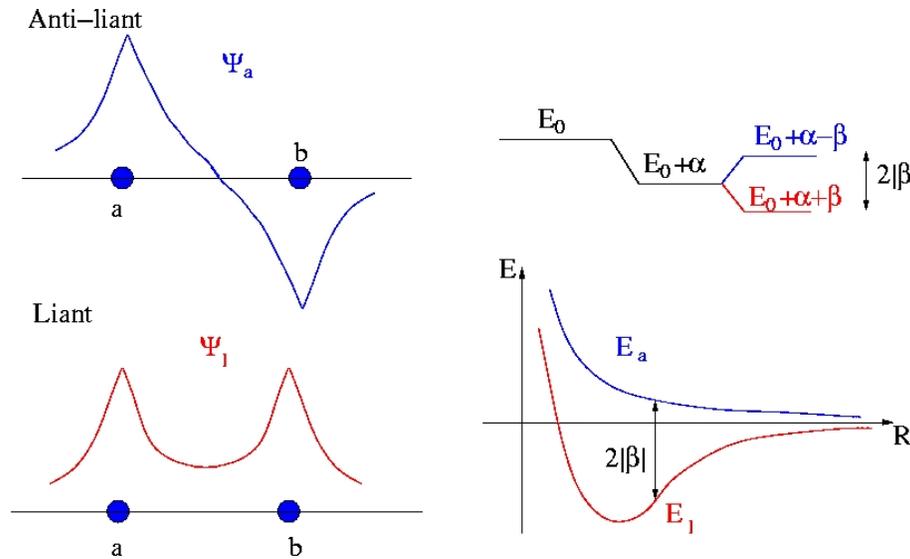


FIG. 1.10 – Représentation schématique des états liants et anti-liants (gauche) de la molécule  $H_2^+$  ainsi que son spectre énergétique et son énergie totale.

### 1.3.4 Molécule $H_2$

Le cas de la molécule  $H_2$  est en principe beaucoup plus compliqué car même en effectuant l'approximation de Born-Oppenheimer il reste à résoudre un problème à deux électrons dont il n'existe pas de solution exacte. Si on néglige les effets de corrélation on peut se ramener à un problème mono-électronique en introduisant un potentiel effectif qui prend en compte en moyenne l'effet d'un électron sur l'autre. Ce potentiel effectif peut être obtenu par diverses méthodes selon le degré d'approximation : Hartree, Hartree-Fock, fonctionnelle de la densité etc.. En supposant connu ce potentiel, on est ramené à l'étude du Hamiltonien suivant :

$$H = T + V_a + V_b$$

$V_a$  et  $V_b$  étant les composantes du potentiel sur l'atome  $a$  et  $b$ . On peut procéder comme pour la molécule  $H_2^+$ , par combinaison linéaire d'orbitales atomiques. On obtient une orbitale liante et anti-liante. Etant donné qu'il y'a maintenant 2 électrons le principe de Pauli nous autorise à "placer" deux électrons de spin opposé dans l'orbitale liante. Le gain d'énergie par rapport à deux atomes d'hydrogène séparés est de l'ordre de 4.7eV. La distance d'équilibre autour de 0.75Å. Il s'agit d'une distance interatomique extrêmement faible par rapport aux distances moyennes entre atomes (2Å).

## 1.4 Le gaz d'électrons libres.

Le modèle du gaz d'électron est le modèle le plus simple qui existe mais est cependant très utile et pas si naïf que cela. Sa version "classique" est due à Drude, tandis que la version "quantique" est l'oeuvre de Sommerfeld. L'idée de base est considérer que les électrons sont totalement délocalisés et l'influence des noyaux et des autres électrons est moyenné de telle sorte que le potentiel vu par un électron est constant. On prendra par convention  $V = 0$ .

### 1.4.1 Gaz d'électron à une dimension

#### Gaz d'électron sur un segment

Les électrons sont soumis à un potentiel nul  $V$  pour  $0 < x < L$  et infini en dehors de ce domaine. Les fonctions d'ondes  $\Psi(x)$  vérifient l'équation de Schrödinger unidimensionnelle suivante :

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

Les fonctions d'ondes doivent satisfaire aux conditions au bord  $\Psi(0) = \Psi(L) = 0$  ce qui conduit aux solutions normalisés suivantes :

$$\Psi(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin kx \quad ; \quad k = p \frac{\pi}{L} \quad p \in \mathbb{N}^*$$

Les valeurs propres associées étant :

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\pi}{L} \right)^2 p^2$$

Le niveau de plus basse énergie est celui pour  $p = 1$ . En effet le cas  $p = 0$  n'est pas physique car il conduit à la fonction d'onde nulle. D'autre part les cas  $p$  et  $-p$  conduisent à la même fonction d'onde (au signe près) et donc l'ensemble des solutions est obtenu pour  $p \in \mathbb{N}^*$ . L'espacement entre deux niveaux consécutifs est de plus en plus grand, et chaque niveau peut contenir exactement deux électrons de spins opposés. Il est donc clair qu'il y'a "raréfaction" du nombre d'états possibles quand l'énergie augmente, ce qui se reflétera sur la densité d'état que nous aborderons plus loin.

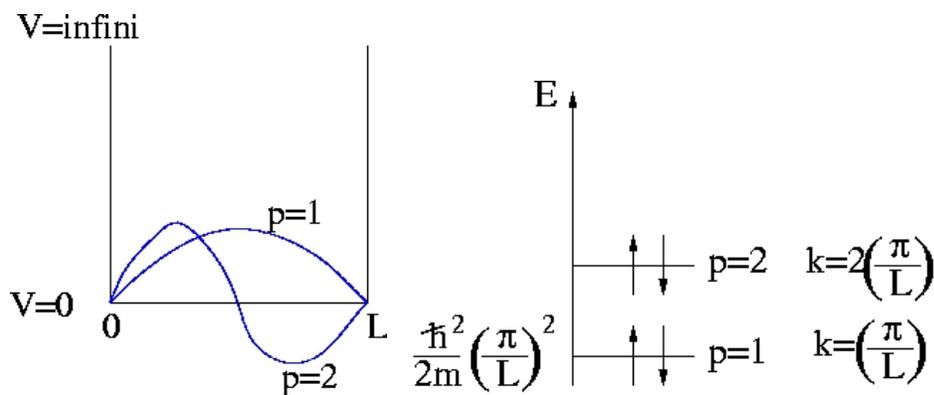


FIG. 1.11 – Gaz d'électron 1d sur un segment borné : a) potentiel et deux premières fonctions d'onde, b) allure du spectre énergétique

### Les conditions aux limites périodiques de Born von Karman (BVK)

Les conditions aux limites "bornées" ne sont pas très pratiques lorsque l'on s'intéresse aux propriétés volumiques car elles introduisent deux surfaces et les propriétés du gaz d'électron sont perturbées au voisinage de ces surfaces. C'est pourquoi il est très utile d'utiliser les conditions aux limites périodiques de Born von Karman (BVK) qui consiste à refermer le segment  $]0, L[$  sur lui même et à poser :

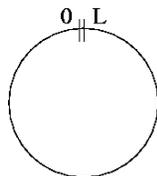


FIG. 1.12 – Conditions BVK

$$\Psi(x+L) = \Psi(x)$$

Dans ces conditions les fonctions d'ondes solution sont :

$$\Psi(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} \quad ; \quad k = p \frac{2\pi}{L} \quad p \in \mathbb{Z}$$

Et les niveaux d'énergie correspondants :

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{2\pi}{L} \right)^2 p^2$$

Les fonctions d'ondes correspondantes aux vecteurs d'ondes obtenus pour  $p$  et  $-p$  (et de vecteurs d'onde opposés  $k$  et  $-k$ ) sont distinctes, mais complexe conjuguées, et ont la même énergie, si bien que chaque niveau énergétique contient 4 électrons (2 up et 2 down), sauf le premier niveau  $p = 0$  qui ne contient que 2 électrons.

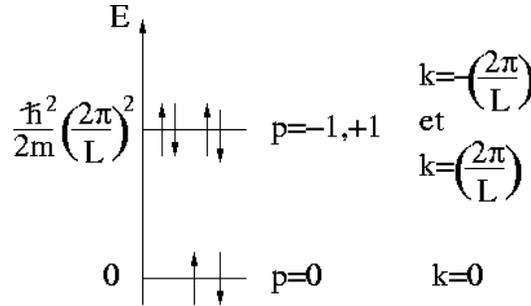


FIG. 1.13 – allure du spectre énergétique avec BVK

### Vecteur d'onde de Fermi

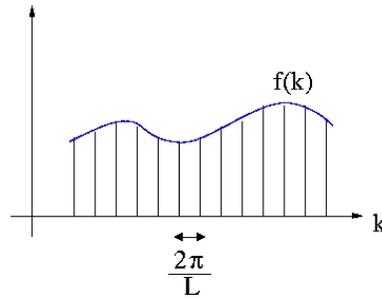
Les vecteurs d'ondes  $k = p \frac{2\pi}{L}$  possibles forment un réseau régulier de plus en plus serré lorsque la taille  $L$  du système augmente. Or il est très fréquent d'avoir à effectuer des sommations sur l'ensemble des vecteurs  $k$  possibles. Pour un système de taille  $L$  tendant vers l'infini il est très pratique de passer d'une somme discrète à une somme continue en utilisant la définition de l'intégrale de Riemann :

$$\sum_k f(k) = \frac{L}{2\pi} \int f(k) dk$$

Soit  $N_e$  le nombre d'électrons du système. A température nulle les niveaux énergétiques sont remplis par ordre croissant jusqu'au dernier niveau occupé. Le dernier niveau occupé correspond au vecteur d'onde maximum  $k_{max}$  (obtenu pour  $p = p_{max}$ ) que l'on appelle vecteur d'onde de Fermi et que l'on notera  $k_F$ . Chaque état propre du système peut être désigné par son vecteur d'onde  $k$ , variant entre  $-k_F$  et  $+k_F$ , et possédant chacun 2 électrons de spins opposés et par conséquent le nombre total d'électron dans le système est donné par :

$$N_e = \sum_{p=-p_{max}}^{p=p_{max}} (2) = \frac{L}{2\pi} \int_{-k_F}^{k_F} 2 dk =$$

d'où la relation entre la densité électronique du système  $n = N/L$  et le vecteur d'onde de Fermi :

FIG. 1.14 – Somme dans l'espace des  $k$ 

$$n = \frac{N_e}{L} = \frac{2k_F}{\pi}$$

Les propriétés du gaz quantique dépendent de la densité électronique.

### 1.4.2 Gaz d'électron à trois dimension

La fonction d'onde de l'électron vérifie l'équation de Schrödinger :

$$\Delta\Psi = 0$$

dont les solutions sont les ondes planes :

$$\Psi(x, y, z) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{ik_x x} e^{ik_y y} e^{ik_z z} = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$$

On utilise les conditions périodiques de BVK<sup>2</sup>. Ces conditions se généralisent sans problème en considérant un cube de taille  $L \times L \times L$  de volume  $\Omega = L^3$  :

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

Les conditions de BVK imposent :

$$e^{ik_x L} = e^{ik_y L} = e^{ik_z L} = 1$$

Ce qui conduit à la discrétisation des vecteurs d'ondes  $\mathbf{k}$  qui doivent se situer aux noeuds d'un réseau tridimensionnel régulier :

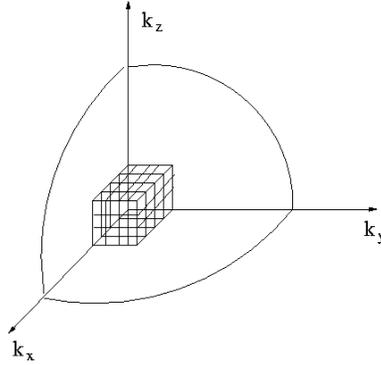
$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L}(p_x, p_y, p_z) \quad ; \quad (p_x, p_y, p_z) \in \mathbb{Z}^3$$

Chaque état de vecteur d'onde donné peut contenir 2 électrons.

L'énergie associée à une fonction d'onde de vecteur d'onde  $\mathbf{k}$  est simplement :

$$E = \frac{\hbar^2 \|\mathbf{k}\|^2}{2m}$$

<sup>2</sup>A deux dimension il est encore possible de se représenter visuellement la signification de ces conditions par un tore. Par contre à trois dimension cela devient difficile !

FIG. 1.15 – L'espace des  $\mathbf{k}$  à 3d et la sphère de Fermi.

Tous les états de vecteur d'onde de même norme  $\|\mathbf{k}\|$  ont donc la même énergie. De manière identique au cas unidimensionnel la sommation discrète sur les vecteurs d'onde peut être transformée en une intégrale triple. L'élément de volume est à présent  $\frac{(2\pi)^3}{\Omega}$ , ce qui conduit

$$\sum_{p_x, p_y, p_z} f(\mathbf{k}) = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \iiint f(\mathbf{k}) d\mathbf{k}$$

Chaque élément de volume contient 2 électrons de spin opposé et le nombre d'électron total est donné par la somme de tous les états contenus dans la sphère de rayon maximum  $k_F$  :

$$N_e = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \iiint_{\|\mathbf{k}\| < k_F} 2 d\mathbf{k} = \frac{\Omega}{4\pi^3} \frac{4}{3} \pi k_F^3$$

D'où l'expression de la densité électronique :

$$n = \frac{N_e}{\Omega} = \frac{k_F^3}{3\pi^2}$$

### 1.4.3 Quelques ordres de grandeur

La densité électronique d'un matériau est une grandeur très importante qui va gouverner ses propriétés physiques. Tout d'abord il est utile de préciser que l'on ne prend en compte que les électrons de valence car les électrons de coeurs sont considérés comme "inertes". Prenons le cas du cuivre dont les propriétés de conduction sont assurés essentiellement par 1 électron de type  $s$ . Le cuivre est un métal de structure cristallographique cubique à faces centrées. Le paramètre de maille étant de  $3.61 \text{ \AA}$  il y'a donc approximativement 4 électrons pour un volume de  $3.61^3 \text{ \AA}^3$ , ce qui fait approximativement un électron pour  $10 \text{ \AA}^3$ . Soit une densité électronique de  $n \approx 10^{29} \text{ m}^{-3}$ . On en déduit que  $k_F \propto \sqrt[3]{30n}$  est de l'ordre de l'Angström pour les métaux. L'énergie de Fermi correspondante  $E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$  vaut quelques  $eV$ . Or la température ambiante vaut approximativement  $k_B T \approx 1/40 eV$ , donc la température  $T_F$  correspondant à l'énergie de Fermi est de l'ordre de  $10^4 K$  !!! L'énergie cinétique des électrons au niveau de

Fermi est donc énorme. Ceci est dû au fort confinement des électrons dans un petit volume. On peut également définir une vitesse de Fermi  $v_F = \frac{\hbar k_F}{m}$  qui est de l'ordre de 1000 km/s ce qui est grand mais reste petit devant la vitesse de la lumière (ouf).

Nous avons présenté dans le tableau 1.16 les valeurs de  $n$ ,  $E_F$ ,  $T_F$ ,  $k_F$  pour les métaux les plus courants. Dans le cas des semi-conducteurs que nous aborderons plus tard, la densité électronique est beaucoup plus faible et la température  $T_F$  est plutôt de l'ordre de quelques Kelvin. Ceci a des conséquences essentielles car on peut "jouer" beaucoup plus facilement sur leurs propriétés électroniques.

Elément	Z	$n$ ( $10^{22} \text{cm}^{-3}$ )	$\epsilon_F$ (eV)	$T_F$ ( $10^4 \text{K}$ )	$k_F$ ( $\text{Å}^{-1}$ )	$v_F$ ( $10^8 \text{cm s}^{-1}$ )	$r_s/a_0$
<b>Li</b>	1	4,60	4,68	5,43	1,11	1,28	3,27
<b>Na</b>	1	2,54	3,15	3,66	0,91	1,05	3,99
<b>K</b>	1	1,32	2,04	2,37	0,73	0,85	4,95
<b>Rb</b>	1	1,08	1,78	2,06	0,68	0,79	5,30
<b>Cs</b>	1	0,85	1,52	1,76	0,63	0,73	5,75
<b>Cu</b>	1	8,49	7,04	8,17	1,36	1,57	2,67
<b>Ag</b>	1	5,86	5,50	6,38	1,20	1,39	3,02
<b>Au</b>	1	5,90	5,53	6,42	1,20	1,39	3,01
<b>Be</b>	2	24,72	14,36	16,67	1,94	2,25	1,87
<b>Mg</b>	2	8,62	7,11	8,26	1,37	1,58	2,65
<b>Ca</b>	2	4,66	4,72	5,48	1,11	1,29	3,26
<b>Sr</b>	2	3,49	3,89	4,52	1,01	1,17	3,59
<b>Ba</b>	2	3,15	3,64	4,22	0,98	1,13	3,71
<b>Zn</b>	2	13,13	9,42	10,93	1,57	1,82	2,31
<b>Cd</b>	2	9,26	7,47	8,66	1,40	1,62	2,59
<b>Hg</b>	2	16,22	10,84	12,59	1,69	1,95	2,15
<b>Al</b>	3	18,07	11,66	13,53	1,75	2,02	2,07
<b>Ga</b>	3	15,31	10,44	12,11	1,65	1,92	2,19
<b>In</b>	3	11,50	8,62	10,01	1,50	1,74	2,41
<b>Sn</b>	4	14,83	10,22	11,86	1,64	1,89	2,22
<b>Pb</b>	4	13,19	9,45	10,97	1,57	1,82	2,30
<b>Sb</b>	5	16,54	10,99	12,75	1,70	1,97	2,14
<b>Bi</b>	5	14,04	9,85	11,43	1,61	1,86	2,26
<b>Mn</b>	4	32,61	17,28	20,05	2,13	2,46	1,70
<b>Fe</b>	2	16,90	11,15	12,94	1,71	1,98	2,12
<b>Co</b>	2	18,18	11,70	13,58	1,75	2,03	2,07
<b>Ni</b>	2	18,26	11,74	13,62	1,76	2,03	2,07

FIG. 1.16 –  $n$ ,  $E_F$ ,  $T_F$ ,  $k_F$  pour les métaux simples les plus courants.

### 1.4.4 Densité d'état en énergie

Un nombre important de grandeurs physiques ne dépendent pas de la répartition précise des états propres en  $\mathbf{k}$  mais plutôt de quantités intégrées. La densité d'état  $D(E)$  joue à ce titre un rôle essentiel. Par définition :

$$D(E)dE = \text{nombre d'état compris entre } E \text{ et } E + dE$$

étant donné que  $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$  (on a posé  $k = \|\mathbf{k}\|$ ) la surface d'énergie constante est une sphère et donc il s'agit de compter le nombre d'état compris entre deux sphères de rayon  $k$  et  $k + dk$  correspondant à des énergies  $E$  et  $E + dE$ . L'élément de volume contenant 2 électrons on à la relation :

$$2 \times \frac{4\pi k^2 dk}{\frac{(2\pi)^3}{\Omega}} = D(E)dE$$

Par conséquent

$$D(E) = 2 \times \frac{4\pi k^2}{(2\pi)^3} \frac{1}{\frac{dE}{dk}}$$

Soit finalement en utilisant la relation  $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$  on obtient

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

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

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

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.

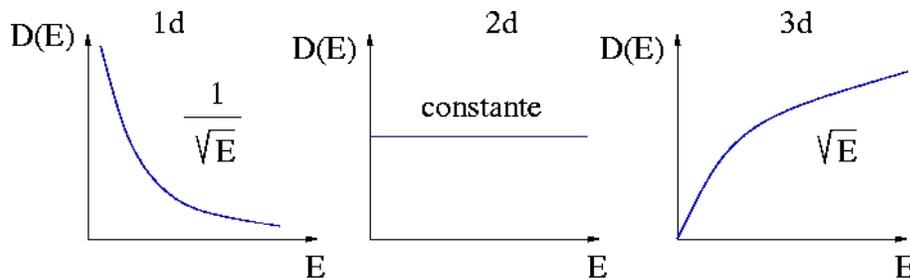


FIG. 1.17 – Densité d'état du gaz d'électron à une deux et trois dimension.

### 1.4.5 Effet de la température

Les électrons sont des fermions et à ce titre suivent la statistique de Fermi-Dirac caractérisée par la distribution de Fermi-Dirac  $f_{FD}(E, T)$  qui donne le nombre d'occupation moyen d'un état individuel ( $\lambda$ ) (ici  $\lambda = \mathbf{k}$ ) d'énergie  $E_\lambda$  :

$$\bar{N}_\lambda^F = f_{FD}(E_\lambda, T) \quad ; \quad f_{FD}(E, T) = \frac{1}{1 + e^{\beta(E-\mu)}}$$

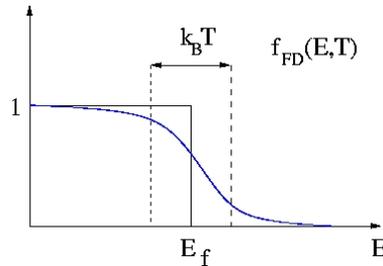


FIG. 1.18 – Distribution de Fermi-Dirac.

$\beta = 1/k_B T$  et  $\mu$  est le potentiel chimique. Notons tout d'abord que le nombre d'occupation moyen ne peut prendre que des valeurs comprises entre 0 et 1. A des températures basses (par rapport à  $k_B T$ ) la distribution de Fermi-Dirac tend vers la fonction créneau c'est à dire :

$$f_{FD}(E, T) \xrightarrow{T \rightarrow 0} \begin{cases} 1 & \text{si } E < \mu \\ 0 & \text{si } E > \mu \end{cases}$$

A température nulle on a  $\mu(T = 0) = E_F$ . Le potentiel chimique dépend lui même de la température et est fixé par le nombre d'électrons dans le système. Sa détermination nécessite de résoudre une fonction implicite en imposant le nombre d'électrons  $N_e$  dans le système par intégration de la densité d'état occupée (voir figure 1.19) :

$$N_e = \int_{-\infty}^{+\infty} D(E) f_{FD}(E, T) dE$$

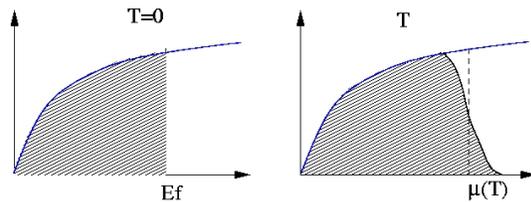


FIG. 1.19 – Densité occupés à température nulle (gauche) et à température  $T$  (droite).

A température nulle l'inversion de cette équation est immédiate et nous permet de retrouver la relation entre l'énergie de Fermi et la densité électronique, soit :

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}$$

Il est important de garder en tête l'ordre de grandeur de la fraction d'électrons affectés par "l'élargissement"  $k_B T$  autour du niveau de Fermi. On a vu que le niveau de Fermi dans un métal comme le cuivre est de l'ordre de  $7\text{eV}$  ce qui est énorme par rapport  $k_B T$  qui vaut  $1/40\text{eV}$  à température ambiante. Seule une toute petite fraction des électrons autour du niveau de Fermi sont donc affectés. Cette remarque nous permet d'estimer simplement la variation d'énergie  $U(T)$  avec la température du gaz d'électrons. On a

$$U(T) = \int_{-\infty}^{+\infty} D(E) f_{FD}(E, T) E dE$$

A température nulle l'intégration se fait exactement et permet de montrer que l'énergie cinétique moyenne du gaz d'électron est reliée directement à l'énergie de Fermi par la relation :

$$U(0) = \frac{3}{5} E_F$$

A température  $T$ , le nombre d'états affectés par l'élargissement dû à la température est de l'ordre de  $k_B T \times D(E_F)$ . L'énergie en moyenne gagnée pour ces électrons est de  $k_B T$ . Par conséquent on peut estimer que la variation  $\delta U$  est approximativement :

$$\delta U \propto (k_B T \times D(E_F)) \times k_B T \propto k_B^2 T^2 D(E_F)$$

Par conséquent la chaleur spécifique<sup>3</sup> du gaz d'électron,  $C = \frac{\partial U}{\partial T}$  est donnée par :

$$C = \text{constante} \times k_B^2 T D(E_F)$$

Un calcul exact nous montre que la constante est égale  $\pi^2/3$ . Ce résultat nous montre d'une part qu'une mesure de la chaleur spécifique fournit une estimation de la densité d'état au niveau de Fermi, d'autre part on remarque que le gaz d'électron ne se comporte pas du tout de manière classique car la loi de Dulong-Petit basé sur le théorème classique d'équipartition de l'énergie stipule que la chaleur spécifique est égale à une constante  $3k_B$ .

---

<sup>3</sup>Pour un solide les chaleur spécifique à volume ou pression constantes sont quasiment égales donc  $C_V = C_P = C$

## **Chapitre 2**

# **Structure du cristal parfait**

**2.1 Rappels de cristallographie**

**2.2 Espace et réseau réciproques**

**2.3 Détermination expérimentale des structures cristallines**



## **Chapitre 3**

# **Les électrons dans le solide**

**3.1 Du problème à N électrons au cas monoélectronique**

**3.2 Etats quantiques dans un milieu périodique**

**3.3 Le modèle des électrons presque libres**

**3.4 Le modèle des liaisons fortes**

**3.5 Métaux et isolants**



## **Chapitre 4**

# **Vibration des atomes**

**4.1 Molécule diatomique**

**4.2 Chaîne linéaire**

**4.3 Phonons**

**4.4 Propriétés thermiques des solides**

