

Objectif: introduire les notions fondamentales d'une description permettant de corriger les modèles de Debye et Drude-Sommerfeld précédents.
 → concepts fondamentaux sont + simple et + clairs sur "petit modèle" unidimensionnel

Par la suite: ces notions seront généralisées et enrichies pour les vrais solides ($d=3$) et nous reviendrons sur 1 ^{description} plus complète des e^- dans les solides.

1. Potentiel d'interaction et approximation quadratique.

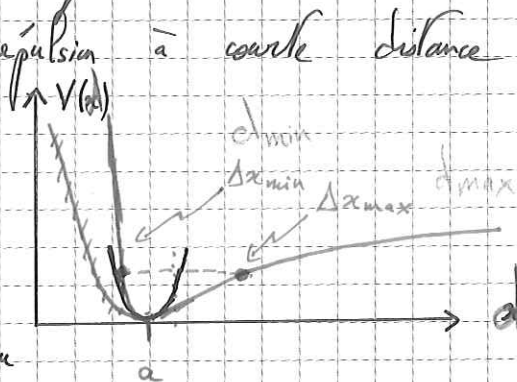
• on considère 1 chaîne d'atomes identiques en interaction.

→ à l'équilibre, les atomes occupent les positions $x_n^{eq} = n \cdot a$
 les déformations de la chaîne sont décrites à l'aide de $\delta x_n = x_n - x_n^{eq}$

• les atomes interagissent 2 à 2 via 1 potentiel d'interaction: $V(x_{n+1} - x_n)$
 qui résulte - des lien chimique entre les 2 atomes
 - d'une répulsion à courte distance

→ potentiel typique:

⇒ fixe distance "typique" entre atomes = pas du réseau



• Tant que les déformations du solide ne sont pas trop importantes, on s'intéresse aux faibles déformations autour de $x_{n+1} - x_n = a$

⇒ on développe le potentiel d'interaction selon

$$V(x_{n+1} - x_n) \approx V(a) + \frac{\kappa}{2} (x_{n+1} - x_n - a)^2 - \frac{\kappa_3}{3!} (x_{n+1} - x_n - a)^3 + \dots$$

⇒ approximation harmonique, qui revient à considérer une interaction en $\propto (\delta x_{n+1} - \delta x_n)^2$ entre 2 atomes

⇒ oscillateur harmonique pour les coord. relatives

de cette approximation harmonique, nous pouvons tirer que IV-2
 résultats: - compressibilité: si l'on applique 1 force de pression sur
 le solide, cela correspond à 1 force ($F = p \cdot S$)

cf osc. harm. $F = -K(x_{n+1} - x_n - a) > 0$ si $x_{n+1} - x_n < a$
 $\Rightarrow$ compressibilité $\beta = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} \stackrel{d=1}{=} -\frac{1}{L} \frac{\partial L}{\partial F}$

considérons 1 variation $L \rightarrow L + dL$

$$\Rightarrow x_{n+1} - x_n = a - \frac{dL}{N a} \quad \# \text{ atomes} = \frac{L}{a}$$

$$= a - a \frac{dL}{L}$$

$$\Rightarrow dF = +K a \frac{dL}{L} \Leftrightarrow \frac{dF}{dL} = \frac{K a}{L}$$

$$\Rightarrow \beta = \frac{1}{K a} \quad \text{paramètres de approx. harm.} \Leftrightarrow \text{compressibilité}$$

+ $\frac{V_{\text{atome}}}{V}$

- vitesse du son (cf liquides): $v = \sqrt{\frac{B}{\rho}} = \frac{1}{\sqrt{\rho \beta}}$

B module
 coef. de compressibilité $= \frac{1}{\beta}$

ρ : densité $= \frac{m}{a} \Rightarrow v = \sqrt{\frac{K a^2}{m}}$

- dilatation thermique: à T finie, $\Delta x = x_{n+1} - x_n$ varie autour
 de la valeur a , avec 1 amplitude évaluée par

$$V(\Delta x_{\min}) \approx V(\Delta x_{\max}) \sim kT$$

potentiel asymétrique: $\Delta x_{\max}$ augmente + vite que $\Delta x_{\min}$

$\Rightarrow$ la valeur moyenne de Δx augmente légèrement avec T

$\Rightarrow$ dilatat (faible) du solide

2. Chaîne monoatomique harmonique classique

nous revenons à notre chaîne 1d, de l'approximation harmonique

$\rightarrow$ la force sur l'atome n s'exprime selon

$$F_n = -\frac{\partial V_{\text{tot}}}{\partial x_n} \quad \text{avec} \quad V_{\text{tot}} = \sum_i \frac{K}{2} (x_{i+1} - x_i - a)^2$$

$$= K(x_{n+1} - x_n - a) + K(x_n - x_{n-1} - a)$$

$\Rightarrow$ il est plus commode d'introduire la déformation $u_n = x_n - x_n^{eq}$ IV (3)
 $\Rightarrow m \ddot{u}_n = F_n = \kappa (u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n)$

• Solution: on cherche des ondes de la forme
 $u(x_n^{eq}) = u_n = A e^{i(\omega t - k x_n^{eq})} = A e^{i(\omega t - k n a)}$

amplitude / ω

pulsation $\rightarrow$ vecteur d'onde

Δ en fait, on cherche vraiment $u_n = \text{Re}(A e^{i(\omega t - k n a)})$

$\Rightarrow \omega > 0$ est suffisant !

$$\Rightarrow -m \omega^2 u(x_n^{eq}) = \kappa (e^{-ika} + e^{ika} - 2) u(x_n^{eq})$$

$$\Rightarrow m \omega^2 = 2\kappa (1 - \cos(ka)) = 4\kappa \sin^2 \frac{ka}{2}$$

$$\Rightarrow \omega = 2 \sqrt{\frac{\kappa}{m}} \left| \sin\left(\frac{ka}{2}\right) \right|$$

• 1 relation entre énergie/fréquence et vecteur d'onde / moment s'appelle 1 relation de dispersion.

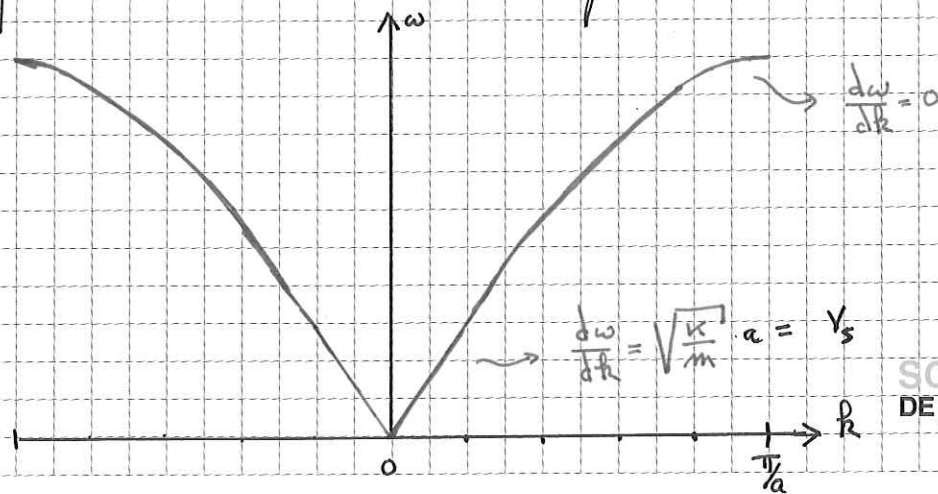
• cette relation de dispersion est périodique: k et $k + \frac{2\pi}{a}$ décrivent la même pulsation $\rightarrow$ la même solution. $u(k, n) = u(k + \frac{2\pi}{a}, n)$

• on appelle espace réciproque l'espace des valeurs de k .

$\Rightarrow$ 1 périodicité $x \rightarrow x + a$ dans l'espace réel correspond à 1 périodicité $k \rightarrow k + \frac{2\pi}{a}$ dans l'esp. réciproque.

• 1^{ère} zone de Brillouin (ou cellule unité de l'esp. réciproque): cell. unité de k centrée en 0: ici $[-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}]$

$\rightarrow$ on peut tracer la relatⁿ de dispersion sur la 1^{ère} ZB:



• origine de la périodicité en k : terme de phase de l'onde IV - (4)

$$u_n(x_n^{eq}) = A e^{i(\omega t - k x_n^{eq})} \quad \text{avec } x_n^{eq} = n a$$

$$k \rightarrow k + \frac{2\pi}{a} : \quad (k + \frac{2\pi}{a}) x_n^{eq} = k x_n^{eq} + 2\pi \underbrace{\frac{1}{a} x_n^{eq}}_{\text{entier}}$$

Δ onde $\leftarrow \Rightarrow$ tous les points $k + p \cdot \frac{2\pi}{a}$ sont équivalents

$\Rightarrow$ réseau réciproque: ensemble des points qui diffèrent de $p \cdot \frac{2\pi}{a}$

G_p $\leftarrow$ avec $p \in \mathbb{Z}$: $k_0 + p \cdot \frac{2\pi}{a} = k_0 + G_p$

Par convention on choisit $k_0 = 0$: centre de 1^{ère} ZB / cellule unité

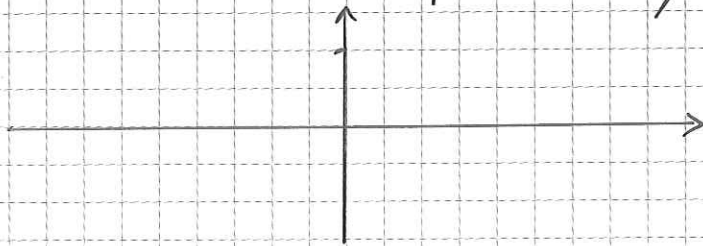
(cf réseau direct: $x_n = n a$, $n \in \mathbb{Z}$)

avec cette définition, on a en particulier $e^{i G_p x_n^{eq}} = 1$ ($\forall G_p$)

$\Rightarrow$ autre façon de définir le réseau réciproque: valable $\forall n$.

• Signification de ce réseau réciproque: on n'échantillonne les ondes $u(x_n)$ qu'en des points discrets: le réseau régulier $x = x_n$

$\Rightarrow$ toutes les ondes $u(k + G_p, x)$ sont équivalentes uniquement sur les x_n



• Revenons maintenant à notre chaîne: dans la limite $k \rightarrow 0 \Leftrightarrow \lambda \gg a$ on obtient bien $\omega = v_{son} k$ avec $v_{son} = a \sqrt{\frac{K}{m}}$: cf analyse thermo. ^(milieu continu)

$\rightarrow$ par contre à plus petite échelle cette relation linéaire n'est plus valable

$\rightarrow$ écart / théorie de Debye!

• à plus petite échelle, on doit définir 1 vitesse de groupe: $v_g = \frac{d\omega}{dk}$

1 vitesse de phase: $v_\phi = \frac{\omega}{k}$

qui diffère en dehors du régime linéaire

Δ on peut remarquer que v_g s'annule en bord de Zone de Brillouin

$$\Rightarrow v_g(k = \pm \frac{\pi}{a}) = 0$$

$\leftrightarrow$ onde stationnaire!
paquet d'onde

$\rightarrow$ propriété générale!

$\hookrightarrow$ conséquence de périodicité.

3. Chaîne Quantique Harmonique

On se propose de montrer que chaque mode normal de fréquence ω se comporte comme 1 oscillateur harmonique.

On considère 1 chaîne harmonique, i.e. décrite par l'énergie d'interaction

$$V_{\text{el}} = \sum_i \frac{\kappa}{2} (x_{i+1} - x_i - a)^2 = \sum_i \frac{\kappa}{2} (u_{i+1} - u_i)^2 = \frac{\kappa}{2} (u_{i+1}^2 - 2u_{i+1}u_i + u_i^2)$$

De façon plus générale : $V = \frac{1}{2} \sum_{i,j} u_i D_{i,j} u_j$ où D : matrice dynamique

$\Rightarrow$ classiquement : $M \ddot{u}_i = - \sum_j D_{i,j} u_j$

$u_j(t) = A e^{i(k \cdot (j \cdot a) - \omega t)}$ où A : vecteur de polarisation

$\Rightarrow M \omega^2 A = D(k) \cdot A$ où $D(k) = \sum_j D_{i,j} e^{-ik \cdot (j \cdot a)}$

$\Rightarrow \omega^2(k) = D(k) / M$

Quantiquement

Le Hamiltonien du problème s'écrit $H = \sum_j \frac{p_j^2}{2M} + V$ avec $[\hat{u}_n, \hat{p}_m] = i\hbar \delta_{nm}$

on décompose alors (Transformée de Fourier) :

$$u_n(t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_q \tilde{u}_q(t) e^{iqna}$$

$$p_n(t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_q \tilde{p}_q(t) e^{iqna}$$

sur la chaîne avec CL péri.: $q = m \cdot \frac{2\pi}{Na}$ où $L = Na$.

on a donc $\sum_{m=1}^N e^{iqma} = \frac{e^{iqa(N+1)} - e^{iqa}}{e^{iqa} - 1} = \begin{cases} 0 & q \neq 0 \\ N & q = 0 \end{cases}$

$e^{iqaN} = 1$

$\Rightarrow \sum_{m=1}^N e^{i(q+q')ma} = N \delta_{q+q',0}$

$\Rightarrow \tilde{u}_q(t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m u_m(t) e^{-iqma}$

$\rightarrow \tilde{p}_q^+ = \tilde{p}_{-q}$

$\sum_m p_m^2 = \frac{1}{N} \sum_{q,q'} \sum_m p_q p_{q'} e^{i(q+q')ma} = \sum_q p_q p_{-q} = \sum_q p_q^+$

$\sum_q \frac{1}{2} \sum_{n,m} u_n D_{n-m} u_m = \frac{1}{2} \frac{1}{N} \sum_{q,q'} \sum_n \tilde{u}_q \tilde{u}_{q'} D_{n-m} e^{i(qna + q'ma)}$

$= \frac{1}{2} \frac{1}{N} \sum_{q,q'} \sum_n \tilde{u}_q \tilde{u}_{q'} \delta_{q+q',0} e^{i(q+q')na}$

$= \frac{1}{2} \sum_{q'} \tilde{u}_{-q'} \tilde{u}_{q'} D_{q'} \quad D_{q'} = \sum_{n,m} D_{n-m} e^{iq'(m-n)a}$

$$\Rightarrow \sum_q \hbar \omega_q a_q^\dagger a_q = \sum_q \left(\frac{1}{2} m \omega_q^2 u_q u_{-q} + \frac{1}{2m} p_q p_{-q} \right) - \frac{1}{2} \sum_q \hbar \omega_q$$

$$\Rightarrow H = \sum_q \hbar \omega_q \left(a_q^\dagger a_q + \frac{1}{2} \right)$$

$\Rightarrow$ chaque mode normal de fréquence ω_q donne naissance à 1 oscillateur harmonique.

- les quanta de cet oscillateur harmonique sont appelés phonons $\rightarrow$ analogues de particules, bosons, caractérisés par nombre glisse $\hbar$.
- relation de dispersion $\omega(k)$ toujours valable, mais au niveau quantique $\langle E \rangle_k = \hbar \omega(k) \left(\langle n \rangle + \frac{1}{2} \right)$ pour chaque k .

• Autre façon de traiter ce problème: passer à la limite continue $u_n \rightarrow u(x)$ (en milieu de bande)

$\Rightarrow$ Réie des champs classique / quantique.

$$\Rightarrow H = \frac{1}{2M} \sum_q \hat{p}_q \hat{p}_{-q} + \frac{1}{2} \sum_q \underbrace{M \omega_q^2}_{D(q)} \hat{u}_q \hat{u}_{-q}$$

de plus, on a les relations de commutation $i\hbar \delta_{n,m}$

$$\begin{aligned} [\hat{u}_q, \hat{p}_{q'}] &= \frac{1}{N} \sum_{n,m} e^{-iqna} e^{-iq'ma} [\hat{u}_n, \hat{p}_m] \\ &= i\hbar \frac{1}{N} \sum_n e^{-i(q+q')na} \\ &= i\hbar \delta_{q+q',0} \end{aligned}$$

Rappel sur l'oscillateur harmonique: $H = \frac{1}{2m} \hat{p}^2 + \frac{1}{2} m \omega^2 \hat{x}^2$

avec $[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar$

$\Rightarrow$ op. de création et d'annihilation de quanta $\begin{cases} a = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(\hat{x} + \frac{i}{m\omega} \hat{p} \right) \\ a^\dagger = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(\hat{x} - \frac{i}{m\omega} \hat{p} \right) \end{cases}$

Par analogie qui vérifient $[a, a^\dagger] = 1$

$$\Rightarrow H = \hbar\omega \left(a^\dagger a + \frac{1}{2} \right) \quad E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} (a^\dagger)^n |0\rangle$$

et le vide a l'énergie $E_0 = \hbar\omega/2$.

Par analogie, on introduit

$$\hat{a}_q = \sqrt{\frac{m\omega_q}{2\hbar}} \left(\hat{u}_q + \frac{i}{m\omega_q} \hat{p}_{-q} \right)$$

$$a_q^\dagger = \sqrt{\frac{m\omega_q}{2\hbar}} \left(\hat{u}_{-q} - \frac{i}{m\omega_q} \hat{p}_q \right)$$

$$\Rightarrow [a_q, a_{q'}^\dagger] = \frac{m\omega_q}{2\hbar} \cdot \frac{-i}{m\omega_q} \left([\hat{u}_q, \hat{p}_{-q'}] + [\hat{u}_{-q'}, \hat{p}_q] \right) = \delta_{q,q'}$$

$$[a_q, a_{q'}] = [a_q^\dagger, a_{q'}^\dagger] = 0.$$

$\sum_q a_q^\dagger a_q = \sum_q \sqrt{\frac{m\omega_q}{2\hbar}} \left[\hat{u}_{-q} \hat{u}_q + \frac{i}{m\omega_q} (\hat{u}_{-q} \hat{p}_q - \hat{u}_q \hat{p}_{-q}) + \frac{1}{m^2 \omega_q^2} \hat{p}_{-q} \hat{p}_q \right]$

$\hbar\omega_q!$

$\sum_q \hat{u}_{-q} \hat{p}_q - \hat{p}_q \hat{u}_q = \sum_q [\hat{u}_{-q}, \hat{p}_q] = i\hbar \sum_q \frac{1}{\omega_q}$

INSTITUT D'ETUDES SCIENTIFIQUES DE CARGESE

Retour sur l'approximation harmonique

$$\begin{aligned}
 U &= \frac{1}{2} \sum_{n,n'} V(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_{n'}) = \frac{1}{2} \sum_{n,n'} V(\mathbf{R}_n + \mathbf{u}_n - \mathbf{R}_{n'} - \mathbf{u}_{n'}) \\
 &\approx \frac{1}{2} \sum_{n,n'} \left[V(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n'}) + (\mathbf{u}_n - \mathbf{u}_{n'}) \cdot \nabla V|_{\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n'}} + \frac{1}{2} (\mathbf{u}_n - \mathbf{u}_{n'}) \cdot \nabla \right]^2 V|_{\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n'}} \\
 &\quad + \mathcal{O}(\mathbf{u}_n - \mathbf{u}_{n'})^3 \\
 &\approx \underbrace{\frac{N}{2} \sum_n V(\mathbf{r}_n)}_{\text{énergie du cristal non déformé}} + \frac{1}{2} \left(\sum_n \mathbf{u}_n \cdot \sum_{n'} \nabla V|_{\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n'}} + \sum_n \mathbf{u}_n \cdot \sum_{n'} \nabla V|_{\mathbf{R}_{n'} - \mathbf{R}_n} \right) \\
 &\quad + \frac{1}{4} \sum_{n,n'} \left[(\mathbf{u}_n - \mathbf{u}_{n'}) \cdot \nabla \right]^2 V|_{\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n'}} \\
 &= \frac{1}{4} \sum_{n,n'} (\mathbf{u}_n - \mathbf{u}_{n'}) \cdot \nabla_x \nabla_x V|_{\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n'}} (\mathbf{u}_n - \mathbf{u}_{n'}) \\
 &\equiv \frac{1}{2} \sum_{n,n'} \mathbf{u}_n \cdot \mathbf{D}(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n'}) \cdot \mathbf{u}_{n'} \\
 &\quad \text{avec } \mathbf{D}_{\mu\nu}(\mathbf{R}) = \delta_{\mathbf{R},0} \sum_{\mathbf{R}''} \nabla_\mu \nabla_\nu V|_{\mathbf{R}''} - \nabla_\mu \nabla_\nu V|_{\mathbf{R}}
 \end{aligned}$$

force = 0 car minimum force sur n

Retour sur la notion de Boson / Fermions

état à 2 particules indiscernables, sans interaction: $|1:\lambda_1, 2:\lambda_2\rangle$

λ_1 : nbre quantique de "1^{ère} particule"

λ_2 : " " " " "2^e particule"

mais 1^{ère} / 2^e particule: complètement arbitraire

$$\Rightarrow \underbrace{P_{12}}_{\text{permutation}} |1:\lambda_1, 2:\lambda_2\rangle = |1:\lambda_2, 2:\lambda_1\rangle$$

$$\begin{aligned}
 \text{a priori: n'état} &\Rightarrow P_{12} |\lambda\rangle = e^{i\delta} |\lambda\rangle \\
 \text{et } P_{12}^2 &= 1 \Rightarrow e^{i\delta} = \pm 1
 \end{aligned}$$

+ 1: bosons

- 1: fermions

• avec les opérateurs de créations / annihilation:

R2

$$|1: \lambda, 2: \mu\rangle = a_{\mu}^{\dagger} a_{\lambda}^{\dagger} |0\rangle : \text{d'abord } 1 \text{ puis } 2$$

$$|2: \mu, 2: \lambda\rangle = a_{\lambda}^{\dagger} a_{\mu}^{\dagger} |0\rangle$$

bosons: $a_{\mu}^{\dagger} a_{\lambda}^{\dagger} |0\rangle = a_{\lambda}^{\dagger} a_{\mu}^{\dagger} |0\rangle \rightarrow [a_{\mu}^{\dagger}, a_{\lambda}^{\dagger}] = 0$

$$+ [a_{\mu}, a_{\lambda}] = 0 \quad [a_{\mu}, a_{\lambda}^{\dagger}] = \delta_{\mu\lambda}$$

fermions: $a_{\mu}^{\dagger} a_{\lambda}^{\dagger} |0\rangle = -a_{\lambda}^{\dagger} a_{\mu}^{\dagger} |0\rangle \rightarrow \{a_{\mu}^{\dagger}, a_{\lambda}^{\dagger}\} = 0$

$$\{a_{\mu}, a_{\lambda}\} = 0 \quad \{a_{\mu}, a_{\lambda}^{\dagger}\} = \delta_{\mu\lambda}$$

en conséquence: $a_{\lambda}^{\dagger} a_{\lambda}^{\dagger} = 0$: au plus 1 particule par état λ .

• Nombre moyen de particules par état λ d'énergie ϵ :

- boson: $n = 0, 1, 2, \dots$

$$\Rightarrow Z = \sum_n e^{+\frac{\mu - \epsilon}{\hbar T} n} = \frac{1}{1 - e^{\frac{\mu - \epsilon}{\hbar T}}}$$

$$\begin{aligned} \langle n \rangle &= \frac{\sum_n n e^{\frac{\mu - \epsilon}{\hbar T} n}}{Z} = \frac{1}{Z} \hbar T \frac{\partial}{\partial \mu} Z \\ &= \left(1 - e^{\frac{\mu - \epsilon}{\hbar T}}\right) \frac{e^{\frac{\mu - \epsilon}{\hbar T}}}{\left(1 - e^{\frac{\mu - \epsilon}{\hbar T}}\right)^2} \\ &= \frac{1}{e^{\frac{\epsilon - \mu}{\hbar T}} - 1} = n_B(\beta(\epsilon - \mu)) \end{aligned}$$

- fermion: $n = 0, 1$

$$\Rightarrow Z = 1 + e^{\frac{\mu - \epsilon}{\hbar T}}$$

$$\Rightarrow \langle n \rangle = \frac{e^{\frac{\mu - \epsilon}{\hbar T}}}{1 + e^{\frac{\mu - \epsilon}{\hbar T}}} = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon - \mu}{\hbar T}} + 1}$$

AVANT
(Sommerfeld)

• si notre chaîne est finie, avec N atomes, on peut

supposer des C.L. périodiques: $x_{N+1} = x_1$

$$\Rightarrow e^{ik(x_n + Na)} = e^{ikx_n}$$

$$\Rightarrow k = p \frac{2\pi}{Na} = p \frac{2\pi}{L} \quad p \in \mathbb{Z} \quad (\text{discretisation de } k)$$

dans la zone de Brillouin, on trouve donc $\frac{2\pi/a}{2\pi/L} = N$ points

→ cf Debye: autant de modes de vibrations que d'atomes (deg. de liberté) dans réseau initial!

3. Chaîne quantique

• on admet ici que chaque mode de fréquence ω se comporte comme 1 oscillateur harmonique, à un niveau quantique

→ énergie $E_n = (n + 1/2) \hbar \omega$

• le quantum de vibration (quantum de l'oscill. harm. de pulsation ω) s'appelle un phonon!

• les phonons sont donc des bosons → n phonons de pulsation ω et rel. de $\hbar$

⇒ nombre d'occupation $n_B(\beta \hbar \omega) = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}$

→ cf modèle de Debye, mais maintenant avec $\omega(\vec{k})$

→ énergie totale

$$E_{\text{tot}} = \frac{L}{2\pi} \int_{-\frac{\pi}{a}}^{\frac{\pi}{a}} dk \hbar \omega(k) \left(n_B(\beta \hbar \omega(k)) + \frac{1}{2} \right)$$

→ seul changement: densité d'état modifiée

$$\frac{L}{2\pi} \int_{-\frac{\pi}{a}}^{\frac{\pi}{a}} dk = \int d\omega g(\omega) \quad \text{avec} \quad g(\omega) = 2 \frac{L}{2\pi} \left| \frac{dk}{d\omega} \right|$$

dans le modèle de Debye: $g(\omega) = N \frac{3\omega^2}{\omega_d^3}$ si $\omega < \omega_d = v_s \frac{\pi}{a}$
0 sinon

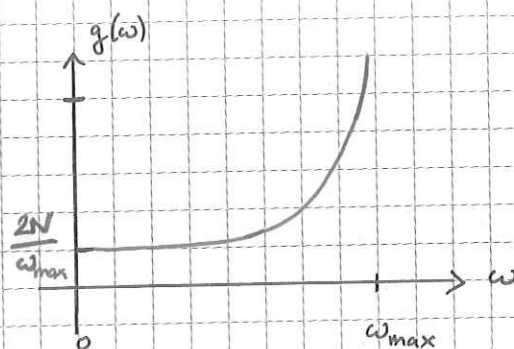
ici: Einstein: 1 seule fréquence → $g(\omega) = \delta(\omega - \omega_{\text{Einstein}})$

ici: $\omega(k > 0) = 2 \frac{v_s}{a} \sin \frac{ka}{2} \rightarrow \frac{d\omega}{dk} = v_s \cos \frac{ka}{2}$
 $= v_s \sqrt{1 - \sin^2 \frac{ka}{2}}$
 $= v_s \sqrt{1 - \frac{\omega^2}{\omega_{\text{max}}^2}}$

$$\Rightarrow g(\omega) = \frac{Na}{\pi} \frac{1}{v_s \sqrt{1 - \frac{\omega^2}{\omega_{\max}^2}}}$$

$$= \frac{2N}{\pi} \frac{1}{\left(\omega_{\max}^2 - \omega^2\right)^{1/2}}$$

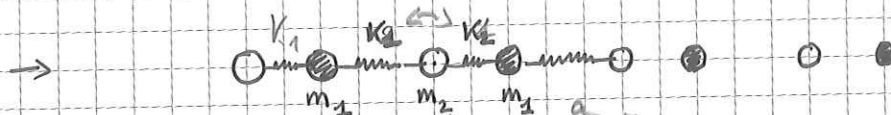
$$\text{et } \omega_{\max} = 2 \frac{v_s}{a}$$



NB: on retrouve $\int_0^{\omega_{\max}} d\omega g(\omega) = \frac{2N}{\pi} \cdot \frac{\pi}{2} = N !$

4. Chaîne diatomique.

on considère maintenant 1 chaîne constituée de 2 types d'atomes.



• la cellule unité: brique de base qui se répète périodiquement

→ ici forcément 1 atome de chaque type $\circ \bullet$ ou $\bullet \circ$

→ plusieurs choix possible (inéquivalents)

→ en faire 1 et s'y tenir.

• si l'on repère la posid de la cellule unité par 1 pt: par exemple 1 des atomes

→ sa répétition définit 1 réseau simple analogue au cas mono-atomique

ex: réseau des atomes $\circ$ de pas a .

→ les atomes $\in$ cellule unités sont repérés par $\vec{R}_1, \vec{R}_2$ à partir de cette origine x_0

les atomes du réseau ont donc comme coord: $(x_0 + na) + \frac{\vec{R}_1}{\vec{R}_2} = x_n^{(1/2)}$

• on procède comme pour la chaîne mono-at. $\rightarrow u_n^{(1/2)}$ a: entre $\circ \circ$

on suppose $m_1 = m_2$:

FTD $m_1 \neq m_2$

$$m \ddot{u}(x_n^{(1)}) = \kappa_2 [u(x_n^{(2)}) - u(x_n^{(1)})] + \kappa_1 [u(x_{n-1}^{(2)}) - u(x_n^{(1)})]$$

$$m \ddot{u}(x_n^{(2)}) = \kappa_1 [u(x_{n+1}^{(1)}) - u(x_n^{(2)})] + \kappa_2 [u(x_n^{(1)}) - u(x_n^{(2)})]$$

$\Rightarrow$ on cherche 1 solution d'onde $u(x_n^{(1)}) = A_1 e^{i(\omega t - k n a)}$

$$u(x_n^{(2)}) = A_2 e^{i(\omega t - k n a)}$$

posid de cellule!

→ champ à 2 composantes $\leftrightarrow$ nbre de degrés de liberté de cellule unité. ⁽⁷⁾

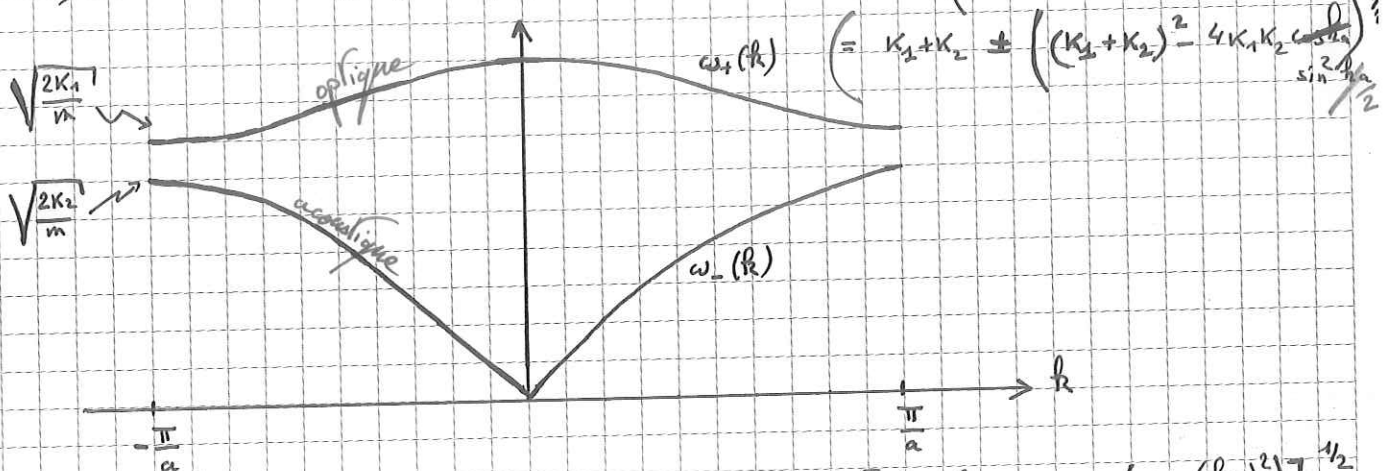
• cet ansatz donne dans l'équation du mouvement:

$$\begin{cases} -m\omega^2 A_1 = \kappa_2 A_2 - \kappa_2 A_1 + \kappa_1 A_2 e^{ika} - \kappa_1 A_1 \\ -m\omega^2 A_2 = \kappa_1 A_1 e^{-ika} - \kappa_1 A_2 + \kappa_2 A_1 - \kappa_2 A_2 \end{cases}$$

$$\Rightarrow m\omega^2 \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \kappa_1 + \kappa_2 & -\kappa_1 e^{ika} - \kappa_2 \\ -\kappa_1 e^{-ika} - \kappa_2 & \kappa_1 + \kappa_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \end{pmatrix}$$

$$\Rightarrow \text{solution } \left| (\kappa_1 + \kappa_2) - m\omega^2 \right|^2 - \left| \kappa_1 e^{ika} + \kappa_2 \right|^2 = 0$$

$$\Rightarrow m\omega^2 = \kappa_1 + \kappa_2 \pm \left| \kappa_1 e^{ika} + \kappa_2 \right| = \kappa_1 + \kappa_2 \pm \left(\kappa_1^2 + \kappa_2^2 + 2\kappa_1 \kappa_2 \cos ka \right)^{1/2}$$



• en particulier, on trouve: $m\omega_{\pm}^2(k) \approx \kappa_1 + \kappa_2 \pm \left[\kappa_1^2 + \kappa_2^2 + 2\kappa_1 \kappa_2 \left(1 - \frac{(ka)^2}{2} \right) \right]^{1/2}$

$$\approx (\kappa_1 + \kappa_2) \left(1 \pm \left(1 - \frac{1}{2} \frac{\kappa_1 \kappa_2}{(\kappa_1 + \kappa_2)^2} (ka)^2 \right) \right)$$

$$\Rightarrow \omega_{+} \approx \sqrt{\frac{2(\kappa_1 + \kappa_2)}{m}} + \mathcal{O}((ka)^2)$$

$$\omega_{-}(k) \approx \sqrt{\frac{\kappa_1 \kappa_2}{2m(\kappa_1 + \kappa_2)}} ka = v_{\text{son}} \cdot k = a \sqrt{\frac{\tilde{\kappa}}{2m}} k$$

avec $\frac{1}{\tilde{\kappa}} = \frac{1}{\kappa_1} + \frac{1}{\kappa_2}$: raideur effective

• en bord de zone: $k \approx \pm \frac{\pi}{a}$

$$\cos(ka) \approx -1 + \mathcal{O}(k^2)$$

$$\Rightarrow m\omega_{\pm}^2 \approx \kappa_1 + \kappa_2 \pm (\kappa_1 - \kappa_2)^2 + \mathcal{O}(k^2)$$

$$\Rightarrow \omega_{+} = \sqrt{\frac{2\kappa_1}{m}} + \mathcal{O}(k^2)$$

$$\hookrightarrow \frac{d\omega}{dk} = 0$$

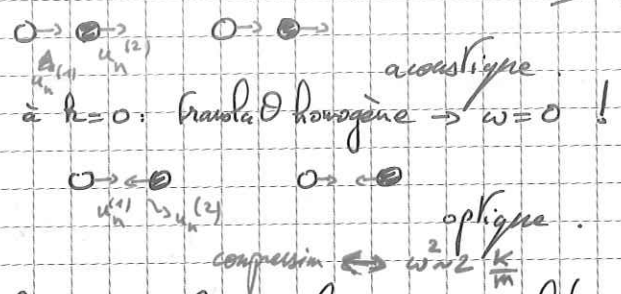
$$\omega_{-} = \sqrt{\frac{2\kappa_2}{m}} + \mathcal{O}(k^2)$$

• nature des modes: en $k \rightarrow 0$:

$$\omega^2 \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \end{pmatrix} \approx \frac{\kappa_1 + \kappa_2}{m} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \end{pmatrix}$$

• $\omega = 0 \quad \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \times \frac{1}{\sqrt{2}}$

• $\omega^2 = 2 \frac{K_1 + K_2}{m} \quad \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$

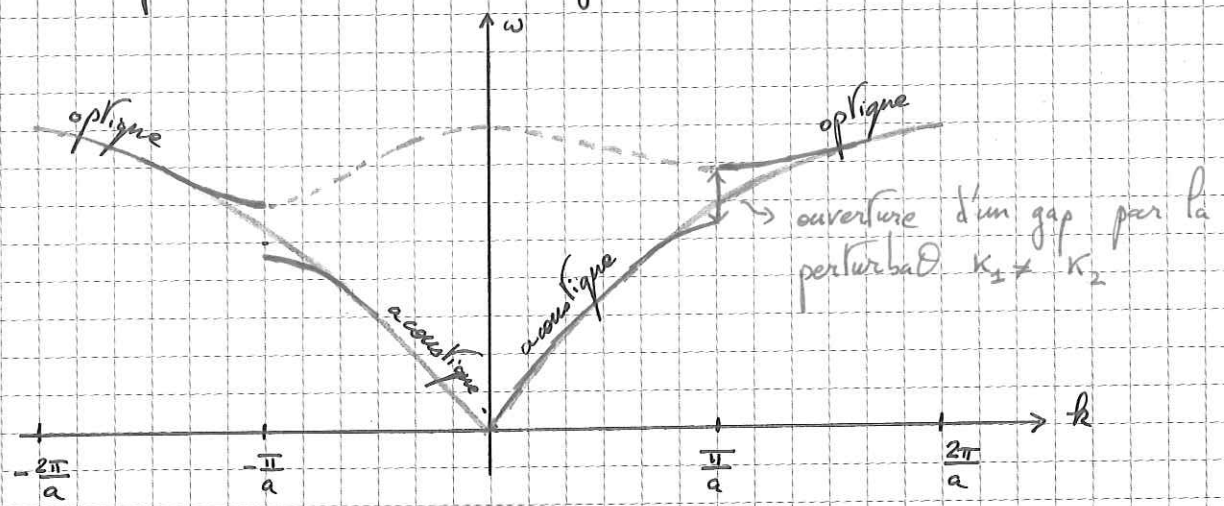


Pourquoi mode optique: diffusion de lumière à la surface d'un solide
 $\omega = ck$: c très grand $\Rightarrow k$ faible $\Rightarrow$ seul les modes ω grand à k faible peuvent absorber la lumière.

de façon plus générale: si M atomes de cellule unité: 1 mode acoustique
 $\Rightarrow M$ branches $\omega_\alpha(k)$ $M-1$ " optiques

• Comment retrouver la chaîne homogène: limite $K_1 = K_2$
 mais alors nouveau réseau de pas $b = \frac{a}{2}$

$\leftrightarrow$ réseau réciproque de zone de Brillouin $\pm \frac{\pi}{b} = \pm \frac{2\pi}{a}$
 $\rightarrow$ schéma de zone étendu / 2nd zone de Brillouin.
 Idée: représenter 1 branche / zone



5. chaîne d'atomes: structure électronique.

- Nous allons traiter ici les ondes électroniques d'une chaîne afin de montrer la similitude de traitement avec les défauts / phonons et introduire concepts de base. Nous reviendrons par la suite sur le formalisme général et ses conséquences.
- Nous allons suivre une approche similaire à celle suivie dans la discussion de la liaison covalente, en développant la fonction d'onde e^- sur des orbitales atomiques: Linear Combination of Atomic Orbital (LCAO)

↔ approche dite de liaisons fortes.

- on part d'un modèle avec 1 seule orbitale / atome, notée $|n\rangle$
- on suppose toujours (simplifié au calcul) orbitales $\perp$: $\langle n | m \rangle = \delta_{n,m}$
- ↳ approche variationnelle basée sur $|\Psi\rangle = \sum_m \phi_m |m\rangle$
- En négligeant les interactions, le hamiltonien à 1 e^- s'écrit

$$H = \frac{p^2}{2m} + \sum_m V(r_i - R_m) \equiv H_c + \sum_m V_m$$

$$\Rightarrow H|m\rangle = \underbrace{(H + V_n)}_{\varepsilon_0 |m\rangle : \text{valeur propre du H. atomique}} |m\rangle + \sum_{m \neq n} V_m |m\rangle$$

$$\Rightarrow H_{n',n} = \langle n' | H | n \rangle = \varepsilon_0 \delta_{n',n} + \underbrace{\sum_{m \neq n} \langle n' | V_m | m \rangle}_{\text{terme de "transfert" de } |n\rangle \text{ vers } |n'\rangle}$$

$$\Rightarrow \text{approximation locale: } \sum_{m \neq n} \langle n' | V_m | m \rangle = \begin{cases} V_0 & \text{si } n' = n \\ -t & \text{si } n' = n-1 \text{ ou } n' = n+1 \\ 0 & \text{sinon.} \end{cases} \rightarrow \text{approximation.}$$

ne dépend que de $|n-n'|$ (inv. par translation)

- -t: terme de saut entre plus proches voisins sur la chaîne
- permet à 1 e^- , initialement dans 1 orbitale localisée $|n\rangle$, de se propager le long de la chaîne
- dépend de l'"extension" des orbitales $\sum_{n,n'} \psi_n^*(r) \psi_{n-1}^*(r') V(n-1')$

$$\Rightarrow \sum_m H_{mm'} \phi_{m'} = E \phi_m$$

$$\text{avec } H_{n,n'} = (\varepsilon_0 + V_0) \delta_{n,n'} - t(\delta_{n,n'+1} + \delta_{n,n'-1})$$

Solution du problème: on cherche des ondes (cf problème précédent) ^{IV} (10)

→ $\varphi_n = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{-ikna}$ N: # de sites

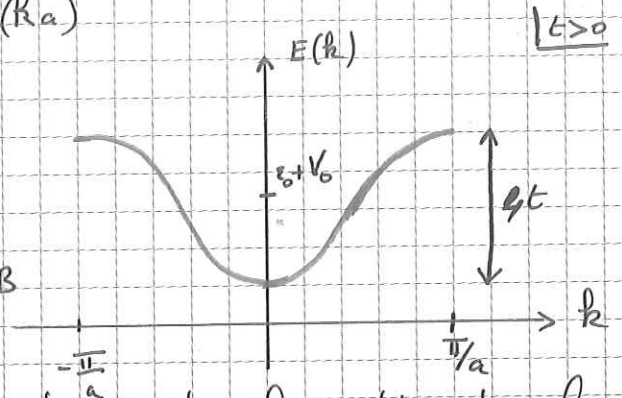
Δ pas de phase inst: Schröd. indép. du tps.

⇒ $\sum_n H_{nn'} \varphi_n = (\epsilon_0 + V_0) \varphi_n - t(e^{-ika} + e^{ika}) \varphi_n = E \varphi_n$

⇒ $E(k) = (\epsilon_0 + V_0) - 2t \cos(ka)$

relation de dispersion pour e⁻
analogue à celle des phonons

→ ne dépend que de k dans 1^{ère} ZB



• Les états électroniques ressemblent à des ondes planes d'e⁻ dans le vide: ils sont délocalisés dans tout l'échantillon!

→ ne "voient pas" les coeurs atomiques: expliquant les ^{le grand} ^{line parous moyen}
ces états s'appellent des ondes de Bloch.

• Contrairement aux e⁻ dans le vide, leur énergie est bornée supérieurement

→ notion de "largeur de bande": E(k) correspond à 1 bande
d'énergie lorsque k varie ds ZB, centrée autour de $\epsilon_0 + V_0$, et de
largeur le deux fois de $2t$.

NB: sans saut, on aurait 1 bande plate → état atomique localisé

ne énergie cinétique

→ la largeur de bande décrit la capacité des e⁻ à se délocaliser

• → décrire les énergies des électrons revient donc à déterminer ces bandes

d'énergie → théorie des bandes des e⁻ ds solides

si plusieurs orbitales dans cellule unité → plusieurs bandes $E_\alpha(k)$.

• cf mécanisme de la liaison de valence: les e⁻ peuvent gagner ou perdre de l'E par délocalisation, autour de l'état localisé

d'E = $\epsilon_0 + V_0$ → autant d'état de $E < \epsilon_0 + V_0$

que de $E > \epsilon_0 + V_0$

après remplissage

- ds 1 métal: cette bande n'est pas complètement pleine
 - l'ensemble des e^- gagne de l'E par la délocalisation
 - faible liait entre les atomes (les métaux sont mous)

- en bas de bande (havo): $E(k) \sim E_{min} + \hbar^2 k^2$ pour $k > 0$
 - $\frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \varepsilon(k)$ pour e^- libres
 - $\Rightarrow$ masse effective $m^* = \frac{\hbar^2}{2ta^2}$: mesure de délocalisation (t) et pas masse des e^- .
 - $\hookrightarrow E_{cinétique} \leftrightarrow t$

- en haut de bande: vitesse de groupe $\frac{dE}{dk}$ s'annule

masse < 0 ! $\hookrightarrow$ trou positif

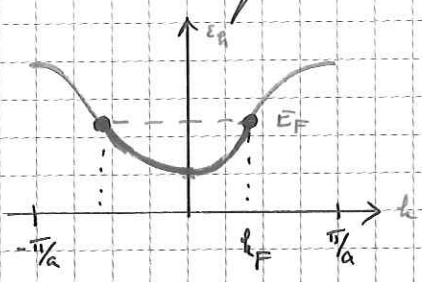
et $E \sim -\hbar^2 k^2$: plus du haut des e^- libres!

$\rightarrow$ modèle de Drude: bonne approximation pour 1 bande peu remplie (en bas de bande).

- Combien d'états sont occupés? Par définition, il y a N états disponibles par bande

MAIS nous avons négligé le spin des $e^- \rightarrow$ 2 états de spin $\uparrow, \downarrow$ disponible pour chaque $k \Rightarrow 2N$ états.

si chaque atome fournit 1 $e^- \Rightarrow$ bande à moitié remplie (on parle de demi remplissage)

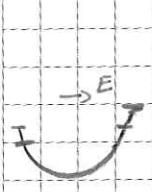


$\Rightarrow E_F = \varepsilon_0 + V_0$

$\Rightarrow k_F$ loin de $\frac{\pi}{a}$: surface de Fermi = 2 points

$\Rightarrow \approx$ "bande parabolique"

- métal / isolant: y a-t-il des états disponibles pour exciter les e^- au niveau de Fermi?



si on applique un champ électrique $\rightarrow$ force $-e\vec{E}$

$\Rightarrow$ shift de rel. d de dispersion : petit gain en énergie globale

$\Rightarrow$ vitesse moyenne du gaz d' e^- $\nearrow$

$\Rightarrow$ courant électrique.

conséquence de l'argument précédent: une bande d'états complètement occupée ne peut conduire de courant.

(cas d'1 atome avec 2 électrons $\rightarrow 2N e^- \rightarrow$ bande occupée)

$\Rightarrow$ on ne peut pas donner de l'E aux e^- de cette bande

$\Rightarrow$ physique des isolants! (isolant de bande)

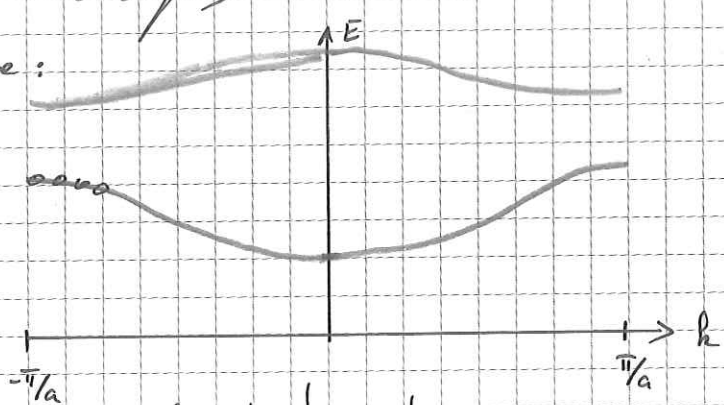
Idem/phenom: - si on considère des orbitales $\neq$ sur chaque atome

- si on considère plusieurs atomes $\neq$

$\Rightarrow$ plusieurs orbitales e^- / cellule unité du réseau

$\Rightarrow$ plusieurs bandes électroniques, chacune avec $2N$ états

$\rightarrow$ situation générique:



* si bandes pleines séparées de bandes vides par 1 zone d'énergie interdite (appelée 1 gap) $\rightarrow$ isolant de bande.

* si 1 bande partiellement remplie $\Rightarrow$ métal.