

# Introduction à la physique de la matière condensée

Propriétés électroniques

**Adeline Crépieux**

Maître de conférences à l'université d'Aix-Marseille

DUNOD

## Illustration de couverture : plan de graphène

<p>Le pictogramme qui figure ci-contre mérite une explication. Son objet est d'alerter le lecteur sur la menace que représente pour l'avenir de l'écrit, particulièrement dans le domaine de l'édition technique et universitaire, le développement massif du photocopillage.</p> <p>Le Code de la propriété intellectuelle du 1<sup>er</sup> juillet 1992 interdit en effet expressément la photocopie à usage collectif sans autorisation des ayants droit. Or, cette pratique s'est généralisée dans les établissements</p>	<p>d'enseignement supérieur, provoquant une baisse brutale des achats de livres et de revues, au point que la possibilité même pour les auteurs de créer des œuvres nouvelles et de les faire éditer correctement est aujourd'hui menacée. Nous rappelons donc que toute reproduction, partielle ou totale, de la présente publication est interdite sans autorisation de l'auteur, de son éditeur ou du Centre français d'exploitation du droit de copie (CFC, 20, rue des Grands-Augustins, 75006 Paris).</p>
--	---



© Dunod, Paris, 2019

11, rue Paul Bert, 92240 Malakoff

[www.dunod.com](http://www.dunod.com)

ISBN 978-2-10-078944-3

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L. 122-5, 2<sup>o</sup> et 3<sup>o</sup> a), d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective » et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (art. L. 122-4).

Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles L. 335-2 et suivants du Code de la propriété intellectuelle.



# Table des matières

Avant-propos	VII
Remerciements	VIII
Notations utilisées	IX
<b>Chapitre 1 Gaz d'électrons</b>	<b>1</b>
1. Grand hamiltonien	1
2. Approximation de Born-Oppenheimer	3
3. Électrons libres	5
3.1. État fondamental des électrons dans une boîte	5
3.2. Spectre d'énergie discret	7
3.3. Densité d'électrons, énergie et surface de Fermi	8
4. Densité d'états	10
5. Chaleur spécifique	12
5.1. Statistique de Fermi-Dirac	12
5.2. Énergie interne à température nulle	13
5.3. Énergie interne à température non nulle	13
6. Conclusion	17
<b>Chapitre 2 Rôle de la structure périodique</b>	<b>27</b>
1. Rappels de cristallographie	27
1.1. Définition d'un cristal	27
1.2. Maille élémentaire et maille primitive	28
1.3. Maille primitive de Wigner-Seitz	29
1.4. Réseau de Bravais	29
1.5. Plan réticulaire, indice de Miller et symétrie	32
2. Électrons dans un potentiel périodique	33
2.1. Réseau réciproque	33
2.2. Théorème de Bloch	35
2.3. Zones de Brillouin	38
2.4. Repliement dans la première zone de Brillouin	39
2.5. Surface de Fermi et remplissage de la bande d'énergie	41
<b>Chapitre 3 Théorie des bandes</b>	<b>57</b>
1. Approximation des électrons presque libres	57
1.1. Perturbations stationnaires appliquées aux électrons dans un cristal	58

1.2.	Correction loin des dégénérescences	59
1.3.	Correction à proximité des dégénérescences	60
1.4.	Application : niveau d'énergie quatre fois dégénérés	62
<b>2.</b>	<b>Approximation des liaisons fortes</b>	<b>65</b>
2.1.	Combinaison linéaire d'orbitales atomiques	65
2.2.	Application : chaîne d'atomes	68
2.3.	Application : réseau cubique centré	69
2.4.	Structure de bande du graphène	71
<b>3.</b>	<b>Tenseur de masse effective</b>	<b>76</b>
3.1.	Définition	76
3.2.	Tenseur isotrope/anisotrope	77
<b>Chapitre 4</b>	<b>Semiconducteurs</b>	<b>99</b>
1.	Gap d'énergie et fraction d'électrons excités	99
2.	Semiconducteur homogène	102
2.1.	Densités de porteurs	102
2.2.	Densité intrinsèque	105
2.3.	Semiconducteur intrinsèque (pur)	105
2.4.	Semiconducteur extrinsèque (dopé)	107
3.	Semiconducteur inhomogène	113
3.1.	Densité de charge	114
3.2.	Jonction p-n	115
4.	Conductivité d'un semiconducteur	118
<b>Chapitre 5</b>	<b>Transport semi-classique</b>	<b>133</b>
1.	Dynamique des électrons de Bloch	133
1.1.	Approche semi-classique	133
1.2.	Vitesse de groupe des ondes de Bloch	134
1.3.	Accélération et tenseur de masse effective	136
1.4.	Oscillations de Bloch	138
2.	Équation de Boltzmann	139
2.1.	Fonction de distribution hors-équilibre	139
2.2.	Théorème de Liouville et diffusion par les impuretés	140
2.3.	Approximation du temps de relaxation	141
<b>Chapitre 6</b>	<b>Transport quantique</b>	<b>155</b>
1.	Systèmes nanoscopiques	155
2.	Formule de Landauer	156
2.1.	Courant électrique	156

2.2.	Calcul en seconde quantification pour une boîte quantique	159
2.3.	Application de la formule de Landauer	161
2.4.	Courant de chaleur	164
2.5.	Réponse linéaire	165
<b>3.</b>	<b>Fluctuations de courant</b>	<b>168</b>
3.1.	Définition	168
3.2.	Fluctuations dans une jonction tunnel	169
3.3.	Fluctuations dans une boîte quantique	171
3.4.	Théorème de fluctuation-dissipation	172
<b>Chapitre 7</b>	<b>Matériaux magnétiques</b>	<b>183</b>
1.	Classification	183
2.	Magnétisme localisé	184
2.1.	Modèle de Heisenberg	184
2.2.	Anisotropie et domaines magnétiques	186
2.3.	Approximation du champ moyen	188
3.	Magnétisme itinérant	193
3.1.	Hamiltonien de Hubbard	193
3.2.	Critère de Stoner	195
4.	Susceptibilité magnétique	197
<b>Chapitre 8</b>	<b>Supraconducteurs</b>	<b>211</b>
1.	Théorie BCS (Bardeen-Cooper-Schrieffer)	211
1.1.	Introduction	211
1.2.	Paires de Cooper	212
1.3.	Hamiltonien BCS en seconde quantification	213
2.	Description classique	214
2.1.	Équations de London	214
2.2.	Application : supraconducteur semi-infini	216
2.3.	Classification des supraconducteurs conventionnels	217
3.	Théorie de Ginzburg-Landau	218
3.1.	Courant supraconducteur	218
3.2.	Énergie libre	220
4.	Effet Josephson	221
4.1.	Jonction SIS (supraconducteur/isolant/supraconducteur)	221
4.2.	Jonction SNS (supraconducteur/métal normal/supraconducteur)	224

<b>Chapitre 9</b>	<b>Isolants topologiques</b>	235
1.	États de bord et états de surface	235
1.1.	États de bord en dimension 2	236
1.2.	États de surface en dimension 3	238
1.3.	Fermeture du gap	240
2.	Invariants topologiques	241
2.1.	Connexion de Berry	241
2.2.	Courbure de Berry	241
2.3.	Phases dynamique et géométrique	242
2.4.	Nombre de Chern	242
2.5.	Invariant topologique $\mathbb{Z}_2$	243
2.6.	Vitesse anormale et conductivité de Hall	243
3.	Hamiltonien de Dirac	245
<b>Annexe A</b>	<b>Constantes utilisées</b>	257
<b>Annexe B</b>	<b>Opérateurs différentiels</b>	258
1.	Coordonnées cartésiennes $\{x, y, z\}$	258
2.	Coordonnées sphériques $\{r, \theta, \phi\}$	258
<b>Annexe C</b>	<b>Modèle de Drude</b>	260
<b>Annexe D</b>	<b>Théorie des perturbations stationnaires</b>	262
<b>Annexe E</b>	<b>Théorie des perturbations dépendantes du temps</b>	265
1.	Opérateur d'évolution	265
2.	Règle d'or de Fermi	266
<b>Annexe F</b>	<b>Formalisme de la seconde quantification pour les fermions</b>	268
1.	Opérateurs de création et d'annihilation	268
2.	Relation d'anticommutation	269
3.	Hamiltonien en seconde quantification	270
	Bibliographie	272
	Index	274

# Avant-propos

La physique de la matière condensée est la science qui étudie la structure et les phases de la matière organisée. Elle couvre un domaine très large qui va de la physique des solides à la physique de la matière molle en passant par les phases exotiques telles que les cristaux liquides ou les condensats de Bose-Einstein. Grâce aux outils de la mécanique quantique, il est possible de décrire avec précision un grand nombre des propriétés de la matière de l'échelle microscopique à l'échelle macroscopique. Cet ouvrage présente ces outils et expose les principes nécessaires à la compréhension des phénomènes physiques dans les matériaux. Une palette de comportements apparaît alors tels que le magnétisme ou la supraconductivité, avec des spécificités très diverses. L'intérêt pour le domaine de la matière condensée est sans cesse renouvelé avec la conception et l'étude de nouvelles classes de matériaux. Un exemple récent est celui des isolants topologiques qui sont qualifiés de matière non triviale, car contrairement à ce qui est observé dans la plupart des matériaux, leur transition de phase ne s'accompagne pas d'une brisure de symétrie.

Au sens large, le domaine de la matière condensée a été récompensé par de nombreux prix Nobel de physique depuis la création de celui-ci. Voici les récipiendaires de ce début de XXI<sup>e</sup> siècle : Zhores Alferov, Herbert Krömer et Jack Kilby en 2000 pour leurs travaux en électronique rapide et pour l'invention du circuit intégré, Eric Cornell, Wolfgang Ketterle et Carl Wieman en 2001 pour la réalisation d'un condensat de Bose-Einstein et l'étude de ses propriétés, Alexei Abrikosov, Vitaly Ginzburg et Anthony Leggett en 2003 pour leurs travaux théoriques en supraconductivité et suprafluidité, Albert Fert et Peter Grünberg en 2007 pour la découverte de magnétorésistance géante dans les multicouches magnétiques, Charles Kao, Willard Boyle et George Smith en 2009 pour leurs travaux sur les fibres optiques et les dispositifs opto-électroniques, Andre Geim et Konstantin Novoselov en 2010 pour leurs expériences sur le graphène, Serge Haroche et David Wineland en 2012 pour la réalisation d'expériences de manipulation de systèmes quantiques individuels, Isamu Akasaki, Hiroshi Amano et Shuji Nakamura en 2014 pour la réalisation de diodes électroluminescentes bleues à faible consommation, et enfin David Thouless, Duncan Haldane et John Kosterlitz en 2016 pour leurs travaux sur les transitions de phase dans la matière topologique. Ainsi, même si la physique de la matière condensée fait moins rêver que l'astrophysique ou la gravité quantique, elle demeure incontournable dans le sens où elle permet d'imaginer, de tester et de comprendre de nouveaux dispositifs et phénomènes physiques, en particulier à l'échelle nanoscopique.

# Remerciements

Il me faut, en premier lieu et avec grande modestie remercier Claudine Lacroix et Patrick Bruno qui ont guidé mon parcours dans le vaste champ de la matière condensée. Je veux également remercier mes précieuses et enthousiastes collaboratrices Mireille Lavagna, Cristina Bena et Fabienne Michelini. Merci à mes nombreux collègues chercheurs dont les propos ou les écrits ont su m'inspirer au-delà de ce qu'il peuvent sans doute imaginer, dans le désordre : Raphaëlle Delagrangé, Richard Deblock, Hélène Bouchiat, Sophie Guéron, Julien Gabelli, Marco Aprili, Bertrand Reulet, Frédéric Pierre, Philippe Joyez, Pascal Simon, Inès Safi, Karyn Le Hur, Anna Minguzzi, Robert Whitney, Frank Hekking, Anne-Marie Daré, Pierre Devillard, Thibaut Jonckheere, Jérôme Rech, André Saul, Peter Samuelsson, Wolfgang Belzig, Yaroslav Blanter, Markus Büttiker, Ken Imura, Björn Trauzettel, Patrik Recher, Elisabetta Paladino, Yonko Millev, Vitalii Dugaev, Pavel Sřředa, Natalia Ryzhanova, Anatoly Vedyayev et Albert Fert. Mes remerciements vont également à André Ghorayeb, Olivier Thomas et Thierry Martin avec qui j'ai eu l'occasion d'enseigner le cours de matière condensée à l'université d'Aix-Marseille, à Nora Aliane qui gère le Master à la perfection, ainsi qu'à l'équipe de direction Serge Lazzarini et Laurent Raymond. Merci à Christian Duval qui fut l'un de mes modèles pour l'enseignement. J'aimerais par ailleurs remercier mes anciens postdoctorants/thésards/stagiaires Shaon Sahoo, Jörg Wunderlich, Marine Guigou, Redouane Zamoum, Paul Eyméoud et Thuy Quynh Duong à travers qui j'ai beaucoup appris en expliquant, ainsi que mes étudiants du Master MPAD pour qui j'ai rédigé une version très préliminaire de cet ouvrage. Un grand merci à Christophe Texier qui a su m'aiguiller dans le monde de l'édition. Merci à Lætitia Herin et à Vanessa Beunèche pour leur confiance et leur expertise. Merci à mes bibliothécaires/documentalistes préférées Elizabeth Bernardo, Stéphanie Suciú et Frédérique Maricourt pour leur aide. Merci (bis repetita) à Claudine Lacroix, Fabienne Michelini et Thibaut Jonckheere pour leur relecture critique de certains chapitres. Merci à Marc Knecht pour les explications et les références au sujet du facteur gyromagnétique. Merci à Eve-Marie Verhasselt pour sa patiente relecture de l'ouvrage. Et pour terminer : merci à Nathan, Maëlle et Thyl de ne pas m'avoir laissé tout mon temps pour rédiger et ainsi m'obliger à plus d'efficacité ! Merci à Benoît pour tout le reste.



# Notations utilisées

## Symboles grecs

Symbole	Signification
$\alpha(\vec{R})$	Intégrale de recouvrement des orbitales atomiques distantes de $\vec{R}$
$\gamma_0$	Intégrale de transfert entre sites premiers voisins
$\gamma(\vec{R})$	Intégrale de transfert entre orbitales atomiques distantes de $\vec{R}$
$\Delta$	Gap supraconducteur
$\lambda$	Longueur de London
$\mu$	Potentiel chimique
$\mu_i$	Potentiel chimique intrinsèque
$\mu_L, \mu_R$	Potentils chimiques des réservoirs L et R
$\mu_e, \mu_h$	Mobilités des électrons et des trous
$\xi$	Longueur de cohérence
$\Pi$	Coefficient de Peltier
$\rho$	Résistivité
$\rho_H$	Résistivité de Hall
$\rho(x)$	Densité de charge
$\rho_S(\vec{r}, t)$	Densité de paires de Cooper
$\sigma$	Conductivité
$\sigma_D$	Conductivité de Drude
$\vec{\sigma}$	Matrice de Pauli
$\tau, \tau_0$	Temps de relaxation = Temps moyen entre deux collisions
$\phi(\vec{r})$	Orbitale atomique
$\phi_L, \phi_R$	Phases des supraconducteurs dans une jonction Josephson
$\chi$	Susceptibilité magnétique
$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$	Fonction d'onde
$\omega_c = eB/m$	Fréquence cyclotron
$\omega_D$	Fréquence de Debye

$\omega_J = 2eV/\hbar$	Fréquence Josephson
$\Omega$	Volume du cristal
$\Omega_{1ZB}$	Volume de la première zone de Brillouin

## Symboles latins

Symbole	Signification
$\vec{A}(\vec{r}, t)$	Vecteur potentiel
$\vec{A}(\vec{k})$	Vecteur connexion de Berry
$a$	Distance inter-atomique
$\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$	Vecteurs de base du réseau de Bravais
$\vec{B}$	Champ magnétique
$\vec{B}(\vec{k})$	Vecteur courbure de Berry
$\mathcal{B}_S$	Fonction de Brillouin
$B_c$	Champ magnétique critique
$\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$	Vecteurs de base du réseau réciproque
$C, C_n$	Nombre de Chern
$C_V$	Chaleur spécifique
$\vec{D}_{ij}$	Vecteur de Dzyaloshinsky-Moriya
$\vec{\mathcal{E}}$	Champ électrique
$E_F$	Énergie de Fermi
$E_g$	Énergie du gap
$E_c$	Énergie du bas de la bande de conduction
$E_v$	Énergie du haut de la bande de valence
$E_d, E_a$	Énergie des accepteurs, des donneurs
$E(\vec{k}), E_{\vec{k}}, \varepsilon_{\vec{k}}$	Relation de dispersion d'une bande d'énergie
$\vec{F}$	Force
$\mathcal{F}$	Énergie libre
$f(E)$	Fonction de distribution hors-équilibre
$f_0(E), f_L(E), f_R(E)$	Fonction de Fermi-Dirac, du réservoir L, R

$G$	Conductance électrique
$G_{dd}^{<,a,r}, G_{d\alpha}^{<,a,r}, G_{k\alpha}^{<,a,r}$	Fonctions de Green Keldysh, avancée, retardée
$g(E)$	Densité d'états
$H$	Hamiltonien
$\vec{I}$	Vecteur courant électrique
$I_c$	Courant critique
$I_L, I_R$	Courant électrique dans les réservoirs L et R
$J_n$	Fonction de Bessel d'ordre $n$
$J_L, J_R$	Courant de chaleur dans les réservoirs L et R
$J_{ij}$	Intégrale d'échange entre les spins des sites $i$ et $j$
$\vec{K}$	Vecteur du réseau réciproque
$K$	Conductance thermique
$K_x, K_y, K_z, K_A$	Constante d'anisotropie
$K_J$	Constante de couplage entre supraconducteurs
$\vec{k}$	Vecteur d'onde
$k_F$	Norme du vecteur d'onde au niveau de Fermi
$M^*$	Tenseur de masse effective
$M_S$	Aimantation spontanée
$\langle M \rangle$	Aimantation moyenne
$m_e^*, m_h^*$	Masses effectives des électrons et des trous
$\mathcal{N}(E)$	Nombre d'états d'énergie inférieure à $E$
$N_e, P_v$	Densités équivalentes d'électrons et de trous
$N_d, N_a$	Densités de donneurs et d'accepteurs
$N_d^+, N_a^-$	Densités de donneurs et d'accepteurs ionisés
$N(\omega)$	Fonction de distribution de Bose-Einstein
$\hat{n}_{i\sigma}$	Opérateur densité d'électrons de spin $\sigma$ sur le site $i$
$n, n_\uparrow, n_\downarrow$	Densité d'électrons, de spin up, de spin down
$n_e, p_v, n_i$	Densité d'électrons et de trous, densité intrinsèque
$n_S(\vec{r}, t)$	Densité de paires de Cooper
$\vec{p}$	Impulsion

Notations utilisées

$\vec{R}$	Vecteur du réseau de Bravais
$\vec{S}_i$	Vecteur représentant le spin du site $i$
$S$	Entropie
$S_T$	Coefficient de Seebeck
$S_{\alpha\beta}(\omega)$	Corrélation des courants des réservoirs $\alpha$ et $\beta$
$\vec{T}$	Vecteur de translation
$\hat{T}$	Opérateur permettant d'ordonner dans le temps
$T$	Température
$T_c$	Température critique
$\mathcal{T}(E)$	Coefficient de transmission
$t(E)$	Amplitude de transmission
$\hat{U}(t, t')$	Opérateur d'évolution
$U$	Énergie d'interactions coulombiennes
$\mathcal{U}$	Énergie interne
$u_{\vec{k}}(\vec{r})$	Amplitude de la fonction d'onde de Bloch
$V$	Tension appliquée
$V(\vec{r})$	Potentiel cristallin
$V_0$	Valeur moyenne du potentiel cristallin $V(\vec{r})$
$\vec{v}(\vec{k}), \vec{v}_{\vec{k}}$	Vitesse de groupe des électrons
$v_F$	Vitesse de Fermi
$W$	Largeur de bande
$\mathcal{Z}$	Fonction de partition
$z$	Nombre de premiers voisins

# Gaz d'électrons

## Introduction

Dans ce chapitre, nous montrons comment isoler dans l'hamiltonien qui décrit un solide la partie régissant le comportement des électrons en utilisant l'approximation de Born-Oppenheimer. Nous obtenons ainsi une équation de Schrödinger qui ne porte que sur la partie électronique du système. Les électrons sont alors traités comme un gaz d'électrons libres. Les niveaux d'énergie associés à ces électrons sont discrets et leur occupation obéit au principe d'exclusion de Pauli. Dans un solide macroscopique, le spectre d'énergie du gaz d'électrons libres devient néanmoins continu.

## Objectifs

- Décrire** l'approximation de Born-Oppenheimer et l'expansion de Sommerfeld.
- Établir** le spectre d'énergie d'un gaz d'électrons libres.
- Définir** le vecteur d'onde de Fermi, l'énergie de Fermi et la densité d'états.

## Plan

- 1 Grand hamiltonien
- 2 Approximation de Born-Oppenheimer
- 3 Électrons libres
- 4 Densité d'états
- 5 Chaleur spécifique
- 6 Conclusion

## 1 Grand hamiltonien

Un solide est constitué d'un très grand nombre d'atomes qui eux-mêmes sont constitués d'un noyau central lourd chargé positivement (protons + neutrons), d'un nuage d'électrons de cœur chargé négativement et très fortement lié au noyau et de  $Z$  électrons faiblement couplés au noyau, appelés électrons de valence. L'ensemble noyau central plus électrons de cœur est vu comme un ion de charge  $+Ze$ . Pour certains matériaux, en particulier les métaux alcalins (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr), les degrés de liberté internes aux ions ne jouent pas de rôle significatif. Le solide peut donc être vu comme un réseau d'ions positifs immergés dans un gaz d'électrons de valence. Le système est alors décrit par le grand hamiltonien :  $H = H_{\text{el}} + H_{\text{ions}} + H_{\text{el-ions}}$ , avec

$$H_{\text{el}} = - \sum_i \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (1.1)$$

$$H_{\text{ions}} = - \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2 \nabla_{\alpha}^2}{2M} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z^2 e^2}{4\pi \epsilon_0 |\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|} \quad (1.2)$$

$$H_{\text{el-ions}} = - \sum_{i,\alpha} \frac{Z e^2}{4\pi \epsilon_0 |\vec{R}_{\alpha} - \vec{r}_i|} \quad (1.3)$$

où  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide et  $\nabla_i^2 = \partial_{x_i}^2 + \partial_{y_i}^2 + \partial_{z_i}^2$ . Les vecteurs  $\vec{R}_{\alpha,\beta}$  et  $\vec{r}_{i,j}$  font référence aux positions des ions et des électrons de valence respectivement. Les sommes sont effectuées sur les positions  $\vec{r}_i$  des électrons de valence et sur les positions  $\vec{R}_{\alpha}$  des ions du matériau.

Le premier terme dans  $H_{\text{el}}$  correspond à l'énergie cinétique des électrons de valence de masse  $m$  tandis que le second terme est le potentiel coulombien répulsif entre ces électrons de valence de charge  $-e$ . Le premier terme dans  $H_{\text{ions}}$  correspond à l'énergie cinétique des ions de masse  $M$  tandis que le second terme est le potentiel coulombien répulsif entre ces ions de charge  $+Ze$ . Enfin le terme  $H_{\text{el-ions}}$  correspond au potentiel coulombien attractif entre les électrons de valence et les ions (d'où le signe négatif). La présence du facteur  $1/2$  devant le second terme de  $H_{\text{el}}$  (respectivement  $H_{\text{ions}}$ ) vient du fait que nous avons une double somme sur les positions des électrons (respectivement des ions), ce qui revient à compter deux fois chaque interaction.

La validité du grand hamiltonien est soumise aux restrictions suivantes : les degrés de liberté internes aux ions ne doivent pas jouer de rôle significatif et les corrections relativistes doivent être négligeables. Il faut néanmoins savoir qu'en matière condensée certains effets (et non des moins intéressants) ont une origine relativiste liée à la présence d'un couplage spin-orbite, comme par exemple l'effet Hall anormal, l'effet Hall de spin ou encore l'effet Rashba (voir chapitre 9). Les effets relativistes devront alors être pris en compte.

Typiquement nous avons  $M \sim 10^4 m$ , donc  $M \gg m$ . Cela signifie que les électrons de valence se déplacent beaucoup plus rapidement que les ions. Partant de cette constatation, deux approches ont été principalement envisagées pour résoudre  $H$  :

1. Une approche basée sur un **calcul ab-initio** de l'état fondamental du système consistant à rechercher la configuration des ions qui minimise l'énergie du système, afin d'obtenir les positions d'équilibre  $\vec{R}_{\alpha}$  des ions sur le réseau. Il est ensuite possible d'étudier diverses excitations du système telles que les phonons (vibrations des ions), les plasmons (ondes de densité de charge) et les magnons (ondes de densité de spin). Mais cela nécessite des calculs numériques lourds qui sont limités à une petite centaine de particules (pour raison de temps de calcul) alors qu'un solide contient de l'ordre de  $10^{23}$  atomes !
2. Une approche basée sur un calcul approximatif, dans le cadre de l'**approximation de Born-Oppenheimer** développée en 1927 par Max Born et Robert Oppenheimer, qui consiste à supposer que le réseau d'ions est gelé (les positions des ions sont supposées fixes) et à extraire du grand hamiltonien la partie qui ne concerne que les électrons

de valence. La dynamique de ces derniers sera alors traitée indépendamment de la dynamique des ions. C'est cette approche que nous présentons dans la section suivante.

## 2 Approximation de Born-Oppenheimer

Les ions se déplacent très lentement par rapport à l'échelle de temps caractérisant le mouvement des électrons, ainsi, à chaque instant, nous pouvons supposer que les électrons sont dans l'état fondamental électronique pour une configuration particulière des ions (approximation adiabatique). Il est alors possible d'isoler dans l'équation de Schrödinger la partie qui agit sur les degrés de liberté électroniques. Cette approximation est valable dans la limite  $M \gg m$ . Elle consiste à séparer la dynamique des électrons de la dynamique des ions. En conséquence, la fonction d'onde  $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$  qui décrit le système complet s'écrit comme le produit de deux fonctions d'onde décrivant chacun des deux sous-systèmes :

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_{\text{el}}(\vec{r}, \vec{R})\Psi_{\text{ions}}(\vec{R}) \quad (1.4)$$

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. L'approximation de Born-Oppenheimer revient également à supposer que la fonction d'onde  $\Psi_{\text{el}}(\vec{r}, \vec{R})$  vérifie l'équation de Schrödinger suivante :

$$(H_{\text{el}} + H_{\text{el-ions}})\Psi_{\text{el}}(\vec{r}, \vec{R}) = E_{\text{el}}(\vec{R})\Psi_{\text{el}}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (1.5)$$

où  $E_{\text{el}}$  dépend de la configuration des ions (de positions  $\vec{R}$ ) mais pas de celle des électrons (de positions  $\vec{r}$ ).

Voyons maintenant quelles sont les conséquences de ces hypothèses. Partant de l'équation de Schrödinger pour le système global :

$$H\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (1.6)$$

nous avons :

$$(H_{\text{el}} + H_{\text{ions}} + H_{\text{el-ions}})\Psi_{\text{el}}(\vec{r}, \vec{R})\Psi_{\text{ions}}(\vec{R}) = E\Psi_{\text{el}}(\vec{r}, \vec{R})\Psi_{\text{ions}}(\vec{R}) \quad (1.7)$$

En utilisant l'équation (1.5), nous obtenons

$$(E_{\text{el}}(\vec{R}) + H_{\text{ions}})\Psi_{\text{el}}(\vec{r}, \vec{R})\Psi_{\text{ions}}(\vec{R}) = E\Psi_{\text{el}}(\vec{r}, \vec{R})\Psi_{\text{ions}}(\vec{R}) \quad (1.8)$$

Nous multiplions par  $\Psi_{\text{el}}^*(\vec{r}, \vec{R})$  à gauche de chacun des deux membres de cette équation et nous intégrons sur les positions de l'ensemble des électrons, ce qui donne :

$$\begin{aligned} & \int d\vec{r} \Psi_{\text{el}}^*(\vec{r}, \vec{R}) \left( E_{\text{el}}(\vec{R}) + H_{\text{ions}} \right) \Psi_{\text{el}}(\vec{r}, \vec{R}) \Psi_{\text{ions}}(\vec{R}) \\ &= \int d\vec{r} \Psi_{\text{el}}^*(\vec{r}, \vec{R}) E \Psi_{\text{el}}(\vec{r}, \vec{R}) \Psi_{\text{ions}}(\vec{R}) \end{aligned} \quad (1.9)$$

qu'il est possible de réécrire sous la forme

$$\begin{aligned} & \left( E_{\text{el}}(\vec{R}) + H_{\text{ions}} \right) \underbrace{\int d\vec{r} \Psi_{\text{el}}^*(\vec{r}, \vec{R}) \Psi_{\text{el}}(\vec{r}, \vec{R}) \Psi_{\text{ions}}(\vec{R})}_{=1} \\ &= E \underbrace{\int d\vec{r} \Psi_{\text{el}}^*(\vec{r}, \vec{R}) \Psi_{\text{el}}(\vec{r}, \vec{R}) \Psi_{\text{ions}}(\vec{R})}_{=1} \end{aligned} \quad (1.10)$$

Nous venons ainsi de montrer que l'équation de Schrödinger pour les ions dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer est :

$$\boxed{\left( E_{\text{el}}(\vec{R}) + H_{\text{ions}} \right) \Psi_{\text{ions}}(\vec{R}) = E \Psi_{\text{ions}}(\vec{R})} \quad (1.11)$$

Le terme  $E_{\text{el}}$  correspond à la contribution adiabatique des électrons à l'énergie du réseau. Pour obtenir ce résultat, nous avons utilisé la relation de fermeture

$$\int d\vec{r} \Psi_{\text{el}}^*(\vec{r}, \vec{R}) \Psi_{\text{el}}(\vec{r}, \vec{R}) = 1 \quad (1.12)$$

qui correspond à la probabilité de trouver l'ensemble des électrons dans le solide, soit 1.

**Remarque.** Nous avons séparé l'équation de Schrödinger associée aux ions (équation (1.11)) de celle associée aux électrons (équation (1.5)). L'équation de Schrödinger électronique contient la plupart des ingrédients permettant d'avoir accès à la structure de bande et à toutes les propriétés physiques qui en découlent. De ce fait, l'équation de Schrödinger pour les ions est rarement résolue explicitement.

Dans ce qui suit, nous allons nous intéresser à la partie électronique de l'équation de Schrödinger obtenue dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer et nous allons considérer les deux cas de figure suivants :

1. Le cas où les électrons sont complètement libres,  $H_{\text{el-ions}} = 0$ , qui est traité dans la section suivante.
2. Le cas où les électrons voient le réseau périodique d'ions, qui sera traité dans le chapitre 3 consacré à la théorie des bandes. Nous serons alors amenés à faire la distinction entre la limite d'une interaction  $H_{\text{el-ions}}$  faible entre les électrons et les ions (approximation des électrons presque libres) et la limite d'une interaction  $H_{\text{el-ions}}$  forte dans laquelle les électrons sont fortement liés à leur atome d'origine (approximation des liaisons fortes).



### 3 Électrons libres

Nous faisons l'hypothèse que  $H_{\text{el-ions}} = 0$ , ainsi l'équation de Schrödinger vérifiée par la fonction d'onde associée aux électrons, donnée par l'équation (1.5), se réduit à :

$$H_{\text{el}}\Psi_{\text{el}}(\vec{r}) = E_{\text{el}}\Psi_{\text{el}}(\vec{r}) \quad (1.13)$$

Le vecteur position  $\vec{R}$  des ions n'apparaît plus dans l'équation de Schrödinger associée aux électrons dans la mesure où  $H_{\text{el-ions}} = 0$ . Par la suite, nous utilisons  $H \equiv H_{\text{el}}$ ,  $E \equiv E_{\text{el}}$ , et  $\Psi \equiv \Psi_{\text{el}}$  pour alléger les notations.

#### 3.1 État fondamental des électrons dans une boîte

Nous allons calculer les propriétés de l'état fondamental de  $N$  électrons dans une boîte cubique de côté  $L$  en supposant que les électrons soient libres, c'est-à-dire :

- qu'ils ne ressentent pas la présence des ions ( $H_{\text{el-ions}} = 0$ ) ;
- qu'ils ne ressentent pas la présence des autres électrons (les interactions coulombiennes entre les électrons sont négligées).

Cette dernière hypothèse permet de passer d'un problème à  $N$ -électrons ( $N$ -corps) à un problème à 1-électron (1-corps). Nous avons donc à résoudre un système à un seul électron confiné dans un volume  $\Omega = L^3$  dont la fonction d'onde  $\Psi(\vec{r})$  obéit à l'équation de Schrödinger :

$$H\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}) \quad (1.14)$$

où  $H = -\hbar^2\nabla^2/2m$  et  $\nabla^2 = \partial_x^2 + \partial_y^2 + \partial_z^2$  avec les **conditions aux bords de Born-von-Karman** qui imposent que la fonction d'onde soit identique sur les bords opposés de la boîte (conditions périodiques aux bords), c'est-à-dire :

$$\begin{cases} \Psi(x, y, L) = \Psi(x, y, 0) \\ \Psi(x, L, z) = \Psi(x, 0, z) \\ \Psi(L, y, z) = \Psi(0, y, z) \end{cases} \quad (1.15)$$

Ceci constitue un problème standard de mécanique quantique dont les solutions sont les fonctions d'onde planes :

$$\Psi(\vec{r}) = \frac{1}{L^{3/2}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (1.16)$$

où  $\vec{k}$  est un vecteur d'onde dont les composantes prennent des valeurs discrètes (quantification) :  $k_x = 2\pi n_x/L$ ,  $k_y = 2\pi n_y/L$  et  $k_z = 2\pi n_z/L$ , avec  $n_x$ ,  $n_y$  et  $n_z$  entiers. Cela conduit à une quantification de l'énergie des électrons, c'est-à-dire que l'énergie prend les valeurs discrètes :

$$E(n_x, n_y, n_z) = \frac{2\pi^2\hbar^2}{mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (1.17)$$

### Démonstration

Sachant que l'hamiltonien s'écrit comme la somme de trois termes :  $H = H_x + H_y + H_z$ , nous recherchons ses valeurs propres et vecteurs propres sous la forme :  $E = E_x + E_y + E_z$  et  $\Psi(x, y, z) = f(x)g(y)h(z)$ . L'équation de Schrödinger  $H\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r})$  conduit alors à :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[ g(y)h(z) \frac{\partial^2 f(x)}{\partial x^2} + f(x)h(z) \frac{\partial^2 g(y)}{\partial y^2} + f(x)g(z) \frac{\partial^2 h(z)}{\partial z^2} \right] = (E_x + E_y + E_z)f(x)g(y)h(z) \quad (1.18)$$

Il nous faut donc rechercher les solutions des trois équations différentielles :

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 f(x)}{\partial x^2} + E_x f(x) = 0 \quad (1.19)$$

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 g(y)}{\partial y^2} + E_y g(y) = 0 \quad (1.20)$$

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 h(z)}{\partial z^2} + E_z h(z) = 0 \quad (1.21)$$

qui sont :

$$f(x) = C_x e^{i\sqrt{2mE_x}x/\hbar} \quad (1.22)$$

$$g(y) = C_y e^{i\sqrt{2mE_y}y/\hbar} \quad (1.23)$$

$$h(z) = C_z e^{i\sqrt{2mE_z}z/\hbar} \quad (1.24)$$

avec  $C_x$ ,  $C_y$  et  $C_z$  des constantes.

**Remarque.** Nous ne considérons pas les solutions du type

$$f(x) = C_x e^{i\sqrt{2mE_x}x/\hbar} + D_x e^{-i\sqrt{2mE_x}x/\hbar} \quad (1.25)$$

car les électrons doivent avoir la même probabilité d'être présents en tout point du solide, c'est-à-dire que  $|\Psi(\vec{r})|^2$  doit être indépendant de  $\vec{r}$  (électrons délocalisés). C'est bien le cas avec les solutions de l'équation (1.22) mais pas le cas avec les solutions du type  $C_x e^{i\sqrt{2mE_x}x/\hbar} + D_x e^{-i\sqrt{2mE_x}x/\hbar}$ .

Nous allons maintenant tenir compte des conditions aux bords de l'échantillon qui sont  $f(L) = f(0)$ ,  $g(L) = g(0)$  et  $h(L) = h(0)$ , ainsi :

$$e^{i\sqrt{2mE_x}L/\hbar} = 1 \Rightarrow E_x = \frac{2\pi^2\hbar^2}{mL^2} n_x^2 \quad (1.26)$$

$$e^{i\sqrt{2mE_y}L/\hbar} = 1 \Rightarrow E_y = \frac{2\pi^2\hbar^2}{mL^2} n_y^2 \quad (1.27)$$

$$e^{i\sqrt{2mE_z}L/\hbar} = 1 \Rightarrow E_z = \frac{2\pi^2\hbar^2}{mL^2} n_z^2 \quad (1.28)$$

où  $n_x$ ,  $n_y$  et  $n_z$  sont des entiers, ce qui signifie que du fait de la taille finie du système, l'énergie va prendre des valeurs discrètes qui sont celles données par l'équation (1.17). Introduisons maintenant le vecteur d'onde  $\vec{k}$  dont les composantes sont

$k_i = 2\pi n_i/L$ , avec  $i \in \{x, y, z\}$ . L'équation (1.22) permet de réécrire la fonction d'onde solution de l'équation de Schrödinger sous la forme :

$$\begin{aligned} \Psi(\vec{r}) &= C_x C_y C_z e^{i\sqrt{2mE_x}x/\hbar} e^{i\sqrt{2mE_y}y/\hbar} e^{i\sqrt{2mE_z}z/\hbar} \\ &= C_x C_y C_z e^{ik_x x} e^{ik_y y} e^{ik_z z} = C e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \end{aligned} \quad (1.29)$$

en accord avec l'équation (1.16). ■

### Exercice d'application

Partant de  $H = -\hbar^2 \nabla^2 / 2m$  et  $\Psi(\vec{r}) = C e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ , montrer que la bande d'énergie des électrons libres est donnée par  $E = \hbar^2 k^2 / 2m$ .

**SOLUTION** L'hamiltonien des électrons libres est  $H = -\hbar^2 \nabla^2 / 2m$ , avec  $\nabla^2 = \partial_x^2 + \partial_y^2 + \partial_z^2$  et sa fonction d'onde est une onde plane  $\Psi(\vec{r}) = C e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ , avec  $C$  constante.

Nous cherchons à déterminer l'énergie propre  $E(\vec{k})$  telle que  $H\Psi(\vec{r}) = E(\vec{k})\Psi(\vec{r})$ .  
Calculons

$$\begin{aligned} H\Psi(\vec{r}) &= -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} C e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = -\frac{\hbar^2 C}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) e^{ik_x x + ik_y y + ik_z z} \\ &= -\frac{\hbar^2 C}{2m} \left( i^2 k_x^2 + i^2 k_y^2 + i^2 k_z^2 \right) e^{ik_x x + ik_y y + ik_z z} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \Psi(\vec{r}) \end{aligned} \quad (1.30)$$

ce qui conduit à  $E(\vec{k}) = \hbar^2 k^2 / 2m$ .

## 3.2 Spectre d'énergie discret

L'équation (1.17) donnant l'énergie des électrons dans une boîte cubique de côté  $L$  conduit à un spectre d'énergie discret représenté sur la figure 1.1(b) comportant les valeurs successives des énergies suivantes :

$$E(0, 0, 0) = 0 \quad (1.31)$$

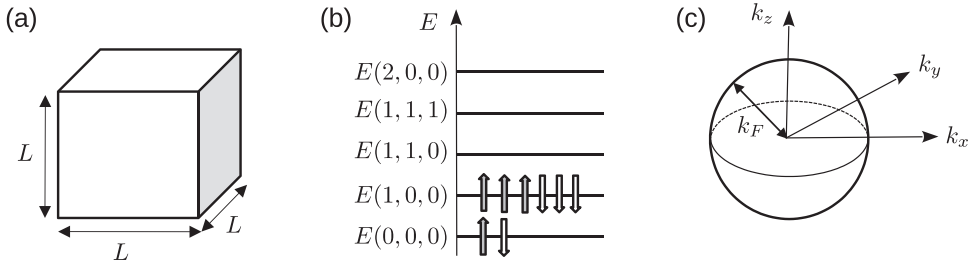
$$E(1, 0, 0) = E(0, 1, 0) = E(0, 0, 1) = \frac{2\pi^2 \hbar^2}{mL^2} \quad (1.32)$$

$$E(1, 1, 0) = E(1, 0, 1) = E(0, 1, 1) = \frac{4\pi^2 \hbar^2}{mL^2} \quad (1.33)$$

$$E(1, 1, 1) = \frac{6\pi^2 \hbar^2}{mL^2} \quad (1.34)$$

etc...

L'état fondamental des  $N$  électrons s'obtient en remplissant les niveaux d'énergie en partant du plus bas qui est  $E(0, 0, 0)$ , tout en respectant le **principe d'exclusion de Pauli** dans la mesure les électrons sont des fermions : un même état quantique ne peut contenir plus d'un électron. Par exemple, si nous avons huit électrons (figure 1.1(b)), nous en plaçons deux de spins opposés sur le niveau d'énergie  $E(0, 0, 0) = 0$ , les six



**Figure 1.1** – Représentation schématique (a) de la boîte cubique étudiée, (b) de ses niveaux d'énergie les plus bas, et (c) de la sphère de Fermi associée.

À titre d'exemple, huit électrons ont été placés sur les niveaux d'énergie en respectant le principe d'exclusion de Pauli. Le niveau  $E(0,0,0)$  est non dégénéré, il ne peut donc accueillir que deux spins (spin up + spin down) : le niveau  $E(1,0,0)$  est dégénéré trois fois car sa valeur coïncide avec celles de  $E(0,1,0)$  et  $E(0,0,1)$ . Trois spins up et trois spins down peuvent donc être placés sur ce niveau.

autres pouvant être placés sur le niveau  $2\pi^2\hbar^2/mL^2$  qui est trois fois dégénéré dans la mesure où nous avons :  $E(1,0,0) = E(0,1,0) = E(0,0,1)$ .

**Remarque.** En augmentant la taille de la boîte cubique, la distance entre deux énergies consécutives peut être rendue aussi petite que voulu (car inversement proportionnelle à  $L^2$ ). Lorsque  $L$  est suffisamment grand (c'est le cas pour les matériaux massifs), nous pouvons en pratique supposer que le spectre d'énergie discret devient continu.

### 3.3 Densité d'électrons, énergie et surface de Fermi

Lorsque les  $N$  électrons sont ainsi placés sur les niveaux d'énergie successifs, une sphère de rayon  $k_F$  a été remplie dans l'espace des vecteurs d'onde  $k$  et la plus haute énergie occupée est égale à  $E_F = \hbar^2 k_F^2 / 2m$ . Elle est appelée **énergie de Fermi**. Il est possible de calculer le nombre d'états d'énergie inférieure à une énergie fixée  $E$  (ou de vecteur d'onde inférieur à un  $k$  fixé) de la façon suivante :

$$\mathcal{N}(E) = 2 \frac{\text{Volume de la sphère de rayon } k}{\text{Volume occupé par un état dans l'espace des } k} \quad (1.35)$$

où le facteur 2 vient des deux directions de spin (up et down) que nous pouvons placer dans chaque état. Le volume de la sphère de rayon  $k$  est  $4\pi k^3/3$ , tandis que le volume occupé par un état est  $(2\pi/L)^3$  car  $k_x = 2\pi n_x/L$ ,  $k_y = 2\pi n_y/L$  et  $k_z = 2\pi n_z/L$ , avec  $n_x$ ,  $n_y$  et  $n_z$  qui varient par saut d'une unité. Ainsi, nous avons :

$$\mathcal{N}(E) = 2 \frac{\frac{4}{3}\pi k^3}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} = \frac{k^3 L^3}{3\pi^2} \quad (1.36)$$

qui donne :

$$\mathcal{N}(E) = \frac{L^3}{3\pi^2} \left( \frac{2mE}{\hbar^2} \right)^{3/2} \quad (1.37)$$

dans la mesure où nous avons une bande d'énergie parabolique  $E = \hbar^2 k^2 / 2m$ .

L'équation (1.37) va nous permettre de calculer l'énergie maximale d'un électron dans l'état fondamental du système, appelée énergie de Fermi  $E_F$ . En effet, pour  $E = E_F$  nous avons  $\mathcal{N}(E_F) = N$ , le nombre total d'électrons de valence par atome dans le solide, ce qui donne :

$$N = \frac{L^3}{3\pi^2} \left( \frac{2mE_F}{\hbar^2} \right)^{3/2} \quad (1.38)$$

Introduisons à présent la densité d'électrons  $n = N/L^3$  (nombre d'électrons par unité de volume), nous obtenons :

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3} \quad (1.39)$$

Ce résultat permet de définir le vecteur d'onde de Fermi  $k_F$  tel que  $E_F = \hbar^2 k_F^2 / 2m$ , ainsi que la vitesse de Fermi  $v_F = \hbar k_F / m = \sqrt{2E_F / m}$ , le vecteur d'onde de Fermi correspondant au rayon de la sphère de Fermi représentée sur la figure 1.1. Partant de l'équation (1.39), nous montrons que  $k_F$  et  $n$  vérifient en dimension 3 la relation :

$$k_F^3 = 3\pi^2 n \quad (1.40)$$

**Remarque.** Les expressions (1.37), (1.39) et (1.40) sont valables en dimension 3 uniquement. En effet, les expressions des « volumes » diffèrent en dimensions 1 et 2 (qui sont en fait une longueur et une surface). Le calcul de  $\mathcal{N}(E)$ ,  $n$  et  $E_F$  en dimensions 1 et 2 fait l'objet des exercices 1.1 et 2.

### Encart 1.1 Ordres de grandeur de $n$ , $E_F$ et $k_F$ dans un métal

Expérimentalement, la densité d'électrons  $n$  est déterminée par la mesure du coefficient de Hall  $R_H$  via la relation  $R_H = \rho_H / B = 1/ne$ , avec  $\rho_H$  la résistivité de Hall et  $B$  le champ magnétique appliqué (voir l'exercice 5.5 du chapitre 5). Par exemple, les mesures donnent  $R_H = -1,7 \times 10^{-10} \text{ m}^3/\text{C}$  pour le lithium et  $R_H = 0,33 \times 10^{-10} \text{ m}^3/\text{C}$  pour l'aluminium (à température ambiante). Ainsi, dans un métal, le coefficient de Hall est de l'ordre de  $R_H \approx 10^{-10} \text{ m}^3/\text{C}$ , ce qui donne une densité d'électrons de l'ordre de  $n \approx 10^{28} \text{ m}^{-3}$ . Par ailleurs, la masse de l'électron est  $m \approx 10^{-30} \text{ kg}$ . Avec la constante de Planck qui vaut  $\hbar \approx 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ , cela donne  $E_F \approx 10^{-18} \text{ J} \approx 10 \text{ eV}$ ,  $k_F \approx 10^{10} \text{ m}^{-1}$  et  $v_F \approx 10^6 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ . •

## 4 Densité d'états

La densité d'états  $g(E)$  correspond au nombre d'états de l'espace des vecteurs d'onde  $k$  dont l'énergie est égale à  $E$  (par unité de volume). Elle apparaît dans l'expression d'un grand nombre de quantités physiques et elle apparaît au niveau du calcul des moyennes sur les états occupés. Soit à calculer par exemple la moyenne d'une quantité  $A$  sur les états  $\vec{k}$  :

$$\langle A \rangle = \frac{1}{L^d} \sum_{\vec{k}} A(\vec{k}) = \int \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^d} A(\vec{k}) \quad (1.41)$$

où  $d$  est la dimension et nous avons remplacé la somme discrète  $L^{-d} \sum_{\vec{k}} \dots$  par une somme continue  $(2\pi)^{-d} \int d\vec{k} \dots$ , car nous avons un nombre d'états macroscopiquement grand.

Dans le cas où la fonction  $A$  ne dépend de  $\vec{k}$  qu'à travers l'énergie  $E$ , c'est-à-dire lorsque  $A(E(\vec{k}))$ , il convient de remplacer l'intégrale sur les vecteurs d'onde par une intégrale sur la variable énergie. Nous avons alors :

$$\langle A \rangle = \int dE g(E) A(E) \quad (1.42)$$

où la densité d'états par unité de volume est définie comme :

$$g(E) = \int \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^d} \delta(E - E(\vec{k})) \quad (1.43)$$

À titre d'illustration, nous allons calculer la densité d'états pour des électrons libres en dimension 3 avec une bande d'énergie parabolique  $E(\vec{k}) = \hbar^2 k^2 / 2m$ . Partant de l'équation (1.43), nous avons en dimension 3 :

$$\begin{aligned} g(E) &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3k \delta(E - E(\vec{k})) \\ &= \frac{1}{(2\pi)^3} \underbrace{\int_0^{2\pi} d\varphi}_{=2\pi} \underbrace{\int_0^\pi \sin\theta d\theta}_{=2} \int_0^\infty k^2 dk \delta(E - E(\vec{k})) \end{aligned} \quad (1.44)$$

où  $\{k, \theta, \varphi\}$  sont les coordonnées sphériques avec  $d^3k = k^2 \sin\theta dk d\theta d\varphi$  (voir annexe B). En utilisant  $dE(\vec{k}) = \hbar^2 k dk / m$ , nous obtenons :

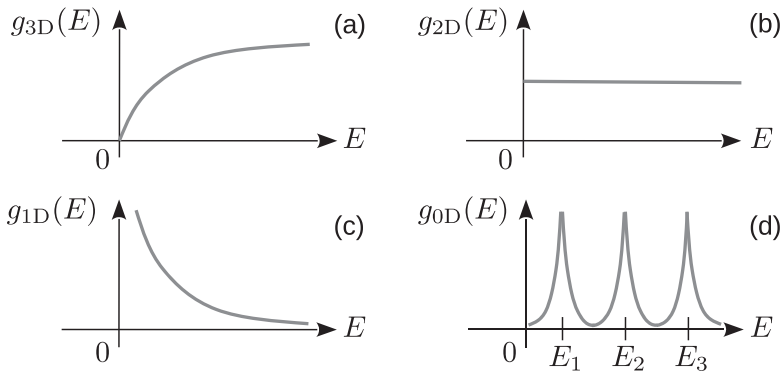
$$\begin{aligned} g(E) &= \frac{1}{(2\pi)^3} 4\pi \int_0^\infty dE(\vec{k}) \frac{2mE(\vec{k})}{\hbar^2} \frac{m}{\hbar \sqrt{2mE(\vec{k})}} \delta(E - E(\vec{k})) \\ &= \frac{m}{2\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty dE(\vec{k}) \sqrt{2mE(\vec{k})} \delta(E - E(\vec{k})) \\ &= \frac{m}{2\pi^2 \hbar^3} \sqrt{2mE} \end{aligned} \quad (1.45)$$

car  $\int dx f(x)\delta(x-x_0) = f(x_0)$ . En tenant compte du degré de liberté de spin (facteur 2), la densité d'états d'un gaz d'électrons tridimensionnel est finalement donnée par :

$$g(E) = \frac{m}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{2mE} \quad (1.46)$$

Il s'agit d'une fonction strictement croissante qui varie comme la racine de l'énergie (figure 1.2(a)).

La synthèse des résultats obtenus pour un gaz d'électrons 3D, à savoir la densité d'électrons  $n$ , la relation entre  $n$  et  $k_F$ , la densité d'états  $g(E)$  ainsi que l'énergie interne  $\mathcal{U}$  (calculée dans la section suivante), est donnée dans le tableau 1.1. Les relations correspondantes pour les gaz d'électrons 2D et 1D sont également données. Elles sont établies dans les exercices associés à ce chapitre (voir exercices 1.1 et 1.2).



**Figure 1.2** – Densité d'états des électrons libres en (a) dimension 3, (b) dimension 2, (c) dimension 1 et (d) dimension 0.

Voir les exercices 1.1 et 1.2 pour le calcul de  $g_{2D}(E)$  et  $g_{1D}(E)$ . En dimension 0, la densité d'états correspond par exemple à celle d'une boîte de taille nanoscopique, appelée boîte quantique. Elle prend une valeur non nulle lorsque l'énergie  $E$  coïncide avec les niveaux d'énergie discrets  $E_n$  de la boîte, ainsi  $g_{0D}(E) \approx 2 \sum_n \delta(E - E_n)$ , où  $\delta$  est la fonction delta de Dirac.

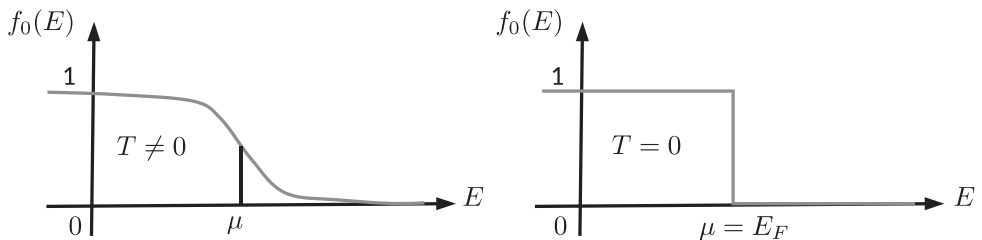
**Tableau 1.1** – Synthèse des expressions de la densité d'électrons, de la densité d'états et de l'énergie interne à température nulle pour une bande parabolique en dimensions 3, 2 et 1 respectivement.

	3D	2D	1D
Densité d'électrons $n = \frac{N}{L^d}$	$\frac{(2mE_F)^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3}$	$\frac{mE_F}{\pi \hbar^2}$	$\frac{2\sqrt{2mE_F}}{\pi \hbar}$
Relation entre $n$ et $k_F$	$k_F^3 = 3\pi^2 n$	$k_F^2 = 2\pi n$	$k_F = \frac{\pi n}{2}$
Densité d'états $g(E)$	$\frac{m\sqrt{2mE}}{\pi^2 \hbar^3}$	$\frac{m}{\pi \hbar^2}$	$\frac{1}{\pi \hbar} \sqrt{\frac{2m}{E}}$
Énergie interne $\mathcal{U}$ à $T = 0$	$\frac{3nE_F}{5}$	$\frac{nE_F}{2}$	$\frac{nE_F}{3}$

**Remarque.** La densité d'états par unité de volume peut également être obtenue à partir de l'expression du nombre d'états,  $\mathcal{N}(E)$ , en dérivant ce dernier par rapport à l'énergie  $E$  :

$$g(E) = \frac{1}{L^d} \frac{d\mathcal{N}(E)}{dE} \quad (1.47)$$

dans la mesure où  $g(E)$  compte le nombre d'états à une énergie donnée tandis que  $\mathcal{N}(E)$  compte le nombre total d'états jusqu'à l'énergie  $E$ . Ce point peut être vérifié en dérivant l'expression (1.37) par rapport à l'énergie et en comparant le résultat à l'expression (1.46).



**Figure 1.3** – Représentation de la fonction de distribution de Fermi-Dirac à température non nulle (à gauche), puis à température nulle (à droite).

## 5 Chaleur spécifique

La chaleur spécifique correspond à la quantité d'énergie à fournir pour élever la température du solide d'un degré. Elle s'obtient à partir de l'énergie interne  $\mathcal{U}$  du gaz d'électrons en dérivant cette quantité par rapport à la température  $T$  à volume  $V$  constant :  $C_V = \partial\mathcal{U}/\partial T$ . Dans un premier temps, il nous faut donc calculer l'énergie interne  $\mathcal{U}$  associée au gaz d'électrons (gaz de Fermi). Dans cette optique, nous commençons par rappeler l'expression de la valeur moyenne d'une quantité donnée dans l'ensemble grand-canonique dans le cas d'un gaz de Fermi.

### 5.1 Statistique de Fermi-Dirac

Soit une quantité quelconque  $a(E)$  dépendante de l'énergie associée à un gaz d'électrons. Sa valeur moyenne dans l'ensemble grand-canonique, notée  $A = \langle a \rangle$ , est donnée par<sup>1</sup> :

$$A = \int_{-\infty}^{\infty} a(E)g(E)f_0(E)dE \quad (1.48)$$

1. Nous renvoyons la lectrice/le lecteur intéressé par la démonstration de cette expression à l'ouvrage « Physique statistique » de C. Texier et G. Roux, Dunod (2017), chapitre 11.



où  $g(E)$  est la densité d'états,  $f_0(E) = [1 + \exp((E - \mu)/(k_B T))]^{-1}$  est la fonction de distribution de Fermi-Dirac, et  $\mu$  le potentiel chimique du gaz d'électrons. Le profil de variation de la fonction de Fermi-Dirac est représenté sur la figure 1.3.

À température nulle, nous remarquons que :

- La fonction de Fermi-Dirac  $f_0(E)$  est égale à 1 pour  $E \leq \mu$ , et à 0 pour  $E > \mu$  (figure 1.3) ;
- Le potentiel chimique coïncide avec l'énergie de Fermi :  $\mu(T = 0) = E_F$ . La démonstration est faite plus loin, voir équation (1.69).

En conséquence, à température nulle la valeur moyenne de  $a(E)$  s'exprime comme :

$$A(T = 0) = \int_{-\infty}^{E_F} a(E)g(E)dE \tag{1.49}$$

## 5.2 Énergie interne à température nulle

À température nulle, l'énergie interne est donnée d'après l'équation (1.49) par :

$$\mathcal{U} = \int_{-\infty}^{E_F} E g(E)dE = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar}\right)^{3/2} \int_0^{E_F} E^{3/2}dE \tag{1.50}$$

où nous avons reporté l'expression (1.46) de la densité d'états d'un matériau 3D qui est nulle à énergie négative. Le calcul de l'intégrale conduit à :

$$\mathcal{U} = \frac{E_F}{5\pi^2} \left(\frac{2mE_F}{\hbar}\right)^{3/2} = \frac{k_F^3 E_F}{5\pi^2} \tag{1.51}$$

Or, nous avons  $k_F^3 = 3\pi^2 n$  d'après l'équation (1.40), donc :

$$\boxed{\mathcal{U} = \frac{3nE_F}{5}} \tag{1.52}$$

À  $T = 0$ , l'énergie des électrons dans un matériau (gaz d'électrons) est donc proportionnelle à l'énergie de Fermi  $E_F$  multipliée par la densité d'électrons  $n$ . À titre de comparaison, nous rappelons que l'expression de l'énergie interne d'un gaz parfait est donnée par  $\mathcal{U} = 3nk_B T/2$ . Ainsi, l'énergie de Fermi d'un gaz d'électrons et la température d'un gaz parfait jouent un rôle similaire.

## 5.3 Énergie interne à température non nulle

À température finie, l'énergie interne est donnée d'après l'équation (1.48) par :

$$\mathcal{U} = \int_{-\infty}^{\infty} E g(E)f_0(E)dE \tag{1.53}$$

Pour calculer cette intégrale, nous allons utiliser l'**expansion de Sommerfeld** suivante :

$$\boxed{\int_{-\infty}^{\infty} h(E)f_0(E)dE = \int_{-\infty}^{\mu} h(E)dE + \frac{\pi^2 k_B^2 T^2}{6} h'(\mu)} \tag{1.54}$$