

## TD physique des solides

Décriv° de la physiq des solides → lié aux prop's électroniq. ex: cohésion  
 Ces prop st (ort) des traduc° macro des phénomène quantiques. | conduct°  
 (H le M=R i est quantique)

Phénomène quantiq st en général associé à la physiq micro → dualité onde/particule  
 pourtant il y a des phénomènes macro qui ont intrinsèquement effet tunnel

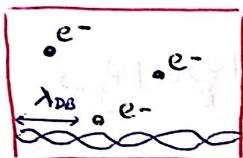
associé à la physique quantique : { ferromagnétisme (aimant permanent)  
 supraconductivité / superfluide  
 Boîte-Einstein transi.  
 Corps noir  
 conduct°

Physique quantiq = dynamiq quantiq (les partic st décrits par une ondes de proba normise  
 + à l'eq° de Schrödinger)

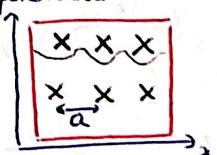
statistique quantiq pr fermions indiscernables → distrib° de Fermi-Dirac  
 à l'équilibre (au pdc de l'équilibre)

(1)

Modèle (simplific° de la réalité) : plusieurs e- indpdt (potentiel moyen) quantiques → dynamiq dans une boîte (ne sortent pas) de taille finie. Cette boîte décrit en fait de façon champ moyen l'interac° avec les ions.



Modèle (2) : Les ions ont une pos° avec une certaine régularité (réseau) ⇒ (2) potentielles  
 l'interac° e-/iono est périodiq et peut entrer en résonnance avec l'onde propre des e- ( $\lambda_{BB}$ ). de paramètre  $a$   
 ↳ permet de comprendre et décrire les structures de bandes.



### 1) Electrons libres : capacité calorifq, susceptibilité...

1) e- sans interac° ⇒ e- indpds

2) Schrödinger stationnaire (on a besoin d'une base d'état propres) :  $\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$

si  $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V}$  intéract avec la boîte / les ions : | os Rais de la boîte  
 | os ds la boîte

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r}) \right] \Rightarrow \left[ \Psi(\vec{r}) = A e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}} \right] \text{ onde plane}$$

$$(\text{formellement } \Psi(\vec{r}) = \int \tilde{N}(\vec{k}) e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}} d\vec{k})$$

si la condi° de normalisa°  $\int |\Psi|^2 d\vec{r} = 1$  donne  $|A| = \frac{1}{\sqrt{V}}$

$$\text{et } \left| E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right|$$

$V = L_x L_y L_z$ . Les conditions aux limites périodiques veulent quantifier les  $k_x, k_y, k_z$ :

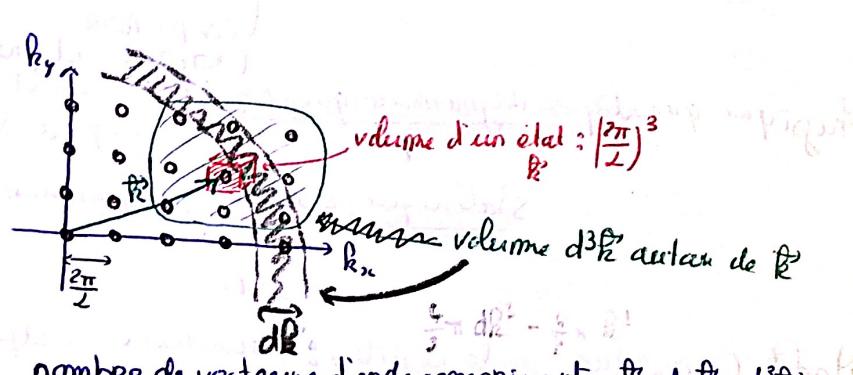
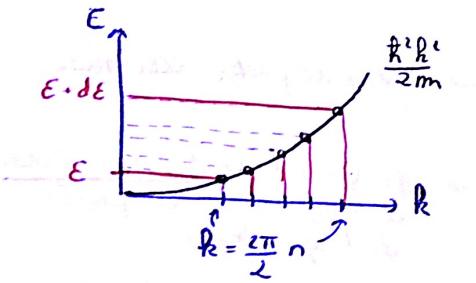
Elles sont antisymétriques, mais vont donner une base de décomposition de la forme d'onde.  $\Psi(x=0) = \Psi(x=L_x) \Rightarrow 1 = e^{ik_x L_x} \Rightarrow k_x = \frac{2\pi}{L_x} n_x, n_x \in \mathbb{Z}$

$\Psi(y=0) = \Psi(y=L_y) \Rightarrow 1 = e^{ik_y L_y} \Rightarrow k_y = \frac{2\pi}{L_y} n_y, n_y \in \mathbb{Z}$

$\Psi(z=0) = \Psi(z=L_z) \Rightarrow 1 = e^{ik_z L_z} \Rightarrow k_z = \frac{2\pi}{L_z} n_z, n_z \in \mathbb{Z}$

de manière générale  $\Psi(\vec{n}) = \Psi(\vec{x} + \vec{k} \vec{e}_n)$

3) Densité d'état:  $\rho(E) \text{ tq } \rho(E)dE = \text{nb d'état compris entre } E \text{ et } E+dE$ .



OR 1 état à 1  $e^-$  est décrit par  $\Psi = |\Psi_{\vec{k}}\rangle \otimes |\Psi_{\text{spin}}\rangle$

donc nb d'états dont le vecteur d'onde est compris entre  $\vec{k}$  et  $\vec{k} + d^3 \vec{k}$

$$\rho(\vec{k})d\vec{k} = \text{nb d'état dont le vecteur d'onde est compris entre } \vec{k} \text{ et } \vec{k} + d^3 \vec{k}$$

$$= \frac{V}{4\pi^3} \frac{4\pi k^2 dk}{d^3 k} = \frac{V}{\pi^2} k^2 dk$$

OR  $E$  et  $\|\vec{k}\|$  ont en bijection car  $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$

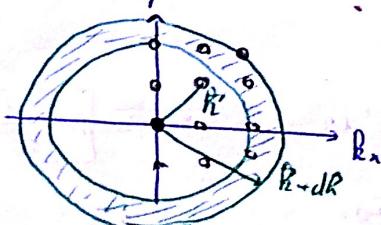
donc  $|\rho(E)dE = \rho(k)dk|$

où  $E = E(k)$ :

$$\{E + dE = E(k + dk)$$

$$\text{et } E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \text{ donc } k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \sqrt{E} \Rightarrow dk = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \frac{dE}{2\sqrt{E}}$$

$$\text{et } \rho(E)dE = \frac{V}{\pi^2} k^2 dk = \frac{V}{\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \frac{E dE}{2\sqrt{E}} \Rightarrow |\rho(E)dE = A V \sqrt{E}| \text{ où } A = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}$$



Distribution de Fermi-Dirac :  
 ≠ probabilité !

$$f^{FD}(E, T, \mu) = \frac{1}{1 + e^{\left(\frac{E-\mu}{k_B T}\right)}}$$

$f^{FD}$  = nb moyen de fermions dans un état donné qui a une énergie  $E$  dans un système à l'équilibre dans un ensemble gd canoniq indexables et indépendants à  $(T, \mu)$

↪ thermodynamique et réservoir de particules

Pq gd canoniq ( $\mu$  fixe) et non canoniq ( $N$  fixe) ? ← car en canoniq on a une contrainte sur les  $n_E$  car

$N = \sum_E n_E$  alors que "do gd canoniq  $N \neq \sum_E n_E$ , les  $n_E$  sont indépendants → on obtient des séries géométriques et les calculs deviennent simples.  
 ensuite on utilise l'équivalence entre le gd can et le can  
 ↪ qd  $T$  doit être min et

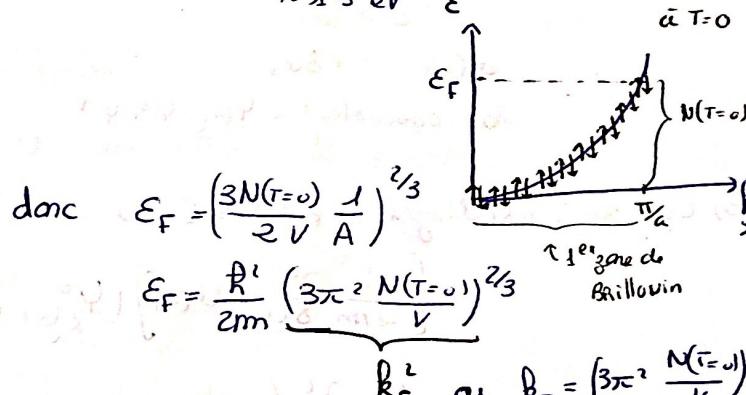
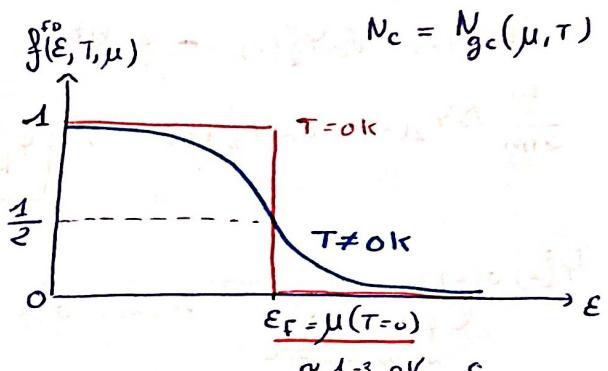
nb de particules à  $T$ :

$$N(T) = \int_0^\infty f^{FD}(E, T, \mu) \rho(E) dE$$

OR à  $T=0K$ ,  $f^{FD}(E, 0, \mu) = \begin{cases} 1 & \text{si } E < \epsilon_F \\ 0 & \text{si } E > \epsilon_F \end{cases}$

$$\begin{aligned} N(T=0) &= \int_0^{\epsilon_F} \rho(E) f^{FD}(E, 0, \mu) dE \\ &= \int_0^{\epsilon_F} A V \sqrt{E} \cdot 1 dE = A V \left[ \frac{2}{3} E^{3/2} \right]_0^{\epsilon_F} \end{aligned}$$

$$N(T=0) = \frac{2}{3} A V \epsilon_F^{3/2} \quad \text{or } A = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{h^2} \right)^{3/2}$$



$$\text{donc } \epsilon_F = \left( \frac{3N(T=0)}{2V} \frac{1}{A} \right)^{2/3}$$

$$\epsilon_F = \frac{h^2}{2m} \left( \frac{3\pi^2 N(T=0)}{V} \right)^{2/3}$$

$$R_F^2 \text{ ou } R_F = \left( 3\pi^2 \frac{N(T=0)}{V} \right)^{1/3}$$

$$5) \boxed{\mu = \int_0^\infty E \rho(E) f^{FD}(E, T, \mu) dE}$$

$$\text{A } T=0 : \mu(T=0) = \int_0^{\epsilon_F} A V \sqrt{E} \cdot E dE = A V \int_0^{\epsilon_F} E^{3/2} dE = A V \frac{2}{5} \epsilon_F^{5/2} = \mu$$

$$\text{CR } N = \frac{2}{3} A V \epsilon_F^{3/2} \text{ donc } \frac{\mu(T=0)}{N(T=0)} = \frac{3}{5} \epsilon_F \Rightarrow \boxed{\mu = \frac{3}{5} N \epsilon_F} \quad T=0K$$

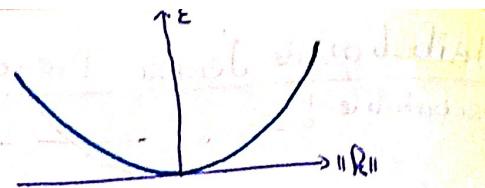
$$\text{Pression : } P = - \frac{\partial F}{\partial V} \Big|_{T, N}$$

$$\text{à } T=0K : F = \mu - TS = \mu \Rightarrow P = - \frac{\partial \mu}{\partial V} \Big|_{T=0, N} = \frac{2}{3} \beta V^{-5/3} = \frac{2}{3} \frac{\mu}{V} = P$$

$$\text{odr: } P \sim 10^{10} \text{ Pa}$$

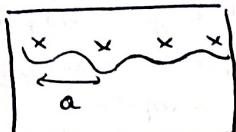
$$T_F = \frac{\epsilon_F}{\beta} \sim 10^4 - 10^5 \text{ K}$$

$T_{\text{amb}} \ll T_F$  donc  $\epsilon_{\text{Fermi}} \approx T_{\text{amb}}$   
par homogénéité :  $E_F = \frac{1}{2}mv_F^2 \rightarrow v_F \approx 10^6 \text{ m/s}$



## 2) Structure de bande : électrons presque libres

OR dans un cristal, il faut prendre en compte le réseau cristallin  $\Rightarrow$  potentiel périodique qui va modifier la forme de  $E = f(k)$  et va ouvrir un gap :



$$U(x) = V_1 \cos(gx) = V_1 \cos\left(\frac{2\pi}{a}x\right) \quad \text{potentiel cristallin à 1D}$$

$$1) \underline{V_1 = 0} \Rightarrow \hat{H}\Psi_k^0(x) = E_0 \Psi_k^0(x) \quad \leftarrow e^- \text{ libre}$$

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta \Psi_k^0(x) = E_0 \Psi_k^0(x) \Rightarrow \boxed{\Psi_k^0(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx}} \quad \text{où } k = \sqrt{\frac{2E_0 m}{\hbar^2}}$$

$$2) \Psi(x) = \Psi_k^0(x) \psi(x)$$

$\psi$  perturbatio  
ne prenant en compte  
le réseau

$$\psi(x) = 1 + \delta\psi_1$$

donc équivalent à  $\Psi(x) = \Psi_k^0 + \Psi^1$

$\psi(x) = \psi(x+a) \rightarrow$  théorème de Bloch  
 $\rightarrow$  potentiel périodique sur  $a$  donc on cherche une  
série périodique de  $a$ . Or la physiq est donnée  
par  $|\Psi(x)| = \frac{1}{\sqrt{L}} |\psi(x)|$  donc on cherche  $\psi$  périodique  
de période  $a$ .

$$3) \text{Eq. de Schrödinger : } \hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$$

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + U(x) \right] (\Psi_k^0(x) \psi(x)) = (E^0 + E^1) \Psi_k^0(x) \psi(x)$$

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left( e^{ikx} \psi(x) \right) + U(x) e^{ikx} \psi(x) = \underbrace{(E^0 + E^1) e^{ikx} \psi(x)}_{E} \quad \text{pr } L=1$$

$$\left| \frac{-\hbar^2}{2m} e^{-ikx} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left( e^{ikx} \psi(x) \right) + U(x) \psi(x) = E \psi(x) \right|$$

4)  $\psi(x)$  est périodique, on peut donc la décomposer en série de Fourier :  $\psi(x) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} A_n e^{i \frac{2\pi}{a} n x}$

$$5) \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left( e^{ikx} \psi(x) \right) = \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left( \sum_n A_n e^{i(n+g+k)x} \right) = -\sum_n A_n e^{i(n+g+k)x} e^{i(n+g+k)x}$$

$$= -e^{i2gx} \sum_n A_n (ng+k) e^{ingx}$$

$$\text{et } U(x) = V_1 \cos(gx) = \frac{V_1}{2} \left( e^{igx} + e^{-igx} \right)$$

$$e^{igx} \psi(x) = \sum_n A_n e^{\underbrace{i(n+1)}_{n'} g x}$$

$$= \sum_{n'=1}^{\infty} A_{n'-1} e^{i n' g x}$$

$n' = n+1 \Rightarrow n = n'-1$

$$e^{-igx} \psi(x) = \sum_{n''} A_{n''+1} e^{i n'' g x}$$

Donc finalement Schrödinger devient :

les indices sont identiques ( $n' = n = n''$ )

$$\underbrace{+\frac{\hbar^2}{2m} \sum_n A_n (k+ng)^2 e^{ignx}}_{-\frac{\hbar^2}{2m} e^{-ikx} \frac{\partial^2}{\partial x^2} (\psi(x) e^{ikx})} - E \underbrace{\sum_n A_n e^{ignx}}_{-E \psi(x)} + \underbrace{\frac{V_1}{2} \sum_n e^{ignx} (A_{n+1} + A_{n-1})}_{U(x) \psi(x)} = 0$$

$$\sum_n e^{ignx} \left\{ A_n \left( \frac{\hbar^2}{2m} (k+ng)^2 - E \right) + \frac{V_1}{2} (A_{n+1} + A_{n-1}) \right\} = 0 \quad \forall x$$

$B_n$

$$\sum_n e^{ignx} B_n = 0 \quad \forall x \Rightarrow B_n = 0 \quad \forall n \quad \text{car unicité de la transformée de Fourier}$$

$$\text{Donc } \boxed{A_n \left( \frac{\hbar^2}{2m} (k+ng)^2 - E \right) + \frac{V_1}{2} (A_{n+1} + A_{n-1}) = 0 \quad \forall n} \quad (\text{E.S.})$$

Qd  $V_1 = 0$ ,  $\psi(x) = 1$  et  $A_0^{(0)} = 1$  et  $A_{n \neq 0}^{(0)} = 0$  pour  $n \neq 0$ . On suppose

$$6) \quad \underline{n=0} : A_0 \left( \frac{\hbar^2}{2m} k^2 - E \right) + \frac{V_1}{2} (A_1 + A_{-1}) = 0 \Rightarrow -A_0 E + \frac{V_1}{2} (A_1 + A_{-1}) = 0$$

$$\underline{n=1} : A_1 \left( \frac{\hbar^2}{2m} (k+g)^2 - E \right) + \frac{V_1}{2} (A_2 + A_0) = 0$$

$$\underline{n=-1} : A_{-1} \left( \frac{\hbar^2}{2m} (k-g)^2 - E \right) + \frac{V_1}{2} (A_0 + A_{-2}) = 0$$

"J'adore les gâteaux" Jean-Nicolas Aron

$$\begin{cases} f = O(\varepsilon) \Rightarrow |\frac{f}{\varepsilon}| \leq M \text{ qd } \varepsilon \rightarrow 0 \\ f \text{ borné} \\ \varepsilon' = O(\varepsilon) \end{cases}$$

$$7) \quad \text{Qd } V_1 = 0, \psi(x)^0 = 1$$

$$\Rightarrow \begin{cases} A_0^{(0)} = 1 \\ A_n^{(0)} = 0 \quad \forall n \neq 0 \end{cases}$$

$$(Hyp) : \text{On suppose qu'on peut faire un dpt limite tq} \begin{cases} A_0 \approx 1 \\ A_n \approx 0 \approx O(V_1) \quad \forall n \neq 0 \end{cases}$$

Si  $n \neq 0, 1$  et  $-1$ : alors (E.S) ne fait jamais intervenir  $A_0 \rightarrow$  tous les  $A_n \approx 0(V_1)$  si  $n \neq 0, 1, -1$

$$\Rightarrow \frac{V_1}{2} (A_{n-1} + A_{n+1}) = O(V_1^2) \quad \text{donc} \quad \boxed{A_n = O(V_1^2) \text{ pr } n \neq (0, 1, -1)}$$

$$\text{PR } n=0 : A_0 \left[ \frac{\hbar^2}{2m} k^2 - E_0 - C_1 \right] + \underbrace{\frac{V_1}{2} (A_1 + A_{-1})}_{O(V_1^{-1})} = 0 \Rightarrow \underbrace{A_0 E_1}_{G(0)} = O(V_1^{-1}) \quad E_1 = -\frac{\frac{V_1}{2} (A_1 + A_{-1})}{A_0}$$

$$\text{PR } n=1 : A_1 \left[ \frac{\hbar^2}{2m} (k+g) - C_0 - E_1 \right] + \frac{V_1}{2} A_2 + \frac{V_1}{2} A_0 = 0$$

$$A_1 \left[ \frac{\hbar^2}{2m} k^2 + \frac{\hbar^2}{2m} g^2 + \frac{2\hbar^2}{m} kg - E_0 - C_1 \right] + \underbrace{\frac{V_1}{2} A_2}_{O(V_1^{-1})} + \underbrace{\frac{V_1}{2} A_0}_{O(V_1^{-1})} = 0$$

$$\frac{g\hbar^2}{2m} A_1 (g^2 + 2kg) - \underbrace{A_1 G(V_1^{-1})}_{O(V_1^{-1})} + \underbrace{G(V_1^{-1})}_{O(V_1^{-1})} = -\frac{V_1}{2} A_0$$

$$\boxed{A_1 = \frac{-\frac{V_1}{2} A_0}{\frac{g\hbar^2}{2m} (g+2k)} (1+G(V_1^{-1}))}$$

PR  $n=-1$ : idem

$$\boxed{A_{-1} = \frac{-\frac{V_1}{2} A_0}{\frac{g\hbar^2}{2m} (g-2k)} (1+G(V_1^{-1}))}$$

où  $A_0$  est fixé par normalisation.

$$\boxed{E_1 = \frac{-\frac{V_1}{4}}{\frac{g\hbar^2}{2m}} \left[ \frac{1}{(g-2k)} + \frac{1}{(g+2k)} \right] (1+G(V_1^{-1}))}$$

qd  $k = \pm \frac{\pi}{2}$   $\rightarrow$  son dénominateur s'annule  $\Rightarrow$  les hypothèses du calcul ne sont pas valables  
 $\Rightarrow$  résonnance pr  $k = \pm \frac{2\pi}{2a} = \underbrace{\pm \frac{\pi}{a}}$

bords de la 1<sup>re</sup> zone de Brillouin.

Correc°: en  $k = \pm \frac{\pi}{a}$ :  $\begin{cases} A_0 = G(1) \\ A_{-1} = G(1) \end{cases}$  et les autres  $A_n \approx G(V_1)$

en  $k = -\frac{\pi}{a}$ :  $\begin{cases} A_0 = G(1) \\ A_1 = G(1) \end{cases}$

# TD physique des ondes et de la mécanique quantique

$\rightarrow$  potentiel périodique (intervalle  $a$ )

$$\left( \frac{p^2}{2m}, k_0, E_0 \right)$$

l'onde perturbativement (amplitude  $V_1$ )

$$\rightarrow \text{odeu}^* : \Psi = \Psi_0 + \Psi_1$$

$$E = E_0 + E^*$$

$$= \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m} + O(V_1)$$

mais  $E^*$  diverge en  $k = \pm n\frac{\pi}{a}$  (bornes de la zone de Brillouin)  $\Rightarrow$  anéantissement entre l'onde de  $P^*$  ( $\Psi_0$  et  $k_0$ ) et l'exuite\* (perturbation périodique à une longueur de période  $a$ )

$$|\Psi_1|^2$$



$$V_1(x)$$



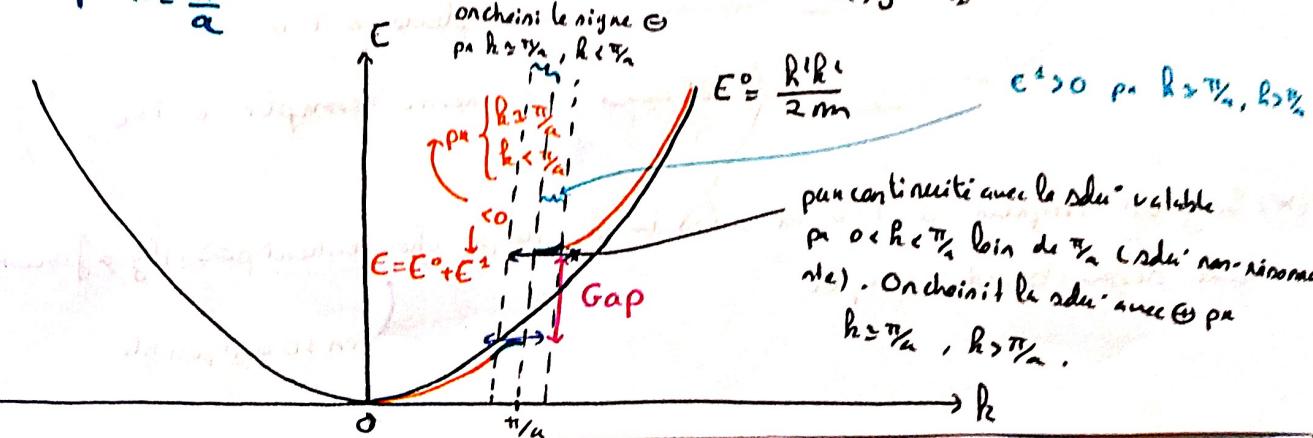
10) Au voisinage de la résonance  $k = \pm n\frac{\pi}{a}$ , on reprend les eq° algébriques sur les  $A_n$  (laadue de l'éq° de Schrödinger). La odeu\* précédente montre que  $A_{n\pm 1}$  diverge, mais on reprend le calcul en ne apposant plus q  $A_{n\pm 1} = o(V_1)$

au voisinage de  $k = \frac{\pi}{a}$ .

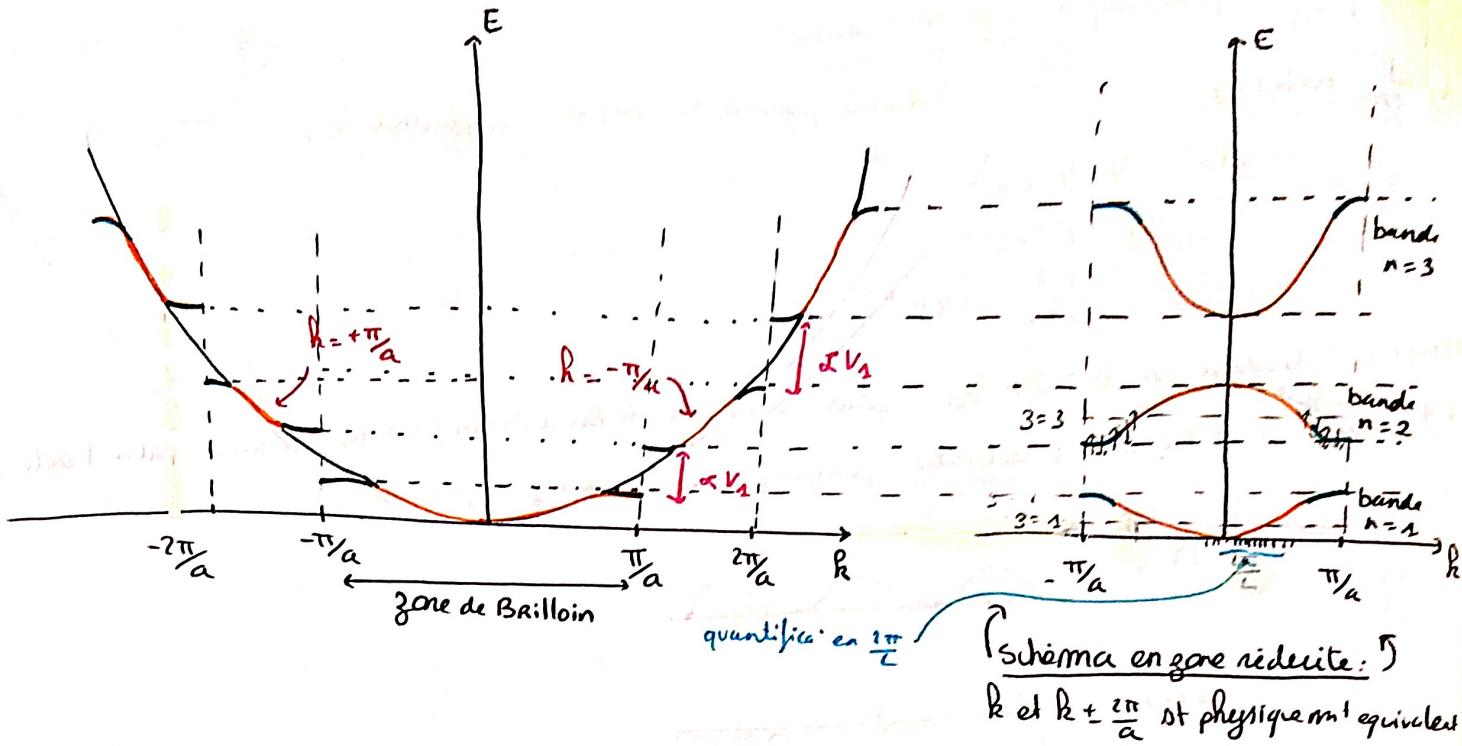
$$\left. \begin{aligned} n=0 & \left[ \frac{\hbar^2}{2m} k^2 - E \right] A_0 + \frac{V_1 A_{-1}}{2} + o(V_1) = 0 \\ n=-1 & \left[ \frac{\hbar^2}{2m} \left( k - \frac{2\pi}{a} \right)^2 - E \right] A_{-1} + \frac{V_1 A_0}{2} + o(V_1) = 0 \end{aligned} \right\} (*)$$

(\*) PR ne pas avoir la sole\* évidente de la odeu\* nulle, on impose que le déterminant est nul.

$$\rightsquigarrow E = \frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{2m} \left[ k^2 + \left( k - \frac{2\pi}{a} \right)^2 \right] \left( \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\hbar^2}{2m} \left[ k^2 - \left( k - \frac{2\pi}{a} \right)^2 \right]^2 + V_1^2} \right)$$



→ ouverture d'un gap en  $\mathbb{Q}$ , zone entendue où il n'y a pas de solv de l'eq "de Schrödinger" de l'e- avec une perturbation.



- (\*) Tjs quantifica° des  $k = n \frac{2\pi}{L}$ ,  $n \in \mathbb{Z}$ , liée aux condi° limites
- (\*) On vient d'obtenir les états à 1 e- liés à la dynamiq quantique (eq° de Schrödinger)
- (\*) On considère  $N$  e- supposé indépots et à l'équilibre  $\rightarrow$  distrib de Fermi-Dirac
- $\xrightarrow{T=0}$ : On cherche l'état d' $\mathbb{Q}$  minimale compte tenu des contraintes  $\rightarrow$  ici c'est que les e- st des fermions  $\rightarrow$  principe de Pauli.

Si on a une boîte de taille  $L = N a$ , on a  $2N$  états pour 1 bandes (résultat général)

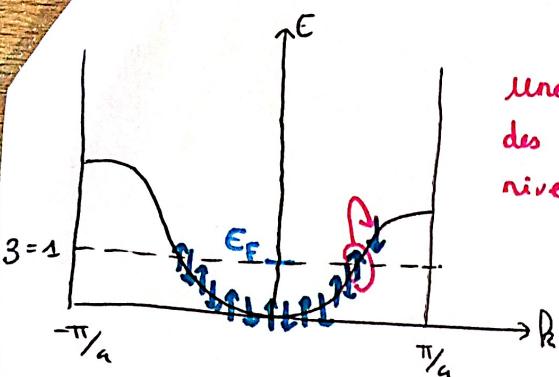
- On considère que chaque atome donne  $g$  e-.
  - si  $g=1$ : la 1<sup>e</sup> bande est à demi-remplie à  $T=0$ .
  - si  $g=2$ : \_\_\_\_\_ pleine à  $T=0$
  - si  $g=3$ : la 2<sup>e</sup> bande est à demi-remplie à  $T=0$

- (\*) Si  $g$  est impair, à  $T=0$  et si les bandes ne se chevauchent pas, il y a forcément au moins une demi-bande remplie

en 3D c'est possible

quand c'est demi remplie c'est faiblement métallique (conducteur de semi-métal)

qd il y a chevauchement



Une excitation est facile car il y a des états très voisins en  $E$  proche du niveau de Fermi  $E_F$

$\Rightarrow$  matériaux conducteurs.

(\*) Si  $z$  est impair  $\Rightarrow$  matériaux conducteurs

(\*) Si  $z$  est pair, on ne peut rien dire

(\*) Si  $E_{gap} \lesssim 2 \text{ eV} \rightarrow$  "accessible"  $\rightarrow$  semi-conducteurs

(\*) Si  $E_{gap} \gtrsim 5 \text{ eV} \rightarrow$  isolant

## Physique du solide et des semiconducteurs

### 1 Électrons libres : capacité calorifique, susceptibilité ...

Dans cette partie on considère  $N$  électrons indépendants dont la seule interaction est celle induite par le confinement à l'intérieur d'une boîte de volume  $V$ .

1. Quelle simplification entraîne l'hypothèse d'absence d'interaction entre les électrons ?
2. Ecrire l'équation de Schrödinger satisfaite par les fonctions d'onde stationnaires d'une particule quantique. Quelles sont les solutions, et les énergies  $\epsilon$  associées, si l'on applique des conditions aux limites périodiques ?
3. Définir et calculer la densité d'états  $\rho(\epsilon)$  dans le cas des conditions aux limites périodiques.
4. Rappeler l'expression de la distribution de Fermi-Dirac  $f^{FD}(\epsilon, T, \mu)$  ainsi que sa signification. Représenter son allure pour différentes températures.
5. Quelle condition fixe le potentiel chimique  $\mu$ ? Expliciter la valeur du niveau de Fermi  $\epsilon_F$  en fonction de la densité électronique volumique  $n = N/V$ . Retrouver l'ordre de grandeur de  $n$  et de  $\epsilon_F$  dans un solide. Définir une échelle de température  $T_F$  associée au niveau de Fermi et la comparer aux températures usuelles.
6. On suppose dans cette question que  $T = 0$ . Quelle est l'énergie totale des  $N$  électrons? Comment peut-on définir une pression pour ce système de particules? La calculer, ainsi que le module de compression  $-V \frac{\partial^2}{\partial \epsilon^2} f^{FD}(\epsilon, 0, \mu) \Big|_{\epsilon_F}$ .
7. On s'intéresse maintenant au régime des basses températures. On peut alors montrer (développements de Sommerfeld) que des intégrales du produit de la distribution de Fermi-Dirac par une fonction une fonction  $g$  régulière, peuvent se développer en puissances paires de  $T$  comme

$$I = \int_0^{+\infty} d\epsilon f^{FD}(\epsilon, T, \mu) g(\epsilon) = \int_0^{\mu} d\epsilon g(\epsilon) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 g'(\mu) + \mathcal{O}(T^4)$$

8. Déterminer le comportement de la chaleur spécifique à l'ordre le plus bas en température en appliquant le développement de Sommerfeld au calcul du nombre de particules et de l'énergie. De quelle autre contribution à la chaleur spécifique doit-on tenir compte dans un solide? Laquelle domine à basse température?
9. Quelle propriété des solides ne peut pas être expliquée dans le cadre du modèle des électrons libres?

### 2 Structure de bande : électrons presque libres

On considère un modèle de cristal à une dimension consistant en une rangée d'atomes identiques uniformément espacés de  $a$ , disposés le long de l'axe  $Ox$ . Une fraction des électrons de chaque atome est susceptible de se propager le long de la rangée en subissant le potentiel périodique des ions. L'énergie potentielle qui en résulte est de la forme  $U(x) = V_1 \cos(gx)$  avec  $g = 2\pi/a$ . On prendra  $V_1 > 0$ . On suppose que  $V_1$  est suffisamment faible pour que l'on puisse résoudre l'équation de Schrödinger par approximations successives.

1. Donner, en fonction de leur vecteur d'onde  $k$ , la fonction d'onde  $\psi_k^0(x)$  et l'énergie  $E_0$  des électrons considérés quand  $V_1 = 0$ .
2.  $V_1$  est désormais différent de zéro et on cherche pour  $\psi(x)$  des solutions sous la forme :

$$\psi_k(x) = \psi_k^0(x)v(x), \quad \text{où } v(x) = v(x+a).$$

L'énergie associée est  $E = E_0 + E_1$ . Justifier brièvement cette forme de la fonction d'onde.

3. Donner l'équation différentielle satisfaite par  $v(x)$ .
4. On décompose l'amplitude  $v(x)$  en ondes planes

$$v(x) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} A_n e^{ignx},$$

Justifier cette décomposition.

5. Montrer que l'équation différentielle satisfaite par  $v(x)$  peut se réécrire :

$$\sum_{n=-\infty}^{+\infty} e^{ignx} \left\{ \left[ \frac{\hbar^2}{2m} (k + ng)^2 - E \right] A_n + \frac{V_1}{2} (A_{n-1} + A_{n+1}) \right\} = 0$$

En déduire les équations satisfaites par les coefficients  $A_n$ .

6. Donner les 3 équations obtenues pour  $n = 0, 1$  et  $-1$ .
7. On suppose que  $V_1$  est petit et que l'on peut développer la solution autour de la solution pour  $V_1 = 0$  (méthode des perturbations). Ainsi, on suppose  $A_0 = 1$  et les autres  $A_n$  pour  $n \neq 0$  d'ordre 1. On suppose enfin que l'énergie des solutions peut aussi s'écrire  $E = E_0 + E_1$  où  $E_1$  est au moins d'ordre 1. Avec ce jeu d'approximation, déduire, à l'ordre 1 en perturbation, les coefficients  $A_n$  ainsi que l'énergie  $E_1$ . Commentaires ?
8. Montrer que la première contribution à l'énergie est d'ordre 2 en perturbation. Donner l'expression de l'énergie  $E_1$  à l'ordre 2.
9. Montrer que les résultats ainsi obtenus sont en général compatibles avec les hypothèses faites à savoir  $|A_n| \ll 1$  et  $\frac{|E - E_0|}{E_0} \ll 1$  sauf quand  $k \approx \pm \frac{\pi}{a}$ .  
Ordre de grandeur : Pour  $a = 3\text{\AA}$ ,  $U_1 = 2\text{ eV}$ . Calculez  $A_1$  et  $A_{-1}$  ainsi que  $|E - E_0|$  pour  $k = \pi/2a$ .  
On donne  $\frac{\hbar^2}{2m} (\frac{\pi}{2a})^2 = 1\text{ eV}$ .  
Quand  $k \approx \pm \frac{\pi}{a}$ , le développement n'est plus valide. Un nouveau jeu d'approximation est alors nécessaire, comme habituel en théorie des perturbations.
10. Pour étudier l'énergie d'un vecteur d'onde voisin de  $k \approx \pi/a$ , on considère désormais que dans l'expression de  $v(x)$ , le coefficient  $A_{-1}$  n'est plus négligeable, mais peut-être a priori d'ordre 1, les autres coefficients  $A_n$  (sauf  $A_0$ ) étant toujours au moins d'ordre 1. Montrer que le coefficient  $A_{-1}$  intervient simultanément dans deux relations concernant les  $A_n$ . En déduire l'expression de les deux solutions possibles pour l'énergie  $E$ .
11. Quand  $k$  n'est plus au voisinage de  $\pi/a$ , l'énergie  $E$  obtenue à la question 10 doit être sensiblement égale à celle trouvée à la question 8. On pose  $k = \pi/a + \Delta k$ . En séparant le cas  $\Delta k$  positif et négatif, en déduire laquelle des deux solutions de la question 10 doit être sélectionnée selon le signe de  $\Delta k$ .
12. Dans le cas où  $\Delta k$  est petit devant  $g/2$ , donner l'expression simplifiée de  $E$  jusqu'à l'ordre 2 en puissance de  $\Delta k/g$ . En déduire l'existence d'une discontinuité pour  $k = \pi/a$ . Quelle est l'amplitude de cette discontinuité et la valeur prise alors par  $A_{-1}$ ? Remarques?
13. Donner la forme de la courbe représentative  $E = f(k)$  dans l'intervalle  $-2\pi/a < k < 2\pi/a$ , puis dans la première zone de Brillouin. Commentaires?
14. L'élément considéré est mono-valent. Sera-t-il conducteur ou isolant?
15. L'élément considéré est bi-valent. Sera-t-il conducteur ou isolant?