

Chapitre I

Fondements de l'équation mono-électronique

I.1 - L'équation de Schrödinger d'un cristal:

Un corps cristallin est un ensemble de noyaux et des électrons en interaction. L'état stationnaire de toutes les particules est décrit par

L'équation $H\psi = E\psi$ ----- (I.1)

tel que:

$$H = T_e + T_N + V_{e-e} + V_{N-N} + V_{e-N} = T + V$$
 ----- (I.2)

$\psi = \psi(\vec{R}_k, \vec{r}_i)$ fonction d'onde du cristal.

$E = E(k)$: L'énergie totale du système.

T : L'énergie cinétique des électrons et des noyaux.

V : L'énergie d'interaction électron-électron et électron-noyau et noyau-noyau.

donc:

$$H = \sum_i \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + \sum_k \frac{-\hbar^2}{2M_k} \Delta_k + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{k,l \\ k \neq l}} \frac{Z_k Z_l e^2}{|\vec{R}_k - \vec{R}_l|} - \sum_{i,k} \frac{Z_k e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|}$$
 (I.3)

e : la charge de l'électron

m : masse de l'électron

M_k : masse du noyau

r : définit la position de l'électron

R : " " " du noyau.

Z_k, Z_e : les nombres atomiques des noyaux k, l .

les énergies propres et les fonctions d'onde propres sont données par la solution de l'équation de Schrödinger (I.1)

La solution générale de l'équation (I.1) est impossible est cela revient à:

Les difficultés de calcul d'ordre technique, l'équation (I.1) contient $3(z+1)N$ variable, N étant le nombre d'atomes du cristal.

Exemple: pour $N = 5 \cdot 10^{22}$, $z = 14$ le nombre de variable sera donc 10^{24} .

La mécanique quantique moderne ne dispose aucune méthode pour résoudre les problèmes concernant un grand nombre de particule. Donc, il faut faire des approximations.

1.2 - L'approximation adiabatique (Born-Oppenheimer).

Dans cette approximation, on tient compte de la différence de masse entre les électrons et les noyaux $M_k \gg m \Rightarrow$ le mouvement des noyaux est lent par rapport aux électrons. Elle ignore les vibrations des noyaux et les considère immobiles.

Donc

L'énergie cinétique des noyaux $= 0 \Rightarrow T_N = 0$.

L'énergie d'interaction noyau-noyau est égale à une constante.

Par un choix convenable de l'origine égale à zéro

nous pouvons définir un nouveau hamiltonien, l'hamiltonien des électrons

$$H_e = T_e + V_{e-e} + V_{e-N} \quad \text{--- (I.4)}$$

$$= \sum_i \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + \sum_{i \neq j} \frac{1}{2} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{i,k} \frac{-Z_k e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} \quad \text{--- (I.5)}$$

↑
énergie
cinétique
des électrons

↑
leurs interactions
mutuelles

↑
interaction
entre les e^- et les noyaux.

L'équation de Schrödinger:

$$H \psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_k) = E_e \psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_k).$$

$\psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_k)$ dépend des coordonnées des électrons \vec{r}_i et de celle des noyaux immobiles. Elle décrit le mouvement des e^- dans un champ de noyaux au repos.

cette nouvelle équation représente un problème à N corps dont la résolution rigoureuse ne peut être obtenue avec les connaissances mathématiques actuelles. Il faut introduire d'autres approximations.

-3. L'approximation de Hartree - Fock

cette approximation consiste à supposer que chaque électron se déplace indépendamment dans un champ moyen créé par les autres électrons et les noyaux. on ramène le problème à N électrons à un problème à un seul électron. le problème à N corps en interaction se réduit à un problème d'électrons indépendants.

de l'équation (I.5)

$$H = \sum_i H_i + \sum_{i,j} H_{ij} \quad \text{----- (I.6)}$$

Dans cette approximation

l'hamiltonien peut être écrit comme une seule somme des hamiltoniens décrivant un seul électron

$$H = \sum_i H_i \quad \text{--- (I.7)}$$

$$\text{avec } H_i = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(\vec{r}_i) + \sum_k U_{ik}(\vec{r}_i) \quad \text{--- (I.8)}$$

$$\text{d'où: } U_{ik}(\vec{r}_i) = \sum_k \frac{-Z_k e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} = U^{\text{ion}}(\vec{r}_i) \quad \text{--- (I.9)}$$

c'est l'énergie de tous potentiels de l'électron i dans le champs de tous les noyaux k

$$U_i(\vec{r}_i) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad ; \text{ c'est le champ effectif de Hartree}$$

Dans ce cas l'électron ressent les champs électriques de tous les autres e^- .

On décrit les e^- restants par une distribution continue de charges négatives de densité de charge ρ ,

$$\mu_i(\vec{r}_i) = U_i^{\text{él}}(\vec{r}_i) = -e \int d\vec{r}' \rho(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}'|} \quad \text{--- (I.10)}$$

de telle façon que: $\rho_j(\vec{r}) = -e |\psi_j(\vec{r})|^2 \quad \text{--- (I.11)}$

La densité de charge électronique totale serait alors:

$$\rho(\vec{r}) = -e \sum_j |\psi_j(\vec{r})|^2 \quad \text{--- (I.12)}$$

j s'étend sur tous les niveaux à une e^- occupés.

En remplaçant (I.12) dans (I.10) et en posant $U = U^{\text{ion}} + U^{\text{él}}$, on

arrive à l'équation à un électron

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) + U^{\text{ion}}(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) + \left[e^2 \sum_j \int d\vec{r}' |\psi_j(\vec{r}')|^2 \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right] \psi_i(\vec{r}) \right] = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad \text{--- (I.13)}$$

L'ensemble des équations (I.13) [une pour chaque niveau à une e^- occupé $\psi_i(\vec{r})$] est appelé équation de Hartree.

La fonction d'onde du système électronique à la forme d'un produit de

de fonction d'onde de chacun des électrons, et l'énergie de ce système égale à la somme des énergies de tous les e^-

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \Psi_1(r_1) \Psi_2(r_2) \Psi_3(r_3) \dots \Psi_n(r_n) \quad \text{--- (I.14)}$$

$$E = E_1 + E_2 + \dots + E_N \quad \text{(I.15)}$$

L'équation (I.14) est bien une solution de l'équation $H\Psi = E\Psi$

mais il ne respecte pas le principe de Pauli. Ψ doit être antisymétrique

donc elle s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater.

$$\Psi = \Psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1, s_1) & \Psi_1(r_2, s_2) & \dots & \Psi_1(r_N, s_N) \\ \Psi_2(r_1, s_1) & \Psi_2(r_2, s_2) & \dots & \Psi_2(r_N, s_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_N(r_1, s_1) & \Psi_N(r_2, s_2) & \dots & \Psi_N(r_N, s_N) \end{vmatrix}$$

pour trouver une solution pour l'équation à un seul e^- , on fait un calcul consistant: on choisit $V(r) = U_0(r)$ puis on résout l'équation (I.13), on trouve ψ_0 , puis on remplace ψ_0 dans (I.13), on trouve $U_1(r)$ et ainsi de suite jusqu'à ce que $U_{n-1} = U_n$.

4. L'approximation de e^- libre: modèle des électrons libres

c'est l'approximation la plus simple pour décrire le mouvement des électrons

on néglige toutes les interactions, l'interaction entre les électrons ainsi que l'interaction des e^- avec les ions du cristal. chaque e^- est indépendant

autres. on peut utiliser ce modèle pour expliquer un grand nombre d'importantes propriétés physiques des métaux.

4.1 - Les états d'énergie.

Si on néglige tous les interactions, l'équation de Schrödinger pour un e^- libre

$$\text{est donnée par : } -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}) \quad \text{--- (1)}$$

ou $\psi(\vec{r})$ c'est la fonction d'onde.

La solution de l'équation (1) c'est $\psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ (forme d'une onde progressive)

$$\text{en remplaçant } \psi(\vec{r}) \text{ dans (1), on trouve : } -\frac{\hbar^2}{2m} (-k^2) \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}) \quad \text{--- (2)}$$

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

On représente le confinement de l' e^- (par l'attraction des ions) dans le volume V par une conditions aux limites sur l'équation (2).

$V = L_x L_y L_z$: un parallélépipède de côtés L_x , L_y et L_z .

On choisit les conditions aux limites de périodicité :

$$\left. \begin{aligned} \psi(x, y, z) &= \psi(x + L_x, y, z) \\ \psi(x, y, z) &= \psi(x, y + L_y, z) \\ \psi(x, y, z) &= \psi(x, y, z + L_z) \end{aligned} \right\} \text{conditions de Born-Von-Karman (3)}$$

résolvons l'équation (1) avec les conditions aux limites (3), on trouve

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad \text{et } E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad \text{--- (4)}$$

le \vec{k} est un vecteur indépendant de la position \vec{r} .

$\hbar\vec{k} = \vec{p}$ quantité de mouvement de l' e^-

la probabilité de trouver un électron quelque part dans tout le volume V

soit égale à l'unité

$$\int d\vec{r} |\psi_{\vec{k}}(\vec{r})|^2 = 1$$

Nous faisons maintenant appel aux conditions aux limites (1.3)

$$\psi_{\vec{k}}(x, y, z) = \psi_{\vec{k}}(x+L_x, y, z) \Rightarrow$$

$$e^{i(k_x(x+L_x) + k_y y + k_z z)} = e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)}$$

$$\Rightarrow e^{i k_x L_x} = 1$$

$$\Rightarrow k_x L_x = 2\pi n_x \Rightarrow \boxed{k_x = \frac{2\pi}{L_x} n_x}$$

$$\Rightarrow \boxed{k_i = \frac{2\pi}{L_i} n_i}$$

$i; x, y, z \quad n_i$ entier $-- (5)$

les composantes k_x, k_y, k_z sont quantifiées, ils déterminent avec le spin de l'électron l'état de l'électron.

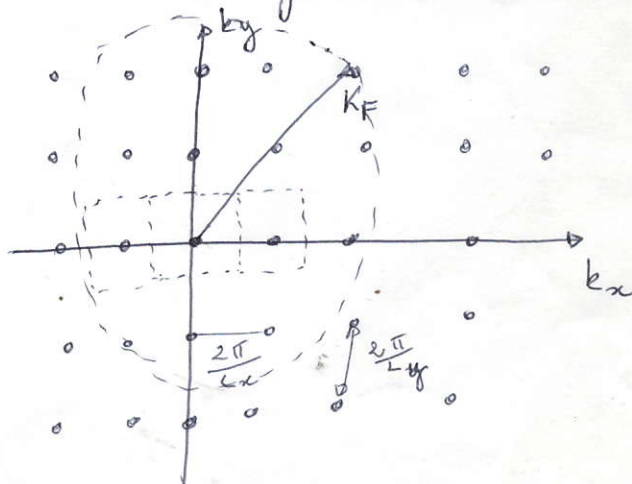
le vecteur \vec{k} peut être représenté par un réseau de points dans un espace de vecteurs d'onde \vec{k}

pour chaque \vec{k} sont ordonnés deux états, dans chaque point nous avons deux états de spin opposé d'après le principe de Pauli,

soit N nombre d'électrons, l'état de la plus basse énergie (l'état fondamental) est décrit par l'occupation de $\frac{N}{2} \vec{k}$ points de basse énergie avec chacune deux électrons.

Les points remplissent une sphère de rayon k_F (rayon de Fermi)

cette sphère s'appelle la sphère de Fermi



L'énergie à la surface de la sphère de Fermi s'appelle l'énergie de Fermi.

$E_F = \frac{\hbar^2 K_F^2}{2m}$.
 La surface de Fermi sépare les niveaux occupés par de ceux qui ne le sont pas.
 L'énergie de Fermi est l'énergie de l'état rempli le plus élevée dans l'état fondamental.

Chaque point a un volume de $\frac{(2\pi)^3}{V}$

$$\frac{4}{3} \pi K_F^3 = \frac{N}{2} \frac{(2\pi)^3}{V}$$

$$\Rightarrow K_F = \left(\frac{3N}{8\pi} \frac{(2\pi)^3}{V} \right)^{1/3} \Rightarrow \boxed{K_F = \left(\frac{3N\pi^2}{V} \right)^{1/3}} \quad \dots (6)$$

l'énergie $E_F = \frac{\hbar^2 K_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3N\pi^2}{V} \right)^{2/3} = (3n\pi^2)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m}$

concentration des $e^- = \frac{N}{V}$

D-4-2 - Densité d'états

Le nombre total d'électrons $N = \frac{V}{3\pi^2} K_F^3$

Donnons une expression du nombre d'états par unité d'énergie $g(E)$

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \Rightarrow k^2 = \left(\frac{2mE}{\hbar^2} \right)^{1/2}$$

le nombre total d'états d'énergie $E \leq E$

$$N = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2mE}{\hbar^2} \right)^{3/2} \quad \dots (7)$$

La densité d'état est définie par

$$g(E) = \frac{dN}{dE} = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2}$$

$$\boxed{g(E) = \frac{dN}{dE} = \frac{3}{2} \frac{N}{E}} \quad \dots (8)$$

physique du solide

Série 2

exercice 1

considère un segment de longueur L le long duquel les e^- sont susceptibles de se mouvoir librement $V=0$, à l'extérieur de ce segment leur énergie potentielle V est infinie.

quelle est la forme générale de la solution de l'équation de Schrödinger. préciser les solutions dans le cas des conditions aux limites fixes.

Représenter l'allure des trois premières fonctions d'onde.

on déduire ~~l'allure~~ la quantification du niveau d'énergie (centrique) autorisée.

quelle est l'expression littérale des trois premiers niveaux d'énergie, soit E_1, E_2, E_3 .

Application au cas de l'atome $L = 3 \text{ \AA}$;

quels sont les valeurs numériques en eV prises par E_1, E_2, E_3 .

L'atome a 2 électrons, quelle énergie minimale doit on communiquer à l'un de ces électrons pour le faire passer de l'état fondamental au premier niveau excité.

- Application au cas d'un métal $L = 3 \text{ mm}$. même question (3)

le matériau est constitué de atomes identiques et divalents ($2 e^-$ libres par atome), qui distants de $a = 3 \text{ \AA}$

Combien de niveaux d'énergie sont occupés dans l'état fondamental?
quel est l'énergie E_F du dernier niveau occupé

Représenter la courbe de dispersion des e^- libres dans le cos aux conditions aux limites fixes.

- Evoluer numériquement E_F, k_F ainsi que l'énergie minimale ΔE permettant de faire passer un e^- de l'état fondamental à un état excité.

on a $\frac{\hbar^2}{2m} = 3,8 \text{ eV \AA}^2$

exercice

On considère un électron de masse m , soumis à une énergie potentielle nulle à l'intérieur d'un parallélépipède rectangle de côtés a, b, c et ayant un de ses sommets en O et un autre au point M de coordonnées a, b, c .

La fonction potentielle est infinie à l'extérieur de la boîte rectangulaire.

1 - A quelle équation différentielle obéit la fonction d'onde de la particule.

2 - On cherche à résoudre cette équation par des solutions à variables séparées

du type $\phi(x, y, z) = \phi_x(x) \phi_y(y) \phi_z(z)$.

Montrer que l'équation du ψ se met sous la forme:

$$\frac{1}{\phi_x} \frac{\partial^2 \phi_x}{\partial x^2} + \frac{1}{\phi_y} \frac{\partial^2 \phi_y}{\partial y^2} + \frac{1}{\phi_z} \frac{\partial^2 \phi_z}{\partial z^2} = -\frac{2m}{\hbar^2} E, \text{ et}$$

pu'il suffit de résoudre les équations:

$$\frac{\partial^2 \phi_x}{\partial x^2} + k_x^2 \phi_x = 0, \quad \frac{\partial^2 \phi_y}{\partial y^2} + k_y^2 \phi_y = 0, \quad \frac{\partial^2 \phi_z}{\partial z^2} + k_z^2 \phi_z = 0$$

avec $k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = E \frac{2m}{\hbar^2}$.

3 - Intégrer les équations différentielles précédentes.

4 - Montrer que les conditions aux limites sur les parois de la cavité

imposent des solutions du type:

$$\phi_x = A \sin\left(\frac{n_x \pi}{a} x\right), \quad \phi_y = B \sin\left(\frac{n_y \pi}{b} y\right), \quad \phi_z = C \sin\left(\frac{n_z \pi}{c} z\right).$$

dans lesquelles les nombres quantiques n_x, n_y, n_z sont des entiers.

En déduire l'expression complète de la fonction d'onde résultante.

5 - Calculer les valeurs quantifiées de l'énergie totale E en fonction de n_x, n_y et n_z et les dimensions de la cavité.

6- Dans l'hypothèse de la cavité est cubique ($a=b=c=L$):

- trouver toutes les fonctions d'ondes pour les 3 premiers niveaux d'énergie distincts.
- donner l'expression de l'énergie pour chaque niveau.
- exprimer la dégénérescence de chaque niveau - c'est-à-dire - le nombre de fonctions d'ondes indépendantes ayant la même énergie.
Négligez l'existence du spin dans cet exercice.

Exercice 3

une particule de masse m se déplace librement dans une boîte rectangulaire

a) Si les dimensions de la boîte sont $2a_x, 2a_y, 2a_z$,

Calculer les expressions de la solution de l'équation de Schrödinger et les énergies correspondantes.

b) Si $a_x = a_y = a_z = a$, quelles sont les dégénérescences des deux premiers niveaux d'énergie