

Roland Fortunier

Propriétés physiques des matériaux solides

Des métaux aux semi-conducteurs



Écoles
d'ingénieurs
Licence
Master

ellipses

Chapitre 1

Description physique

La naissance de la physique quantique vient de la *dualité onde-corpuscule*, selon laquelle toute particule peut être décrite comme une onde. Nous commençons donc ce chapitre par des rappels sur les ondes, puis nous analysons le rayonnement du corps noir, qui a permis d'introduire la constante de Planck h (tableau 1 de l'introduction générale) séparant les mondes quantique et classique. Ensuite, la description des particules comme des paquets d'ondes est présentée, et le paquet d'ondes gaussien donne une illustration de cette description.

1.1 Description d'une onde

Dès 1690, dans son traité, Christian Huygens [25] propose une description de la lumière sous forme d'ondes. Ses idées seront ensuite développées par Augustin Fresnel, puis par de nombreux autres scientifiques [26].

Aujourd'hui, toutes les ondes (électromagnétiques, sonores...) sont classiquement schématisées par des fonctions d'ondes complexes $\psi(\vec{r}, t)$, où \vec{r} est la position dans l'espace et t est le temps. La forme la plus simple de cette fonction est celle associée aux ondes planes, pour lesquelles cette fonction prend la forme suivante :

$$\psi(\vec{r}, t) = ae^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \quad \text{où} \quad \begin{cases} \vec{k} \text{ est le vecteur d'onde (en m}^{-1}\text{)} \\ \omega \text{ est la pulsation (en s}^{-1}\text{ ou Hz)} \\ a \text{ est l'amplitude d'onde} \end{cases}$$

Le vecteur d'onde, l'amplitude et la pulsation de l'onde sont indépendants du temps. En notant $k = \|\vec{k}\|$ et \vec{n} le vecteur unitaire dans la direction du vecteur d'onde \vec{k} ,

on peut dire que l'onde plane se propage à la vitesse constante $\frac{\omega}{k}$ dans la direction du vecteur \vec{n} (dans le vide, les ondes se propagent à la vitesse de la lumière c , on a $\omega = ck$). On peut en effet écrire la relation suivante :

$$\psi(\vec{r} + \Delta\vec{r}, t + \Delta t) = \psi(\vec{r}, t) \text{ si } \Delta\vec{r} = \Delta t \frac{\omega}{k} \vec{n}$$

1.1.1 Paquet d'ondes

La figure 1.1 donne un aperçu de la grande diversité des ondes électromagnétiques que nous côtoyons quotidiennement (lumière visible, ondes radio, téléphones portables...). Dans cette figure, les abscisses donnent des gammes de longueur d'onde et de fréquence.

La longueur d'onde λ correspond à la périodicité de la fonction $\psi(\vec{r}, t)$ dans l'espace, tandis que sa fréquence ν est l'inverse de sa périodicité en temps. On constate facilement sur l'expression de $\psi(\vec{r}, t)$ que $\lambda = \frac{2\pi}{\|\vec{k}\|}$ et $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$. Le *nombre d'onde* est également souvent utilisé. Il s'agit de l'inverse de la longueur d'onde λ , et il s'exprime donc en m^{-1} .

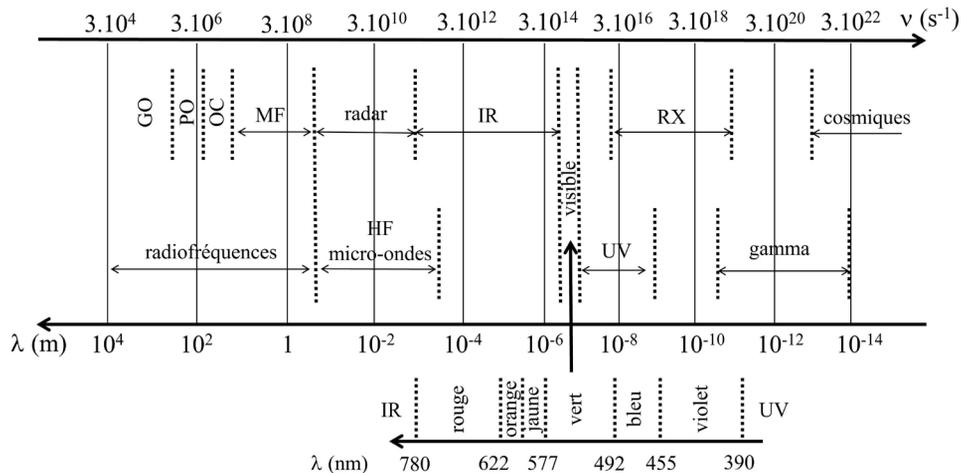


FIGURE 1.1 – Les ondes électromagnétiques

Les ondes réelles de la figure 1.1 se sont pas des ondes planes, avec une fréquence et une longueur d'onde fixées et constantes. En effet, une onde plane décrite par un vecteur d'onde \vec{k} et une pulsation ω constants ne peut pas avoir une amplitude a constante, car il faudrait une énergie infinie pour la générer dans tout l'espace.

Pour prendre en compte cette réalité, les ondes sont schématisées comme une somme d'ondes planes, chacune ayant son vecteur d'onde \vec{k} et son amplitude associée $\varphi(\vec{k}, t)$. C'est la notion de *paquet d'onde*, qui conduit à l'expression suivante de la fonction d'onde :

$$\boxed{\psi(\vec{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(\vec{k}, t) e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} d\vec{k}} \quad (1.1)$$

On constate dans l'équation 1.1 que la fonction d'onde $\psi(\vec{r}, t)$ d'un paquet d'ondes est la transformée de Fourier [27, 28] de la fonction $\varphi(\vec{k}, t)$ donnant l'amplitude de chaque onde plane qui le constitue. La position \vec{r} et le vecteur d'onde \vec{k} jouent donc des rôles symétriques dans la description des ondes, car en utilisant la transformée de Fourier inverse, on peut écrire la distribution $\varphi(\vec{k}, t)$ du vecteur d'onde en fonction de la distribution $\psi(\vec{r}, t)$ du vecteur position :

$$\boxed{\varphi(\vec{k}, t) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \int_{-\infty}^{\infty} \psi(\vec{r}, t) e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} d\vec{r}} \quad (1.2)$$

Dans les équations 1.1 et 1.2, le coefficient $(2\pi)^{\frac{3}{2}}$ est introduit pour des questions de normalisation, et les quantités $d\vec{k}$ et $d\vec{r}$ s'écrivent dans un repère cartésien $(0, x, y, z)$ respectivement $dk_x dk_y dk_z$ et $dx dy dz$. Il est important de constater maintenant que, si ψ_1 et ψ_2 sont deux fonctions d'ondes, avec comme transformées de Fourier associées φ_1 et φ_2 respectivement, alors le produit scalaire entre ces fonctions est conservé. En effet, le produit scalaire entre deux fonctions d'ondes étant défini comme l'intégrale sur tout l'espace du produit entre la première fonction et la conjuguée de la seconde, on a :

$$\begin{aligned} (\psi_1, \psi_2) &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^*(\vec{r}, t) \psi_2(\vec{r}, t) d\vec{r} \\ &= \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^*(\vec{r}, t) \left[\int_{-\infty}^{\infty} \varphi_2(\vec{k}, t) e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} d\vec{k} \right] d\vec{r} \\ &= \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_2(\vec{k}, t) \left[\int_{-\infty}^{\infty} \left[\psi_1(\vec{r}, t) e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \right]^* d\vec{r} \right] d\vec{k} \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_2(\vec{k}, t) \varphi_1^*(\vec{k}, t) d\vec{k} \\ &= (\varphi_1, \varphi_2) \end{aligned}$$

Cette relation est appelée *relation de Parseval-Plancherel* [29]. Elle stipule que la transformation de Fourier est isométrique, c'est-à-dire conserve la métrique associée à ce produit scalaire. En particulier, la norme associée à cette métrique est conservée.

On a donc pour deux distributions ψ et ϕ transformées l'une de l'autre, décrivant une même onde :

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 d\vec{r} = \int_{-\infty}^{\infty} |\phi|^2 d\vec{k} = A$$

Nous nous intéressons maintenant à l'évolution du paquet d'onde au cours du temps. Pour cela, on effectue un développement au premier ordre de la pulsation ω , en fonction du vecteur d'onde \vec{k} , autour d'une valeur initiale ω_0 en \vec{k}_0 . De plus, par analogie avec la vitesse d'une onde plane, nous allons noter \vec{v} la variation de ω autour de \vec{k} . On obtient :

$$\omega(\vec{k}) = \omega(\vec{k}_0) + \left. \frac{\partial \omega}{\partial \vec{k}} \right|_{\vec{k}=\vec{k}_0} \cdot (\vec{k} - \vec{k}_0) = \omega_0 + \vec{v} \cdot (\vec{k} - \vec{k}_0)$$

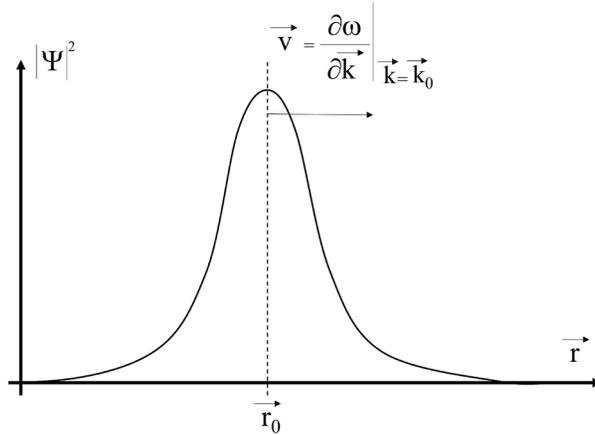


FIGURE 1.2 – vitesse de groupe d'un paquet d'onde

En incorporant maintenant ce développement dans l'expression 1.1, on peut écrire la fonction d'onde $\psi(\vec{r}, t)$ sous la forme d'une amplitude $a(\vec{r}, t)$ sur une onde porteuse de vecteur d'onde \vec{k}_0 et de pulsation ω_0 :

$$\psi(\vec{r}, t) = \underbrace{\left[\frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \int_{-\infty}^{\infty} \phi(\vec{k}, t) e^{i(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot (\vec{r} - \vec{v}t)} d\vec{k} \right]}_{a(\vec{r}, t)} e^{i(\vec{k}_0 \cdot \vec{r} - \omega_0 t)}$$

La distribution d'amplitude en position du paquet d'onde, $|\psi|^2$, est donc donnée par le carré du module de l'amplitude, $|a|^2$. Or, on constate que cette amplitude vérifie la

relation $a(\vec{r}, t) = a(\vec{r} - \vec{v}t, 0)$. Le paquet d'onde se déplace donc globalement à la vitesse \vec{v} . Cette vitesse est appelée *vitesse de groupe* du paquet d'onde (voir figure 1.2).

1.1.2 Relation d'incertitude

Nous établissons ici une relation fondamentale entre la localisation dans l'espace d'une onde et sa résolution en vecteur d'onde, appelée relation d'incertitude. Cette relation est souvent mentionnée en physique quantique, car elle a été mise en évidence dans ce cadre [30], mais elle découle en fait directement des propriétés de la transformée de Fourier, et est donc tout à fait applicable à un paquet d'onde quelconque. Nous la démontrons ici dans un cas monodimensionnel.

Nous notons r et k les valeurs de position et de vecteur d'onde respectivement, et nous considérons un paquet d'onde dont les distributions d'amplitude $|\psi|^2$ et $|\varphi|^2$ sont centrées sur des valeurs moyennes r_0 et k_0 . Ces valeurs, ainsi que l'écart quadratique de ces distributions, sont alors données sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} k_0 = \langle k \rangle &= \frac{1}{A} \int_{-\infty}^{\infty} k |\varphi|^2 dk \\ r_0 = \langle r \rangle &= \frac{1}{A} \int_{-\infty}^{\infty} r |\psi|^2 dr \\ (\Delta k)^2 &= \frac{1}{A} \int_{-\infty}^{\infty} (k - k_0)^2 |\varphi|^2 dk = \langle k^2 \rangle - \langle k \rangle^2 \\ (\Delta r)^2 &= \frac{1}{A} \int_{-\infty}^{\infty} (r - r_0)^2 |\psi|^2 dr = \langle r^2 \rangle - \langle r \rangle^2 \end{aligned}$$

Nous considérons ensuite l'intégrale suivante, où λ est un scalaire réel quelconque et $f(k) = e^{ir_0k} \varphi(k)$:

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} \left| (k - k_0) f(k) + \lambda \frac{df}{dk} \right|^2 dk$$

Cette intégrale est positive ou nulle quelle que soit la valeur de λ . D'autre part, elle peut s'écrire de la façon suivante :

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} (k - k_0)^2 |f|^2 dk + \lambda \int_{-\infty}^{\infty} (k - k_0) \left(f^* \frac{df}{dk} + \frac{df^*}{dk} f \right) dk + \lambda^2 \int_{-\infty}^{\infty} \left| \frac{df}{dk} \right|^2 dk$$

Il est important maintenant de remarquer que :

- l'amplitude de f est identique à celle de φ : $|f|^2 = |\varphi|^2$,
- la transformée de Fourier de f est la fonction $g(r) = \psi(r + r_0)$,
- la transformée de Fourier de $\frac{df}{dk}$ est la fonction $-irg(r) = -ir\psi(r + r_0)$.

Partant de ces remarques, on constate que le premier terme de l'intégrale I est proportionnel au carré de l'écart quadratique en vecteur d'onde, $(\Delta k)^2$. Ensuite, en utilisant le fait que le carré du module de la fonction f , intégrable, doit être nul à l'infini, le second terme peut s'intégrer par parties sous la forme :

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} (k - k_0) \left(f^* \frac{df}{dk} + \frac{df^*}{dk} f \right) dk &= \int_{-\infty}^{\infty} (k - k_0) \frac{d|f|^2}{dk} dk \\ &= [(k - k_0)|f|^2]_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} |f|^2 dk \\ &= 0 - A \end{aligned}$$

Enfin, le dernier terme peut être transformé en utilisant la transformée de Fourier de $\frac{df}{dk}$ et celle de f sous la forme :

$$\int_{-\infty}^{\infty} \left| \frac{df}{dk} \right|^2 dk = \int_{-\infty}^{\infty} r^2 |\psi(r + r_0)|^2 dr = \int_{-\infty}^{\infty} (r - r_0)^2 |\psi|^2 dr = A(\Delta r)^2$$

On en déduit finalement que l'intégrale I , positive ou nulle quel que soit λ , peut s'écrire $I = A((\Delta k)^2 - \lambda + \lambda^2(\Delta r)^2)$. Le discriminant de cette forme quadratique en λ doit donc être négatif ou nul, soit $1 - 4(\Delta k)^2(\Delta r)^2 \leq 0$. On obtient ainsi une inégalité fondamentale liant les écarts quadratiques en position et en vecteur d'onde :

$$\boxed{\Delta k \Delta r \geq \frac{1}{2}} \quad (1.3)$$

Cette relation est appelée *relation d'incertitude*. Il convient de bien noter ici qu'elle se déduit directement des propriétés de la transformation de Fourier. Cette relation signifie que, si une onde est fortement localisée (Δr faible), alors elle sera forcément polychromatique (Δk grand). Inversement, une onde monochromatique (peu de dispersion sur le vecteur d'onde) sera forcément très peu localisée (grande dispersion sur la position).

1.2 Quantification de l'énergie

Nous voyons dans ce paragraphe l'idée directrice de la physique quantique : la quantification de l'énergie. Dans un premier temps, cette quantification est présentée comme la seule façon de simuler le rayonnement du corps noir, en introduisant une constante fondamentale : la constante de Planck. Ensuite, ce modèle de quantification est appliqué à un électron gravitant autour d'un noyau. C'est le modèle de Bohr.

1.2.1 Le corps noir et la constante de Planck

L'application la plus classique de la théorie des ondes est l'étude du rayonnement d'un corps noir. Un corps noir est un corps capable d'absorber toute la lumière qu'il reçoit, pour la réémettre dans une gamme de longueurs d'onde différentes de celle reçue (pas de réflexion). Il absorbe et émet donc continuellement de l'énergie sous forme de radiations électromagnétiques. A l'équilibre, un corps noir est à une température T constante et homogène car les taux d'absorption et d'émission d'énergie sont égaux.

Le rayonnement émis est caractérisé par une distribution spectrale en énergie U . Il s'agit de l'énergie émise par le corps noir par unité de volume et par unité de fréquence. Elle s'exprime donc en $\text{J}\cdot\text{m}^{-3}\text{Hz}^{-1}$, ou $\text{J}\cdot\text{sm}^{-3}$. Elle ne dépend que de la température T du corps noir et de la fréquence ν du rayonnement émis. En particulier, elle ne dépend ni de la forme du corps, ni de la nature du milieu.

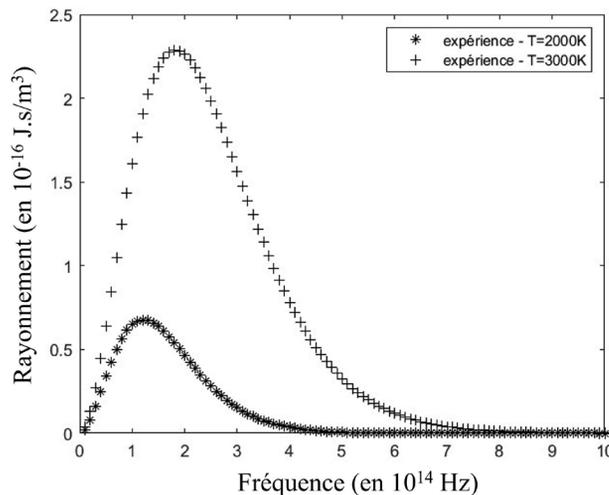


FIGURE 1.3 – Evolution expérimentale de $U(T, \nu)$

La figure 1.3 donne l'évolution expérimentale de la densité spectrale de rayonnement U , avec la fréquence ν , pour deux températures T . Pour reproduire cette courbe, nous allons calculer les modes de rayonnement par unité de volume et de fréquence, puis les multiplier par leur énergie pour obtenir U . Nous verrons que l'hypothèse principale concerne le calcul de l'énergie moyenne d'un mode, et que la quantification de ces énergies par Max Planck a permis de reproduire la courbe expérimentale.

Modes de rayonnement

Pour reproduire le rayonnement du corps noir, nous considérons un corps diélectrique rectangulaire de dimensions L_x ($0 \leq x \leq L_x$), L_y ($0 \leq y \leq L_y$) et L_z ($0 \leq z \leq L_z$), dont les parois planes sont parfaitement conductrices. Son rayonnement est un champ \vec{E} solution des équations de Maxwell, qui s'écrivent ici simplement, en plus de la condition de Gauss $\text{div}(\vec{E}) = 0$, comme l'équation de propagation de ce champ $\Delta \vec{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0$, où c est la vitesse de la lumière. De plus, comme les parois sont parfaitement conductrices, le champ \vec{E} doit satisfaire sur chaque paroi les conditions aux limites $\vec{E} \wedge \vec{n} = \vec{0}$, où \vec{n} est la normale à la paroi considérée.

On cherche une solution comme superposition d'ondes planes de la forme $\vec{G} e^{-i\omega t}$, où \vec{G} est défini de la façon suivante :

$$\vec{G} = \begin{cases} e_x \cos(k_x x) \sin(k_y y) \sin(k_z z) \\ e_y \sin(k_x x) \cos(k_y y) \sin(k_z z) \\ e_z \sin(k_x x) \sin(k_y y) \cos(k_z z) \end{cases}$$

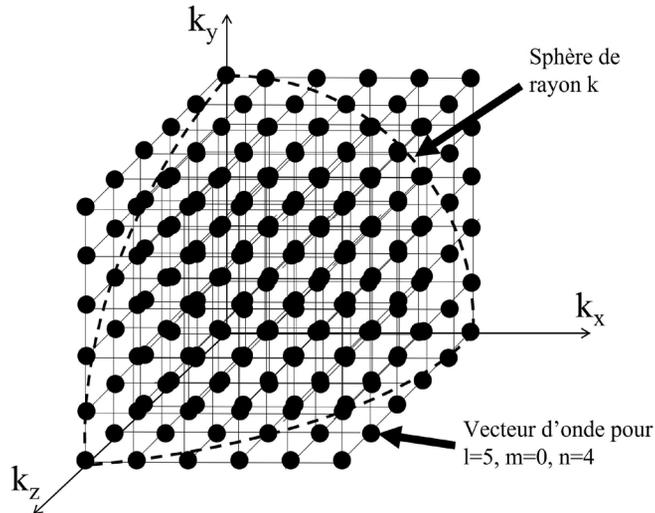


FIGURE 1.4 – vecteurs d'onde satisfaisant les conditions aux limites

Compte tenu de la forme recherchée du champ, les conditions précédentes donnent un vecteur d'onde \vec{k} , un vecteur \vec{e} et une pulsation ω obéissant aux relations suc-