RAPPELS SUR LES ELECTRONS LIBRES

Conductivité (Drude)
Surfaces de Fermi, densité d'états
Propriétés des gaz quantiques

ELECTRONS DANS POTENTIEL PERIODIQUE

Réseaux cristallins, réseau réciproque, phonons
Fonctions de Bloch ,vitesse moyenne, masse effective
Densité d'états, isolants vs métaux
Electrons presque libres, liaisons fortes

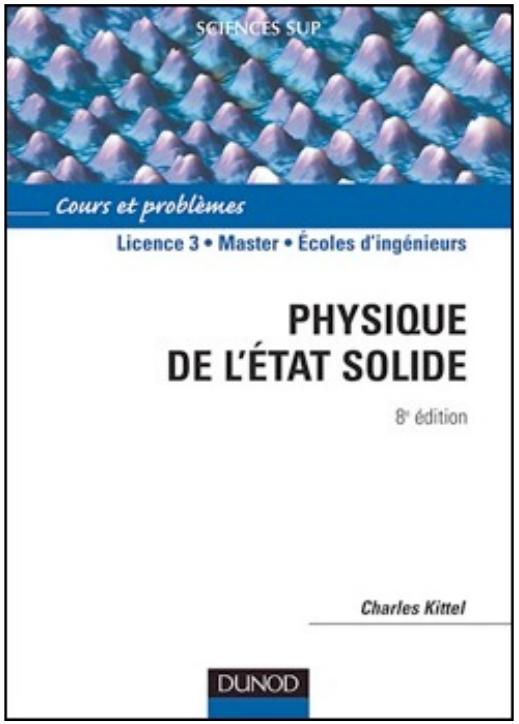
TRANSITIONS ELECTRONIQUES

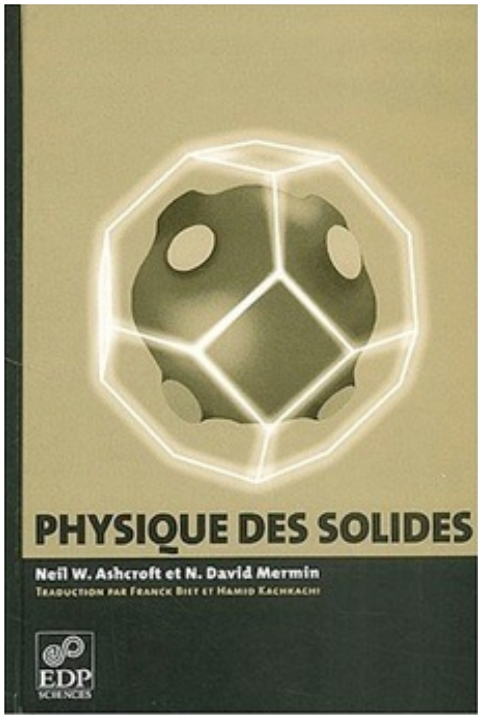
Transition isolant métal
Influence des corrélations et du désordre
Interaction e/phonons : ondes de densité de charges
Notions de supraconductivité
Classification des solides, énergie de cohésion

Thierry Klein : Physique du solide II : structure électronique des cristaux

13 cours/TD et 2 TPs en laboratoire de recherche (Institut Néel)

Ce cours est basé sur un des deux ouvrages suivants :





Pourquoi certains solides sont-ils conducteurs et d'autres non ?

résistivité à 300K en $\mu\Omega$cm

graphite $\rho \sim$ **3000** $\mu\Omega$cm

diamant $\rho \sim$ **10^{24}** $\mu\Omega$cm

semiconducteur $\rho \sim$ **10^{12}** $\mu\Omega$cm

H																	He
Li 9,55	Be 3,76											B	C	N	O	F	Ne
Na 4,93	Mg 4,51											Al 2,733	Si	P	S	Cl	Ar
K 7,47	Ca 3,45	Sc 56,2	Ti 39	V 20,2	Cr 12,7	Mn 144	Fe 9,98	Co 5,6	Ni 7,2	Cu 1,725	Zn 6,06	Ga 13,6	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb 13,3	Sr 13,5	Y 59,6	Zr 43,3	Nb 15,2	Mo 5,52	Tc	Ru 7,1	Rh 4,3	Pd 10,8	Ag 1,629	Cd 6,8	In 8	Sn 11,5	Sb 39	Te	I	Xe
Cs 21	Ba 34,3	*	Hf 34	Ta 13,5	W 5,44	Re 17,2	Os 8,1	Ir 4,7	Pt 10,8	Au 2,271	Hg 96,1	Tl 15	Pb 21,3	Bi 107	Po 40	At	Rn
Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo
*	La 4,7	Ce	Pr 70	Nd 64,3	Pm 75	Sm 94	Eu 90	Gd 131	Tb 115	Dy 92,6	Ho 81,4	Er 86	Tm 67,6	Yb 25	Lu 58,2		
**	Ac	Th 14,7	Pa 17,7	U 28	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

Lorsque T → 0 certains composés ont une résistivité NULLE (supraconducteurs) alors que les isolants (et semi-conducteurs) ont une résistivité INFINIE (diélectrique)

La difficulté réside dans le grand nombre d'électrons dont il s'agit de déterminer le comportement

Nb d'Avogadro masse volumique

$$n = ZN\frac{\rho_m}{A} \sim 10^{23} e/cm^3$$

nombre d'électrons de de conduction : 1,2,3... masse atomique

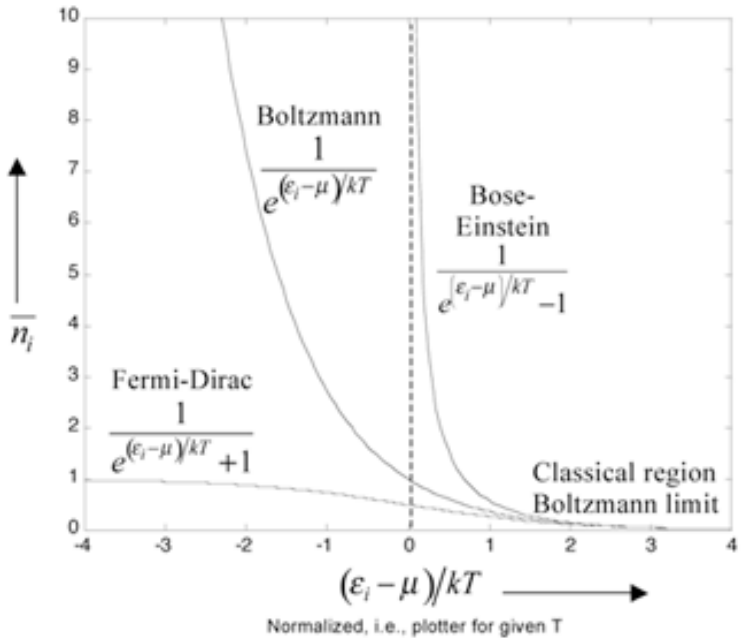
Drude suppose que TOUS les n électrons contribuent aux propriétés électriques et thermiques du solide

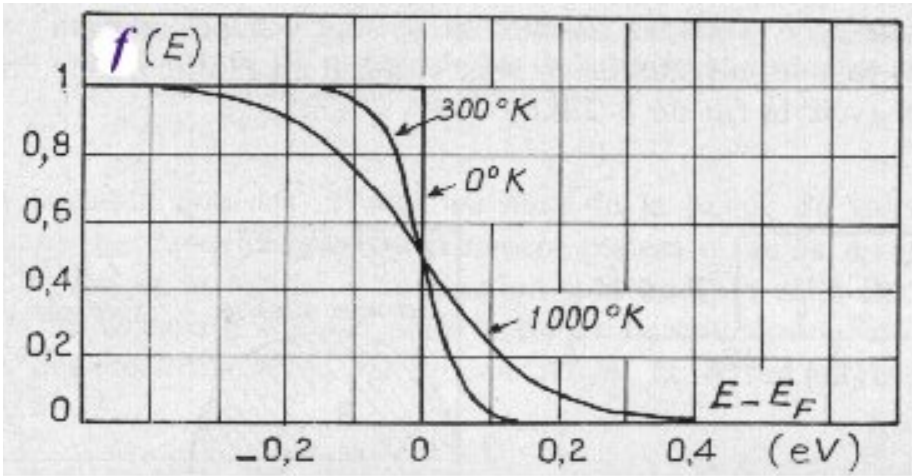
et que la **théorie cinétique** des gaz reste valable (malgré la forte densité + masse faible) MAIS approche statistique **classique**

1 état microscopique = 1 point (trajectoire) de l'espace des phases (r_i,p_i).
Cette approche suppose que l'on puisse identifier individuellement les particules. Cette notion est IMPOSSIBLE en mécanique quantique. On peut définir la probabilité de trouver une particule dans un domaine de l'espace des phases (de taille h^3) mais <u>on ne peut pas savoir laquelle</u>.

La distribution de Maxwell - Boltzmann n'est PLUS VALABLE → distribution de FERMI - DIRAC (car principe d'exclusion pour les électrons = fermions)

	Fonction d'ondes	$\langle n_k \rangle$	$\langle E \rangle$
Classique	$\Phi = \Pi_{k_i} \phi_{k_i}(r_i)$	$e^{-\beta(E_k-\mu)}$	Equipartition : $1/2mv^2 = 3/2kT \sim 30$meV (4K)
Fermions	ANTI-symétrique (déterminant Slater)	$\frac{1}{e^{\beta(E_k-\mu)}+1}$	**$\mu/2 \sim$ qq eV**
Bosons	Symétrique	$\frac{1}{e^{\beta(E_k-\mu)}-1}$	~ 0 : condensation





Quelle est la valeur de E du dernier état occupé ?

$$2 \times \iiint \frac{d^3k}{(\frac{2\pi}{L})^3} = N = nL^3 = Z(L/a)^3$$

POUR DES ELECTRONS LIBRES, les surfaces d'énergie constante sont des sphères de rayon : $\sqrt{2mE/\hbar^2}$

donc $\mathbf{d^3k = 4\pi k^2 dk}$

$(k_{max} = k_{Fermi} =)\ k_F$	E_F	v_F
$\left(\frac{3Z}{\pi}\right)^{1/3} \times \frac{\pi}{a}$	$\frac{17,8 \times Z^{2/3}}{a^2[\mathring{A}]} eV$	$\frac{3,57.10^8 \times Z^{1/3}}{a[A]} cm/s$

Z=2, a=3A : E_F=3ev

~ énergie d'un électron dans une boite de rayon a

Pour a=3A, c/100 >> $V_{équipartition}$

l~100A >> distance interatomique

les ions n'agissent PAS comme des centres diffuseurs

Remarque : $E_F = \mu(0)$ ~ 30000K >> k_BT ~ 25meV à 300K

et différence d'énergie entre deux niveaux $\delta E = \frac{\hbar^2 k \delta k}{m} \sim \frac{\hbar^2}{m}\frac{\pi}{a}\frac{2\pi}{L} \sim 1\mu eV << kT$

$$E_F \gg kT \gg \delta E$$

Seuls les états près de E_F seront «UTILES», l'ensemble des états d'énergie E_F dans l'espace des k est appelée SURFACE DE FERMI

les niveaux peuvent être considérés comme CONTINUS, on peut définir une DENSITE D'ETATS : g(E)

$$dN = g(E)dE = 2 \times \left(\frac{L}{2\pi}\right)^d \times d^d k$$

	1D	2D	3D
d^dk	$2dk$	$2\pi k dk$	$4\pi k^2 dk$
g(E)	$\frac{L}{4\pi}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{1/2}\frac{1}{\sqrt{E}}$	$\frac{mL^2}{\pi\hbar^2}$	$\frac{L^3}{2\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\sqrt{E}$

A T=0K tous les niveaux d'énergie < E_F sont occupés,

$$\bar{E} = \int_O^{E_F} E g(E) dE = N\frac{3E_F}{5}[3D]$$

pour T > 0K on doit introduire le taux d'occupation moyen donné par la fonction de distribution

$$\bar{E}(T) = \int_0^\infty E g(E) f(E,T) dE = \bar{E}(0) + \frac{\pi^2}{6} g(E_F)(k_B T)^2$$

$$n[3D] = \frac{N}{L^3} = \int_0^{E_F} \frac{g(E)dE}{L^3} = \frac{1}{3\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} E_F^{3/2} = \frac{2}{3}E_F g(E_F)$$

mais pour calculer les propriétés physiques il faut trouver «$\mathbf{n_{utile}}$»= $\mathbf{g(E_F)\Delta E}$.

par exemple

chaleur spécifique : $\mathbf{C \sim [g(E_F)k_BT].k_B}$ (Sommerfeld $C=[\pi^2/3][g(E_F)k_BT].k_B$)

aimantation : $\mathbf{M \sim (g(E_F)\mu_BH).\mu_B}$ (Paramagnétisme de Pauli)

densité de courant : $\mathbf{J \sim [g(E_F).qE\delta l].qv_F}$ (décalage de la SF => $f_{HE}(T,E)$)

et $\delta l = v_F\tau$ d'où $\boldsymbol{\sigma = q^2g(E_F)D}$ avec diffusion : $D = v_F^2\tau/3$ (formule d'Einstein)

Les propriétés physiques sont toutes définies par $\mathbf{g(E_F)}$ (et v_F pour les propriétés de transport)
il s'agira de déterminer cette grandeur au delà du modèle des électrons libres

Conduction thermique (loi de Wiedemann-Franz 1853)

$$J_q = \frac{v^2 \tau C}{3}(-\nabla T) = K(-\nabla T)$$

$$L = \frac{K}{\sigma T} = \frac{v^2 \tau C}{3} \times \frac{m}{n e^2 \tau T} = \frac{3}{2} \times \frac{m v^2/2}{3/2 k_B T} \times \frac{C}{3/2 n k_B} \times (\frac{k_B}{e})^2$$

théorie cinétique des gaz

d'où $$\boxed{L = \frac{3}{2}(\frac{k_B}{e})^2 = 10^{-8} W \Omega K^{-2}}$$

Si le résultat est juste, la démarche en FAUSSE
en effet il faut écrire :

$$L = \frac{2}{3} \times \frac{m v^2/2}{E_0} \times \frac{C}{n k_B^2 T/E_0} \times (\frac{k_B}{e})^2 \quad \rightarrow \frac{2\alpha}{3}(\frac{k_B}{e})^2$$

ou E_0 est ici le NIVEAU DE FERMI
c'est C/T est constant et non pas v^2/T !

$$H = \sum_{i=1}^{N} -\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} \qquad -Ze^2 \sum_{R} \frac{1}{|r_i - R|} \qquad +\frac{1}{2}\sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|}$$

Energie cinétique : Electrons libres = S1 Interactions electrons-ions = S2

électrons INDEPENDANTS

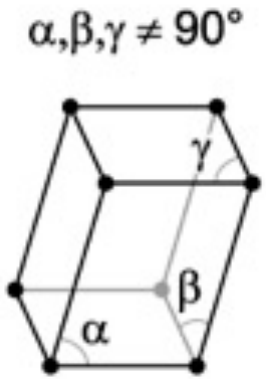
Nécessité de connaître la position exacte des ions

Interactions électron-électrons (corrélations)

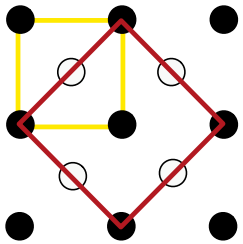
M2

L'ensemble des opérations de symétrie laissant invariant un réseau cristallin permet de définir 7 GROUPES PONCTUELS

- CUBIQUE : a=b=c, $\alpha=\beta=\gamma=90°$: axes de symétrie 3 (4) et 4 (3) (+ plans miroirs)
- TETRAGONALE : a=b≠c, $\alpha=\beta=\gamma=90°$: 1 axe de symétrie 4 (+ plans miroirs)
- RHOMBOEDRIQUE : a=b=c, $\alpha=\beta=\gamma\neq90°$: 3 axes de symétrie 3 (+ plans miroirs)
- HEXAGONAL : a=b≠c, $\alpha=\beta=90°$, $\gamma=120°$: 1 axe de symétrie 6 (+ plans miroirs)
- ORTHORHOMBIQUE : a≠b≠c, $\alpha=\beta=\gamma=90°$: plans miroirs (3) uniquement
- MONOCLINIQUE : a≠b≠c $\alpha=\gamma=90°$, $\beta\neq90°$: un seul plan miroir
- TRICLINIQUE : a≠b≠c, $\alpha\neq\beta\neq\gamma$: ni miroir, ni axe de rotation (point d'inversion)



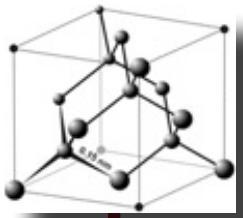
Pourquoi n'y a-t-il pas de tétragonal faces centrées ?



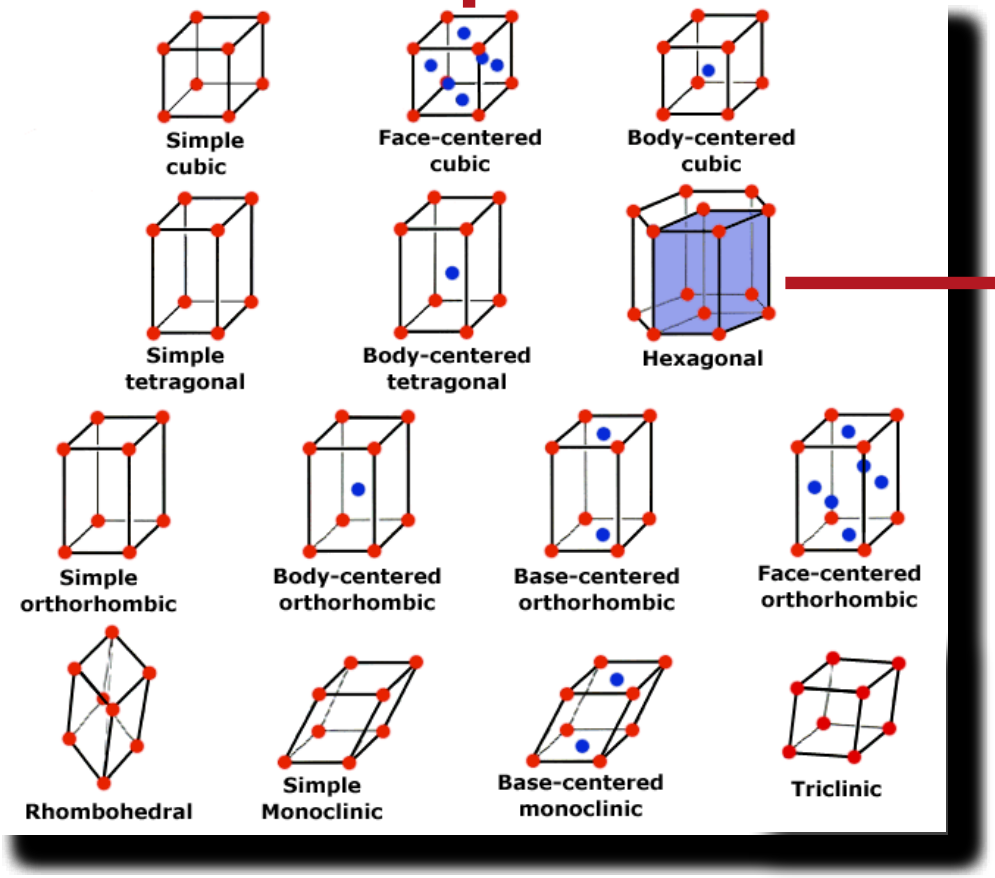
Réseau centré
(vue selon l'axe c)

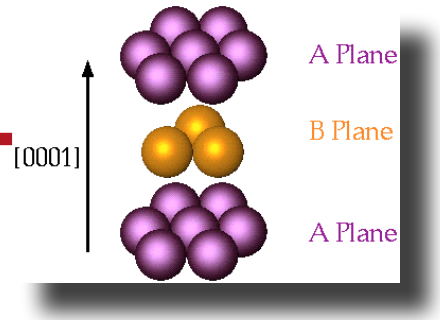
= Réseau faces centrées
(tournée de 45°)

Structure diamant



= cfc + «motif» à 2 points en (0,0,0) et a/4(1,1,1), C=0.34, coordinence 4 (sp3)



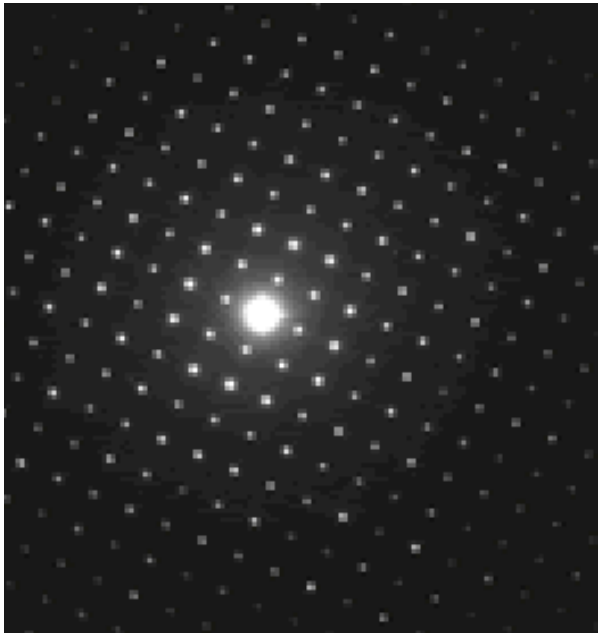


Structure hexagonale compacte
= 2 réseaux hexagonaux décalés, c= 0.74

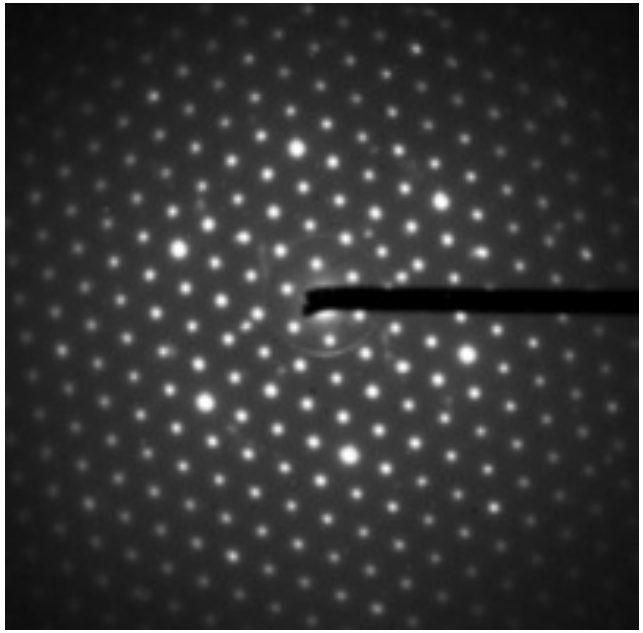
en tenant compte des symétries du motif :
230 groupes d'espace

TOTAL :
14 Réseaux de Bravais

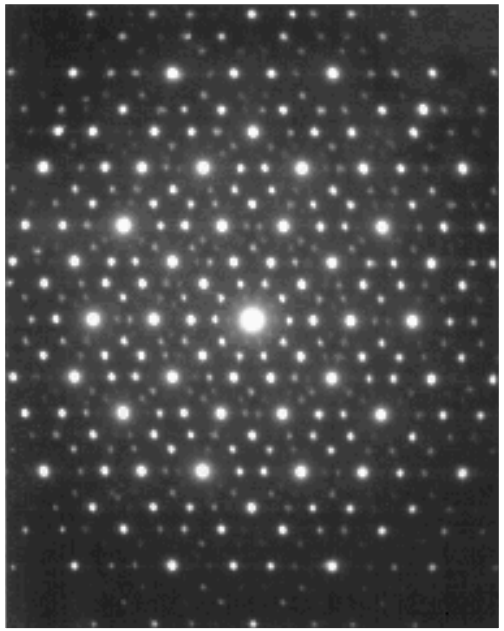
réseau cristallin = répétition d'une maille élémentaire dans les trois directions de l'espace : un **cristal** ~~est un~~ était objet périodique.



axe de symétrie 4



axe de symétrie 6



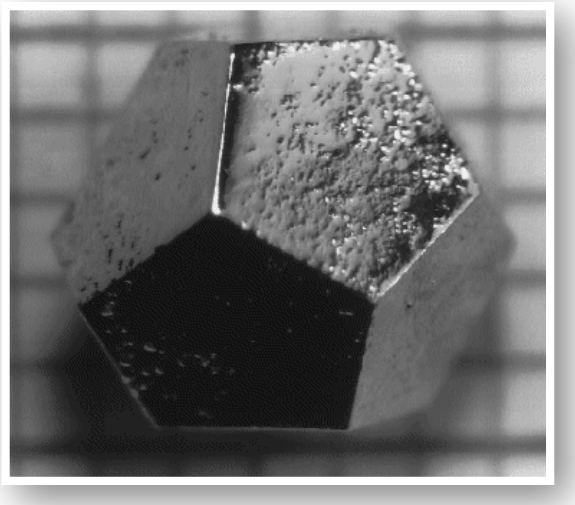
axe de symétrie 5 !

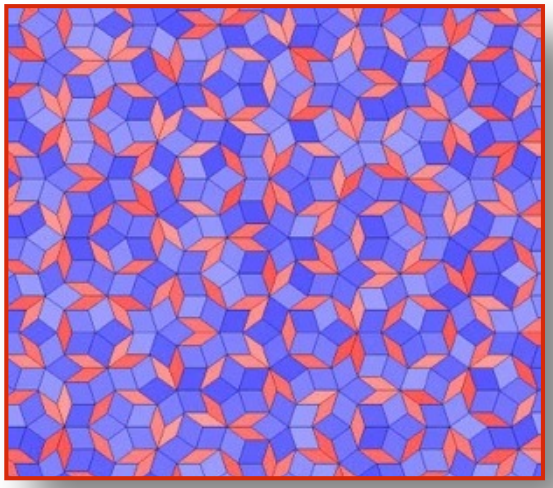
Modification de la définition officielle d'un cristal : désormais selon l'Union internationale de cristallographie, cristal = solide dont le spectre de diffraction est essentiellement discret

Avionique : recherche de nouveaux alliages légers et résistants : Al + Mn

symétrie d'ordre 5 (ou 10) INCOMPATIBLE avec une périodicité en translation
ces alliages «interdits» ont été baptisés quasicristaux

symétrie «interdite» mais pouvant être obtenue sous forme macroscopique. AlCuFe, AlPdMn,.....





Pavage de Penrose

2 motifs élémentaires
et non pas un seul

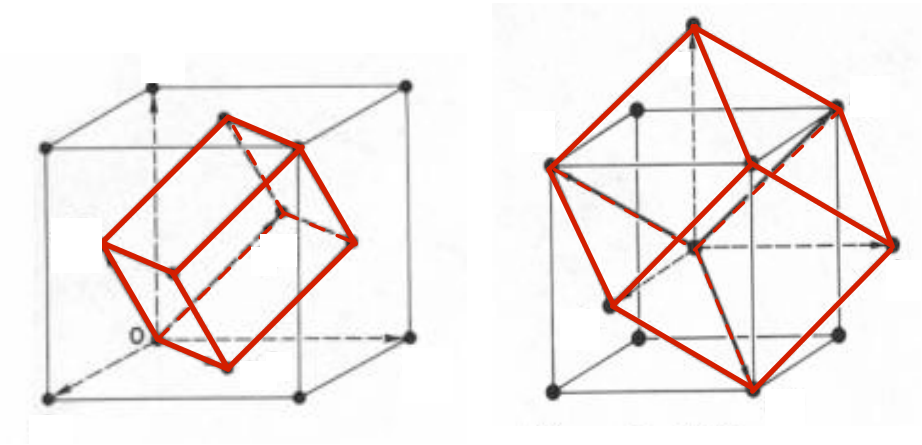
"anti"-métaux, extrêmement résistants, très faible adhérence,....

Cristaux liquides

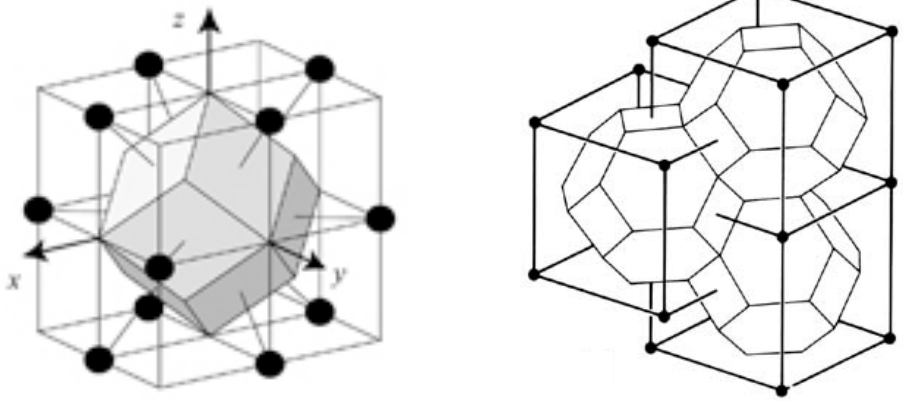
Molécules de formes allongées (cholestérol,...) pouvant adopter une orientation préférentielle mais distribuées (quasi-)aléatoirement

systèmes d'affichage, tissus, peintures,... propriétés mécaniques intéressantes (Kevlar)

dans la suite on ne s'intéressera qu'aux réseaux cristallins : maille primitive = volume de l'espace qui, translaté par tous les vecteurs du RB rempli totalement l'espace sans se recouvrir ni laisser de trous, elle contient 1 point du réseau mais ce choix n'est PAS UNIQUE



Maille conventionnelle



Cellule de Wigner-Seitz

= zone de l'espace qui est la plus proche de ce point, construite à partir des plans medians de tous les voisins

noeuds du réseau (R) = position d'équilibre MAIS les atomes peuvent s'écarter de cette position : excitations

u = décalage par rapport à l'équilibre $\vec{r}(\vec{R}) = \vec{R} + \vec{u}(\vec{R})$**.**

des oscillations sont possibles dans le fond du puits (d'amplitude u)

$$M\partial^2 u/\partial t^2 = -\partial U/\partial u$$

on cherche des modes d'oscillations collectives : **PHONONS**

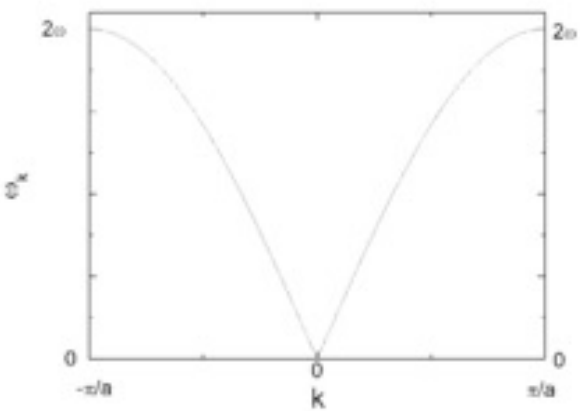
$$u(na) = u_0 e^{i(kna-\omega t)}$$ (k = n. 2π/Na)

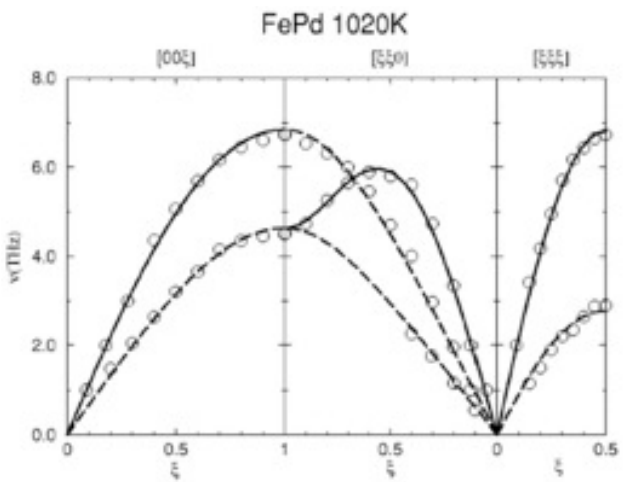
et pour des interactions harmoniques entre premiers voisins

$$M\omega^2 = 2K(1 - \frac{e^{ika} + e^{-ika}}{2}) = 2K(1 - cos(ka)) = 4K sin^2(ka/2)$$

$$\boxed{\omega = 2\sqrt{\frac{K}{M}}|sin(ka/2)|}$$

pour les faibles valeurs de ω : $\omega = a\sqrt{\frac{K}{M}}|k| = v|k|$ où v est la vitesse du son





2 branches transverses
et
1 branche longitudinale

Pour un système <u>diatomique</u> : 2 constantes élastiques différentes (K,G)
les déplacements des atomes A (pairs) sont alors différents de ceux des atomes B (impairs)

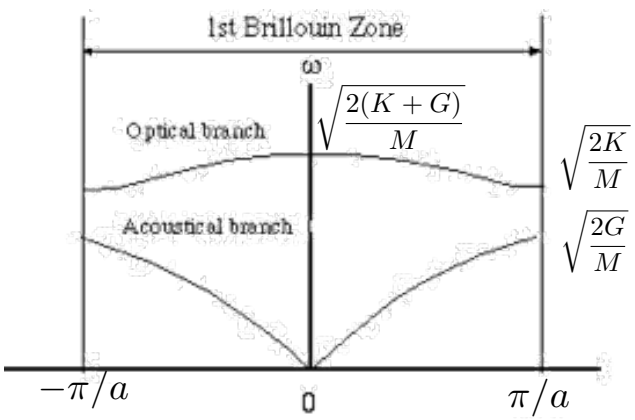
$$U(2n(a/2)) = u_1 e^{i(k2n(a/2)-\omega t)} \neq U(2(n+1)(a/2)) = u_2 e^{i(k2(n+1)(a/2)-\omega t)}$$

on obtient 2 équations :

$$[M\omega^2 - (K+G)]u_1 + (K + Ge^{-ka})u_2 = 0$$
$$(K + Ge^{ka})u_1 + [M\omega^2 - (K+G)]u_2 = 0$$

dont le déterminant doit être nul

$$\boxed{\omega^2 = \frac{K + G \pm \sqrt{K^2 + G^2 + 2KGcos(ka)}}{M}}$$



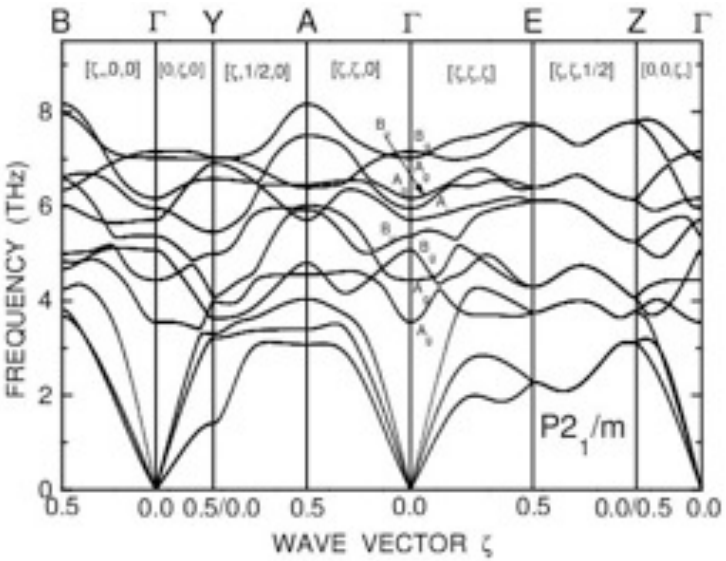
pour les faibles valeurs de ω : $\omega = \sqrt{\frac{KG}{2M(K+G)}}ka$

Remarque : on aurait également pu prendre des atomes de masses différentes (M1, M2) pour une seule valeur de K

$$\frac{u_1}{u_2} = \pm\frac{K + Ge^{ika}}{|K + Ge^{ika}|}$$

Si K >> G (ou k ~ 0)
Sur la branche optique u_1=-u_2 : les atomes vibrent en opposition de phase, la branche devient plate ($\omega = \sqrt{K/2M}$)
: «molécules» (quasi) indépendantes (légèrement couplées car G/K ≠ 0)

Sur la branche acoustique, les atomes vibrent en phase (u_1~u_2)
: «molécule de masse 2M» couplée par un ressort de faible raideur
(G, $\omega = \sqrt{K/2G}sin(ka/2)$)



et pour un motif plus complexe :
3 modes (branches) **acoustiques** + 3p branches **optiques**

Pour l'instant, on n'a considéré que les interactions entre premiers voisins : pour une interaction à tous les voisins :

$$\boxed{\omega^2 = \sum_{m>0} \frac{4K_m}{M} sin^2(\frac{kma}{2})}$$

si $\sum K_m m^2$ converge, on conserve les branches acoustiques linéaires (k->0) $\omega = a\sqrt{\sum_{m>0} \frac{K_m m^2}{M}} k$

mais si $\sum K_m m^2$ ne converge pas (=interaction A LONGUE PORTEE) la situation est plus compliquée, par exemple $K_m = K_0/m^p$ (p<3) : $\omega \propto k^{(p-1)/2}$

et souvent (voir classification des solides) **interaction = électrostatique = longue distance (avec p=1)**

si l'interaction électrostatique **était** à longue portée, il n'y aurait pas de mode acoustiques

$$\left.\begin{array}{l} \vec{rot}\vec{B} = \mu_0\vec{J} + \mu_0\epsilon_0\dfrac{\partial\vec{E}}{\partial t} \\ \vec{rot}\vec{E} = -\dfrac{\partial\vec{B}}{\partial t} \\ \vec{J} = \sigma\vec{E} \end{array}\right\} -\triangle\vec{E} = \frac{\omega^2}{c^2}(\overbrace{1+\frac{i\sigma}{\epsilon_0\omega}}^{\epsilon_r = 1-\omega_p^2/\omega^2})\vec{E}$$

dans les métaux

la propagation d'une onde électromagnétique n'est possible que si $\omega > \omega_p$ avec $\omega_p^2 = \frac{ne^2}{m\epsilon_0}$

de même il peut exister pour les ions un mode d'oscillation plasma

avec: $\Omega_p^2 = \dfrac{n(Ze)^2}{M\epsilon_0}$ = constante (mode optique)

mais **l'écrantage** (ici par les électrons de conduction) va jouer un rôle fondamental

$\omega^2 = \frac{\Omega_p^2}{\epsilon(k)}$ avec $\epsilon(k) = 1 + k_0^2/k^2$ $[V \propto (1/r)e^{-k_0 r}]$ donc pour $k \to 0, \boxed{\omega(k) \approx (\Omega_p/k_0)k}$

et on peut montrer que pour les électrons (presque) libres

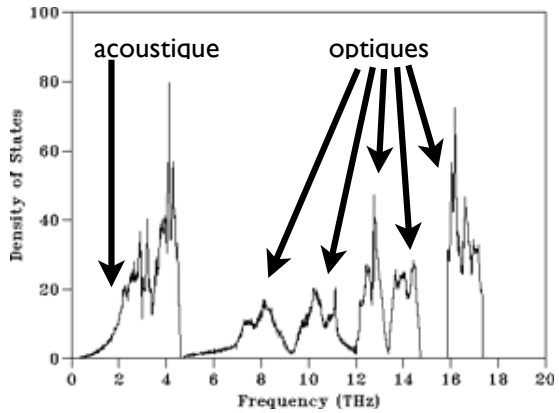
$$\boxed{v = \frac{\Omega_p}{k_0} \sim \sqrt{\frac{Zm}{3M}}v_F \sim v_F/100}$$

Comme pour les électrons on peut définir une densité d'états de modes :

$$\sum_s \frac{d^3k}{(2\pi)^3} = g(\omega)d\omega$$

modèle de DEBYE : ω=vk et $g(\omega) = \frac{3}{2\pi^2}\frac{\omega^2}{v^3}$ pour ω<ω_D (0 sinon)

modèle d'EINSTEIN : ω=ω_E et $g(\omega) = \rho\delta(\omega - \omega_E)$



La théorie classique donnerait C = 3Nk_B en désaccord (comme pour les électrons) avec l'expérience
un calcul QUANTIQUE est nécessaire = oscillateur HARMONIQUE

$$E = \sum_{k,s}(n_{k,s} + 1/2)\hbar\omega_s(k)$$ (s = polarisation)

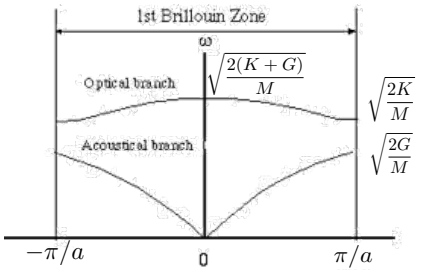
$n_{k,s}$=fonction de distribution de BOSE-EINSTEIN : $n_{k,s} = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_s(k)} - 1}$

$$c = \frac{C}{V} = \frac{1}{V}\sum_{k,s}\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_s(k)} - 1}\right)\hbar\omega_s(k)$$

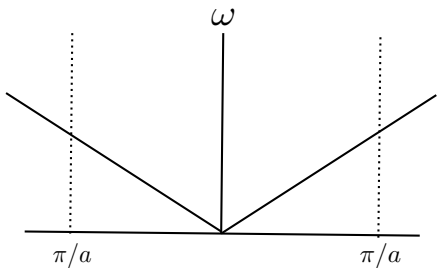
à basse température

$$\sum_k = \int\int\int \frac{d^3k}{(2\pi)^3}$$

et on remplace



par



$$\boxed{\omega = vk}$$

$\frac{\hbar\omega}{kT} >> 1 \rightarrow \infty$ à 3D sinon x^d

$$c = \frac{\partial}{\partial T}[k_B T \times (\frac{k_B T}{\hbar v})^3 \times \frac{3}{2\pi^2} \times \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1}]$$

$$\frac{1}{v^d} = \frac{1}{d}\sum_s \frac{1}{v_s^d}$$

$$\boxed{= \frac{2\pi^2}{5} k_B (\frac{k_B T}{\hbar v})^3}$$

totalement équivalent au rayonnement du corps noir

modèle de DEBYE

On introduit :

$$\left.\begin{aligned} \frac{4}{3}\pi k_D^3 &= \frac{(2\pi)^3}{V} N \\ \omega_D &= v k_D \\ k_B \Theta_D &= \hbar \omega_D \end{aligned}\right\} \quad c = \frac{12\pi^4}{5} n k_B (\frac{T}{\Theta_D})^3 = 234 (\frac{T}{\Theta_D})^3 n k_B$$

si $\frac{\hbar\omega}{kT} << 1$, $\frac{1}{e^x - 1} \sim \frac{1}{x}$ et $c \rightarrow 3\frac{N}{V} k_B$: DULONG-PETIT

ATTENTION : contrairement aux électrons pour lesquels T >> T_F (~ 10^4K), Θ_D ~ qq 100K
: ~ 100K : K,Bi,Pb jusqu'à 1860K : diamant (Al : 394K)

l'approximation c ~ T^3 n'est donc valable qu'à «basses» températures et généralement les données expérimentales doivent être décrites par
$c = \beta T^3 + \delta T^5 + ...$ ($+\gamma T$ pour les électrons)

et aux températures intermédiaires il faut également prendre en compte la contribution des branches optiques $\omega = \omega_E$ (E pour Einstein)

$$\rightarrow c^{opt} = \rho n k_B \frac{(\hbar\omega_E / k_B T)^2 e^{\hbar\omega_E / k_B T}}{(e^{\hbar\omega_E / k_B T} - 1)^2}$$

ρ = nombre de modes optiques

Soit l'opérateur TRANSLATION / $T_R f(r)=f(r+R)$ où R est un vecteur du RB

$$T_R(H\psi) = H(r+R)\psi(r+R) = H(r)\psi(r+R) = H(T_R\psi)$$

$T_R.H = H.T_R$, T_R et H ont un même jeu de vecteurs propres :

$$T_R\psi = C(R)\psi \quad \text{et} \quad H\psi = E\psi$$

$$T_R T_{R'}\psi = T_R\psi(r+R') = \psi(r+R'+R) = T_{R+R'}\psi$$

pour $\boxed{\vec{R} = n_1\vec{a_1} + n_2\vec{a_2} + n_3\vec{a_3}}$ $\quad C(\vec{R}) = C(\vec{a_1})^{n_1}C(\vec{a_2})^{n_2}C(\vec{a_3})^{n_3}$

$C(\vec{a_i})$ est un complexe que l'on peut écrire sous la forme $e^{2\pi i x_i}$

en écrivant $\boxed{\vec{k} = x_1\vec{b_1} + x_2\vec{b_2} + x_3\vec{b_3}}$ on a donc $C(\vec{R}) = e^{i\vec{k}\vec{R}}$

où $\boxed{\vec{a_i}\vec{b_j} = 2\pi\delta_{ij}}$ les vecteurs $\vec{b_i}$ définissent le **RESEAU RECIPROQUE**

$$\vec{b_1} = 2\pi\frac{\vec{a_2}\wedge\vec{a_3}}{\vec{a_1}.(\vec{a_2}\wedge\vec{a_3})}$$

car b_1 est perpendiculaire à a_2 et a_3

car $a_1 b_1 = 2\pi$

$$T_R\psi = \psi(r+R) = c(R)\psi = e^{i\vec{k}\vec{R}}\psi(r)$$

→ ψ peut se mettre sous la forme

$$\boxed{\psi(r) = e^{i\vec{k}\vec{r}}u_{\vec{k}}(r)}$$

avec $u_{\vec{k}}(r+R) = u_{\vec{k}}(r)$ THEOREME DE BLOCH

En l'absence de potentiel U (= interaction e/ions) : u_k=1 et $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ MAIS SI $U \neq 0 => E \neq \frac{\hbar k^2}{2m}$

et $v \neq \frac{\hbar k}{m}$

en effet $\hbar\vec{k}$ n'est PAS la quantité de mouvement car ψ n'est pas un vecteur propre de l'opérateur $\hbar\nabla/i$
mais appelé **moment cristallin**
toutefois k obéit aux même règles de quantification que le vecteur d'onde des électrons libres : $k_i = n2\pi/L_i$ (CLP)

k est *simplement* un vecteur du **RESEAU RECIPROQUE**

Le «but du jeu» sera in fine de trouver la nouvelle relation E(k)

En présence de U l'équation de Schrödinger HΨ=EΨ s'écrit :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}(e^{ikx}u_k(x)) + Uu_k(x)e^{ikx} = [\frac{\hbar^2}{2m}(\frac{\partial}{i\partial x}+k)^2 u_k(x) + Uu_k(x)]e^{ikx} = Eu_k(x)e^{ikx}$$

DL 1er ordre : $E(k+q) = E(k) + \frac{\partial E}{\partial k}q + ...$

$$H(k+q) = H(k) + \frac{\hbar^2}{m}(\nabla/i + k)q + ...$$

par «identification» (voir théorie perturbation) : $\frac{\partial E}{\partial k} = \int u_k^* \frac{\hbar^2}{m}(\nabla/i+k)u_k dr = \hbar \int \Psi^*(\frac{\hbar}{im})\nabla\Psi dr$

malgré la présence du potentiel U (interaction e/ions) la VITESSE MOYENNE peut être NON NULLE

$$v = \frac{\partial E}{\hbar \partial k}$$

l'électron peut se déplacer dans le réseau sans diminution de sa vitesse :
la résistance ne provient PAS des «collisions» avec les ions

De même on peut définir une masse effective : $\left[M^{-1}\right] = \frac{1}{\hbar^2}\left[\frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j}\right]$

et la formule de Drude peut se généraliser en : $[\sigma] = e^2\tau \int \left[M^{-1}\right] f(E)g(E)dE$

On appelle 1ere ZONE de BRILLOUIN

la cellule de Wigner-Seitz du réseau réciproque

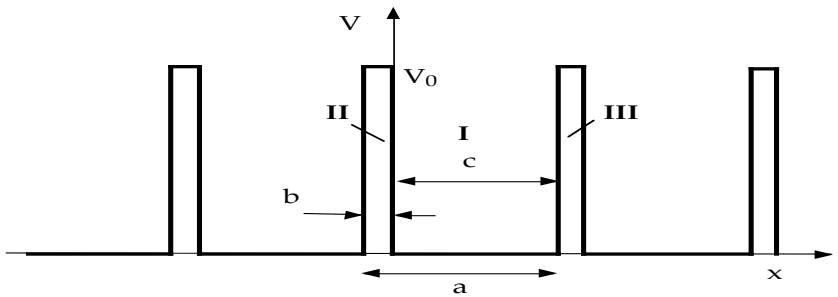
Remarque : k peut toujours être choisi dans la première zone de Brillouin (ou toute autre maille primitive du RR) car sinon il suffit de choisir

$$\vec{k'} = \vec{k} + \vec{K} \quad \text{et} \quad e^{i\vec{K}\vec{R}} = 1$$

mais il existe alors PLUSIEURS SOLUTIONS à l'équation de Schrödinger indexée par la lettre «n»

On appelle BANDE chacune des relations $E_n(k)$

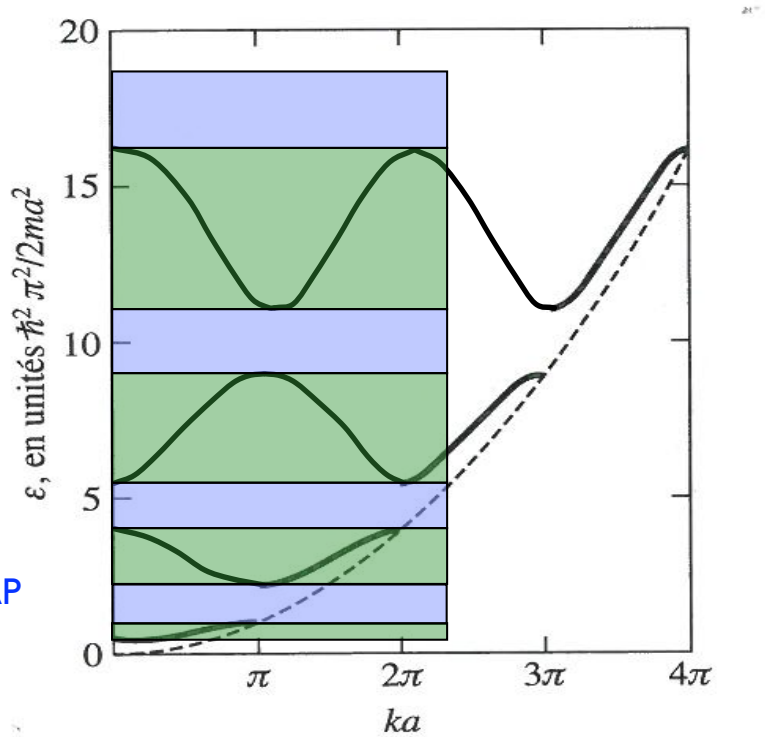
Modèle de Kronig-Penney



En écrivant les conditions de continuité entre I et II et I et III

Bande d'énergie permise
= BANDE «n»

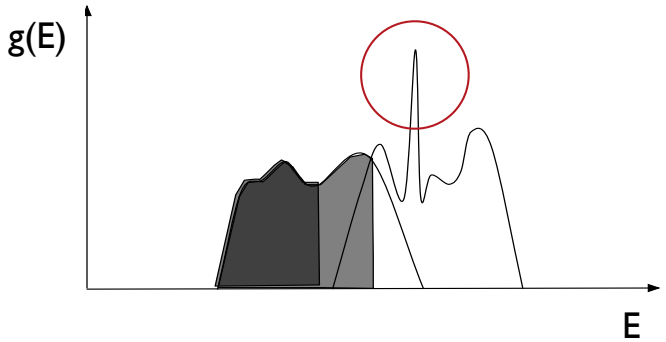
Zone d'énergie interdite = GAP



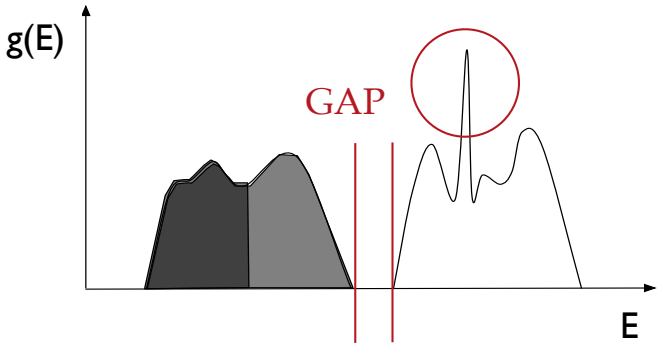
lorsque P (hauteur de la barrière) $\rightarrow \infty$ les seules valeurs de Ka permises deviennent nπ soit

$$E = n^2 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2}$$ électrons dans une boîte de taille a

A chacune de ces bandes est associée une densité d'état $g_n(E)$



Ces bandes peuvent se superposer



ou non, il existe alors des GAPS
= gamme d'énergie pour lesquelles g(E)=0

Pour certaines valeurs de E la densité d'états peut présenter un pic (singularité de Van Hove) ces pics sont associés aux valeurs de E pour lesquelles la vitesse s'annule, en effet on a toujours

$$g(E)dE = 2\frac{d^3k}{(2\pi/L)^3} = 2\frac{dS_k dk}{(2\pi/L)^3} \quad \text{donc si } \partial E/\partial k = 0 \text{ alors } g(E) \longrightarrow \infty$$

Chaque bande peut contenir 2N électrons
(N = nombre d'atomes)

Si le système est monovalent (ou plus généralement pour un nombre impair d'électrons) : la bande est à moitié pleine, la densité d'états à E_F est non nulle donc le système est métallique

Mais si le système est divalent (ou plus généralement pour un nombre pair d'électrons) : la densité d'états à E_F peut rester non nulle si les bandes se recouvrent = système métallique

ou au contraire s'annuler si les bandes sont disjointes = isolant
toutes les bandes sont soit totalement pleines ou totalement vides

Cas particulier I : électrons presque libres

Ce modèle consiste à supposer que le potentiel crée par les ions est faible. Bien qu'à priori irréaliste ce modèle s'avère être très performant pour décrire les systèmes des colonnes I,II,III et IV (couches s et p mais pas d). En fait le principe d'exclusion oblige les électrons de ces couches «lointaines» à «voyager» loin des ions et le potentiel des ions est *écranté* par l'ensemble des autres électrons

$$\Psi(r) = \sum_q C_q e^{iqr}$$ (combinaison linéaire d'ondes planes)

$$U(r) = \sum_K U_K e^{iKr}$$ (U est une fonction périodique)

Eq. Schrödinger → $$\sum_q e^{iqr}((\hbar^2 q^2/2m - E)C_q + \sum_K U_K C_{q-K}) = 0$$

k = q + K est un vecteur de la 1ere zone de Brillouin et K un vecteur du RR (cf Théorème de Bloch)

$$\boxed{(\hbar^2(k-K)^2/2m - E)C_{k-K} + \sum_{K'} U_{K'-K} C_{k-K'} = 0} \quad \text{(I)}$$

On suppose que $E \sim E_0(k-K_1)$ et $|E - E_0(k-K)| >> U$ pour $K \neq K_1$ alors : $\psi \sim e^{i(k-K_1)r}$

On peut ne conserver que 1er terme (K'=K1) dans la somme (I) $C_{k-K'} \sim 0$ pour $K' \neq K_1$

$$(E - E_0(k-K))C_{k-K} = U_{K_1-K} C_{k-K_1} + \dots \quad \text{Soit} \quad C_{k-K} \sim \frac{U_{K_1-K}}{E_0(k-K_1) - E_0(k-K)} C_{k-K_1}$$

En remplaçant dans (1) pour K=K_1, on a : $E = E_0(k-K_1) + \sum_K \frac{|U_{K-K_1}|^2}{E_0(k-K_1) - E_0(k-K)}$

Ce résultat n'est plus valable s'il existe plusieurs valeurs de K correspondant à la même valeur de E_0 (états dégénérés)

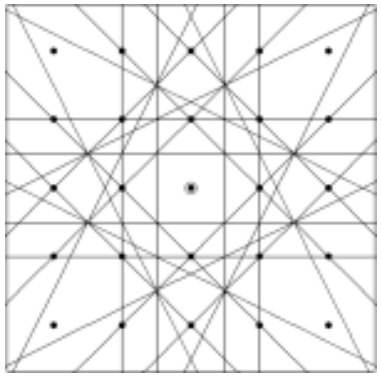
$$E \sim E_0(k-K_1) \sim E_0(k-K_2)$$

On pose K = K_2 - K_1, q = k - K_1 (centre en K_1) $|k-K_1| \sim |k-K_2| \Leftrightarrow |q| \sim |q-K|$

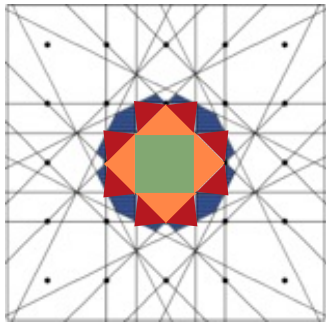
q se situe sur un plan médian entre O et K (plan de Bragg, k sur le plan médian entre K_1 et K_2)

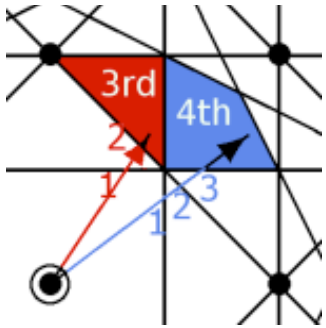
On trace l'ensemble des plans de Bragg : Ces plans permettent de définir des ZONES DE BRILLOUIN

On se situe dans la N^{ieme} zone de Brillouin lorsque l'on coupe N-1 plans de Bragg



Chaque zone de Brillouin contient exactement 2N électrons,
elles ont donc toutes la même surface
(on peut «replier» toute ZB sur la 1ere ZB)





exemple 4eme Zone de Brillouin
= 1ere Zone de Brillouin = 2eme ZB = 3eme ZB

Les bords de ZB sont les points du réseau réciproque pour lesquels l'interaction électron-réseau est importante : i.e. les points pour lesquels le modèle des électrons libres n'est plus applicable

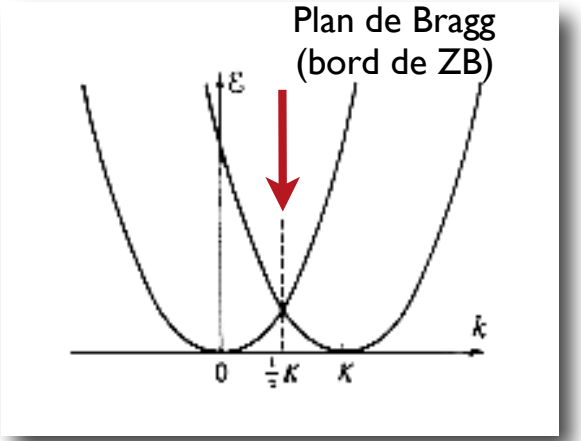
On doit cette fois conserver que 2 termes ($K'=K_1$ et $K'=K_2$) dans la somme (I)

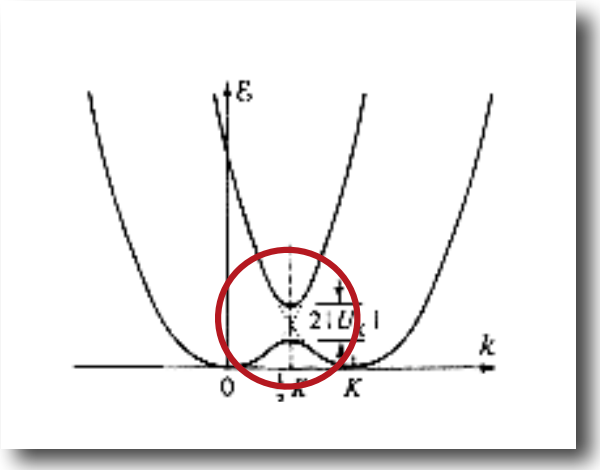
$$(E - E_0(k-K))C_{k-K} = U_{K_1-K}C_{k-K_1} + U_{K_2-K}C_{k-K_2} + ...$$

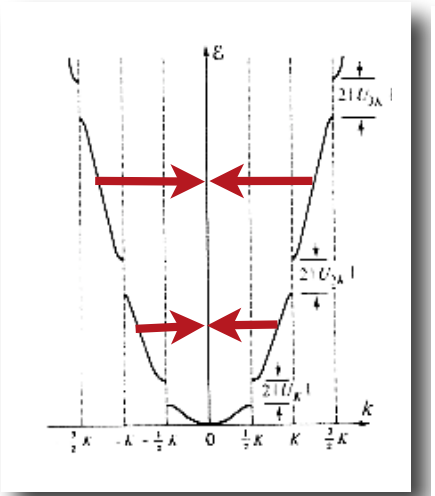
On peut montrer que dans ce cas E est donnée par $\begin{vmatrix} E - E_0(q) & -U_K \\ -U_K^* & E - E_0(q-K) \end{vmatrix} = 0$

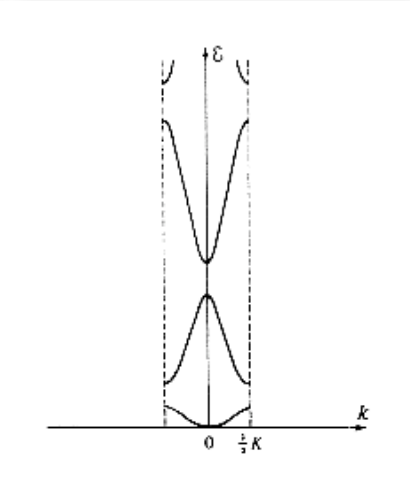
soit $$E = \frac{1}{2}(E_0(q) + E_0(q-K)) \pm \sqrt{(\frac{E_0(q) - E_0(q-K)}{2})^2 + |U_K|^2}$$

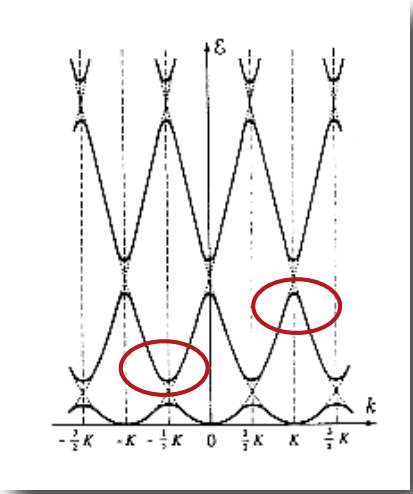
Ouverture d'un gap dans la relation de dispersion pour q appartenant à un plan de Bragg











BANDE 4

BANDE 3

BANDE 2

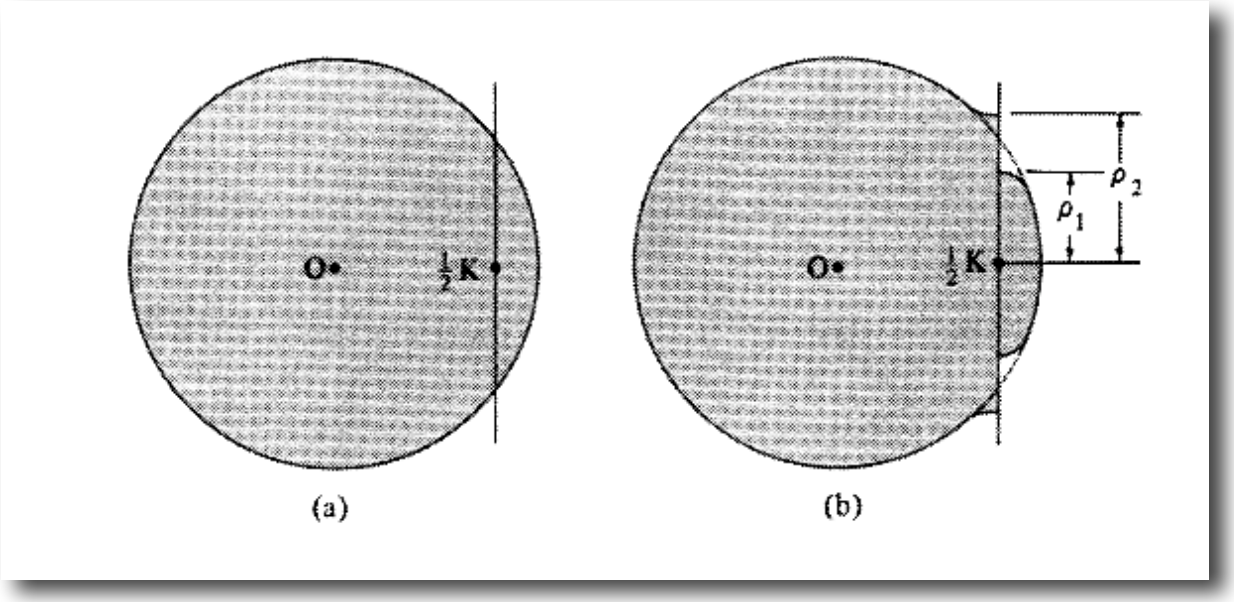
BANDE 1

idem pour tous bords de zone k=k+K : première ZB duplication possible aux autres ZB

On distingue alors des *électrons* et des *trous* en fonction de la courbure locale de la relation E(k) :

électrons = parabole "vers le haut" : m*>0 trous = parabole "vers le bas" : m* <0

Remarque : modification de la surface de Fermi



A 1D les différentes bandes se remplissent dans l'ordre,
si la valence est **impaire** la dernière bande est à demi-pleine et le système est **métallique**
et si n est **paire** toutes les bandes sont pleines et le système est **isolant**

La situation est plus complexe pour d>1 car ce remplissage ne se fait plus «dans l'ordre des bandes» **mais en E croissant**

Cas particulier 2 : liaisons fortes

A l'opposé du modèle des électrons presque libres ce modèle cherche à décrire les électrons «peu délocalisés» : proches de leur couche interne

avec un recouvrement partiel d'un site à l'autre.

Il s'agit essentiellement des couches d (ou s, p profondes).

Si le premier modèle part d'une combinaison d'ondes planes, ce second modèle part alors d'une combinaison d'orbitales atomiques
(les Ψ_m sont les états «m» liés associés à l'Hamiltonien «atomique»
(en fait des fonctions de Vannier))

$$\Psi(r) = \sum_R \Psi_m(r-R)e^{ikR}$$

(on peut vérifier que cette fonction d'onde vérifie bien le théorème de Bloch)

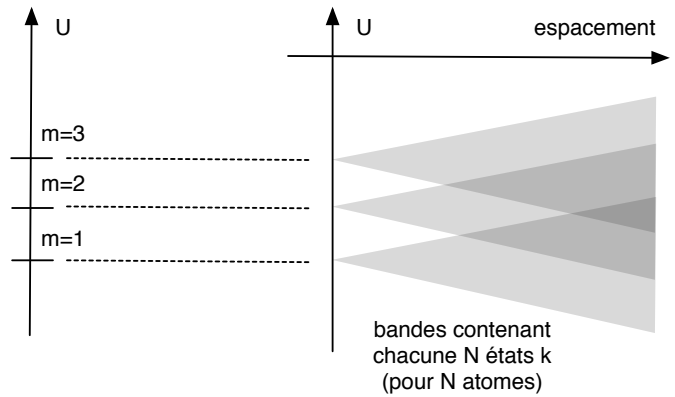
$$\Psi(r+R') = \sum_R \Psi_m(r-(R-R'))e^{ikR} = e^{ikR'}\sum_R \Psi_m(r-(R-R'))e^{ik(R-R')} = e^{ikR'}\sum_{R''} \Psi_m(r-R'')e^{ikR''}$$

en supposant que : H = H_{at} + U (U = couplage entre atomes) et que :

- le recouvrement des fonctions d'ondes atomiques est faible
- et $\int \Psi_m^*(r) U \Psi_m(r) d^3r = -\beta$
- et $\sum_{R\neq 0} \int \Psi_m^*(r) U \Psi_m(r-R) e^{ikR} d^3r = -2 \sum_{ppv} \gamma(R) cos(kR)$
- et γ isotrope

$$E = E_m - \beta - 2\gamma \sum_{ppv} cos(kR)$$

Remarque : on a également supposé ici que les niveaux atomiques sont bien disjoints, ces niveaux vont s'élargir pour former des bandes lorsque l'espacement entre atomes diminue (pour former le solide) et peuvent se recouvrir, on doit alors remplacer Ψ_m pour une combinaison linéaire de tous les Ψ_i ayant la même énergie : double somme sur i et R, le calcul se complique....



masse effective : **liaisons fortes :** $m^* = \hbar^2/2\gamma R^2$

et la largeur de la bande est 4γ donc si la bande est étroite les porteurs sont lourds (de moins en moins conducteurs)

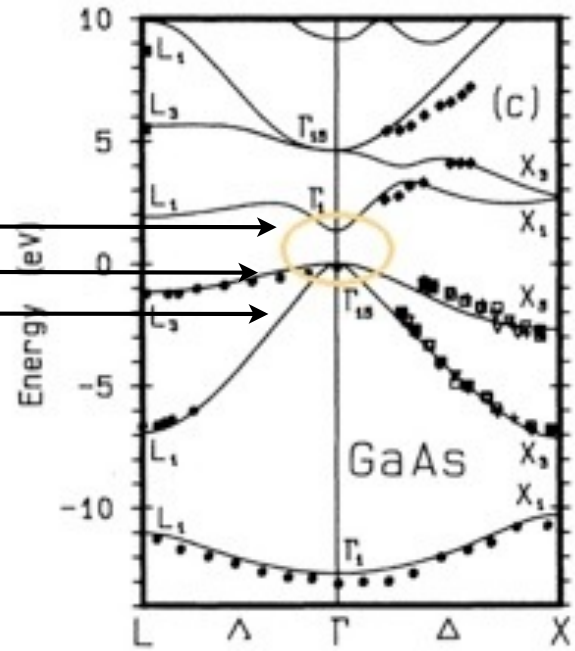
retour sur les e presque libres : $E(k) = \frac{1}{2}(E_0(k) + E_0(k-K)) \pm \sqrt{(\frac{E_0(k) - E_0(k-K)}{2})^2 + |U_K|^2}$

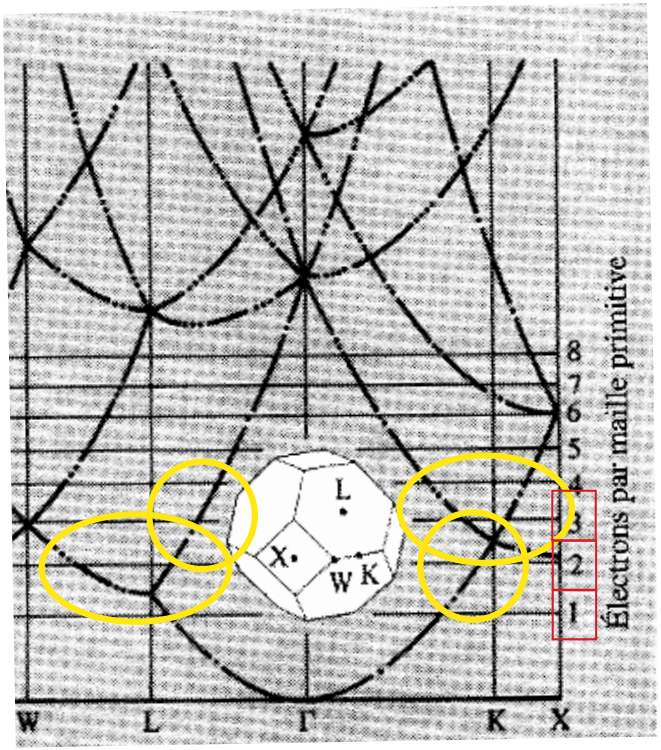
$$E_\pm(k) = [\lambda \pm U_K] + \hbar^2(k - K/2)^2[1 \pm 2\lambda/U_K]/2m + ...$$

avec $\lambda = \hbar^2(K/2)^2/2m$

soit par exemple : AsGa : m^*_e=0.07m
m^*_{hh}=-0.5m
m^*_{lh}=-0.08m

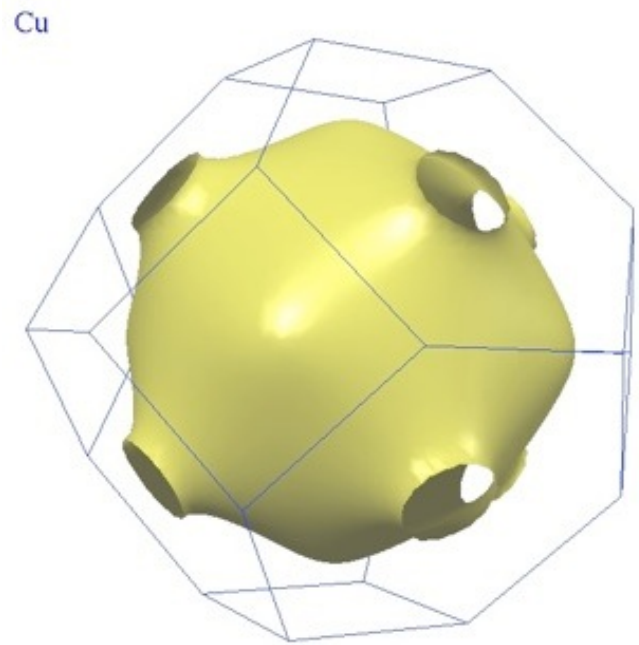
$$m^* = m/(1 \pm 2\lambda/U_K)$$





Pour Z=1, E_F ne coupe E(k) que dans la 1ere ZB, loin des bords de zone
La SF reste proche d'une sphere (e libres)

Pour Z=2, E_F coupe E(k) dans la 1ere ZB et la 2eme ZB

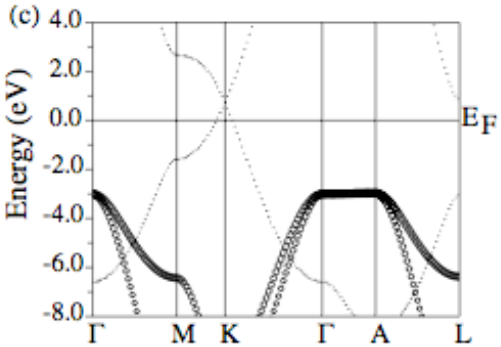


Si les différentes zones de Brillouin sont soit totalement vides soit totalement pleines [le niveau de Fermi se situe dans un gap pour TOUTES les directions de l'espace de k] les système est isolant, sinon il est métallique

seuls les systèmes pour Z paire peuvent être isolants (sauf correlations fortes)
cela dépend alors de la FORCE DU POTENTIEL : nature chimique de l'ion et...

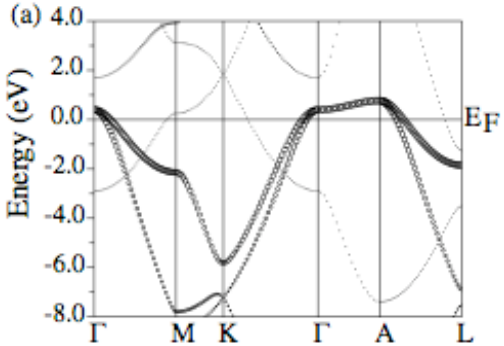
... de la symétrie du réseau

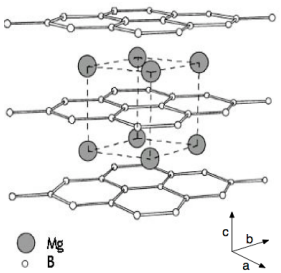
Carbone :
structure graphite
(hexagonal)



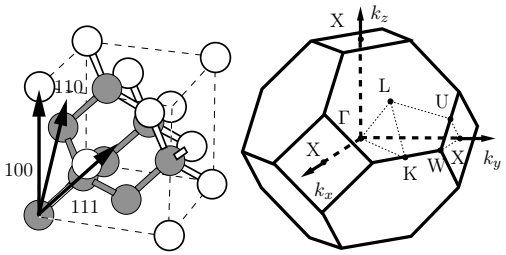
(semi-)métal

MgB_2 : structure graphite (hexagonal+ ions Mg^{2+} intercalés)

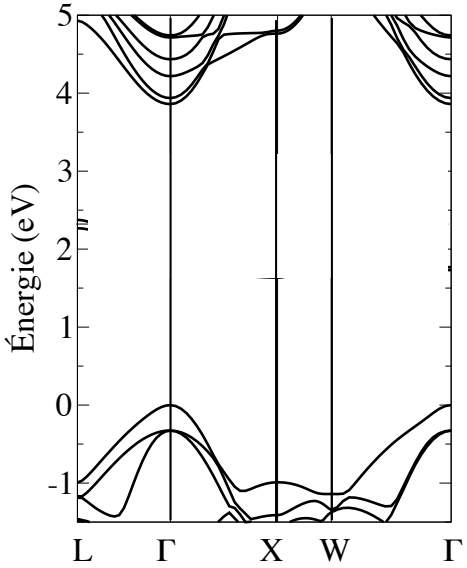




bon métal (supraconducteur)



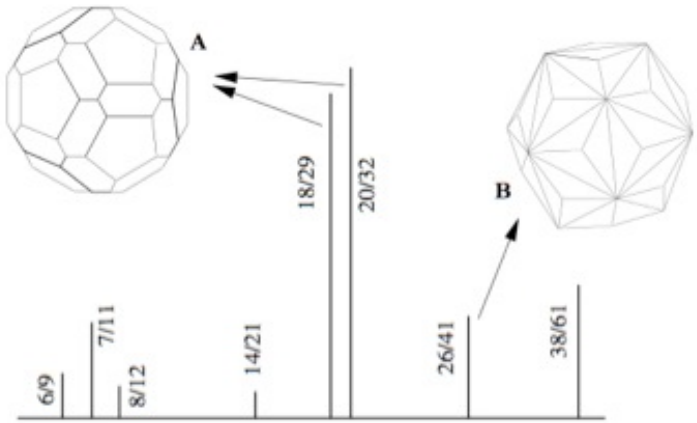
ou structure diamant
(cubique cfc)

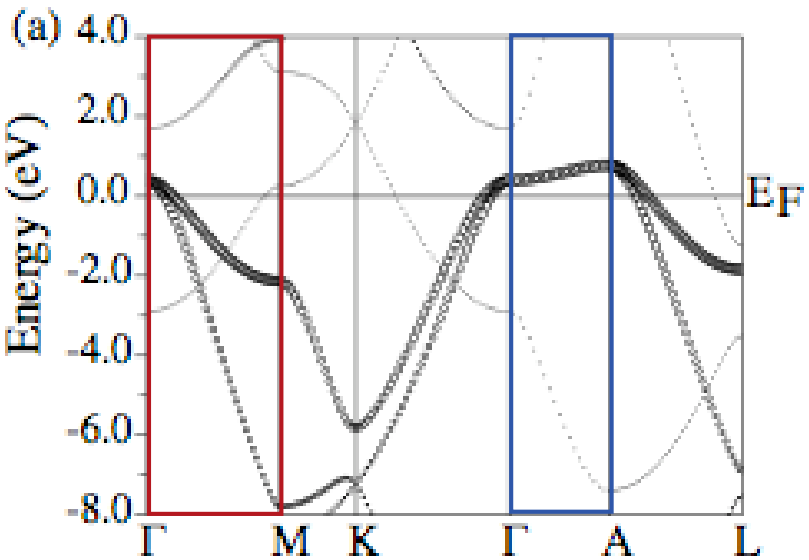


isolant à grand gap

pour obtenir des alliages intermétalliques isolants on a intérêt de trouver des structures pour lesquels la ZB est la plus symétrique possible (alliage de Hume-Rothery)

c'est aussi le cas des quasicristaux





plan x-y axe z

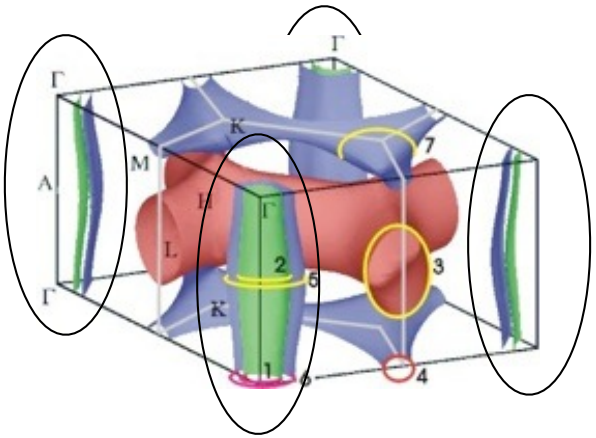
MgB_2

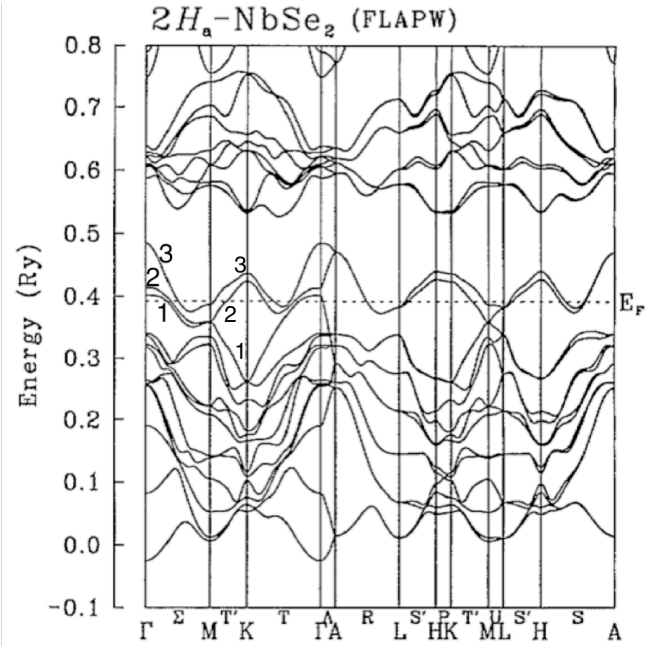
$$E = \hbar^2(k_x^2 + k_y^2)/2m^* \qquad -2\gamma cos(k_z c)$$

e (presque) libres de se déplacer dans le plan x-y

mais fortement liées à ce plan x-y (liaisons fortes selon z)

Surface de Fermi = «cylindre» ondulé le long de k_z (2 cylindres = 2 bandes)

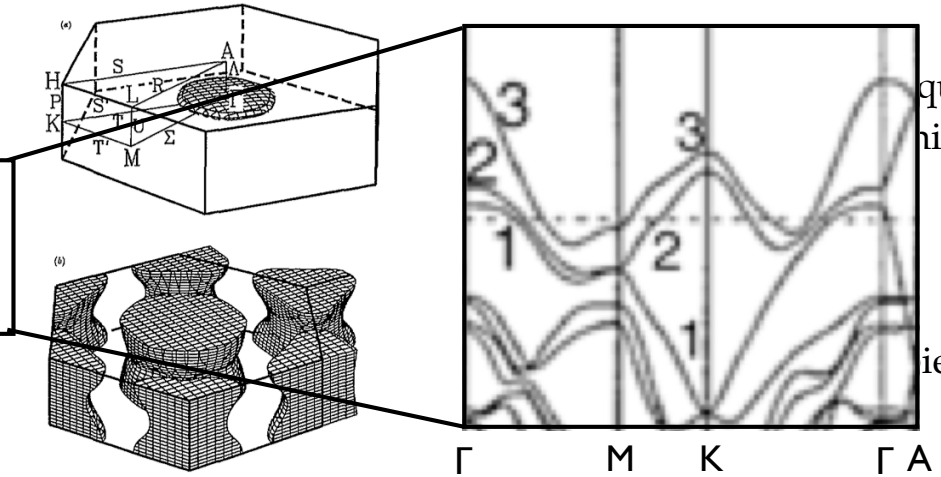




métallique ?

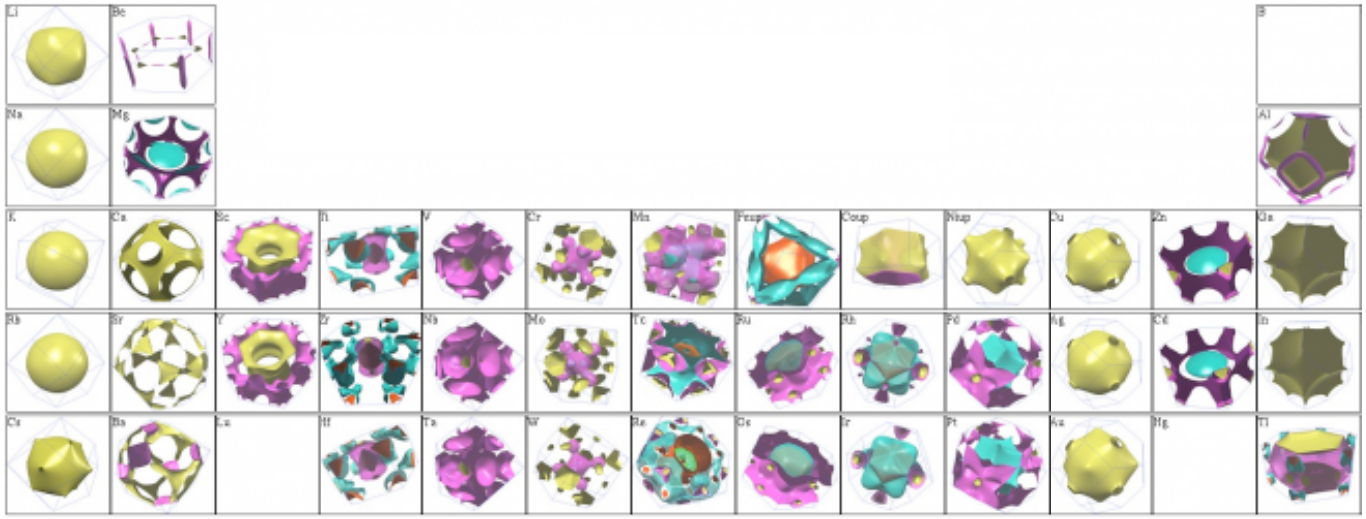
Nature des porteurs ?

Surface de Fermi associée ?



que libres 3D
nisotrope

ie importante



métaux transitions : SF compliquée

modèle e presque libres non valable
liaisons fortes

Z=1 : modèle e libres valide

Z=2 : SF réduite

Z=3 : SF = 2 nappes
(Structure hexagonal)

Z=2

Z=3
(Al : cfc)

métaux nobles : Z=1 :
modèle e libres valide

$$H = H^0_{el} + H_{Coul}$$

e indépendants
→E(k)

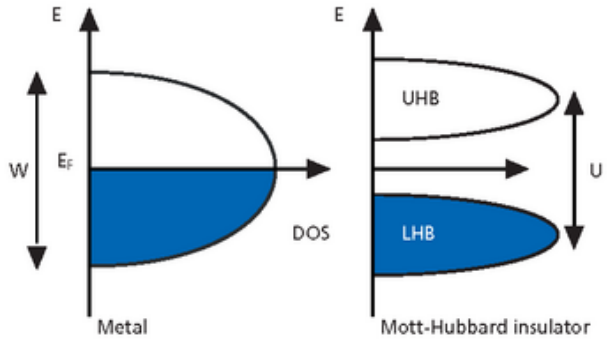
↓

isolant de bandes
n pair
+ structure cristalline

corrélations
→ M2

↓

un système à n impair
devrait être métallique
mais **répulsion Coulombienne** U
→ « splitting » de la bande
Isolant si **U>W** (Mott-Hubbard)



interactions écrantées

(voir M2) sur un longueur caractéristique

$$L^2_{TF} \sim (\frac{\pi}{4})^2 \frac{a_0}{k_F}$$

= longueur de THOMAS-FERMI

le système est métallique

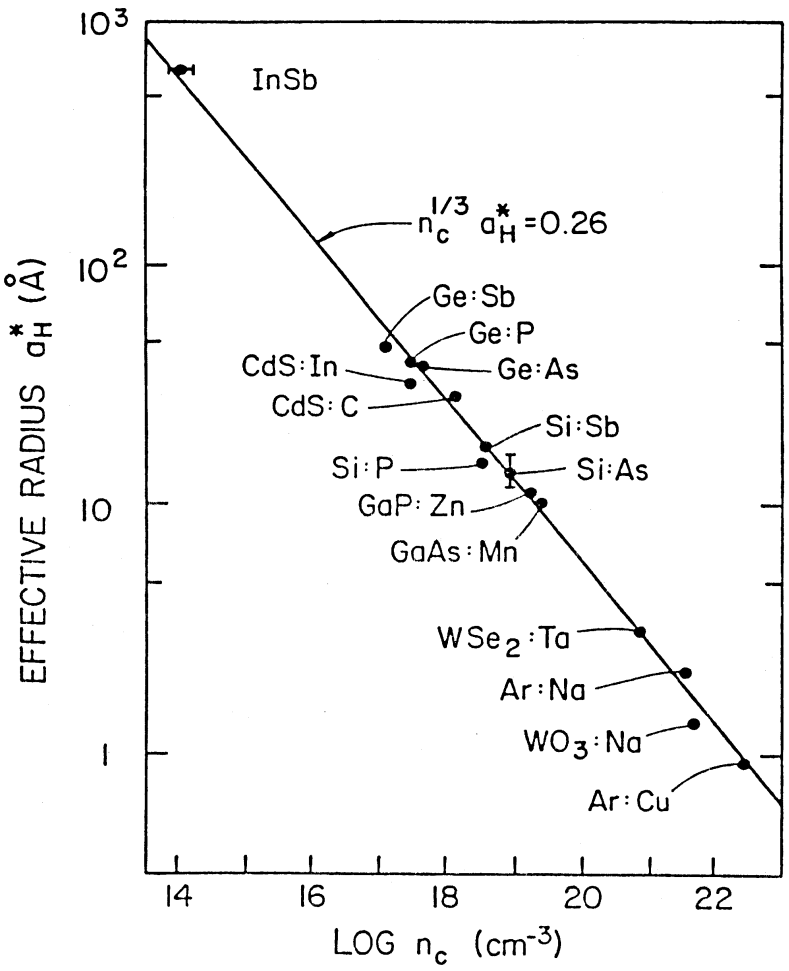
si $L_{TF} < a_0$

où a_0 = rayon de Bohr

i.e. $n_c^{1/3} a_0 > 0.2$

MOTT 1950

voir aussi Wigner 1943 :
cristallisation
d'un gaz d'électrons libre
en un réseau carré



Mais aussi : diffusion importante des électron en présence de **désordre**
→ localisation des états électronique
si $\mathbf{k_F l \sim 1}$ (l = libre parcours moyen)
(Anderson)

et $k_F \sim g(E_F)$
→ densité critique [seuil de « mobilité »]
en dessous de laquelle
le système devient isolant même si la densité est NON NULLE

conductivité critique

$$\sigma_c \sim 0.1 \frac{e^2}{\hbar a}$$

(a = distance interatomique)

ou PAS !
(transition de phase continue)

$$H = H^0_{el} + H_{Coul} + H_{ph} + H_{e-ph}$$

e indépendants
→E(k)
↓
isolant de bandes
n pair
+ structure cristalline

corrélations
→ M2
↓
un système à n impair
devrait être métallique
mais **répulsion Coulombienne** U
→ « splitting » de la bande
Isolant si **U>W** (Mott-Hubbard)

phonons
→ $\hbar\omega(q)$

$$\boxed{\sum_{k,q} \frac{|V_{k,q}|^2}{E(k) - [E(k+q) + \hbar\omega(q)]}}$$

↓
Les phonons sont à l'origine de
la **dépendance en température de la résistivité**
(ils «brisent» la périodicité en translation) :
$\rho = \rho_{def} + \rho_{phonons}(T)$

dans un métal : $\rho_{phonons} \propto 1/\tau \propto T$ (pour $T > \theta_D$) et $\propto T^5$ (pour $T < \theta_D$)

dans un semiconducteur **<u>n n'est plus constant</u>** et $\rho \propto \frac{exp[\Delta/k_B T]}{T^P}$

où $\Delta = E_{gap}/2$ et p~0 pour la diffusion par le réseau (p~3 pour la diffusion par les impuretés)

dans les cristaux (partiellement) ioniques (= polarisables), il peut y avoir une déformation locale du réseau au voisinage des électrons de conduction : déplacement possible de l'électron + déformation = POLARON

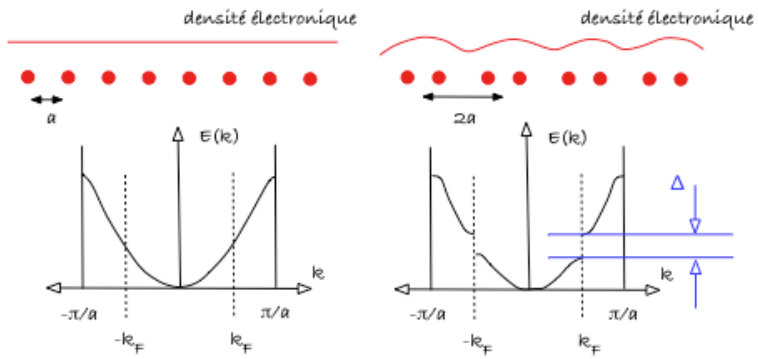
interaction effective e/e via « l'échange » d'un phonon (k,k')→(k-q,k'+q)

2 cas particuliers conduisent à $H_{e\text{-}ph}^1 + H_{e\text{-}ph}^2 < 0$: **ATTRACTION** ENTRE ELECTRONS

k'=k-q et **q couplent deux partie « en regard » de la surface de Fermi** (« nesting »)

→ fort ramollissement **du** phonon (q) → déformation STATIQUE = Onde de Densité de Charges

⇔ instabilités de Peierls
dans les systèmes 1D (voir TP)



k'=-k **quel que soit q** (et $V_{k,q}$=V : isotrope)

→ formation de **paires** de Cooper qui se condensent dans un état macroscopique unique = SUPRACONDUCTIVITE (BCS)

Dans les deux cas un **gap** apparaît dans la structure électronique à 1 électron
mais si R=0 pour le supraconducteur,
le piégeage de l'ODC par les défauts → R= ∞ (pour $V<V_{seuil}$) mais dV / dI = 0 pour $V>V_{seuil}$

Supraconducteurs :

1911 : **R=0** (Pb) Kammerlingh-Onnes/Holst
1933 : **B=0** Meissner/Ochsenfeld
1955 : théorie microscopique : BARDEEN-COOPER-SCHRIEFER

il existe un état d'énergie inférieure à E_F sur lequel vont se «condenser» les électrons compris entre E_F et E_F-Δ sous **forme de paires** avec

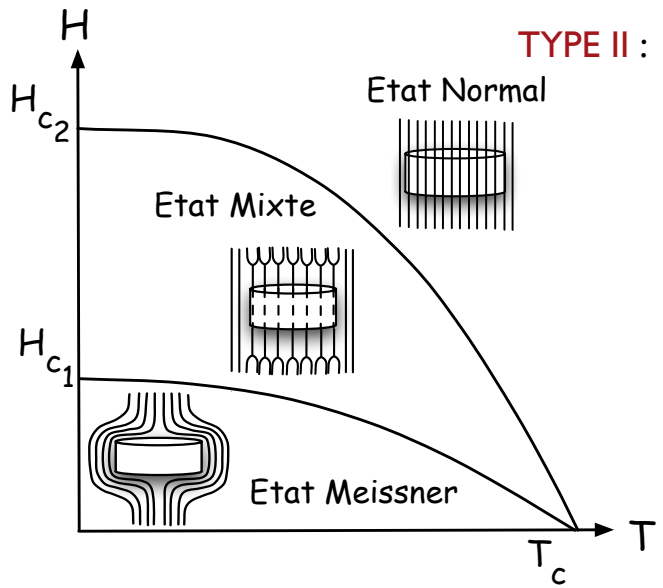
$$k_B T_c \sim \hbar\omega_D . exp(-1/\lambda) \qquad \lambda \sim 2V^2 g(E_F)/\hbar\omega_D - U$$

On peut montrer (principe d'incertitude) que la distance moyenne entre 2 électrons d'une paire est : $\xi \sim 0.2.\frac{\hbar v_F}{k_B T_c}$

Et : **B=0** au centre de l'échantillon, le champ est écranté sur une longueur caractéristique : $\lambda_L = \frac{m^*}{\mu_0 n q^2}$

on peut montrer qu'il existe ***2 types de supraconducteurs*** selon le rapport λ/ξ

Pour les supraconducteurs de type I (tous les métaux simples sauf Nb) : $\lambda/\xi<1/\sqrt{2}$ la supraconductivité est brutalement détruite au dessus d'un champ critique alors que pour les supraconducteurs de type II (tous les alliages) l'état Meissner (B=0) est séparé de l'état normal par un état mixte (= **VORTEX**)



$$\mu_0 H_{c1} = \frac{\Phi_0}{4\pi\lambda^2}(ln(\lambda/\xi) + 0.5) \qquad \mu_0 H_{c2} = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi^2}$$

Quels sont les composés supraconducteurs ?
presque tous les éléments purs sauf **Cu**,Ag,... et **Fe**,Co... (magnétiques)
La T_c maximale est 9.1K : Nb et jusqu'à 23K : Nb_3Ge dans les alliages

L'aventure semblait avoir touché à sa fin mais « on ne saura plus rien à l'époque où on croira tout savoir »
(Merlin l'enchanteur…)

1986 : Oxydes de **Cu (non BCS)** -> 138K,...

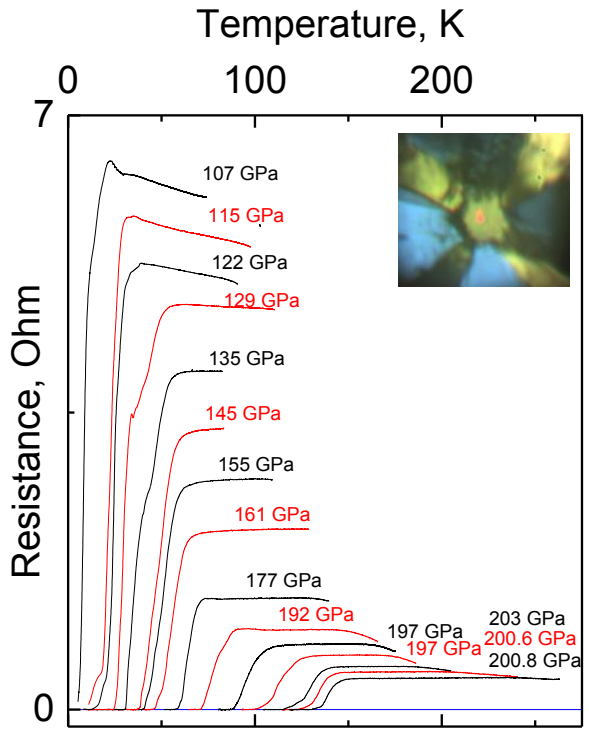
la compréhension du mécanisme physique à l'origine de cette nouvelle supraconductivité reste un des enjeux majeurs de la physique moderne

1988 : systèmes covalents (dopés) : A_3C_{60}
également diamant (2004) et Si (2006) dopés

2001 : MgB_2 «multigaps»

2008 : X(O,F)**Fe**As,… (T_c>50K)

2014 : **H_3S** sous pression > 150GPa = 1.510^6 bars… **T_c ~ 190K**



$$m\cancel{\frac{d\vec{v}}{dt}} = -m\cancel{\frac{\vec{v}}{\tau}} + q\vec{E}$$

METAUX

$$\vec{J} = nq\vec{v} = \sigma\vec{E} \qquad \sigma = \frac{nq^2\tau}{m}$$

Drude applique la théorie cinétique des gaz

- néglige les interactions e/e et e/ions (en dehors des chocs)
- e subissent des collisions instantanées (Drude suppose qu'il s'agit des ions), élastiques qui assurent l'équilibre thermique avec le bain
- La probabilité de subir un choc est dt/τ

SUPRACONDUCTEURS

$$\boxed{\sigma = \infty}$$

et $\boxed{\mathbf{B = 0}}$

diamagnétisme parfait
(au centre de l'échantillon)

Equations de Maxwell

$$\triangle\vec{B} = \mu_0\sigma\frac{\partial\vec{B}}{\partial t}$$ **ECRANTAGE** DU CHAMP

épaisseur de peau $\delta = \sqrt{\frac{2}{\mu_0\sigma\omega}}$

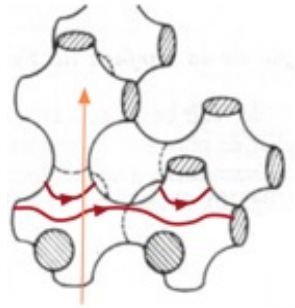
$$\triangle\vec{B} = \vec{B}/\lambda^2$$ **EXPULSION** DU CHAMP

$$\lambda^2 = \frac{m}{\mu_0 nq^2}$$ longueur de pénétration de London

électrons dans un champ magnétique

p → p-eA : Hamiltonien ⇔ oscillateur harmonique

electrons se déplacent sur SF en décrivant des orbites⊥ H



$$\frac{\hbar^2}{2m}(k_\perp^2 + k_z^2) \rightarrow \frac{\hbar e B}{m}(n + \frac{1}{2}) + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m}$$

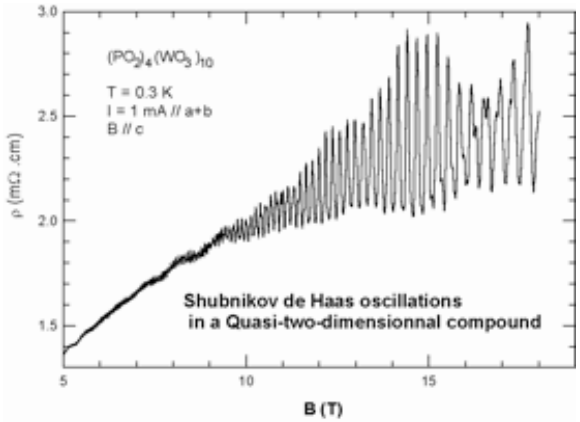
$$\frac{\hbar^2 A_k}{2\pi m}$$ ← Surface perpendiculaire à H

Le champ «sélectionne» les orbites entourant une surface (niveaux de Landau)

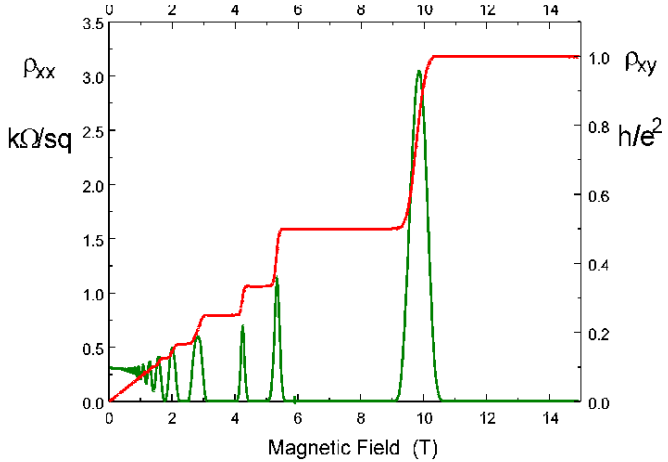
$$A_k = \frac{2\pi e B}{\hbar}(n + 1/2)$$

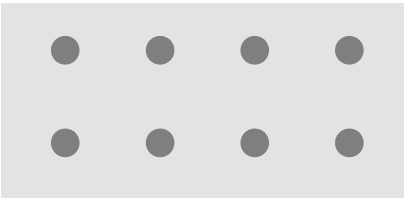
$$\boxed{\Delta(1/B) = \frac{2\pi e}{\hbar A_k^{ext}}}$$

Les surfaces «extrêmes» correspondent à la densité d'états la plus forte : oscillation de fréquence :



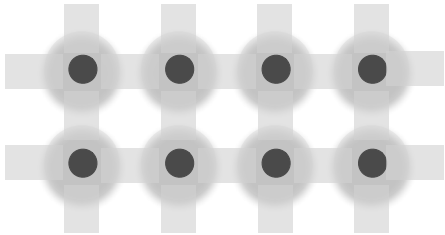
Effet Hall quantique





métaux

Isolants Covalents : distribution électronique spatiale ~ métaux mais pas de bandes partiellement remplies : distribution non uniforme (≠ ondes planes) : densité d'états faible dans les régions interstitielles : directions privilégiées = «liaisons» (chimiste : sp3 : diamant, sp2 : graphite) : Si,C,...



Isolants (covalents)

$$H = \sum_{i=1}^{N} -\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} - Ze^2 \sum_R \frac{1}{|r_i - R|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} = E_c + U^{ION} + U^{el} + U^{ECH}$$

U^{el} : interaction Coulombienne directe, U^{ech} = terme dit «d'échange» liée à la (anti-)symétrie de la fonction d'onde (M2)

Pour des ondes planes : $E_c = 3E_F/5$ (electrons libres) = $30.1/(r_s/a_0)^2$ [eV] avec $(4/3\pi r_s^3 = V/N)$ et $a_0 = h^2\varepsilon_0/\pi m q^2$

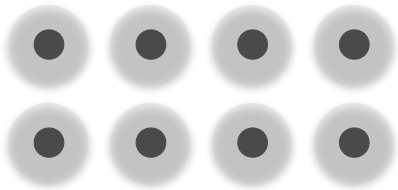
$U^{ION}+U^{el} = 0$ (pas de cohésion associée à l'interaction Coulombienne directe) - U^{ECH} = $- 12.5/(r_s/a_0)$ [eV]

-> valeur «universelle» pour $(r_s/a_0)_{eq} = 4.8$ mais l'expérience donne 2 à 6 selon les métaux

calcul «*réaliste*» (≠ondes planes) : $U^{ION}+U^{el}+U^{ECH} = -36.8/(r_s/a_0)$ [eV] soit $r_s/a_0 = 1.6$, pas mieux....

problème écrantage $e/r \rightarrow e^{-k_0 r} e/r$, volume occupé par les électrons de coeur $E_c \neq \frac{3E_F}{5}$

- **Moléculaires** : atomes : couches électroniques remplies : peu de changement dans le solide. Cohésion = forces de van der Waals (dipolaire E~1/r^6) :
Ne, Ar,K,... (gaz rares)

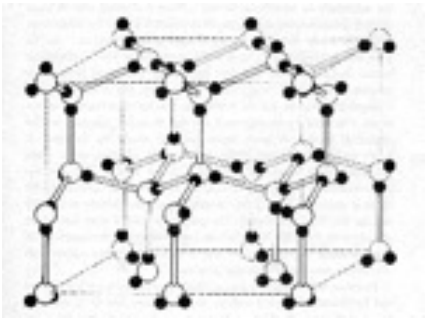


pas de déformation sensible des orbitales atomiques : bon résultat à partir d'une approche simple ,
U = **van der Waals** (-A/r^6) + potentiel répulsif à courte portée que l'on suppose B/r^{12} = Lennard-Jones

$$U_{TOT} = (1/2)\sum_{R\neq 0} U(R) \quad = 4\epsilon[(\sigma/d)^{12} - (\sigma/d)^6]$$

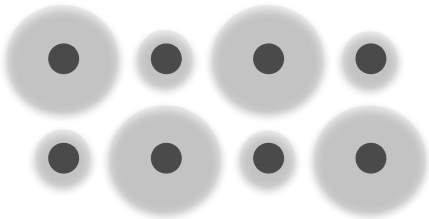
très bon accord avec mesures dans les gaz rares

- **Liaison hydrogène** :
(1) H proche de He stable pour seulement 2e sur couche externe : ne peut créer de liaison qu'avec UN atome ≠ covalents et
(2) énergie de ionisation 13.6eV plus forte que autres ions (Na^+,... ~ 4eV) ≠ionique.
«Ion H^+» = proton : rayon 10^{-13} m (10^5 fois plus petit que tous les autres ions)
H vient se «coller» sur ion électronégatif (O) le long de la ligne O-H-O = «liaison» (essentiellement dipolaire mais 10x plus forte que cristaux moléculaires).



A noter : forte entropie de configuration dans la répartition possible des H.

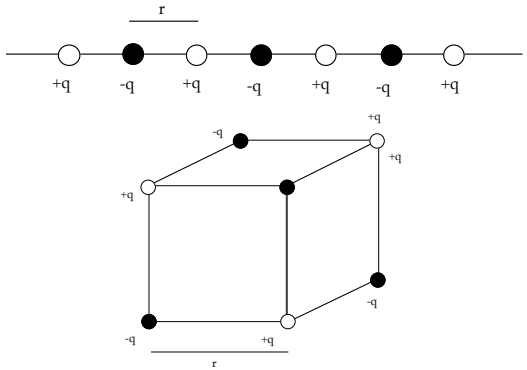
- **Ioniques** : comme pour les cristaux moléculaires la densité électronique reste localisée proche des ions mais dans ce cas un des composants a un (ou plusieurs) electron sur sa couche périphérique qui peut être «capté» par l'autre constituant pour donner A^+B^- : interaction électrostatique : NaCl,... (sels)



interaction **électrostatique** $U = -\frac{N}{2}\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 d}[\sum_R \frac{1}{\alpha(R+d)} - \sum_{R\neq 0}\frac{1}{\alpha(R)}] = -\frac{N}{2}\frac{\Omega e^2}{4\pi\epsilon_0 d}$

R = vecteur du réseau
d = distance A^+/B^-
et $|R| = \alpha(R)d$

Ω = constante de Madelung, comme pour les cristaux moléculaires, il faut rajouter une répulsion à courte portée : B/r^m, m : 6 à 10



chaine linéaire infinie : $\Omega = 2(1-1/2+1/3+...) = 2\mathrm{Ln}2 = 1.386$

cluster de 8 atomes : $\Omega = (3-3/2^{1/2}+1/3^{1/2}) = 1.456$

réseau cubique cfc (NaCl) : $\Omega = 1.748$