# Avant-propos

On peut grossièrement classer les différents états de la matière en trois grandes catégories: les gaz, les liquides et les solides. Dans cette classification, l'état solide se distingue de l'état fluide (gaz, liquides) par le fait que, dans le laps de temps réservé à son observation ou son utilisation, un solide est un système occupant, dans l'espace, un volume dont la forme globale ne dépend pas du récipient qui le contient. Ceci n'exclut cependant pas que, pour des temps d'observation plus longs, un solide puisse se comporter comme un liquide et finir par se déformer sous le seul effet de la pesanteur. D'un point de vue phénoménologique, on peut attribuer une « viscosité » à la matière et définir le solide comme étant un système dont la viscosité est suffisamment grande pour qu'elle empêche toute déformation notable sur le laps de temps imparti à son observation ou son utilisation. Cette dernière définition n'exclut cependant pas que l'on puisse « casser » ou « déformer » un « solide » en lui appliquant des forces mécaniques.

D'un point de vue macroscopique, les solides sont caractérisés par des propriétés variées : leurs propriétés mécaniques (les matériaux sont plus ou moins élastiques et offrent une plus ou moins grande résistance aux contraintes mécaniques), leurs propriétés électriques (certains matériaux sont conducteurs d'autres isolants), leurs propriétés optiques (certains matériaux sont transparents pour certaines gammes de longueurs d'onde, d'autres réfléchissent la lumière...). Si ces propriétés ont été extensivement étudiées et exploitées d'un point de vue phénoménologique (par exemple le développement de l'élasticité, de l'électromagnétisme dans la matière...), aucun modèle microscopique satisfaisant n'est cependant fourni par la physique classique, incapable d'expliquer ces propriétés variées par le seul biais de l'interaction électrique.

Il a fallu attendre le développement de la mécanique quantique et son application aux solides (aboutissant avant tout à la théorie quantique des solides) pour pouvoir expliquer puis exploiter la diversité des propriétés des solides. La mécanique quantique permet non seulement d'expliquer la distinction entre isolants et conducteurs, entre matériaux transparents et réfléchissants... mais elle permet d'expliquer des propriétés beaucoup plus spectaculaires (supraconductivité, luminescence...) et induit, dès 1945, la fabrication d'objets nouveaux (diodes, transistors, lasers...). La théorie quantique des édifices atomiques (molécules ou solides) constitue certainement l'un des plus grands champs d'application et de développement de la mécanique quantique. La physique des solides est donc complètement née au XX$^{e}$ siècle et ses applications ont connu un développement extraordinaire grâce à la synergie entre le développement des moyens de calculs permettant l'étude quasiment « ab initio » de systèmes de plus en plus complexes et des performances sans cesse croissantes de la technologie permettant l'obtention de composants électroniques de taille mésoscopique dans lesquels les effets quantiques prédominent.

Le contenu de ce livre, propose une découverte des propriétés des solides à deux niveaux de compréhension : le premier correspond au niveau du master première année et propose des approches simplifiées de l'existence des structures de bandes électroniques (électrons presque libres) des courbes de dispersion des phonons dans les systèmes unidimensionnels, des propriétés de transport dans l'approche semi-classique du temps de relaxation… l'autre niveau correspond au master 2 et bien au-delà, en détaillant suffisamment les approches théoriques ainsi que les techniques de calcul qui devraient permettre au lecteur de bâtir personnellement des codes de calcul aboutissant à la détermination ab initio des structures cristallographiques, au calcul des structures de bandes électroniques, aux courbes de dispersion des phonons dans les systèmes réels, puis enfin à la détermination réaliste des propriétés de transport et des propriétés optiques.

Jean-Louis Farvacque
Professeur à l'université de Lille
Mai 2009

# Sommaire

# I. Les grandes théories du XX$^e$ siècle

## 1. Introduction

L'étude des propriétés des solides nécessite une bonne connaissance de tous les domaines de la physique. C'est pour cette raison que ce premier chapitre est consacré à l'étude des principaux concepts de la physique générale et de leur évolution au cours du XX$^e$ siècle. Il est bien évident que son contenu très condensé ne peut pas servir de première lecture d'introduction à la physique et n'a pas la prétention de se substituer à des ouvrages plus détaillés. Il constitue simplement la base des pré-requis indispensables qui seront utilisés tout au long de cet ouvrage :

i) les bases de la mécanique classique (les lois de Newton) qui ont permis la découverte des deux grandes interactions régissant le monde macroscopique : l'interaction de gravitation (Newton), l'interaction électrique (Coulomb). Les conséquences de la loi de Coulomb puis la découverte du magnétisme (Laplace, Biot et Savart…) et des phénomènes d'induction (Faraday, Lenz…) conduisant aux équations de Maxwell,

ii) la relativité restreinte (Lorentz, Einstein) introduite pour rendre compte du fait que la lumière se propage à vitesse constante dans tout référentiel indépendamment du mouvement de la source lumineuse,

iii) le formalisme de la mécanique quantique (Bohr, De Broglie, Heisenberg, Schrödinger…) et son application à quelques systèmes simples. La mécanique quantique relativiste développée par Dirac et l'existence du spin des particules réelles,

iv) La distinction entre les fermions et les bosons et l'impact sur la statistique d'occupation des états quantiques de chacun des types de particules.

## 2. La mécanique classique et les interactions naturelles

### *2.1. Les principes de la mécanique classique*

Les lois de la mécanique classique sont connues depuis les travaux de nombreux physiciens du XVI$^e$-XVII$^e$ siècles tels que Galilée, Newton… Elles ont été formulées par Newton sous la forme de 3 principes :

- Le premier principe (principe d'inertie) stipule que lorsque, dans un référentiel galiléen, aucune action ne s'exerce sur un objet, celui-ci perpétue son état de mouvement. Autrement dit, soit il reste au repos soit il se déplace à vitesse constante.

- Le second principe (principe fondamental de la dynamique) stipule que toute action sur un objet lui procure une accélération. Si l'on représente ces actions par des vecteurs appelés « forces », il suffit d'affirmer qu'à tout moment l'accélération d'un objet est proportionnelle aux forces qui lui sont appliquées. Cependant il est nécessaire de pondérer l'accélération par un coefficient m appelé « masse d'inertie » afin de pouvoir distinguer les accélérations qui seraient produites par une même force mais appliquée à des objets d'inerties différentes. Ainsi

$$m\vec{a} = m\frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{d}{dt}(m\vec{v}) = \frac{d\vec{p}}{dt} = \vec{f} \tag{2.1}$$

où l'on a introduit la quantité de mouvement $\vec{p} = m\vec{v}$.

- Le troisième principe affirme que si deux objets sont en interaction, c'est-à-dire, exercent des forces mutuelles l'un sur l'autre, alors ces forces sont opposées. Ce dernier principe contient implicitement le principe de conservation de la quantité de mouvement.

### *2.2. Les forces naturelles*

L'ensemble de ces principes a permis la découverte des deux grandes interactions qui régissent le comportement des corps macroscopiques à savoir :

- l'interaction de gravitation stipulant, selon Newton, que deux objets ponctuels de masses graves $m_1$ et $m_2$ et situés en des points $M_1$ et $M_2$ exercent entre eux une force mutuelle

$$\vec{f}_{1\to 2} = -Gm_1m_2\frac{\overrightarrow{M_1M_2}}{\left|\overrightarrow{M_1M_2}\right|^3} = -\vec{f}_{2\to 1} \tag{2.2}$$

où $G = 6.67\ 10^{-11}$ MKSA est la constante de gravitation universelle.

- l'interaction électrique stipulant que les particules élémentaires sont également caractérisées par une charge électrique qui peut être positive, négative ou nulle. Selon Coulomb, deux objets ponctuels situés en des points $M_1$ et $M_2$ et portant respectivement des charges $q_1$ et $q_2$ exercent entre eux une force mutuelle

$$\vec{f}_{1\to 2} = \frac{q_1 q_2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{\overrightarrow{M_1M_2}}{\left|\overrightarrow{M_1M_2}\right|^3} = -\vec{f}_{2\to 1} \tag{2.3}$$

où $\varepsilon_0 \cong 1/(36\pi 10^9)$ est la permittivité du vide.

Tout se passe comme si chaque particule de masse m rayonnait un champ de gravitation

$$\vec{g}(\vec{r}) = -Gm\frac{\vec{e}_r}{r^2} \tag{2.4a}$$

et comme si chaque particule de charge q rayonnait un champ électrique

$$\vec{E}(\vec{r}) = \frac{q}{4\pi\varepsilon_0}\frac{\vec{e}_r}{r^2} \tag{2.4b}$$

Le principe de superposition (d'additivité des champs) permet le calcul des champs de gravitation et des champs électriques générés par des objets de forme quelconque :

$$\vec{g}(\vec{r}) = -G\sum_j m_j \frac{(\vec{r}-\vec{r}_j)}{\left|\vec{r}-\vec{r}_j\right|^3} \equiv -G\int \rho_m(r')\frac{(\vec{r}-\vec{r})'}{\left|\vec{r}-\vec{r}'\right|^3} d^3r' \tag{2.5a}$$

$$\vec{E}(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\sum_j q_j \frac{(\vec{r}-\vec{r}_j)}{\left|\vec{r}-\vec{r}_j\right|^3} \equiv \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\int \rho_e(r')\frac{(\vec{r}-\vec{r})'}{\left|\vec{r}-\vec{r}'\right|^3} d^3r' \tag{2.5b}$$

où l'on a introduit la masse volumique ainsi que la charge volumique telles que

$$\rho_m(\vec{r}) = \sum_j m_j \delta(\vec{r}-\vec{r}_j) \qquad \rho_e(\vec{r}) = \sum_j q_j \delta(\vec{r}-\vec{r}_j) \tag{2.5c}$$

La dépendance spatiale, issue de la symétrie sphérique de ces interactions, est identique pour les deux types de force. Les équations (2.5) peuvent être réécrites en utilisant l'identité

$$\overrightarrow{\text{grad}}_r\left(\frac{1}{\left|\vec{r}-\vec{r}'\right|}\right) = -\frac{\vec{r}-\vec{r}'}{\left|\vec{r}-\vec{r}'\right|^3} \tag{2.6a}$$

Il vient

$$\vec{g}(\vec{r}) = -\overrightarrow{\text{grad}}\left(-G\int \frac{\rho_m(r')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}d^3r'\right) = -\overrightarrow{\text{grad}}(V_{grav}) \tag{2.6b}$$

$$\vec{E}(\vec{r}) = -\overrightarrow{\text{grad}}\left(\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\int \frac{\rho_m(r')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}d^3r'\right) = -\overrightarrow{\text{grad}}(V_{élec}) \tag{2.6c}$$

Ces expressions, qui définissent explicitement les potentiels de gravitation $V_{grav}$ et électrique $V_{élec}$, impliquent également que la circulation des champs est nulle sur toute courbe fermée. Puisque, de manière générale, $\overrightarrow{\text{rot}}(\overrightarrow{\text{grad}}(f)) \equiv 0$, les champs de gravitation et électrique vérifient les équations locales

$$\overrightarrow{\text{rot}}(\vec{g}) = 0 \qquad\qquad \overrightarrow{\text{rot}}(\vec{E}) = 0 \tag{2.7}$$

Si une masse m est placée dans un champ de gravitation, elle subit une force

$$\vec{f}_{grav} = -m\overrightarrow{\text{grad}}(V_{grav}) = -\overrightarrow{\text{grad}}(mV_{grav}) \equiv -\overrightarrow{\text{grad}}(E_P) \tag{2.8a}$$

où l'on a introduit l'énergie potentielle $E_P = mV_{grav}$ de la masse ponctuelle m.

De même, toute particule de charge q placée dans un champ électrique créé par une distribution définie par la charge volumique $\rho_e(r)$ subit une force

$$\vec{f}_{élec} = -q\overrightarrow{\text{grad}}(V_{élec}) = -\overrightarrow{\text{grad}}(qV_{élec}) = -\overrightarrow{\text{grad}}(E_P) \tag{2.8b}$$

où l'on a introduit l'énergie potentielle $E_P$ de la charge ponctuelle q.

Les équations (2.8) montrent que les forces naturelles dérivent de l'énergie potentielle. Si l'on calcule le travail élémentaire des forces intervenant dans l'équation fondamentale de la dynamique (2.1) dans le cas de ces deux interactions fondamentales, il vient

$$\frac{dm\vec{v}}{dt}.d\vec{r} = -\overrightarrow{\text{grad}}(E_P).d\vec{r} \Leftrightarrow d\left(\frac{1}{2}mv^2 + E_P\right) = 0 \tag{2.9}$$

Ainsi, lorsqu'une particule évolue sous l'effet des forces conservatives, qu'elles soient de nature gravifique ou électrique, son « énergie mécanique » : somme de son énergie cinétique $E_C = \frac{1}{2}mv^2$ et de son énergie potentielle $E_P$ reste constante. Il est facile de généraliser ces résultats au cas de systèmes constitués d'un nombre quelconque de particules en définissant l'énergie cinétique stockée dans le système par la somme des énergies cinétiques de chaque particule et en notant que l'énergie potentielle $E_P(\vec{r}_1, \vec{r}_2, ...\vec{r}_N)$ dépend non seulement des champs dans lesquels elles sont placées mais aussi des interactions interparticulaires.

En calculant la divergence des champs donnés par les équations (2.6), on trouve d'autre part

$$\mathrm{div}(\vec{g}) = G\int \rho_m(r')\Delta_r\left(\frac{1}{|r-r'|}\right)d^3r'$$

$$\mathrm{div}(\vec{E}) = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\int \rho_e(r')\Delta_r\left(\frac{1}{|r-r'|}\right)d^3r' \qquad (2.10)$$

En utilisant l'identité $\Delta_r\left(1/|r-r'|\right) = -4\pi\delta(r-r')$, il vient alors

$$\mathrm{div}(\vec{g}) = -4\pi G\rho_m \qquad \mathrm{div}(\vec{D}) = \rho_e \qquad (2.11)$$

Dans ces lois locales on a posé $\vec{D} = \varepsilon_0\vec{E}$, vecteur qui caractérise la distribution de charges indépendamment du milieu dans lequel ces charges sont placées.

Ici s'arrête la similitude de la description des propriétés des champs de gravitation et des champs électriques. Cependant, dans le cas de l'interaction électrique, la mise au point de générateurs de tension (la pile Volta) puis le développement conséquent de l'électrocinétique ont permis d'autres découvertes concernant le comportement des charges en mouvement qui n'ont bien évidemment pas pu être obtenues dans le cas de la gravitation.

## 3. L'électromagnétisme

### *3.1. Le champ magnétique*

L'expérience montre que certains matériaux naturels (dits « matériaux magnétiques » parce que, dans l'antiquité, on en trouvait en abondance dans les provinces de Magnésie) exercent des forces sur tout conducteur parcouru par un courant. L'expérience montre qu'il existe une relation linéaire entre les forces magnétiques et tout élément de courant $I\vec{dl}$

$$df_x = I(\alpha_{xx}dl_x + \alpha_{xy}dl_y + \alpha_{xz}dl_z)$$

$$df_y = I(\alpha_{yx}dl_x + \alpha_{yy}dl_y + \alpha_{yz}dl_z) \qquad (3.1)$$

$$df_z = I(\alpha_{zx}dl_x + \alpha_{zy}dl_y + \alpha_{zz}dl_z)$$

L'analyse des symétries indique que les coefficients intervenant dans (3.1) constituent en fait une matrice anti-symétrique. Ainsi, 3 coefficients, donc un vecteur B, suffisent pour décrire l'interaction magnétique. Si l'on pose $B_x = \alpha_{yz}$ , $B_y = -\alpha_{xz}$ et $B_z = \alpha_{xy}$, il vient alors la loi de Laplace

$$d\vec{f} = Id\vec{l} \wedge \vec{B} \tag{3.2}$$

Si l'on décompose par la pensée le courant en une somme de charges ponctuelles q animées chacune d'une vitesse v, il est facile de montrer que tout se passe comme si chaque particule plongée dans un champ magnétique B subit la force

$$\vec{f} = q\vec{v} \times \vec{B} \tag{3.3}$$

Lorsqu'une boucle conductrice fermée (C) parcourue par un courant I se déplace de façon infinitésimale dans un champ magnétique, le travail des forces magnétique agissant sur toute la boucle de courant est égale à l'intégrale des travaux élémentaires de chaque portion $Id\vec{l}$ ayant chacune été déplacée d'un vecteur élémentaire $d\vec{l}'$, soit encore

$$dW = \int_C (Id\vec{l} \times \vec{B})d\vec{l}' = I\int_C \vec{B}.(d\vec{l}' \times d\vec{l}) = I\int_C \vec{B}.d\vec{S} = Id\phi \tag{3.4}$$

où $d\phi$ représente le flux du vecteur B à travers la surface balayée par la boucle lors de son déplacement infinitésimal. Supposons alors un déplacement infiniment lent ramenant la boucle à sa position de départ. Aucune énergie n'a pu être transformée en énergie cinétique lors de cette transformation quasi statique. Ainsi

$$\Delta W = I\oiint_S \vec{B}.d\vec{S} = 0 \equiv \iiint_V \mathrm{div}(\vec{B})d^3r \tag{3.5}$$

La surface coupée par la boucle peut être quelconque mais constitue, dans tous les cas, une surface fermée. L'expression (3.5) exprime ainsi une propriété fondamentale du champ magnétique qui s'exprime sous la forme locale

$$\mathrm{div}(\vec{B}) = 0 \tag{3.6}$$

Cette relation locale indique, mathématiquement, qu'il n'existe aucun point de l'espace d'où proviendraient les lignes de champ magnétique. Physiquement cela signifie qu'il n'existe aucune « particule » où encore « monopôle magnétique » qui serait susceptible de rayonner un champ magnétique.

De manière générale, nous avons remarqué que dans les deux interactions naturelles, toute particule de masse m (où q) était susceptible non seulement de rayonner un champ g (ou E) mais aussi de subir une force lorsqu'elle est plongée dans un champ du même type. S'il en est de même pour l'interaction magnétique,