

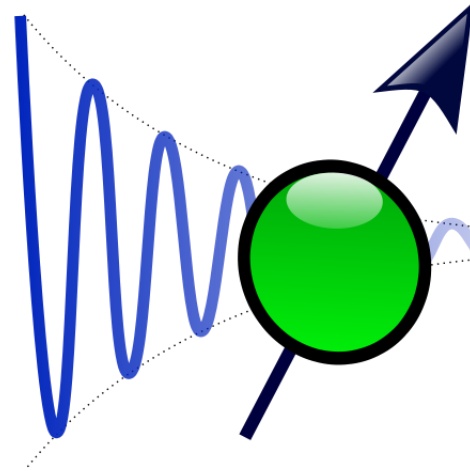
# Modèle quantique des électrons libres dans les solides



Arnold Sommerfeld (1928)

## Modèle quantique des électrons libres

Électron = particule et onde  
Energie quantifiée  
Principe de Pauli



On ne démarre pas avec le PFD mais avec l'éq. De Schrödinger

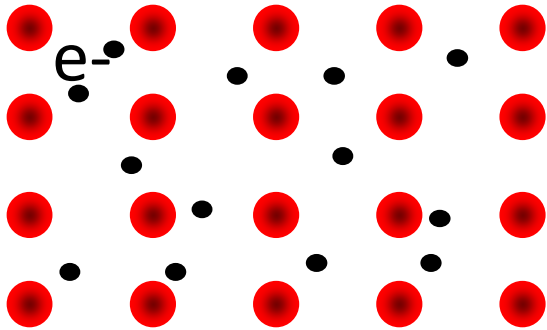
~~$$\Sigma \vec{F} = m\vec{a}$$~~

$$H\Psi = E\Psi$$

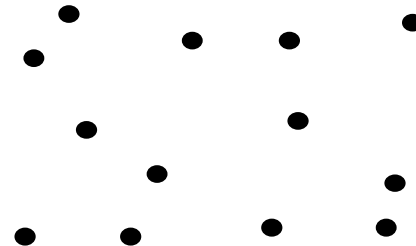
# Modèle quantique des électrons libres

Ions +

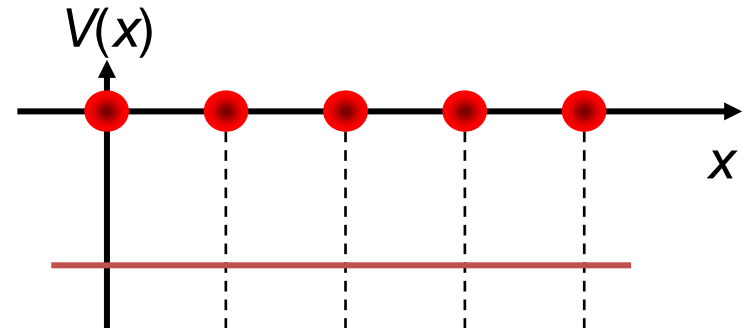
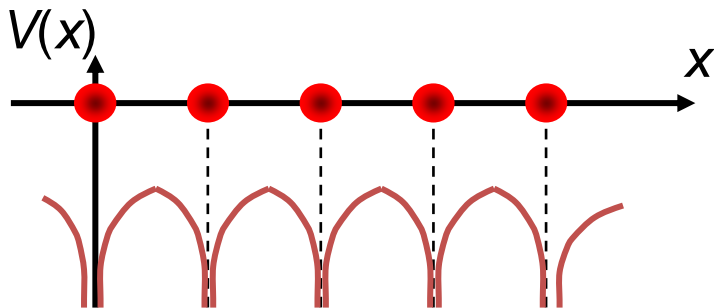
e<sup>-</sup>

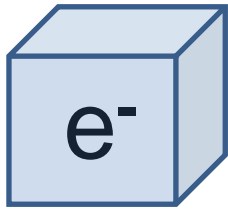


Electrons sans interactions



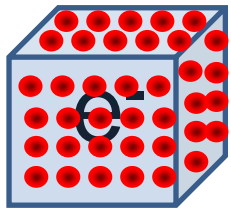
Potentiel des ions = cste = 0





Electron dans une boîte

CE COURS



Electron dans une boîte avec  
un potentiel cristallin

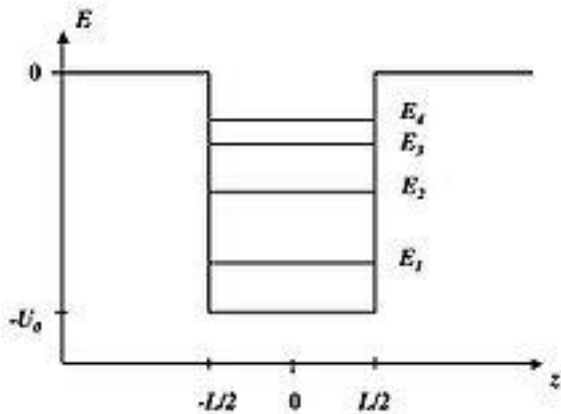
CHAPITRE SUIVANT

1. Présentation des objectifs du cours
2. Etat quantique d'un électron et Principe de Pauli
3. Eq de Schrodinger et relation de dispersion
4. Conditions BVK et discrétisation
5. Densité d'états électroniques définition
6. Densité d'états décompte (cas 3D)
7. Remplissage électronique et énergie de Fermi
8. Effet de la température et distribution statistique de Fermi-Dirac
9. Densité électronique

# Etat quantique d'un électron et principe de Pauli

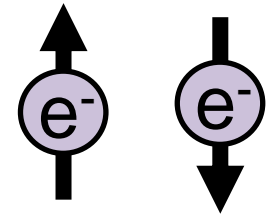
Etat quantique de l'électron caractérisé par

l'énergie ET le vecteur d'onde ET le spin



Espace réciproque

$$(k_x, k_y, k_z)$$



le spin : propriété intrinsèque de l'électron



Spin UP



Spin DOWN



# Le principe de Pauli

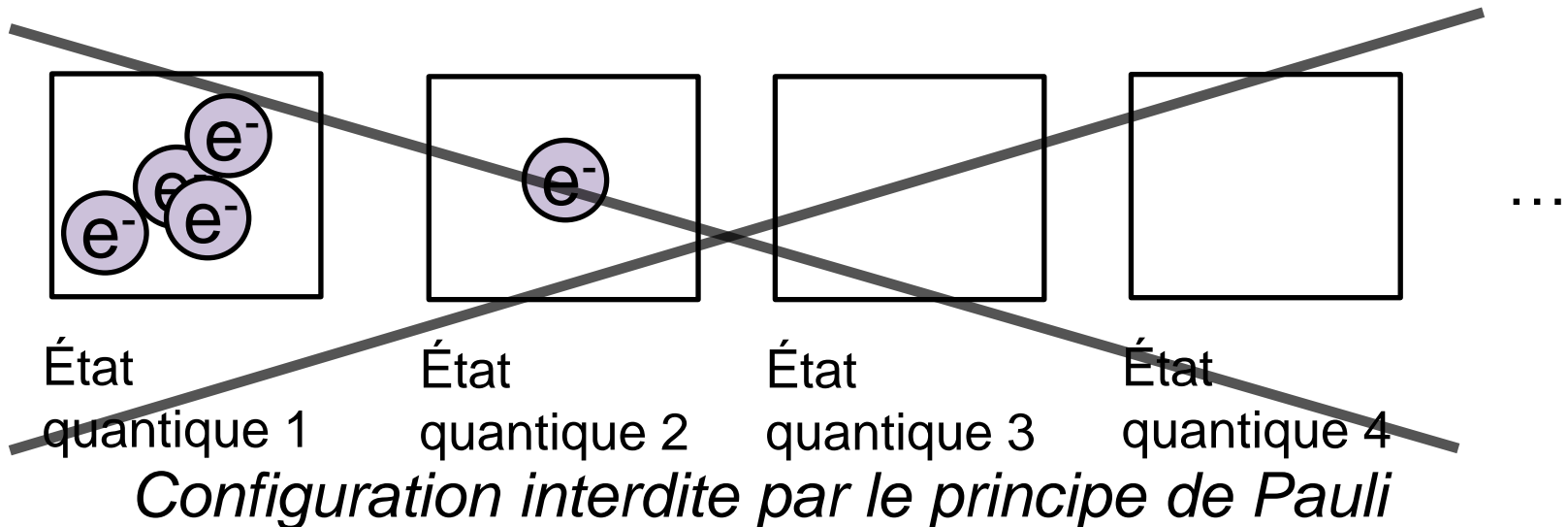
Wolfgang Pauli  
1900- 1958



Dérive des principes fondamentaux de mécanique quantique

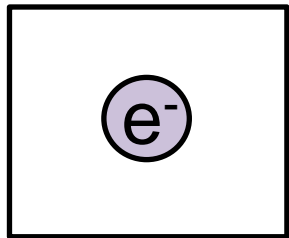
# Principe d'exclusion de Pauli

Les électrons ne peuvent coexister dans le même état quantique.

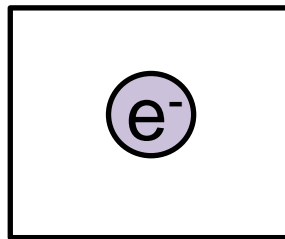


# Principe d'exclusion de Pauli

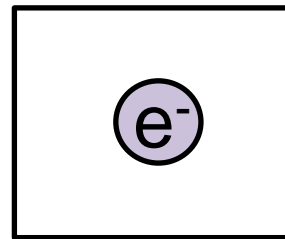
Les électrons ne peuvent coexister dans le même état quantique.



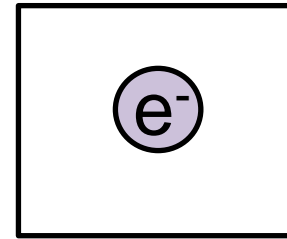
État  
quantique 1



État  
quantique 2



État  
quantique 3



État  
quantique 4

...

*Ok*

Exemples :

$\textcircled{e^-}$  Etat E1, k1, up

$\textcircled{e^-}$  Etat E1, k1, up

*Impossible*

---

$\textcircled{e^-}$  Etat E1, k1, up

$\textcircled{e^-}$  Etat E1, k1, **down**

*ok*

---

$\textcircled{e^-}$  Etat E1, k1, up

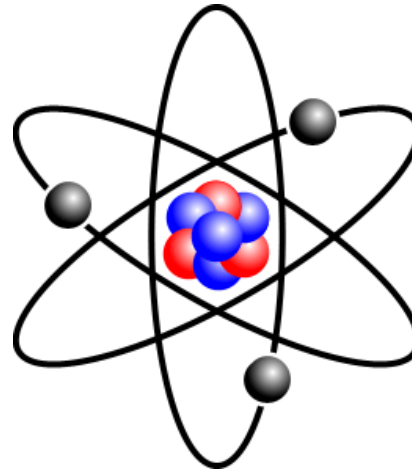
$\textcircled{e^-}$  Etat **E2**, k1, up

*ok*

# DEUX GRANDES CATEGORIES DE PARTICULES

Le principe de Pauli s'applique aux **FERMIONS**

Electron, proton, neutron



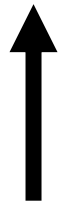
mais pas aux **BOSONS**

Photon, phonon

2.a. Combien de valeurs peut prendre le spin de l'électron ?

1, 2, 3, 4 ?

Réponse : 2 valeurs,  $+1/2$  (UP) et  $-1/2$  (DOWN)



2.b. Soit deux électrons dans l'état quantique indiqué, quel(s) cas est (sont) interdit(s) par le principe de Pauli ?

(E1, k1, up) et (E2, k1, up)

(E1, k1, up) et (E1, k1, down)

(E1, k1, up) et (E2, k2, down)

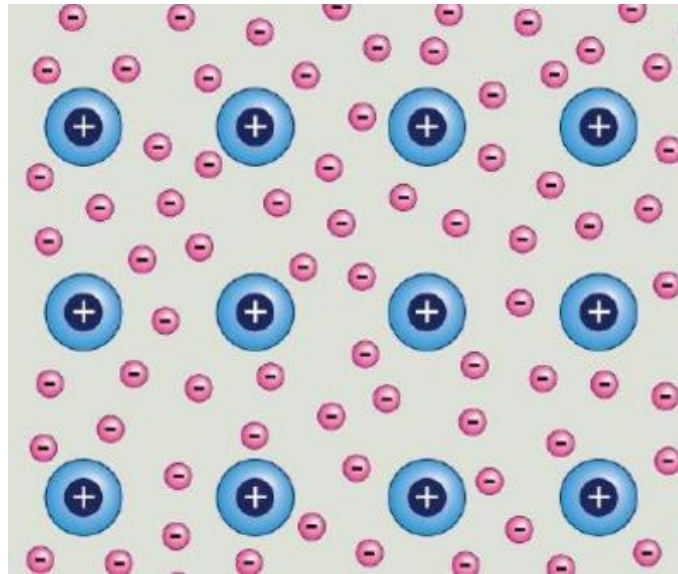
(E1, k1, up) et (E1, k1, up)

Réponse :

(E1, k1, up) et (E1, k1, up)

En effet 2 électrons ne peuvent être exactement dans le même état quantique (E, k, spin)

# Résolution de l'équation de Schrodinger Dans l'approximation des électrons libres



Partie 1



Equation de Schrödinger de l'électron libre ( $V=0$ )

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi(x, y, z) = E \Psi(x, y, z)$$

En 1 dimension :

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

Equation différentielle du type  $y'' + ay = 0$

## Equation de Schrödinger de l'électron libre à 1D

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

Equation différentielle du type  $y'' + ay = 0$

→ Solution générale de la forme :  $Ae^{i\sqrt{a}x} + Be^{-i\sqrt{a}x}$

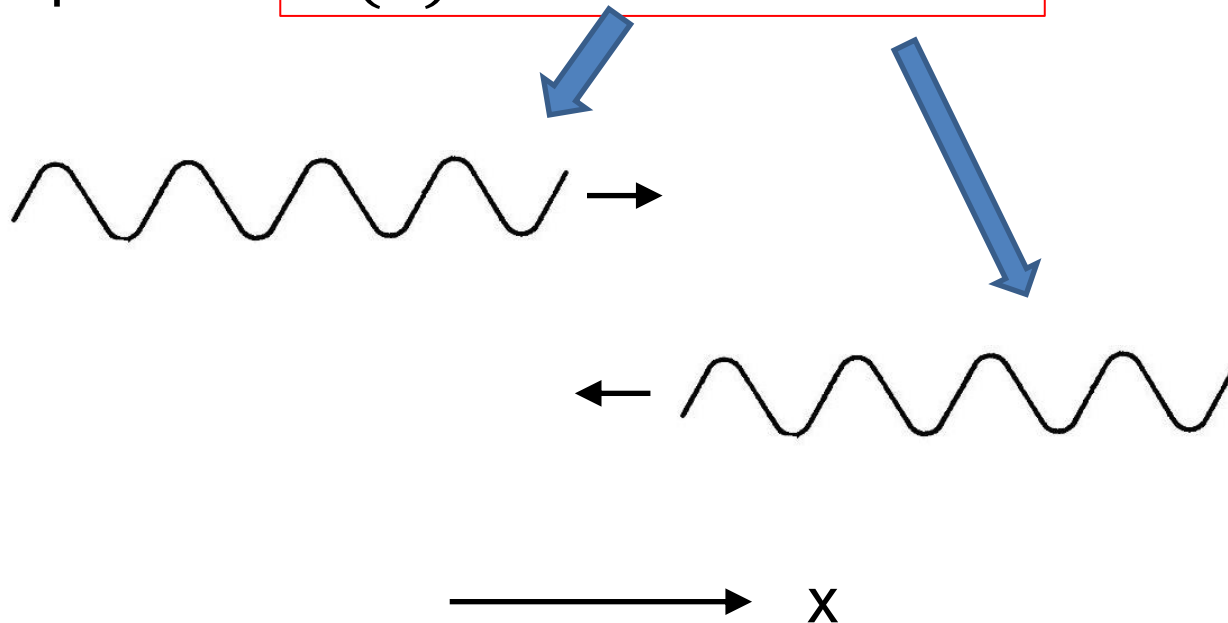
(Autre écriture :  $A \cos \sqrt{a}x + B \sin \sqrt{a}x$ )

$$\Psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$$

avec

$$k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$$

Remarque 1.  $\Psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$



→ Electron libre = Onde plane

Remarque 2.

$$k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \longleftrightarrow E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

Relation de De Broglie :  $p = \hbar k$

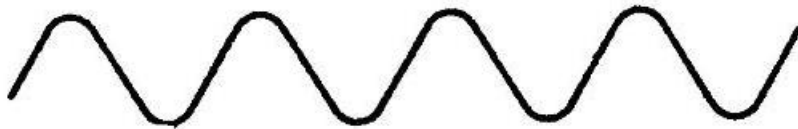
Avec  $p = mv$  quantité de mouvement

$$\Rightarrow E = \frac{1}{2}mv^2$$

L'énergie d'un électron libre se résume à son énergie cinétique

### Remarque 3. Signification du vecteur d'onde $k$

$k$  inv. proportionnel à la longueur d'onde  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$



*Onde*

$k$  proportionnel à la vitesse

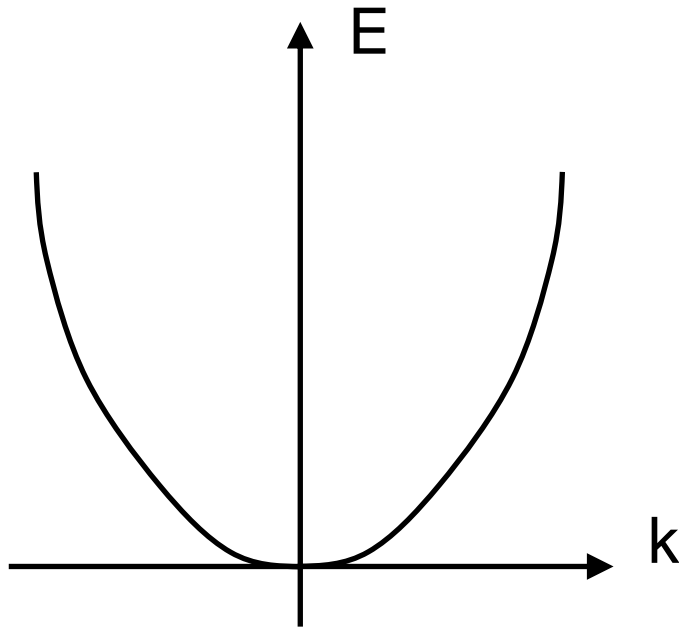
$$\hbar k = p = mv$$



*Particule*

Remarque 4.

Une représentation de référence : **la relation de dispersion**  
= Distribution des énergies sur  $k$  :  $E(k)$



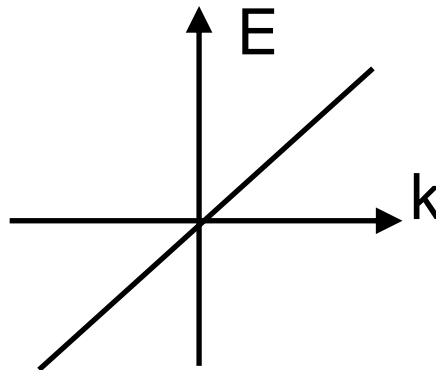
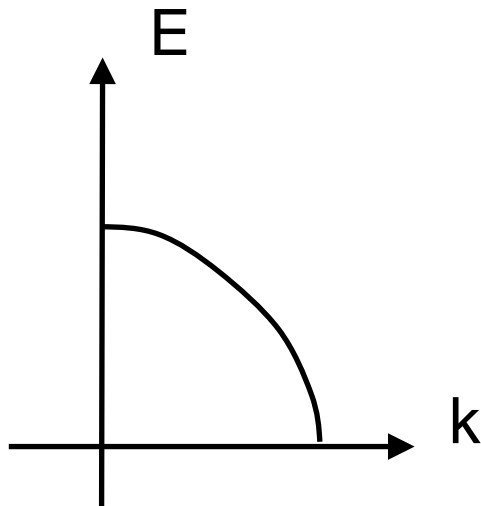
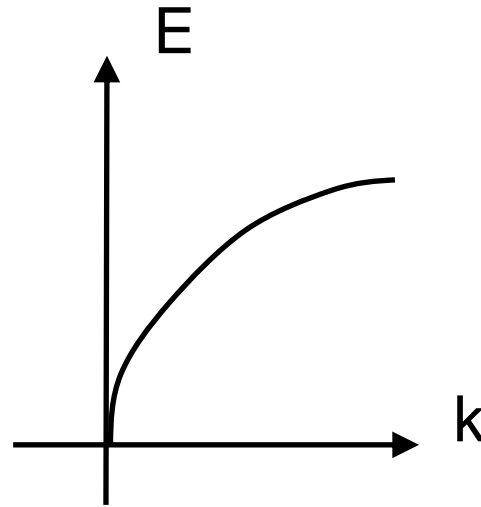
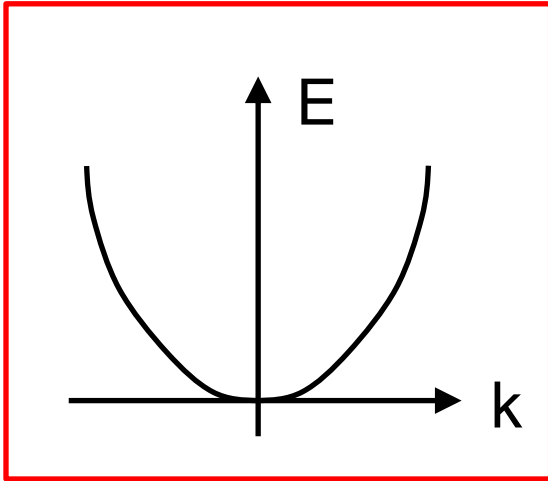
$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

Diagramme d'énergie dans l'espace réciproque

### **3.a** Associer les définitions

$k$ est	le vecteur d'onde
$E(k)$ est	la relation de dispersion
$\hbar$ est	la constante de Planck réduite
$\Psi(x)$ est	la fonction d'onde

**3. b.** A quoi ressemble la relation de dispersion de l'électron libre ?



Réponse : graphe encadré en rouge

Explication. La relation de dispersion est quadratique, l'équation obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger est :

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



# Résolution de l'équation de Schrodinger, partie 2

## → Conditions aux limites de Born Von Karman



Max Born



Théodore Von Karman

## Résolution de l'éq. De Schrödinger, suite

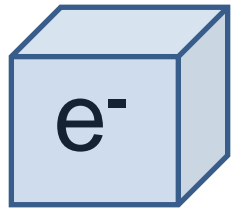
$$\Psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$$

avec

$$k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$$

Détermination des constantes A et B,  
conditions aux limites

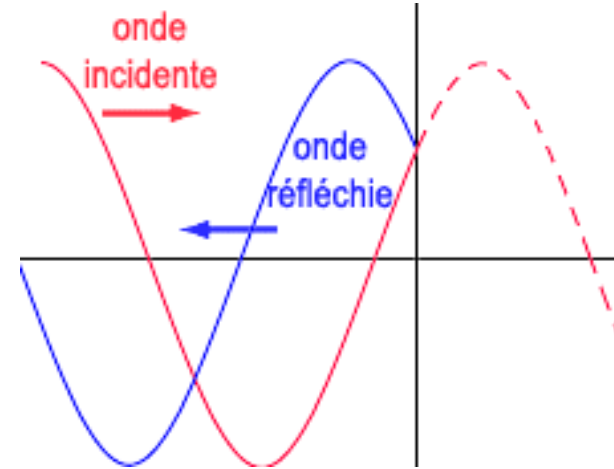
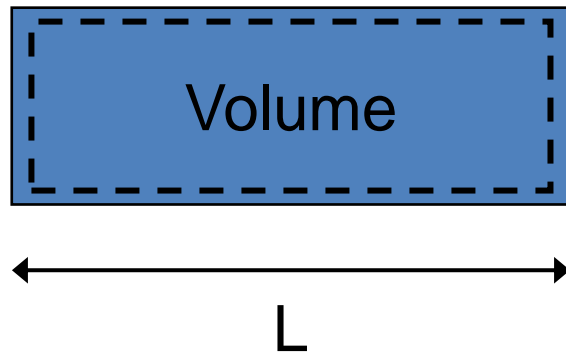
## Conditions aux limites



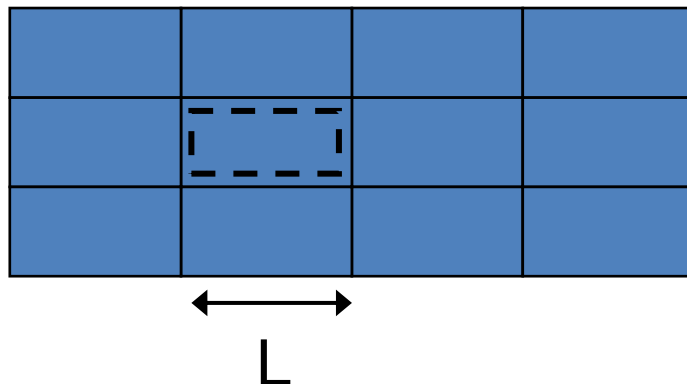
Electron dans une boîte  
de dimension  $L \times L \times L = V$

# Conditions aux limites de Born Von Karman (BVK)

Système réel : présence de surfaces

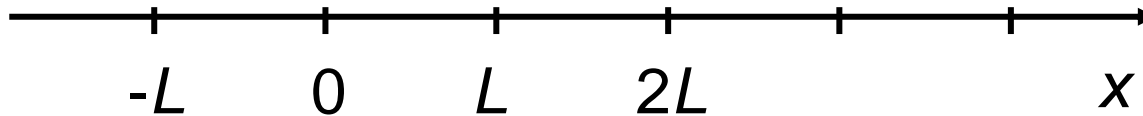


Système plus simple à étudier décrivant les mêmes propriétés de volume :



Conditions aux limites de Born-von-Karman:  
 $\Psi$  périodique, cristal infini

## Conditions aux limites de Born Von Karman (BVK)



EN 1D

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

EN 3D

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

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

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

*On veut la structure électronique du volume et non des bords du cristal  
Les conditions BVK annulent toutes les réflexions sur les bords*

Equation obtenue précédemment

$$\Psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$$

avec

$$k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$$

1. On suppose nulle la réflexion sur les bords  $\rightarrow B = 0$
2. Conditions BVK :

$$\Psi(x + L) = \Psi(x) \quad e^{ik(x+L)} = e^{ikx} \text{ donc } e^{ikL} = 1 \text{ donc } kL = 2n\pi$$

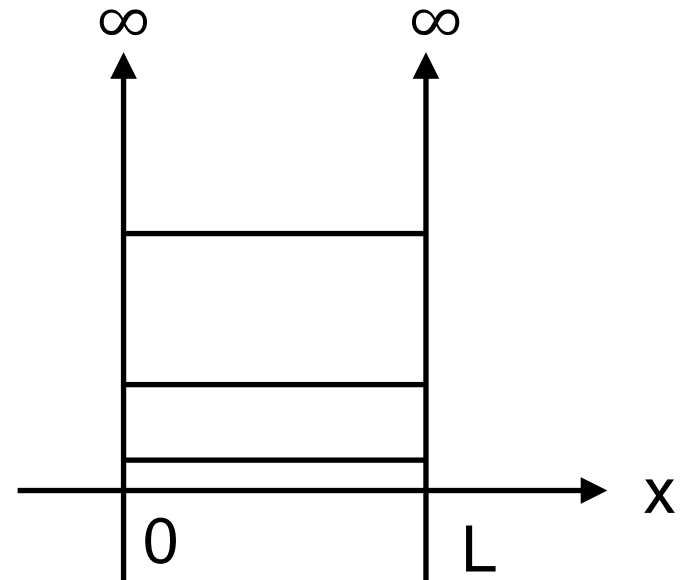
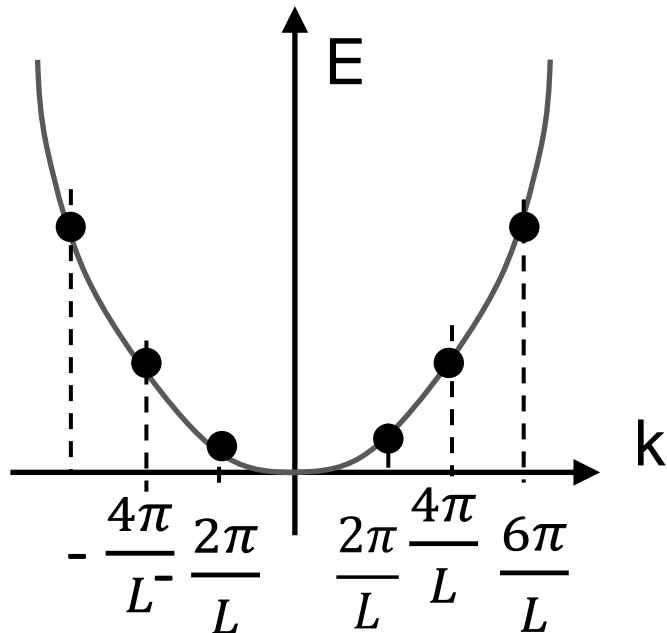
On obtient :  $\Psi(x) = Ae^{ikx}$

$$\text{avec } k_n = \frac{2n\pi}{L}, n \in \mathbb{Z} \Rightarrow E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{2n\pi}{L} \right)^2$$

Remarque :

Confinement de l'électron → Discrétisation des énergies permises

$$E_n = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad \Rightarrow \quad E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{2n\pi}{L} \right)^2$$



Si la boîte devient petite, l'espacement entre les états devient plus grand et inv.

Equation obtenue précédemment

$$\Psi(x) = Ae^{ikx}$$

Normalisation :

Probabilité = 1 de trouver l'électron dans le volume V

$$\int_0^L |\Psi(x)|^2 dx = 1 \quad \Rightarrow \quad A = \frac{1}{\sqrt{L}}$$



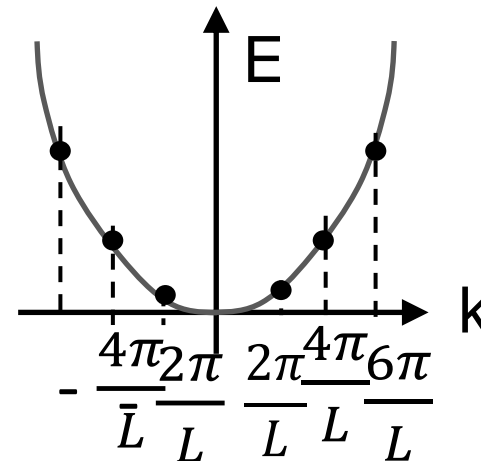
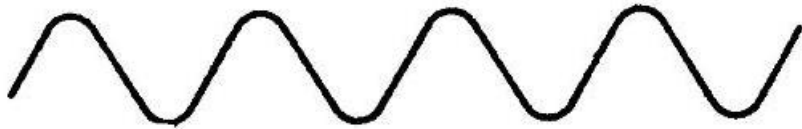
## SYNTHESE

Après résolution de l'équation de Schrödinger de l'électron libre à 1D, on obtient :

$$\Psi(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx}$$

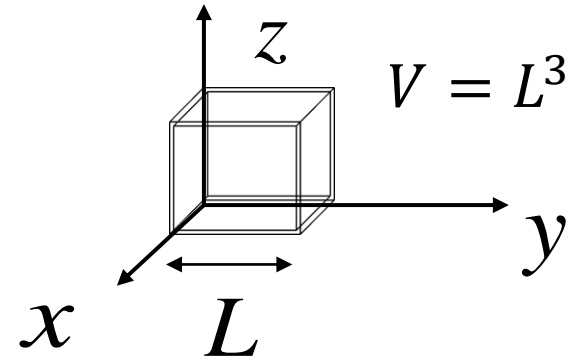
avec

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{2n\pi}{L} \right)^2 \quad (n \in \mathbb{Z})$$



## Généralisation à 3 dimensions

$$\Psi(x, y, z) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)}$$



avec

$$\begin{aligned} E_n &= \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{2\pi}{L} \right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \end{aligned}$$

**4. a.** Comment exprime t on les conditions aux limites de Born Von Karman d'un solide de coté L ?

$$\begin{aligned}\Psi(x = L) &= 0 \\ \Psi(x + L) &= \Psi(x) \\ \Psi(x = 0) &= L \\ \Psi(x = 0) &= 0\end{aligned}$$

Réponse  $\Psi(x + L) = \Psi(x)$

Lorsqu'on utilise les conditions BVK, on ne connaît pas la valeur de la fonction sur les bords, on suppose juste qu'elle a la même valeur en 0 et L

**4. b.** D'un point de vue physique, à quoi est due la quantification (ou discrétisation) des énergies accessibles pour l'électron dans un solide ?

- Parce qu'on est dans l'approximation des électrons libres
- Parce que l'électron a un spin
- Parce que l'électron est immobile
- Parce que l'électron est confiné dans le solide

Réponse : **Parce que l'électron est confiné dans le solide**

Lorsque l'électron est dans un solide, on se retrouve dans un cas équivalent au cas d'une particule libre piégée dans un puits de potentiel. On peut penser à l'analogie avec une corde de piano fixée à ses extrémités. Les niveaux d'énergies de la particule sont quantifiés, tout comme les modes de vibrations de la corde de piano, qui sont imposés par les contraintes sur les bords.

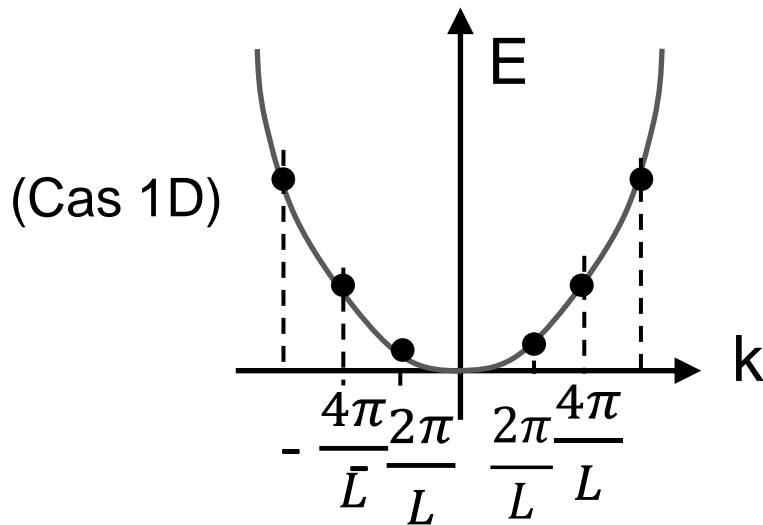
## **Densité d'états électroniques $D(E)$**

### **DEFINITION**

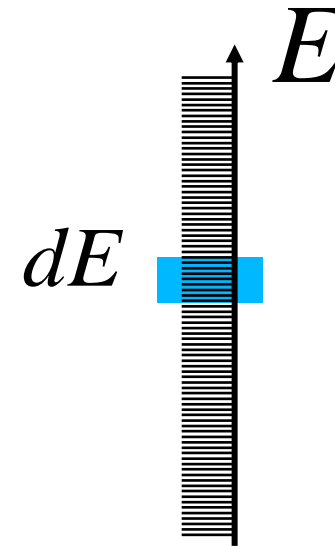
nombre d'états d'énergie accessibles par intervalle  $dE$

On sait que :

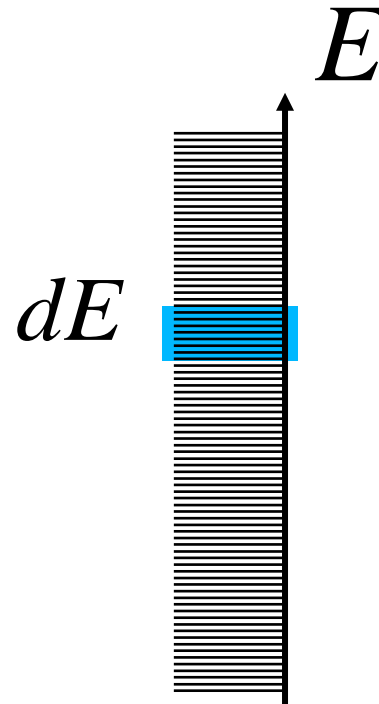
1. Niveaux tous les  $dk=2\pi/L$



2. Beaucoup d'électrons  
( $10^{23}/\text{cm}^3$  environ dans un métal)

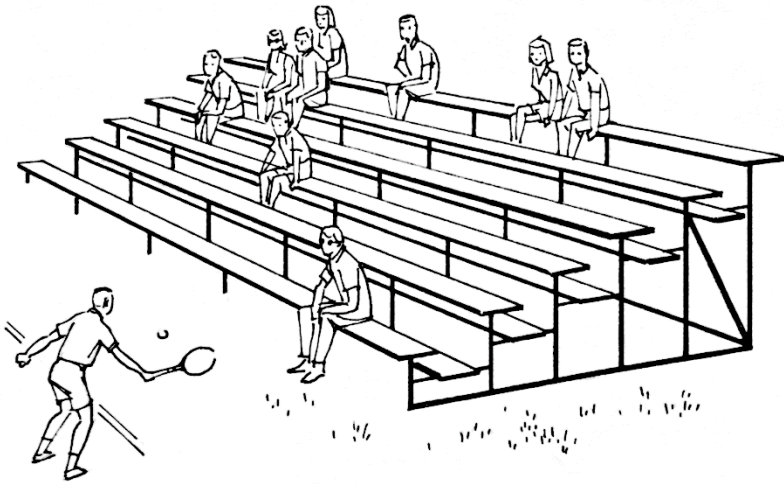


Remarque1. notion de quasi-continuum d'énergie



Dans un système macroscopique, les états d'énergie sont discrets mais forment un quasi-continuum

## Remarque 2. Densité d'états : analogie avec le nombre de places dans un stade

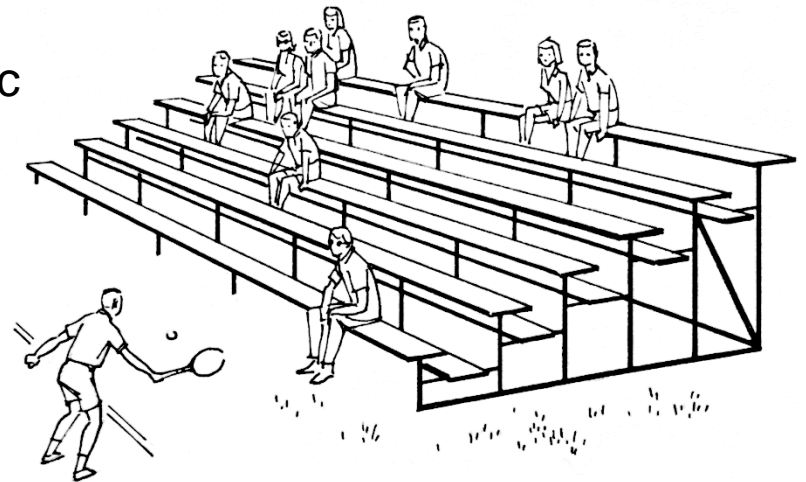


Déterminer l'expression de la densité d'états sera ensuite bien utile pour savoir jusqu'à quelle hauteur sont les spectateurs / jusqu'à quelle énergie on trouve des électrons, en fonction du nombre de spectateurs / électrons. En fonction aussi de l'agitation/ la température.



**5.** On a vu l'analogie du stade, où les électrons sont les spectateurs et chaque banc correspond à un intervalle d'énergie. Dans cette analogie, qu'est que la densité d'états électroniques ?

- Le nombre de bancs
- Le nombre de spectateurs par banc
- Le nombre de places par banc
- Le nombre total de place

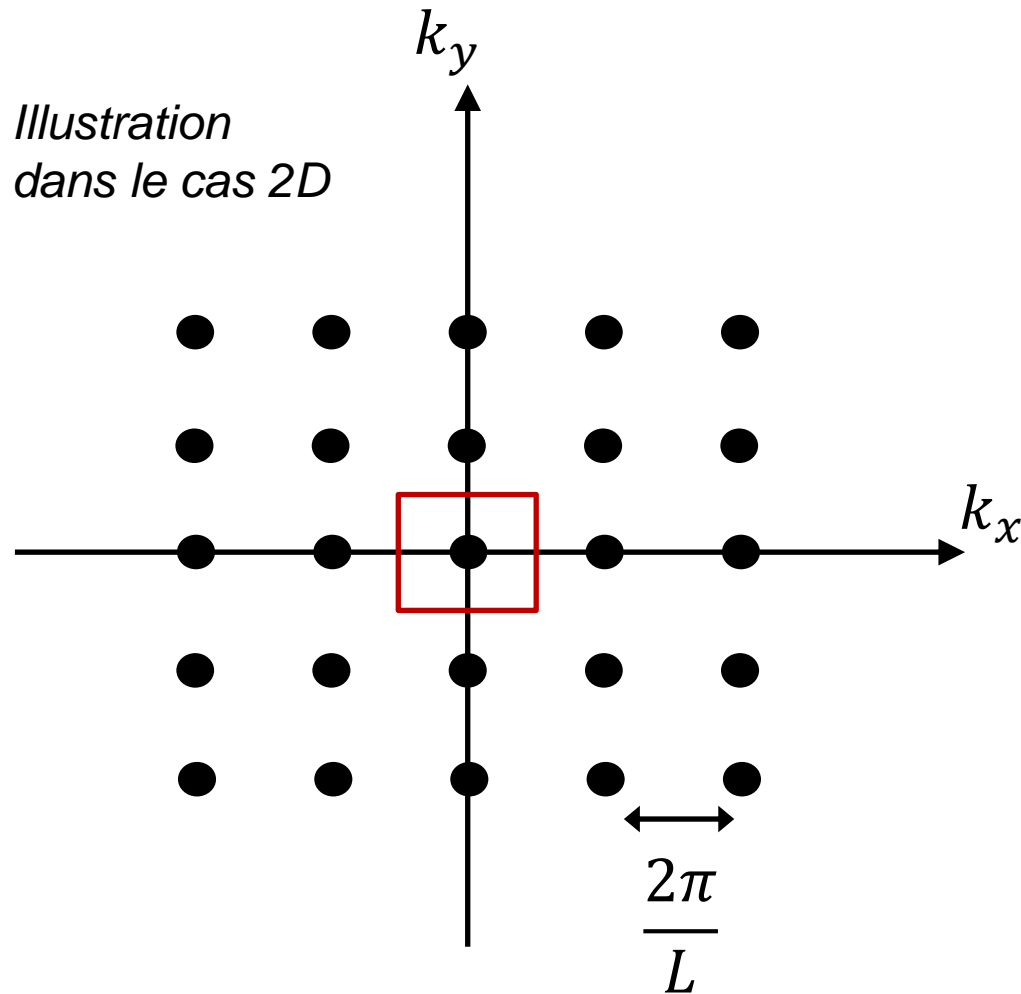


- Réponse : Le nombre de places par banc. La densité d'états électronique est le nombre d'états par intervalle d'énergie  $dE$

# **Densité d'états électroniques**

## **Décompte dans le cas des électrons libres en 3D**

## Décompte partie 1.



Nombre d'états par unité de volume de l'espace des  $k$

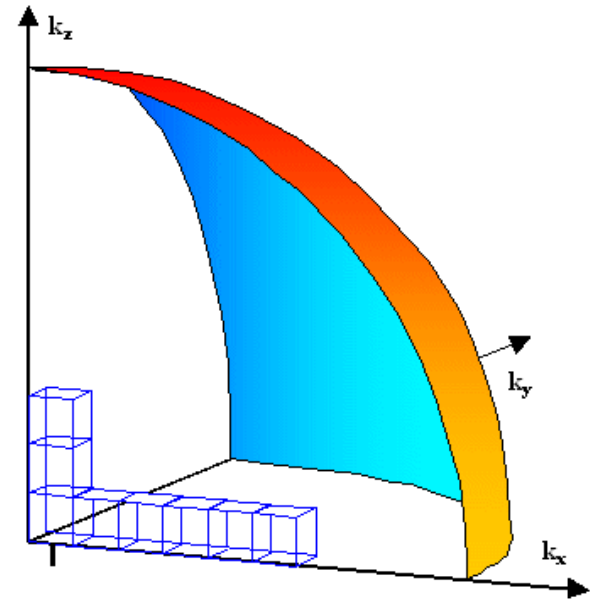
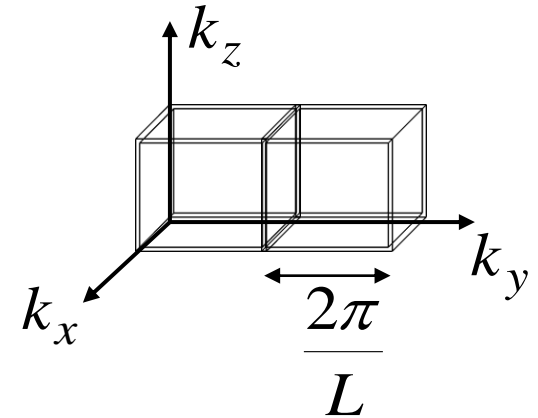
$$\frac{1}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} = \frac{V}{8\pi^3}$$

## Décompte partie 2.

Nombre d'états compris entre 0 et  $k$

$$D(k) = \frac{V}{8\pi^3} \times \frac{4}{3} \pi k^3$$

*Nombre d'états par  
unité de volume de  
l'espace des  $k$*



$$(Vol. d'une sphère = \frac{4}{3} \pi R^3)$$

Décompte partie 3.

Nombre d'états compris entre 0 et  $k$  :  $N(k) = \frac{V}{8\pi^3} \times \frac{4}{3} \pi k^3$

Relation entre  $k$  et  $E$  :  $k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$

→ Nombre d'états compris entre 0 et  $E$

$$N(E) = \frac{V}{8\pi^3} \times \frac{4}{3} \pi \left( \frac{2mE}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}}$$

Densité d'états électroniques  
Par définition :

$$D(E) = \frac{dN(E)}{dE} \qquad N(E) = \frac{V}{8\pi^3} \times \frac{4}{3} \pi \left( \frac{2mE}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}}$$

$$D(E) = \frac{3}{2} \times \frac{V}{8\pi^3} \times \frac{4}{3} \pi \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E}$$

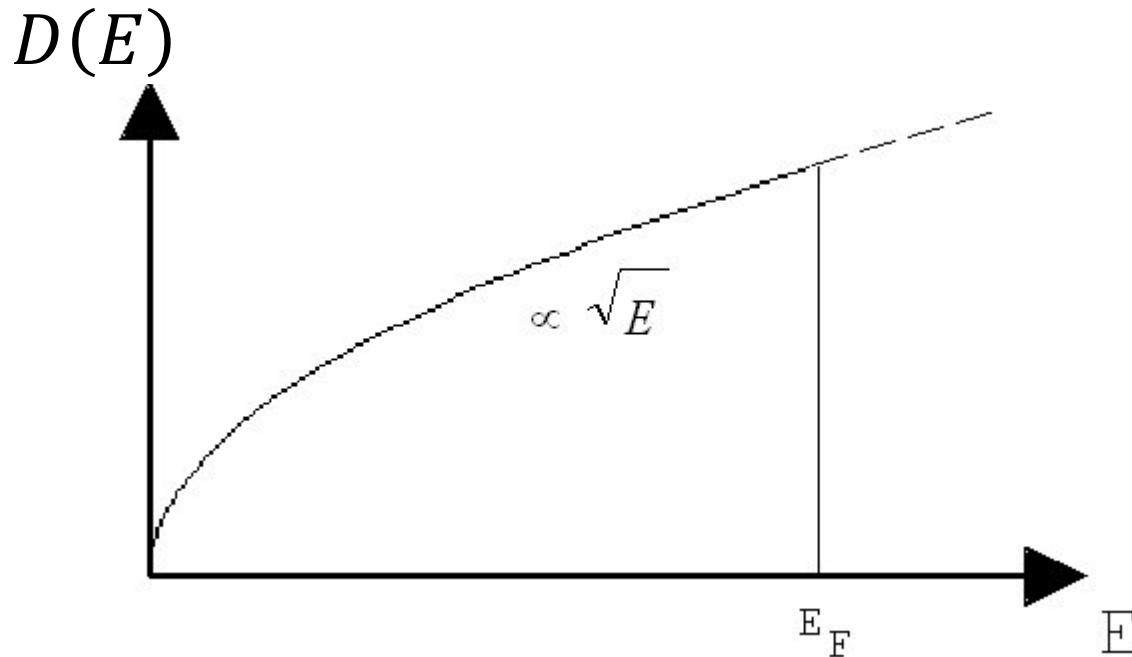
$$D(E) = \frac{V}{4\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E}$$

*Sans tenir compte du spin*

Remarque.

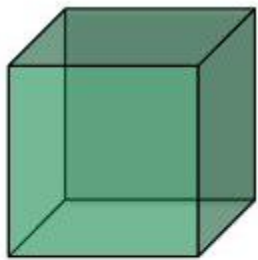
$$D(E) = \frac{V}{4\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E}$$

La densité d'états  $D(E)$  est proportionnel à  $\sqrt{E}$

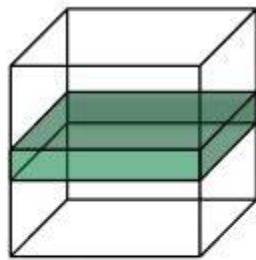


Remarque.

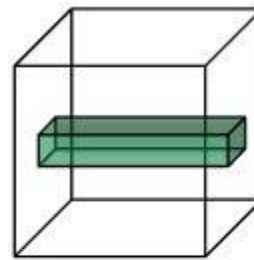
On peut montrer que  $D(E)$  dépend de la dimensionnalité



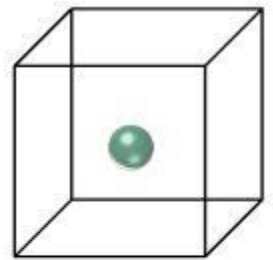
3D - massif



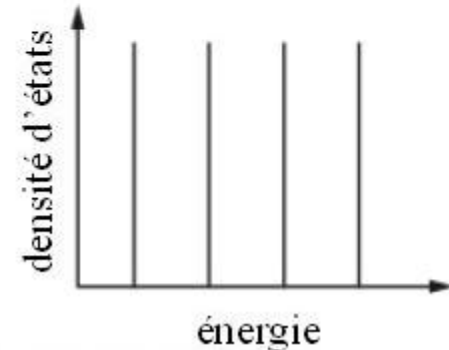
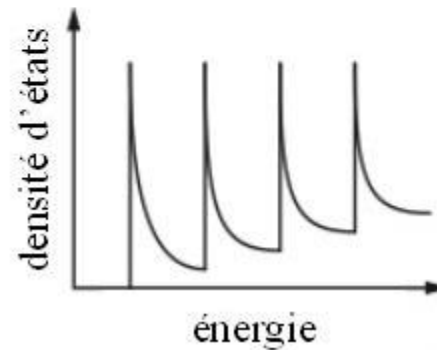
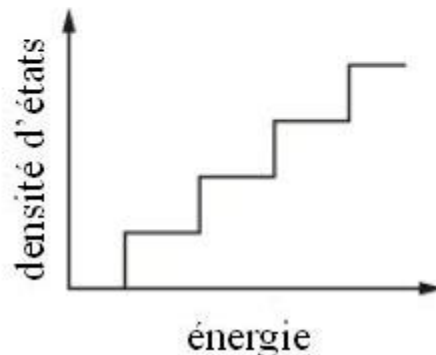
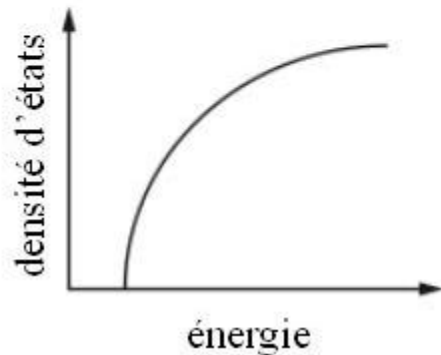
2D - puits quantique



1D - nanofil



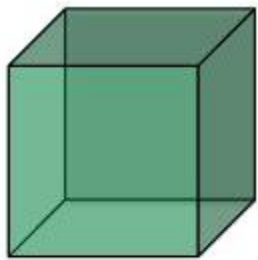
0D – boîte quantique



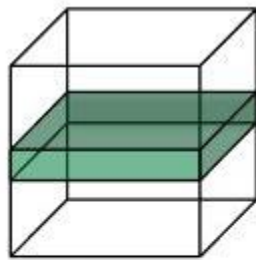


## Remarque 2

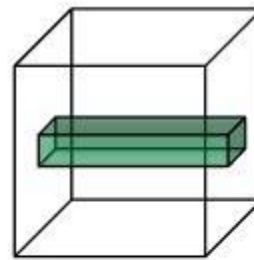
$D(E)$  est mesurable



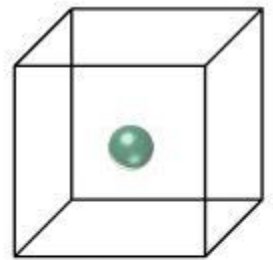
3D - massif



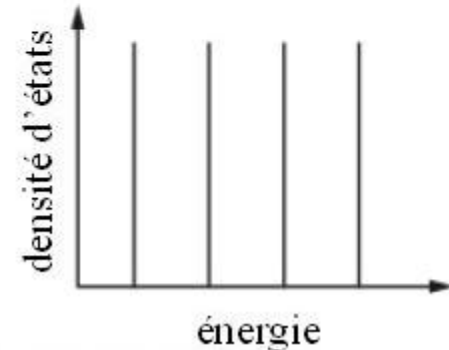
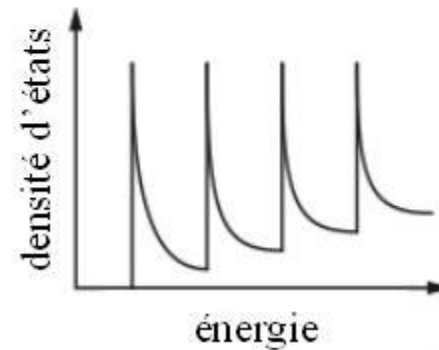
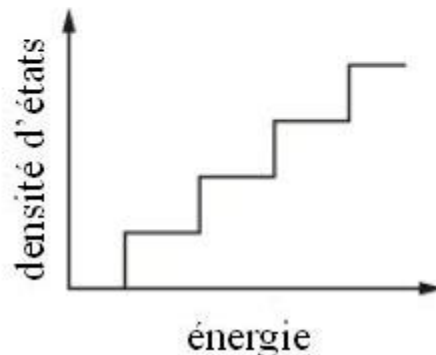
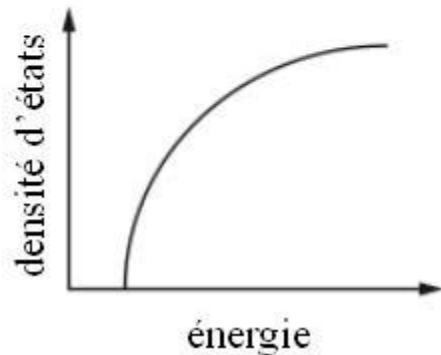
2D - puits quantique



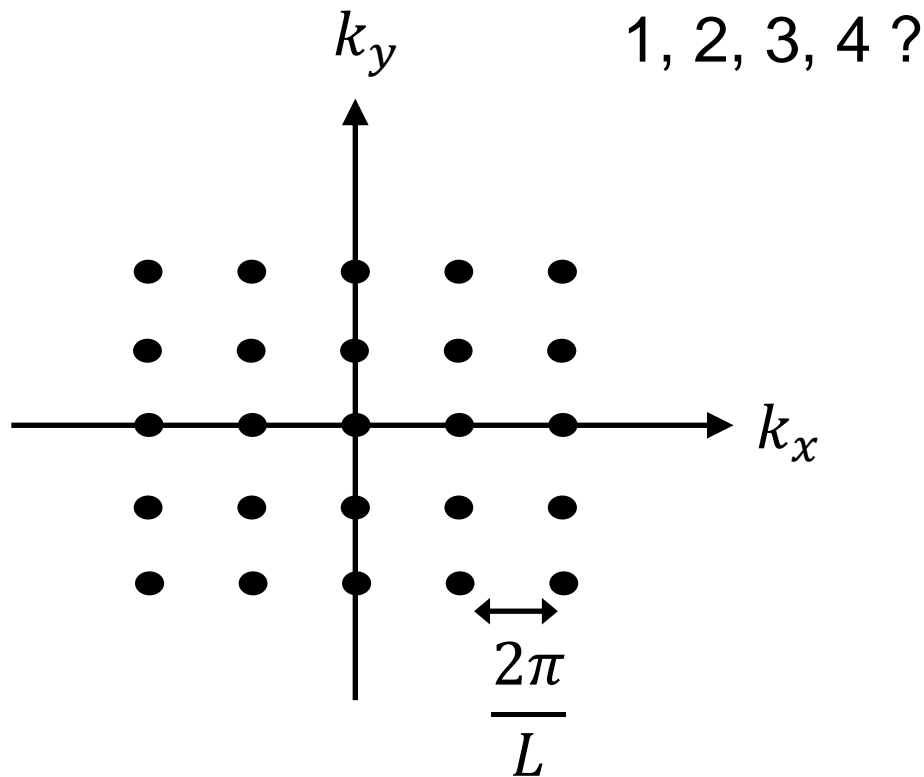
1D - nanofil



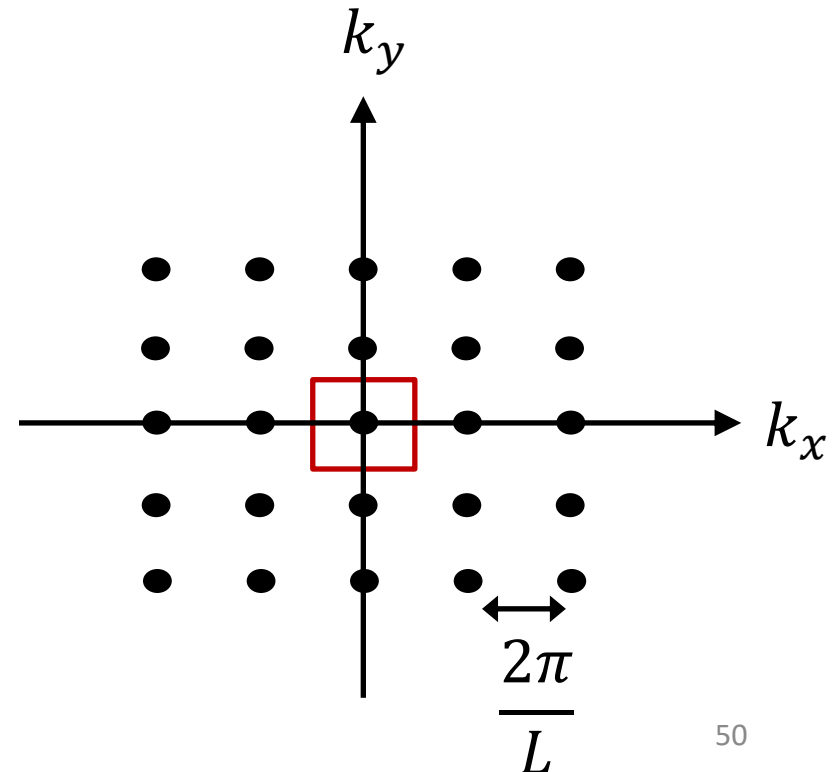
0D – boîte quantique



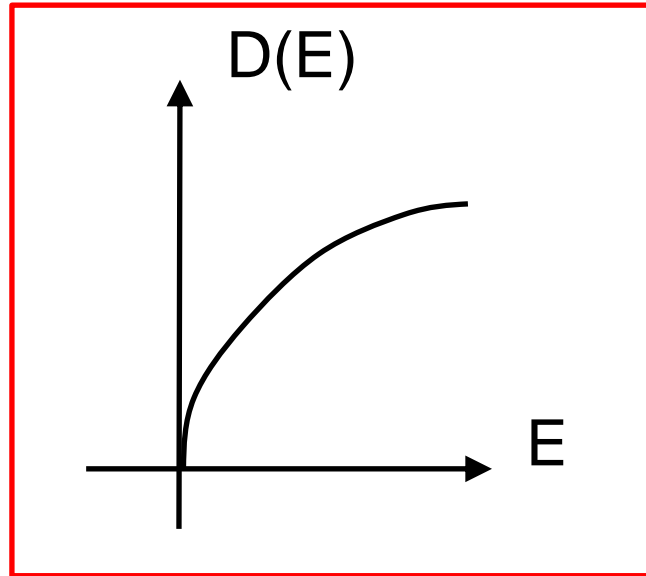
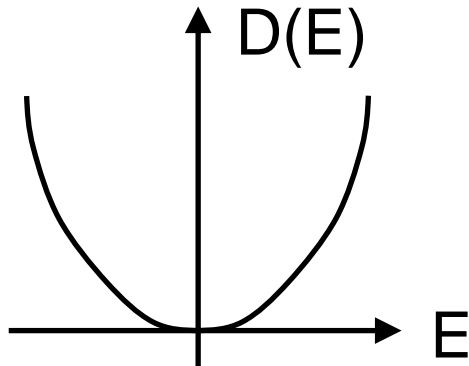
**6. a.** Dans l'exemple à deux dimensions ci-dessous, combien y a-t-il d'états dans un carré de côté  $2\pi/L$ ?



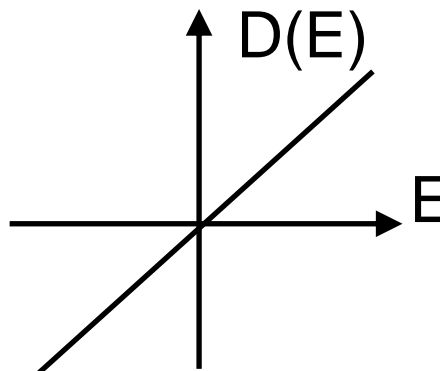
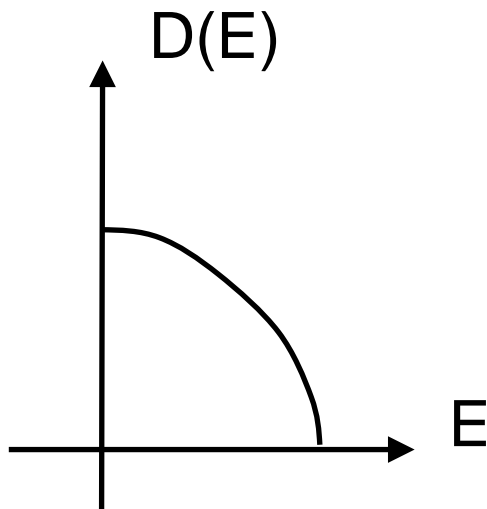
Réponse : 1, c'est le nombre de points dans le carré rouge ci dessous



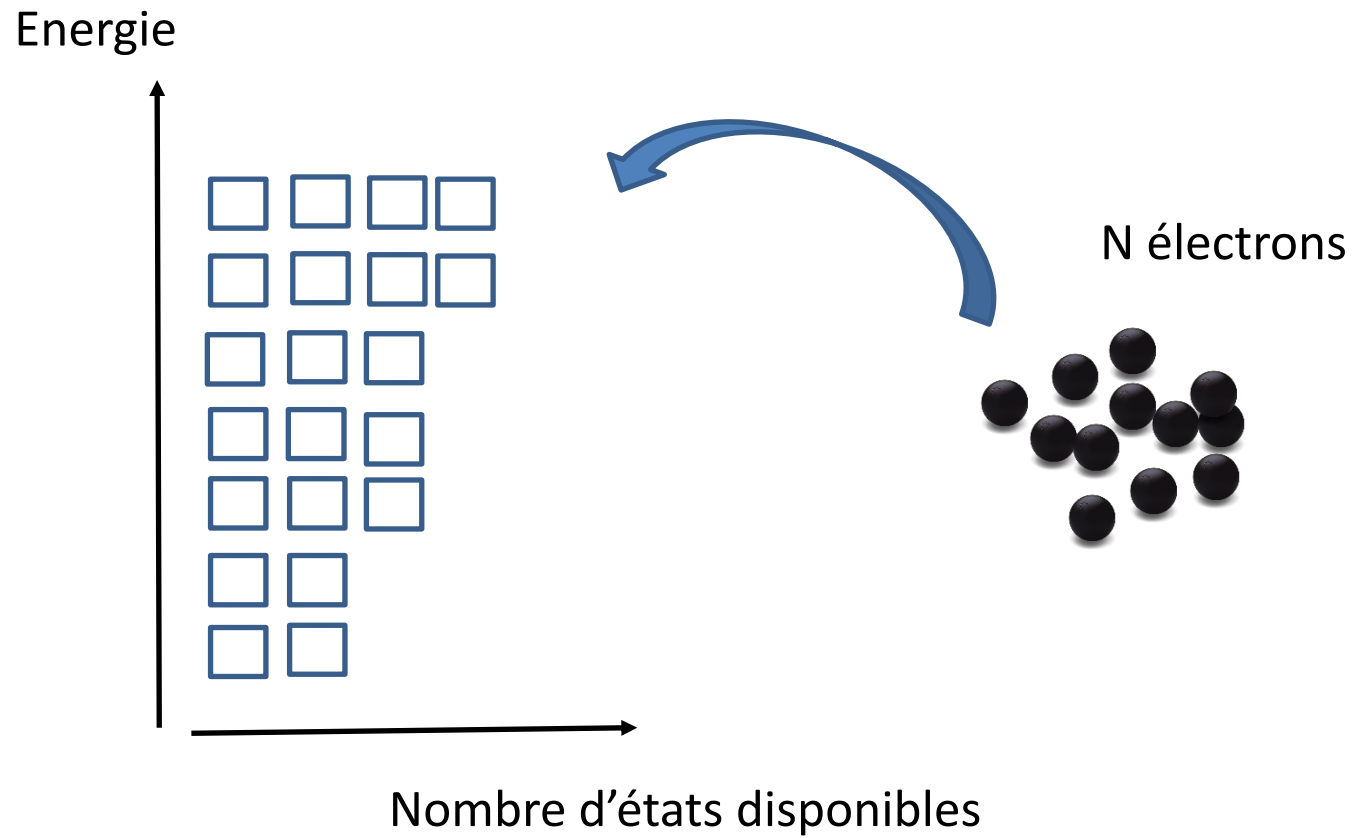
**6. b.** Quelle est la forme de la densité d'états électronique, dans le cas des électrons libres à 3 dimensions ?



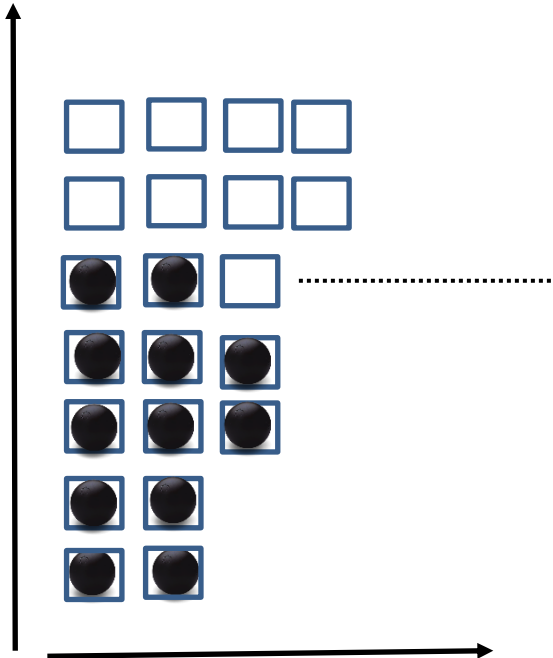
Réponse : graphe encadré en rouge  
La densité d'état est proportionnel à  $\sqrt{E}$



# **Remplissage électronique et énergie de Fermi**



Energie

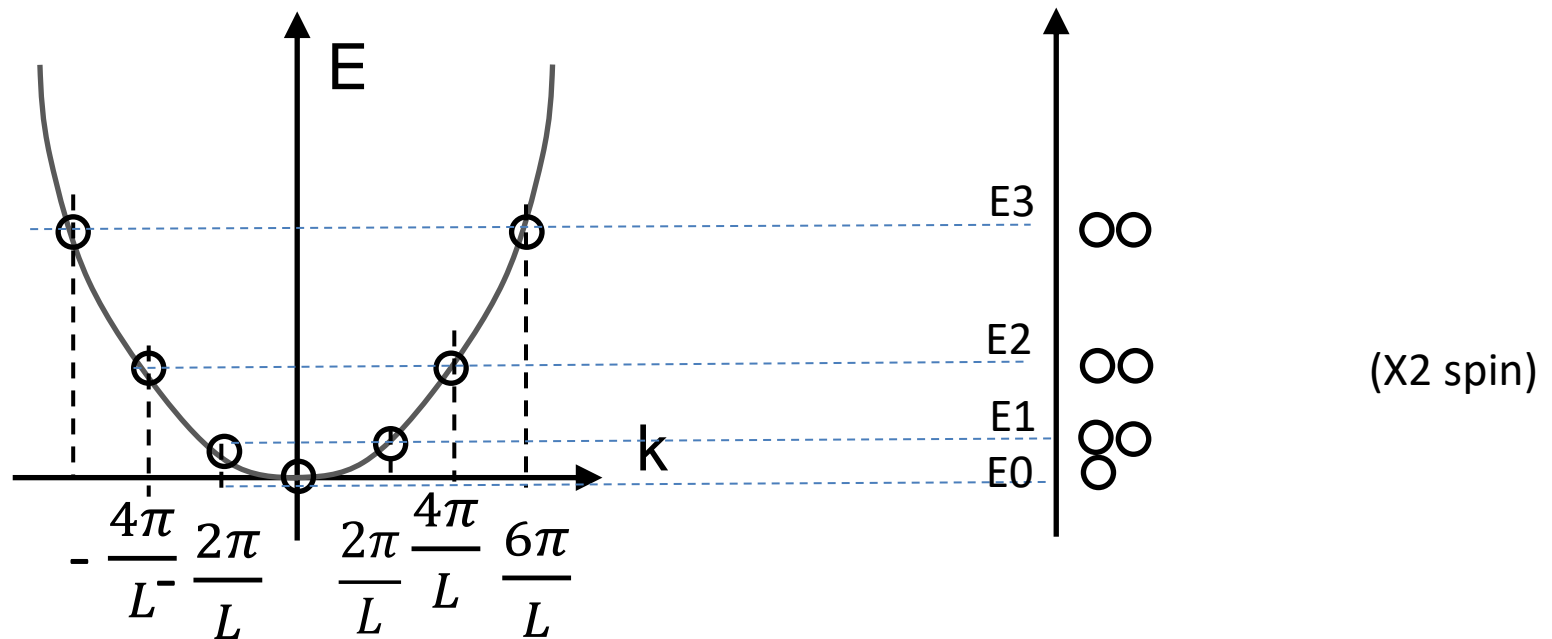


$E_F$

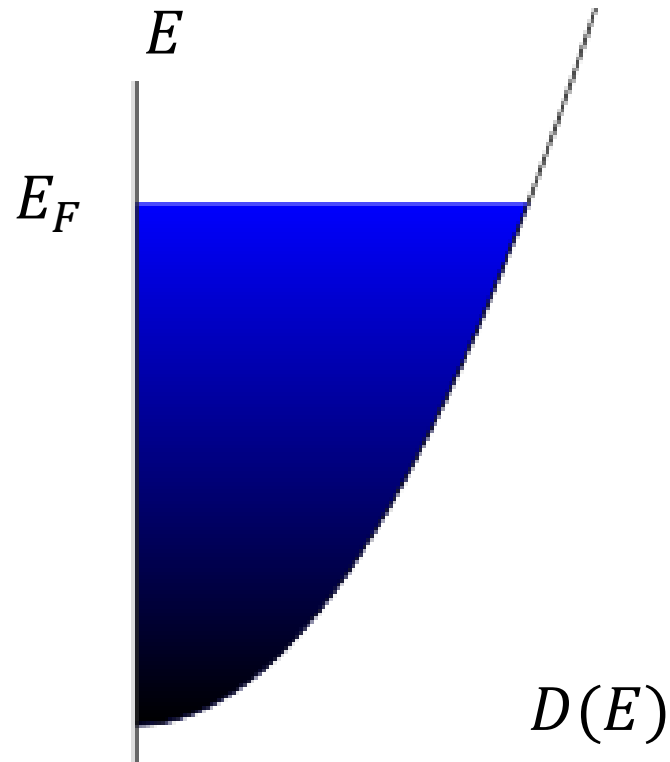
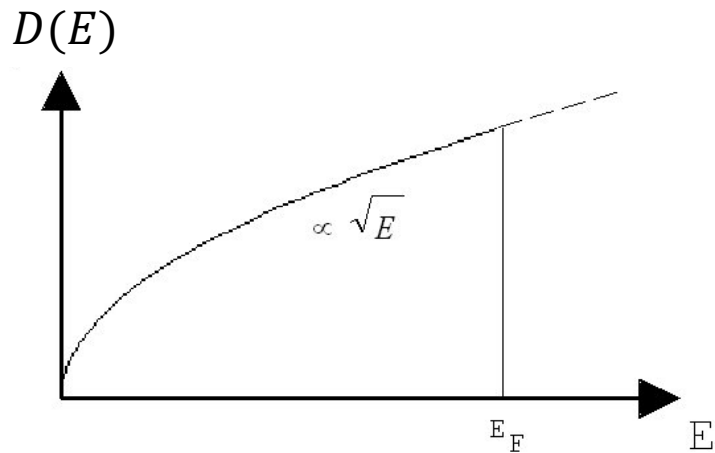
Energie de Fermi

Nombre d'états disponibles

Plusieurs états à la même énergie : « Dégénérescence »



# Remplissage électronique et densité d'états.





A partir de l'énergie de Fermi  $E_F$ ,

on définit le **vecteur d'onde de Fermi**  $k_F$

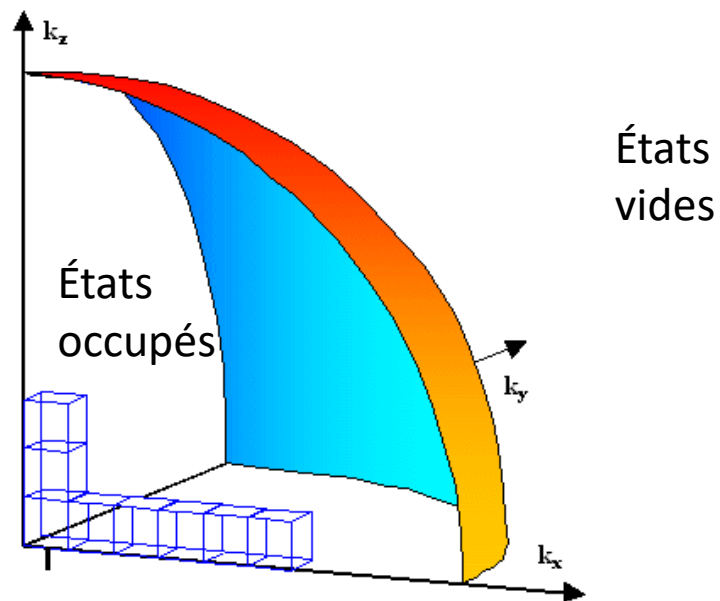
$$k_F = \sqrt{\frac{2mE_F}{\hbar^2}}$$

la **quantité de mouvement**  
**de Fermi**  $p_F = \hbar k_F$

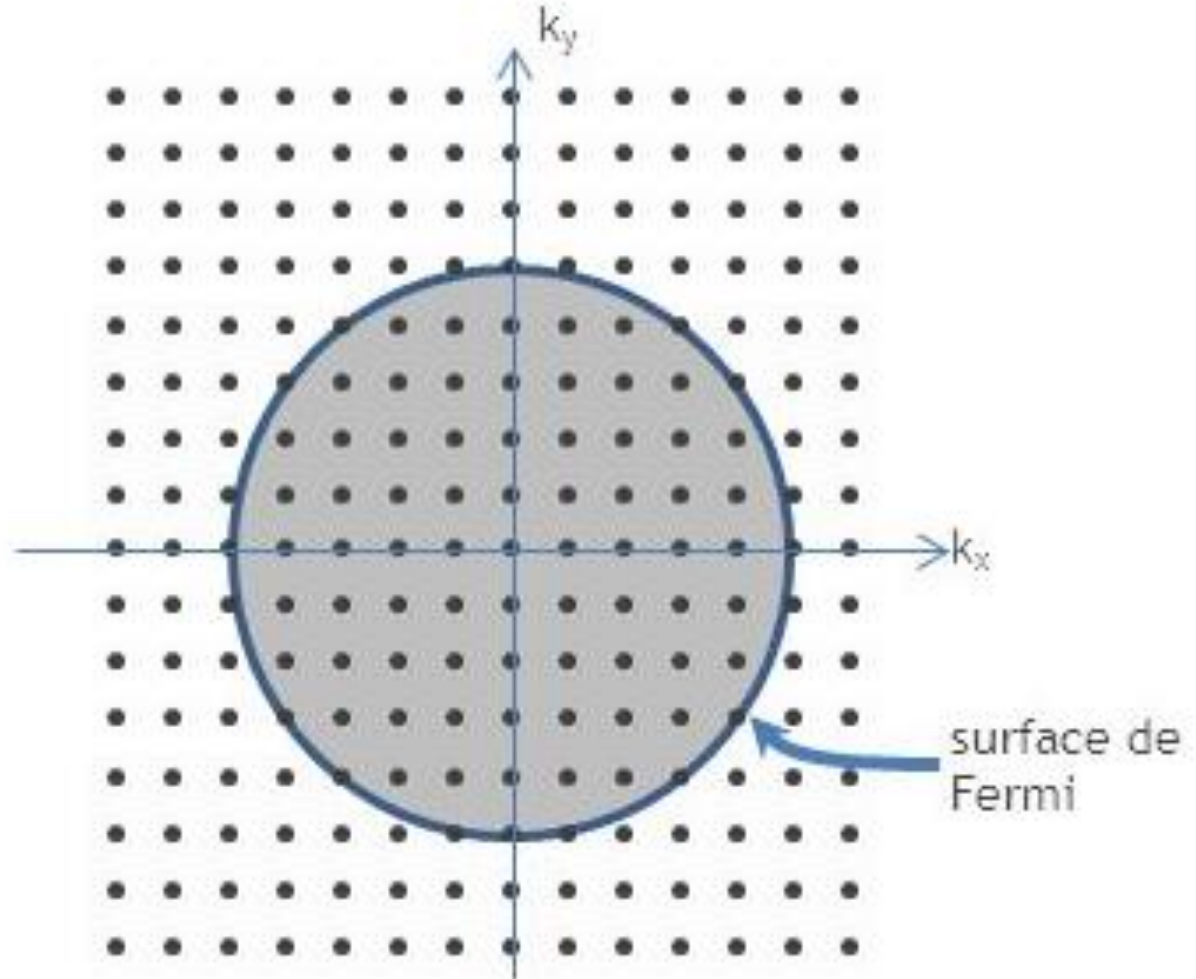
la **vitesse de Fermi**

$$v_F = p_F/m$$

Sphère de rayon  $k_F$  = **sphère de Fermi**

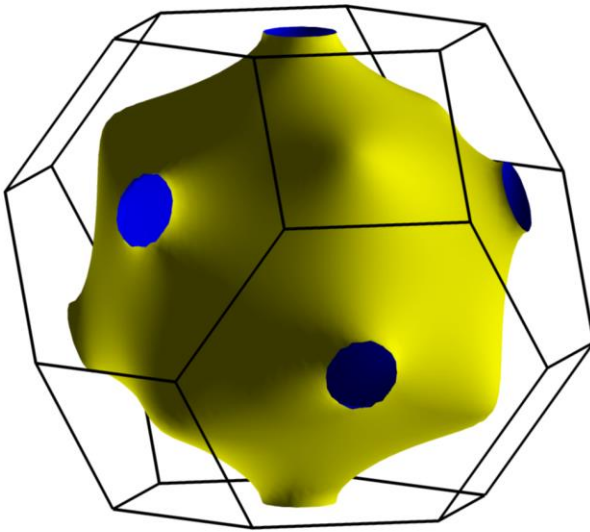


Ici en 2D :

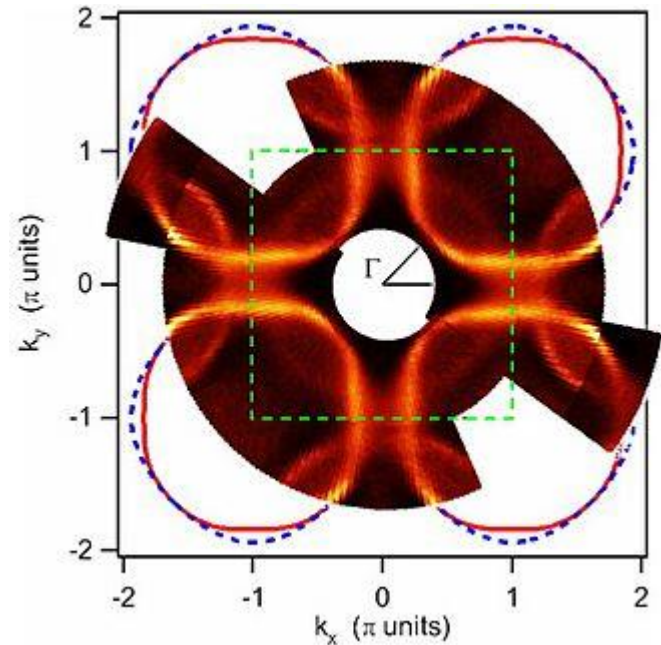


Remarque. **La surface de Fermi est un concept clé de la théorie moderne des solides.** En général elle n'est pas sphérique.

On peut la mesurer



Surface de Fermi de l'or



Surface de Fermi de BSCCO  
(composé supraconducteur)

## 7. Associer les définitions

$E_F$  est la plus haute énergie des électrons à température nulle

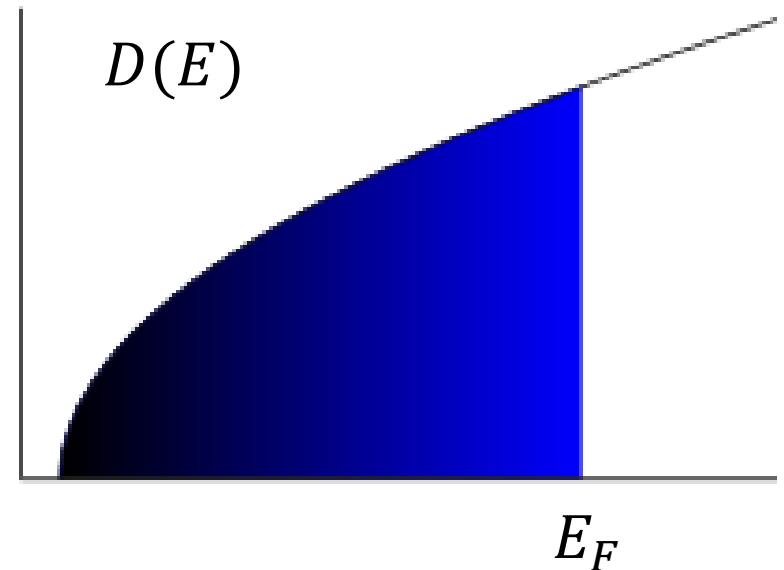
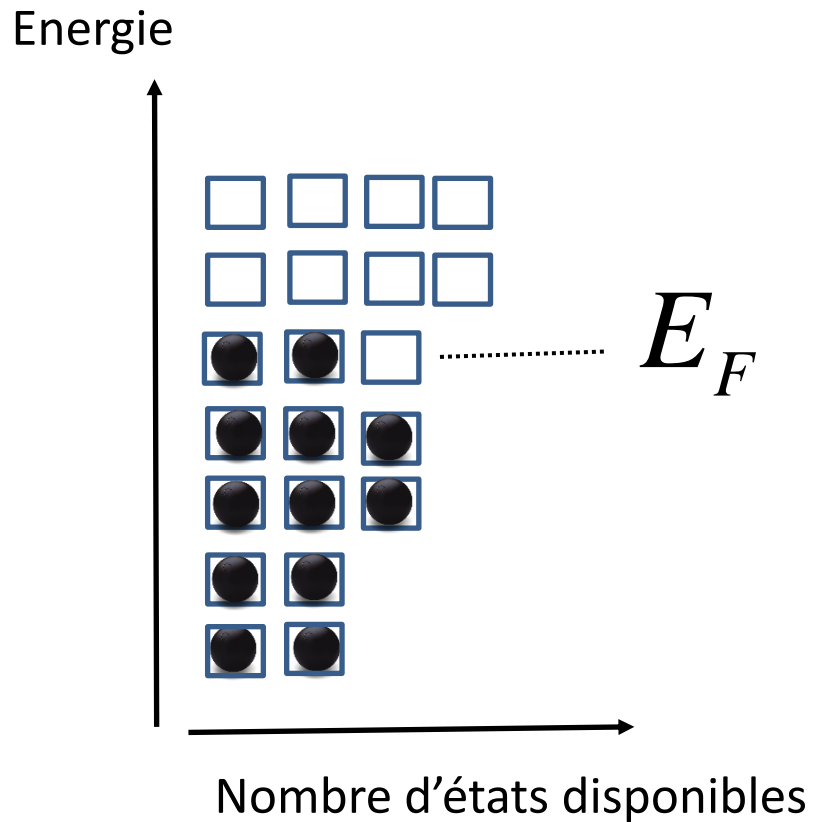
La dégénérescence est le nombre d'états disponibles à une énergie donnée

Le remplissage électronique est l'opération consistant à attribuer un état à chaque électron du système

La sphère séparant les états occupés et vides est la surface de Fermi

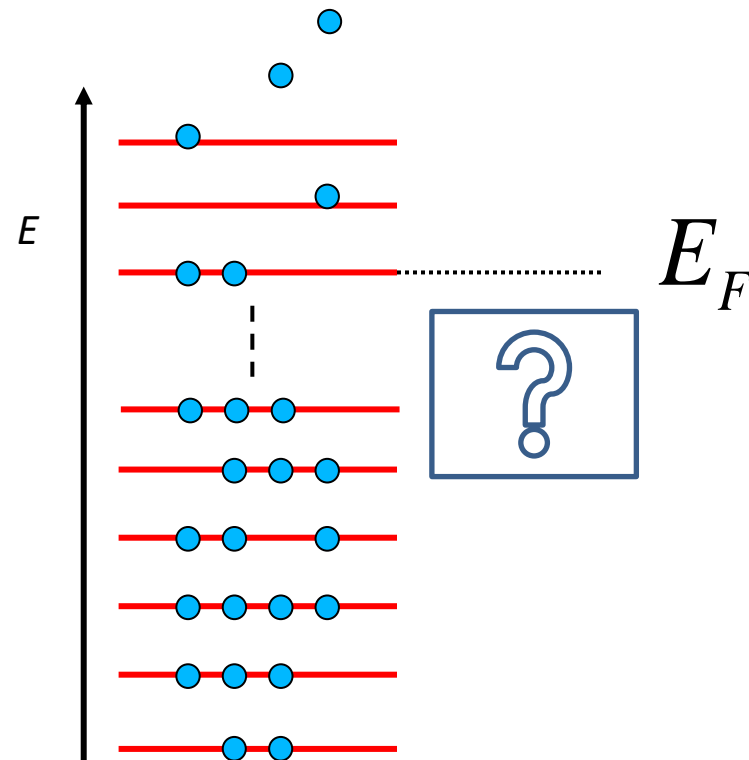
# **Effet de la température et distribution de Fermi Dirac**

A température nulle



(Cas 3D où  $D(E) \propto \sqrt{E}$ )

A température non nulle :  
**comment se distribue l'énergie thermique  $k_B T$  entre électrons ?**



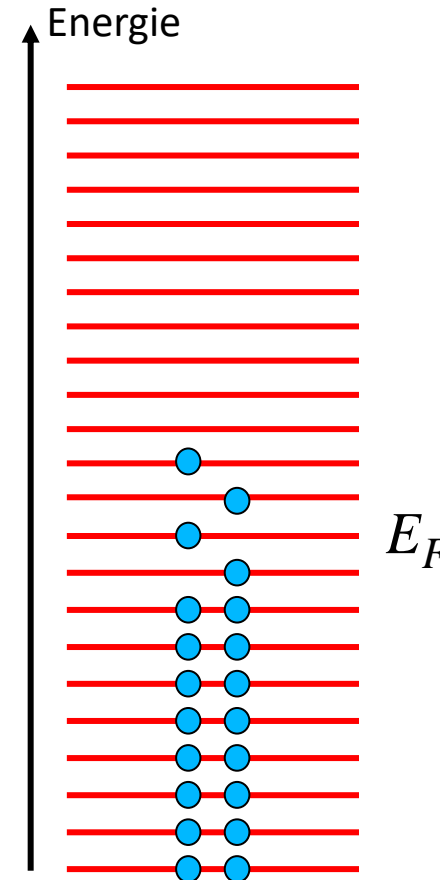
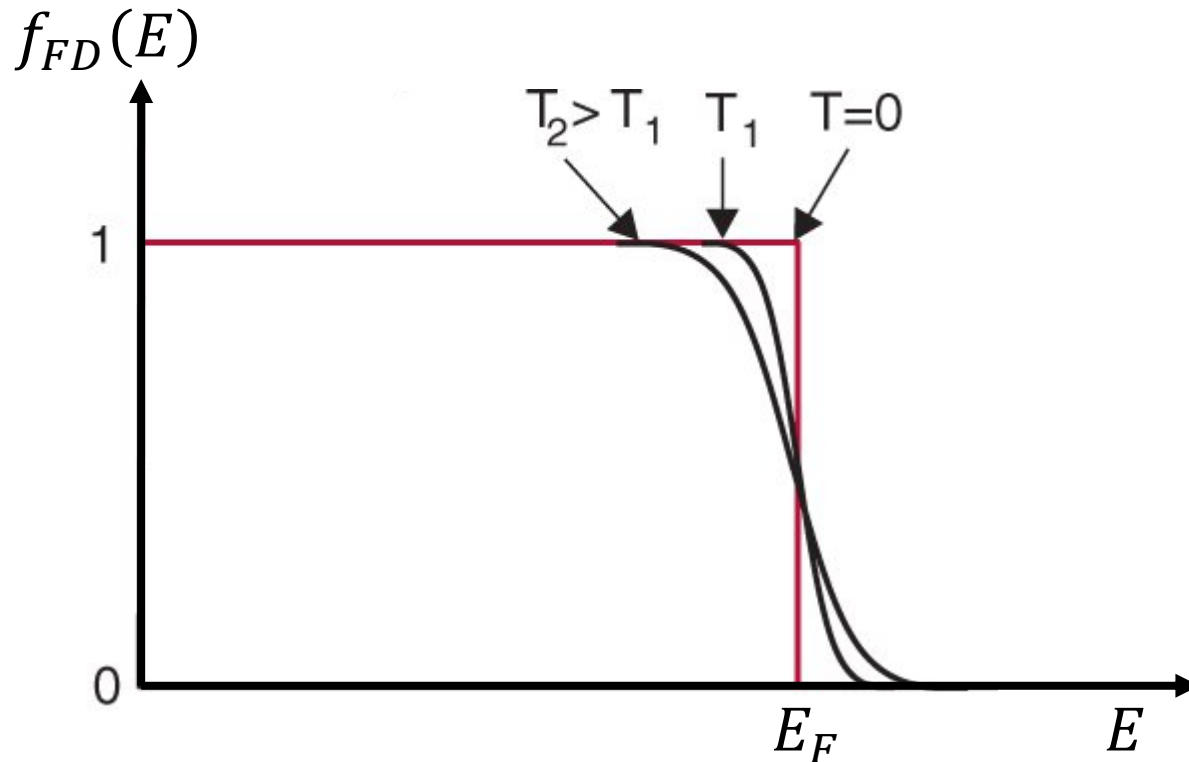
## → Distribution de Fermi-Dirac



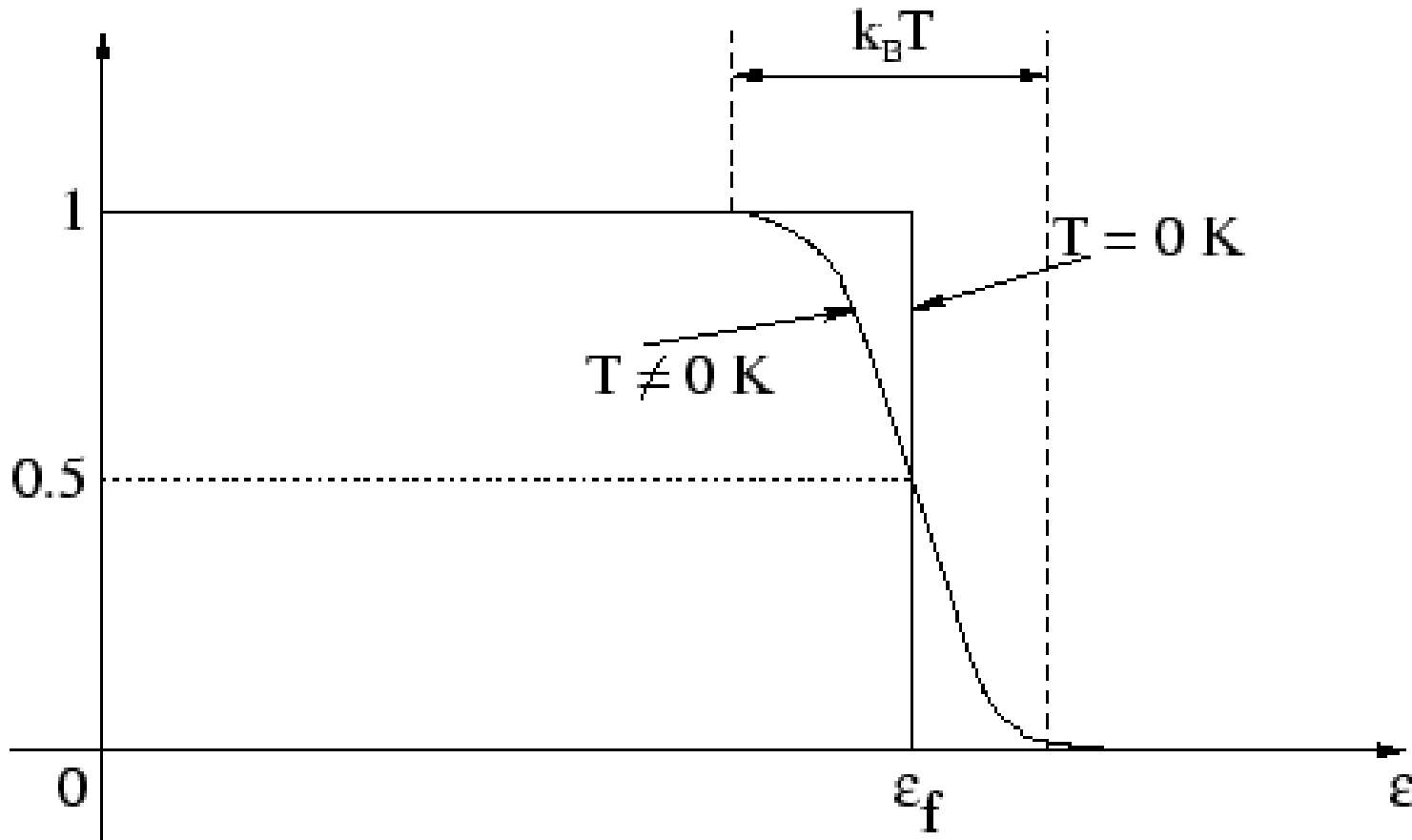
# Distribution de Fermi Dirac

= probabilité d'occupation des états électroniques

$$f_{FD}(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right)}$$



**Energie caractéristique  $k_B T$**  : gamme d'énergie autour de  $E_F$  sur laquelle les électrons thermiques sont concentrés

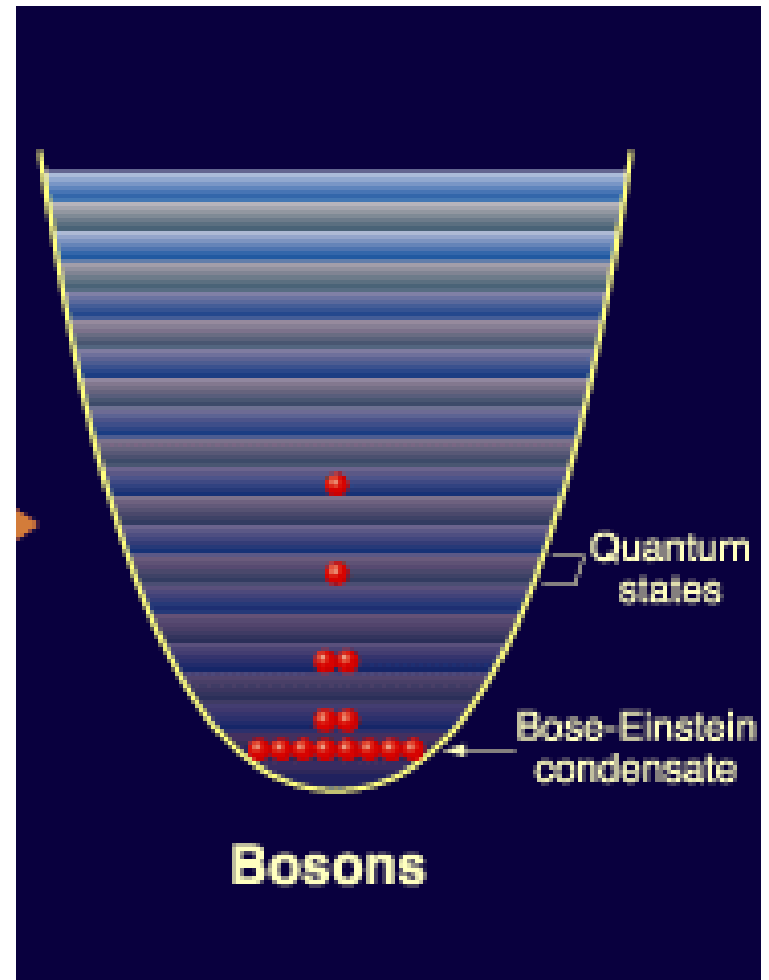
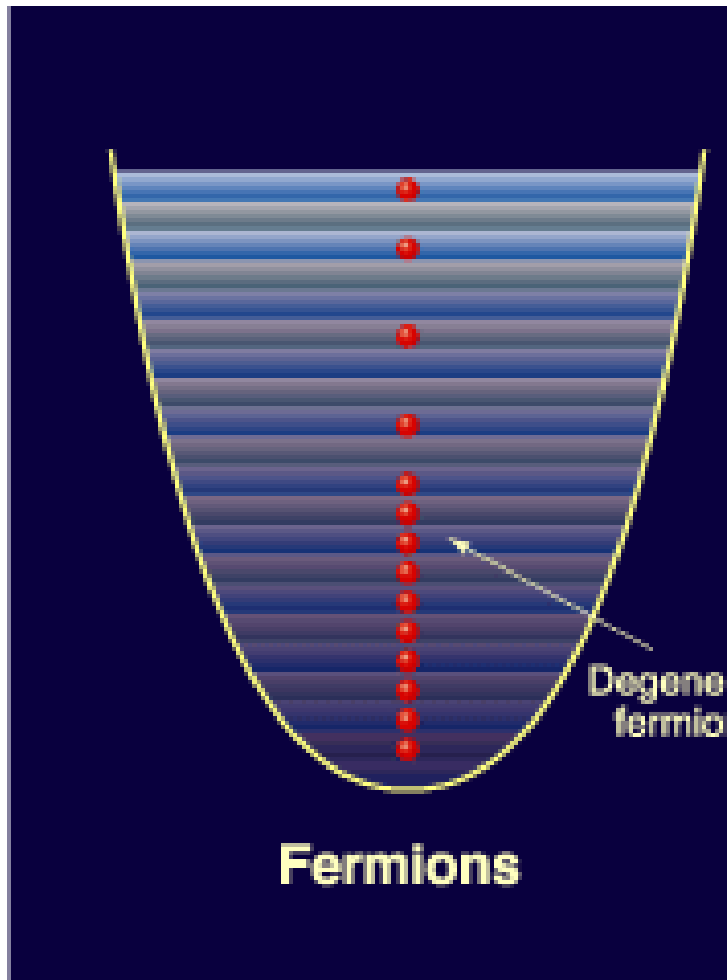


$k_B T$  (ambiante)  $\sim 26$  meV

Bosons : statistique de Bose-Einstein

Fermions : statistique de Fermi-Dirac

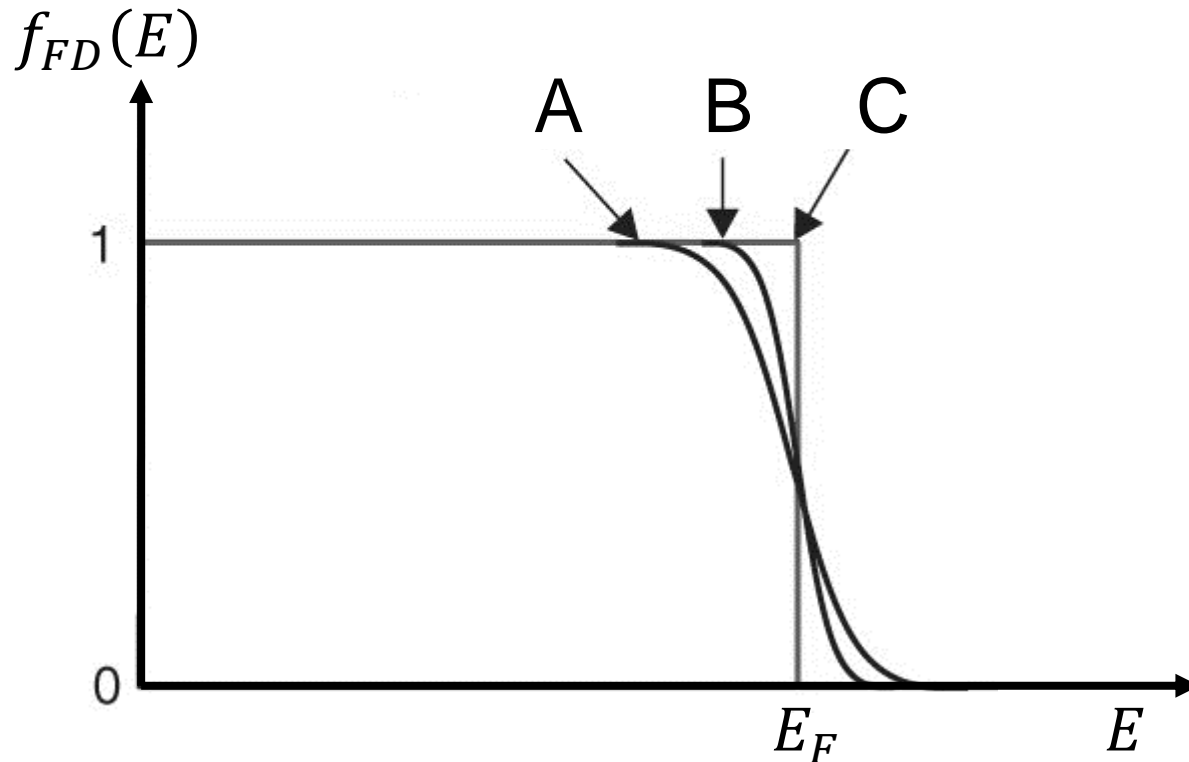
→ Propriétés très différentes



**8.** La distribution de Fermi est indiquée ci-dessous. Mettre les 3 courbes A, B et C dans l'ordre des températures croissantes.

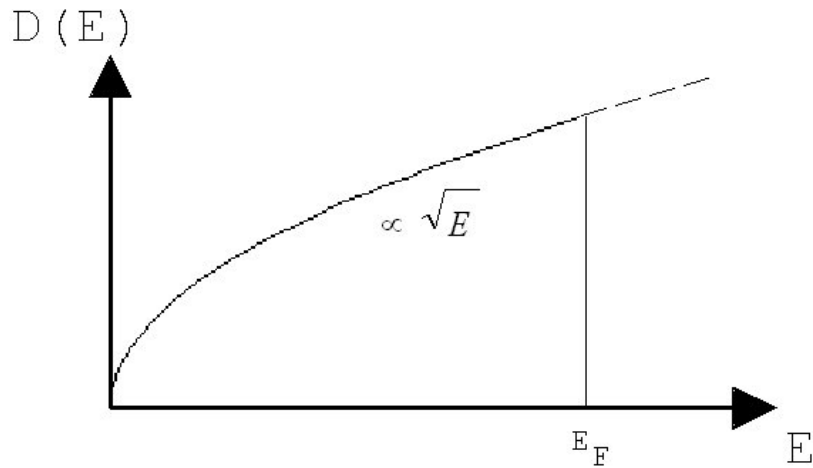
Réponse : C,B, A

La courbe C correspond à la température nulle, avec une probabilité de 1 de trouver un électron en dessous de l'énergie de Fermi et une probabilité de 0 au dessus.

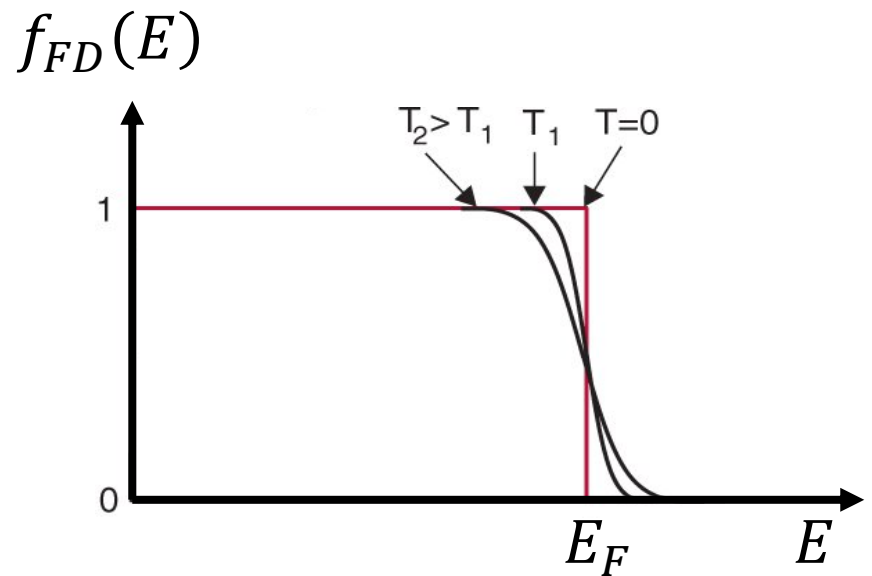


Détermination de la densité électronique  $n$

## DENSITE D'ETATS



## DISTRIBUTION DE FERMI DIRAC



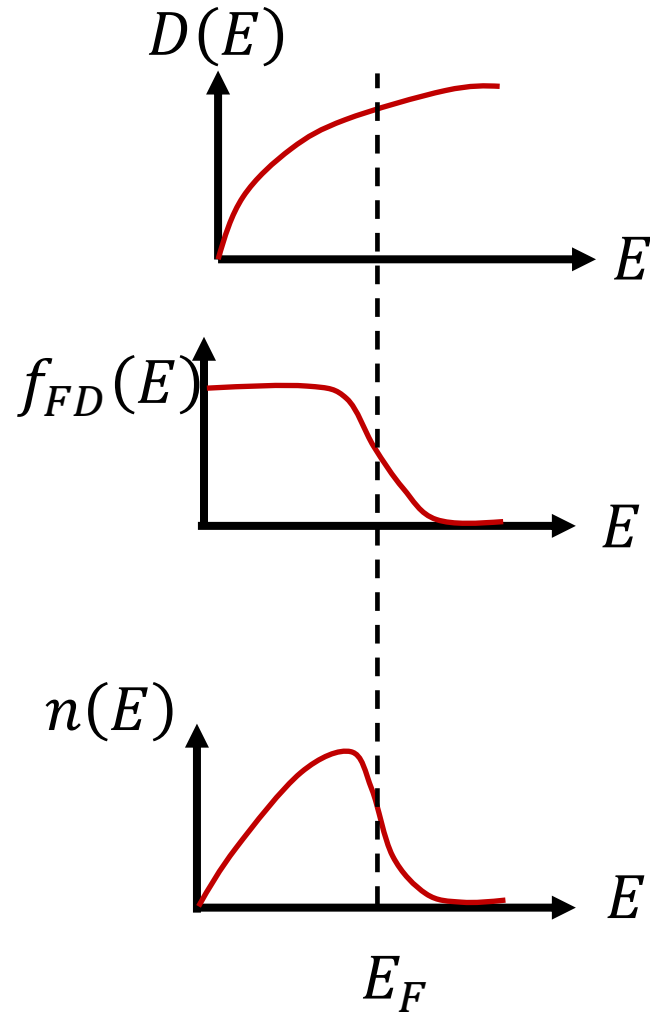
Densité d'états



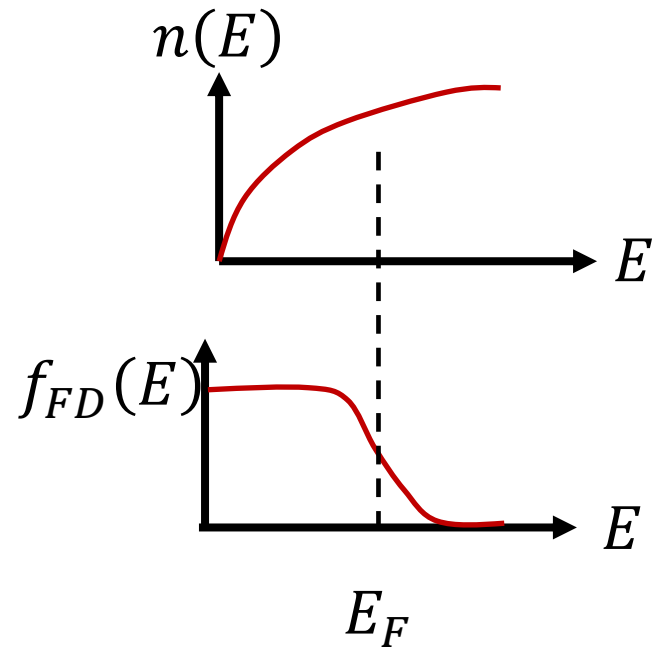
Distribution de  
Fermi Dirac  
(= énergie permise  
en fonction de T)



Nombre  
d'électrons  
par niveau



$$n = \frac{1}{V} \int_{-\infty}^{+\infty} D(E) f_{FD}(E) dE$$



Remarque : expression largement utilisée, au-delà du modèle des électrons libres



## COMPARAISON THEORIE VS EXPERIENCE

### MODELE QUANTIQUE DES ELECTRONS LIBRES

- Bonne description pour les métaux de :
- La vitesse des électrons (vitesse de Fermi)
- La capacité thermique (voir chapitre phonons)
- ...

ETAPE SUIVANTE : **théorie des bandes**

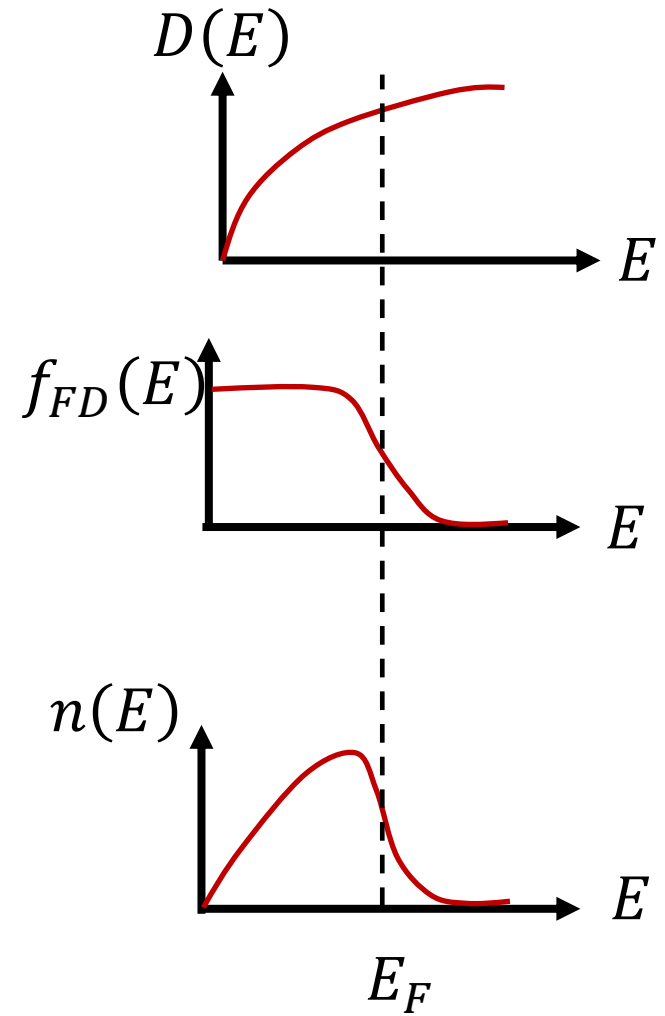
**9.** Quelle est l'expression quantique de la densité électronique, avec les notations usuelles ?

$$n = D(E)$$

$$n = D(E)f_{FD}(E)$$

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

$$n = \frac{1}{V} \int_{-\infty}^{+\infty} D(E)f_{FD}(E)dE$$



Réponse : la dernière équation. Remarquons au passage qu'on retrouve les unités d'une densité électronique, puisque  $V$  est un volume  $D$  est un nombre par unité d'énergie,  $f$  est sans unités, l'intégrale revient à multiplier par l'énergie.

# PREMIERE DESCRIPTION QUANTIQUE DES SOLIDES - RESUME

## **Description et concepts développés.**

Ce cours pose le cadre conceptuel de la description quantique des électrons dans les solides. Il est centré sur la résolution de l'équation de Schrödinger de l'électron dans un solide et sur le calcul de la densité d'états électronique, dans l'approximation des électrons libres. On définit aussi plusieurs concepts clés : le principe de Pauli, l'énergie de Fermi, la distribution de Fermi-Dirac et l'expression de la densité électronique dans la description quantique.

## **Vocabulaire défini dans ce cours.**

Spin, principe de Pauli, fermions, bosons, approximation des électrons libres, relation de dispersion, (équation de Schrödinger, fonction d'onde, laplacien, relation de De Broglie supposés déjà connus), conditions de Born - Von Karmann, discrétisation des niveaux d'énergie, densité d'états électronique, quasi-continuum d'énergie, décompte des états, remplissage électronique, énergie de Fermi, vecteur de Fermi, surface de Fermi, vitesse et quantité de mouvement de Fermi, dégénérescence d'un niveau d'énergie, distribution de Fermi Dirac.

## **Savoir faire.**

- Résoudre l'équation de Schrödinger de l'électron libre dans un solide (1D / 2D / 3D)
- Déterminer la densité d'états électroniques dans l'approximation des électrons libres (1D / 2D / 3D)

# Résumé de la résolution de l'équation de Schrödinger

modèle quantique des électrons libres,  $H\psi = E\psi$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$$

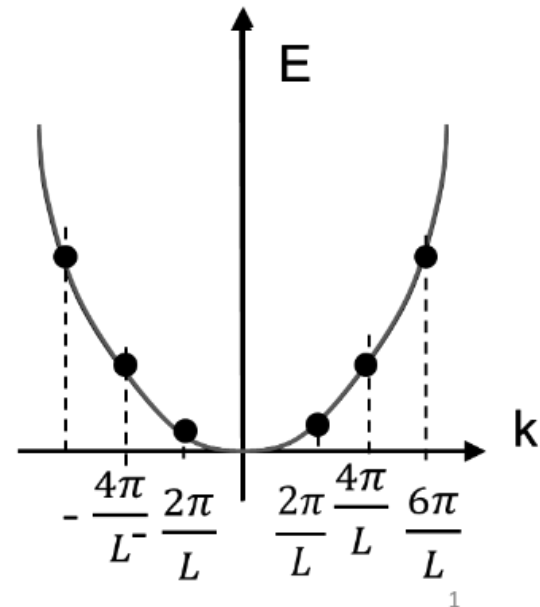
Equation différentielle du type  $y'' + ay = 0$

→  $\psi(\vec{r}) = Ae^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$  (BVK → B=0)

avec  $k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \Leftrightarrow E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$

Confinement  
(boîte  $V=L^3$ , BVK)  
→ quantification

$$k = \frac{2n\pi}{L}, n \in \mathbb{Z}$$



Complément : spin de l'électron

<https://toutestquantique.fr/spin/>

## Complément : principe de Pauli

Le principe de Pauli dérive des principes fondamentaux de la mécanique quantique, notamment du principe d'indiscernabilité des électrons.

Plus d'explications

ici (version courte)

[https://fr.wikipedia.org/wiki/Principe\\_d%27exclusion\\_de\\_Pauli#D%C3%A9rivation\\_de\\_s\\_principes\\_de\\_la\\_m%C3%A9canique\\_quantique](https://fr.wikipedia.org/wiki/Principe_d%27exclusion_de_Pauli#D%C3%A9rivation_de_s_principes_de_la_m%C3%A9canique_quantique)

ou ici (version détaillée)

<http://www.phys.ens.fr/cours/cours-mip/MagCh02.pdf>

Et un peu d'histoire des sciences, Pauli :

<https://www.refletsdelaphysique.fr/articles/refdp/pdf/2008/05/refdp200912p20.pdf>