

TH. 326

THESE

KES104

PRESENTEE

A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE D'ALGER

POUR OBTENIR

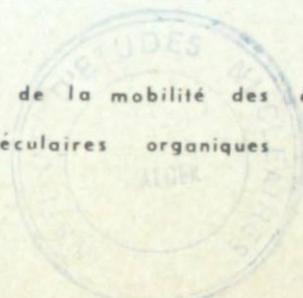
LE GRADE DE DOCTEUR DE TROISIEME CYCLE
EN PHYSIQUE DU SOLIDE

PAR

Naziha KESRI



SUJET: Contribution à l'étude théorique de la mobilité des électrons dans les cristaux
moléculaires organiques



Soutenue publiquement le 27 Juin 1969 devant la Commission d'examen

M. P. DUMONTET

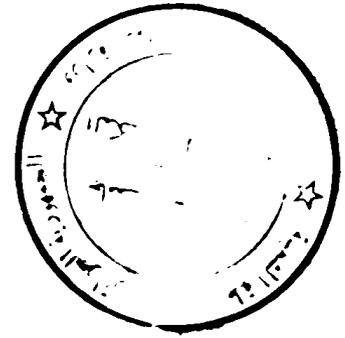
Président

M.M. Y. MENTALECHETA
R. TOURI
A. KASSIAN
G. DELACOTE

Examinateurs

ST4/885

THESE



PRESENTEE

A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE D'ALGER

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR DE TROISIEME CYCLE
EN PHYSIQUE DU SOLIDE

PAR

Naziha KESRI

KES/04

SUJET: Contribution à l'étude théorique de la mobilité des électrons dans les cristaux
moléculaires organiques

Soutenue publiquement le 27 Juin 1969 devant la Commission d'examen

M. P. DUMONTET Président

M.M. Y. MENTALECHETA
R. TOURI
A. KASSIAN
G. DELACOTE Examineurs

A mes parents.

- R E M E R C I E M E N T S -

Ce travail a été effectué au Laboratoire du Physique du Solide de l'Institut d'Etudes Nucléaires d'Alger sous la Direction de Monsieur le Professeur A.KASSIAN. Grâce aux conseils qu'il m'a donnés et à la confiance qu'il m'a accordée, j'ai pu réaliser ce travail. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde gratitude.

Monsieur le Professeur P.DUMONTET m'a fait le grand honneur de bien vouloir s'intéresser à ce travail et de présider le Jury de cette thèse. Je le prie d'agréer mes sincères remerciements.

Je remercie Monsieur Y.MENTALECHETA, Directeur de l'Enseignement Supérieur, pour ses excellents conseils et l'intérêt continu qu'il a témoigné à mon travail.

Je remercie Monsieur R.TOURI , Doyen de la Faculté des Sciences d'Alger et Monsieur G.DELACOTE, Maître de Conférences, pour avoir bien voulu participer à mon Jury de Thèse.

Je remercie tout particulièrement Mademoiselle F.Z.KHELLADI pour les nombreuses discussions que j'ai eues avec elle et pour l'intérêt qu'elle a apporté à mon sujet.

Je remercie Monsieur M.SAOUUD pour l'aide qu'il m'a apportée dans mes calculs. Messieurs CHARTIER et BOUKABACHE ont réalisé les dessins, Messieurs R.DAUMAS, M.LAZIB et A.MEDJKANE en ont assuré le tirage avec diligence. Qu'ils en soient tous remerciés.

Mademoiselle N.BOUAFIA a bien voulu se charger de la dactylographie de ce travail. Je lui sais gré du grand soin qu'elle apporté à cette tâche délicate et d'avoir accepté un surcroît de travail.

- I N T R O D U C T I O N -

L'étude des propriétés de transport dans les cristaux moléculaires a pris un développement caractéristique lors de ces dernières années. La connaissance des processus de transport permet, en effet, de comprendre d'importants phénomènes, comme par exemple, le mécanisme des transports de charges dans de tels cristaux. Elle pourrait servir comme point initial pour des généralisations à des systèmes plus complexes, tels que les macromolécules biologiques.

La nature des transports de charges dans ces cristaux est différente de celle des semi-conducteurs sous de nombreux aspects. La conduction s'y fait dans une bande particulièrement étroite (la largeur de bandes est de l'ordre de $K^{\circ}T_a$, T_a étant la température ambiante absolue). Comme dans les cristaux moléculaires l'énergie d'interaction entre les molécules est très inférieure à l'énergie de liaison du porteur de charges en excès (électron ou trou) on doit, pour déterminer la structure de bandes, utiliser l'approximation des liaisons fortes, le calcul des intégrales de transfert de l'électron d'une molécule à l'autre constituant un problème très compliqué. Par ailleurs, l'expérience donne, pour des larges intervalles autour de T_a , une dépendance de la mobilité en fonction de la température en T^{-n} où $1 \leq n \leq 3$.

Selon l'estimation de certains paramètres déterminant le libre parcours moyen ou le temps de relaxation, les différents auteurs, qui ont entrepris ces calculs, ont utilisé l'une ou l'autre des deux représentations suivantes:

- La représentation de Bloch, qui suppose essentiellement une structure de bandes pour l'énergie du porteur en excès, dans la mesure où la largeur de bandes est supérieure à l'incertitude sur l'énergie. Ceci équivaut à l'existence d'un libre parcours moyen pour le porteur en excès supérieur aux plus petites distances intermoléculaires.

- Dans l'autre cas, on utilise la représentation de Wannier où le porteur de charges est supposé localisé sur une molécule du cristal, le passage à la molécule suivante se faisant par effet tunnel.

Les premières investigations de ce genre ont été faites principalement par LEBLANC (1), THAXTON (2), KATZ (3) et leurs coéquipiers qui ont supposé une structure de bandes pour l'énergie $E(\vec{k})$ du porteur en excès dans le cristal. LEBLANC a effectué les premiers calculs de $F(\vec{k})$ en remplaçant cependant le cristal d'anthracène (à deux molécules par maille élémentaire) par un cristal fictif à une seule molécule par maille.

KATZ a repris le calcul dans le cas d'un cristal réel. Ces auteurs déterminent la mobilité à l'aide d'une équation de transport de Boltzman et supposent que la diffusion du porteur par les vibrations du réseau peut être décrite à l'aide d'un temps de relaxation $\tau(\vec{k})$ constant en première approximation. L'anisotropie du tenseur de conductibilité reste décelable grâce à celle de l'énergie de bande $E(\vec{k})$. Il faut attendre cependant les études de GLARUM (4), FRIEDMAN (5), CHOI (6) avant de préciser la nature des interactions entre porteurs et phonons.

Ce présent travail est une contribution au calcul de la mobilité électrique dans les cristaux moléculaires organiques, la dépendance de la mobilité en fonction de la température est étudiée d'abord dans un modèle à une dimension. L'application à un cas réel est effectuée dans le plan (ab) d'un cristal monoclinique à base centrée, en particulier dans l'anthracène.

Pour décrire l'interaction entre les électrons en excès et les vibrations moléculaires, nous avons considéré les deux mécanismes suivants:

- L'un dû à la variation des intégrales de transfert qui décrivent la probabilité, pour un électron, de passer d'une molécule à une autre et qui sont très sensibles aux variations des distances intermoléculaires. Ce mécanisme a été utilisé par FRIEDMAN { 9 } .

- L'autre introduit par CHOI { 6 } et dû à la variation de l'énergie de polarisation de l'électron supplémentaire lorsque les molécules se déplacent.

L'énergie de l'électron en excès a été calculée dans la représentation délocalisée où l'impulsion de cet électron est déterminée.

Dans le Chapitre I, nous rappelons brièvement les méthodes générales du calcul de cette énergie.

En utilisant la théorie de la "Réponse linéaire" de KUBO { 8 } qui nous a permis de déterminer une expression de la conductibilité par des fonctions du type de GREEN, nous avons

établi une équation pour ces fonctions de GREEN. Pour cela nous avons tenu compte des approximations suivantes:

- Le couplage électron-phonon est faible.
- Les phonons ont un spectre d'énergie acoustique, du type de DEBYE.
- Enfin, la densité des porteurs supplémentaires est très faible.

Ceci constitue le chapitre II.

Dans le chapitre III, nous avons appliqué la méthode précédente au calcul de la mobilité dans un modèle à une dimension. Nous avons considéré séparément le cas des basses températures et des températures ordinaires et, pour chaque cas, la contribution des processus de diffusion élastique et inélastique.

Dans le premier cas les processus de diffusion inélastique sont négligeables et la variation de la mobilité en fonction de la température a été trouvée en $T^{-1/2}$. Pour des largeurs de bandes de l'ordre de 0,08 eV et pour $T \sim 50^\circ\text{K}$, la mobilité est de l'ordre de $3\text{cm}^2/\text{V.S.}$

Dans le cas des températures ordinaires, nous avons distingué la contribution des processus normaux et des processus d'UMKLAPP. Ces derniers ont été trouvés négligeables et, par la suite, nous n'en avons plus tenu compte. La mobilité dans le cas de la diffusion élastique a été calculée en résolvant l'équation pour les fonctions de GREEN. Dans le cas inélastique, la résolution n'était pas directe et nous avons utilisé la méthode variationnelle. Dans l'un et l'autre cas, la mobilité dépend de la température suivant T^{-2} . Avec la même largeur de bandes que précédemment et pour une température de 300°K , un calcul de la mobilité donne $12\text{cm}^2/\text{V.S.}$

Dans le dernier chapitre , nous prenons comme exemple réel la mobilité dans le plan a b d'un cristal monoclinique à base centrée.

Nous avons, là aussi, séparé le cas des basses températures et des températures ordinaires mais nous n'avons tenu compte que de la diffusion élastique.

A basse température, en localisant l'électron supplémentaire autour du minimum dans la bande d'énergie, nous avons déterminé le tenseur de mobilité en tenant compte de l'anisotropie des masses effectives. La mobilité est trouvée proportionnelle à T^{-1} .

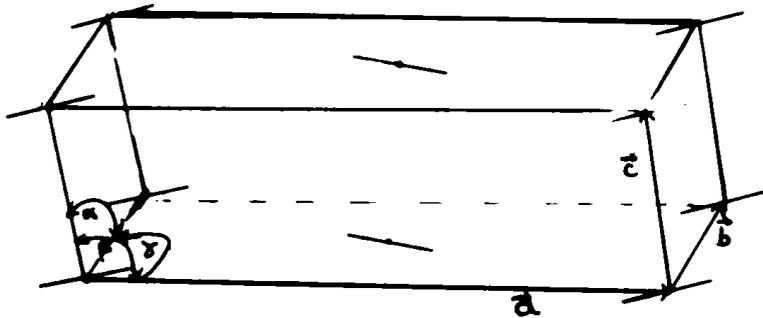
Enfin aux températures ordinaires, un calcul analogue à celui de FRIEDMAN utilisant la méthode variationnelle mais tenant compte des deux mécanismes d'interaction a permis de déterminer l'anisotropie des mobilités. Comme dans le modèle à une dimension, la mobilité varie en T^{-2} suivant la température.

- C H A P I T R E I -

ETATS ELECTRONIQUES DE CONDUCTION DANS UN CRISTAL MOLECULAIRE.

L'ordre de grandeur des mobilités et leur dépendance en fonction de la température absolue suivant T^{-n} suggèrent que les transports dans les cristaux moléculaires étudiés peuvent être traités selon le schéma des bandes.

Tous les cristaux que nous considérerons sont monocliniques à base centrée et contiennent deux molécules par cellule unité, l'une au centre de la maille, l'autre au sommet.



Structure d'un cristal monoclinique à base centrée:
 $\alpha = \gamma = 90^\circ$
 $\beta \neq 90^\circ$

L'injection des porteurs de charges dans un cristal se faisant en très faible quantité, les interactions entre ces porteurs sont négligeables et l'étude théorique de la mobilité se ramène essentiellement à la détermination de l'énergie d'un seul porteur supplémentaire.

La faible énergie d'interaction entre les molécules par rapport à l'énergie des états électroniques excités nous permet d'utiliser l'approximation des "liaisons fortes": l'électron (ou le trou)

est fortement attaché à la molécule sur laquelle il se trouve.

Dans l'hypothèse de la validité de la structure de bandes, les différents auteurs ayant entrepris le calcul de l'énergie du porteur de charges en excès utilisent comme fonctions propres de base les fonctions de BLOCH des porteurs dans le réseau parfait. Les vibrations du réseau sont traitées comme des perturbations qui diffusent les porteurs de charges parmi les états électroniques dans ce réseau.

En fait la détermination de cette énergie est un problème complexe qui suppose la connaissance de l'hamiltonien associé au système électron-réseau. Nous allons écrire la formulation générale de ce problème en partant d'un modèle simplifié et en introduisant progressivement les améliorations nécessaires. Les détails de calculs seront faits en annexe (cf Annexe I).

I- La structure de bandes.

Dans une première approche nous supposons que:

- Les molécules sont rigides et le mouvement de l'ensemble des atomes qui les constituent peut être remplacé par celui de leur centre de masse. Cette hypothèse élimine, en particulier, l'effet de polarisation de l'ion formé par une molécule et l'électron en excès sur les molécules voisines.

- L'influence des atomes d'hydrogène est négligeable.

- On ne tiendra pas compte de l'effet d'échange dû à l'irdiscernabilité des électrons.

L'hamiltonien du système électron-réseau s'écrit alors

{9):

$$H = H_e (\dots \vec{R}_g \dots) + H_L (\dots \vec{R}_g \dots) \quad (1)$$

$$\text{où } H_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_r^2 + \sum_g U(\vec{r} - \vec{R}_g) \quad (2)$$

est la partie électronique correspondant à une position quelconque de l'électron supplémentaire sur la molécule de coordonnées \vec{R}_g déplacée d'une quantité \vec{u}_m par rapport à sa position d'équilibre \vec{R}_g^0 :

$$\vec{R}_g = \vec{R}_g^0 + \vec{u}_m \quad (3)$$

$$\text{et où } H_L = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta \vec{u}_i + V_L \quad (4)$$

est l'hamiltonien du réseau, V_L étant l'opérateur énergie potentielle dans l'approximation harmonique.

Dans l'approximation adiabatique, on pourra diagonaliser la partie de l'hamiltonien correspondant à l'électron en excès sur une molécule particulière. On obtient un ensemble complet de fonctions d'onde localisées qui pourront servir de vecteurs de base pour la fonction d'onde totale.

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_r^2 + U(\vec{r} - \vec{R}_g) \right\} \phi(\vec{r} - \vec{R}_g) = \epsilon \phi(\vec{r} - \vec{R}_g) \quad (5)$$

Les quantités U sont les potentiels moléculaires d'HARTREE (obtenus en première approximation à partir des potentiels atomiques des atomes de carbone).

La fonction d'onde totale du système électron-réseau peut être développée selon les fonctions de base:

$$\psi(\vec{r} \dots \vec{R}_g \dots) = \sum_g C_g(\dots \vec{R}_g \dots) \phi(\vec{r} - \vec{R}_g) \quad (6)$$

et les coefficients C_g déterminés à l'aide de l'équation d'évolution

$$i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r} \dots \vec{R}_g \dots) = H \psi(\vec{r} \dots \vec{R}_g \dots) \quad (7)$$

Les calculs effectués à l'ordre zéro suivant les déplacements des molécules par rapport à leur position d'équilibre (c'est à dire pour $\vec{R}_g = \vec{R}_g^0$) donnent, dans la représentation de BLOCK, le résultat suivant:

$$\psi^0(\vec{r}, \vec{k}) = \chi\{N\} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sum_g e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_g} \phi(\vec{r} \dots \vec{R}_g \dots) \quad (8)$$

où $\chi\{N\}$ est la fonction propre correspondant à H_L et représente l'état standard du cristal dont les vibrations sont considérées comme des vibrations harmoniques de mode N et où ν est le nombre total de cellules unités.

C'est une telle fonction qui a été utilisée à l'origine par LEBLANC { 1 }, THAXTON { 2 }.

En fait, l'existence, dans la maille élémentaire des cristaux considérés, de deux molécules d'orientation différentes nous amène à considérer deux sortes de fonctions localisées $\phi(\vec{r} - \vec{R}_g)$ l'une correspondant à la molécule au centre de la maille, l'autre au sommet. La première utilisation de ces fonctions d'onde corrigées fut faite par KATZ qui, à partir de combinaisons linéaires sy-

métrique et antisymétrique des deux fonctions moléculaires, construites deux fonctions d'onde du système $\psi +$ et $\psi -$:

$$\psi_{\pm}(\vec{R}_g) = \sum_{g=1}^N (\pm 1)^{g-1} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_g} \phi(\vec{r} - \vec{R}_g^0) \quad (9)$$

où l'indice g est pair pour la molécule au centre de la maille et impair pour celle du sommet:

Le calcul de ϕ , qui représente la fonction d'onde de l'ion isolé a été discuté par BALK et AL {10}, KATZ et AL {11} dans le cas de l'anthracène.

Ces différents auteurs ont montré que l'état de l'électron en excès sur une molécule pouvait être valablement représenté par la fonction correspondant à la première orbitale moléculaire non occupée (et la dernière, pour le trou).

Ces orbitales moléculaires calculées par la méthode de HÜCKEL sont représentées à l'aide d'une fonction d'onde délocalisée correspondant aux 14 électrons π de l'anthracène et constituée d'une combinaison linéaire des fonctions d'ondes atomiques $2 p_z$ de l'atome de carbone. Les autres électrons (électrons σ) sont plus localisés.

L'énergie correspondant est définie comme:

$$E_{\pm}(K) = \frac{\langle \psi_{\pm}^0(K) | H^0 | \psi_{\pm}^0(K) \rangle}{\langle \psi_{\pm}^0 | \psi_{\pm}^0 \rangle}$$

Les calculs effectués en négligeant les intégrales à trois centres et les intégrales de recouvrement (multipliées par des intégrales du type e_n ou W_1^0) donnent pour l'énergie les résultats suivants:

$$E_{\pm\{N\}}^{(k)} = E + \sum_n e_n^o + \sum_l (\pm)^{l-1} W_l^o \cos \vec{K} \cdot \vec{R}_l^o + E_{\{N\}} \quad (10)$$

où $E_{\{N\}}$ est l'énergie des phonons correspondant à l'état $\chi_{\{N\}}$

$$E = \int \psi(\vec{r}) \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(\vec{r} - \vec{R}_g) \right\} \psi(\vec{r}) d\tau \quad (11)$$

$$e_n^o = \int \psi(\vec{r}) U(\vec{r} - \vec{R}_n) \psi(\vec{r}) d\tau \quad (12)$$

$$W_l^o = \int \psi(\vec{r}) U(\vec{r}) \psi(\vec{r} - \vec{R}_l^o) d\tau$$

Dans tout ce qui suit, nous ne nous intéresserons qu'à la partie dépendant de \vec{K} et nous n'écrirons pas les deux premiers termes. Les quantités W_l^o sont les intégrales de résonance et représentent pour l'électron supplémentaire les amplitudes de passage d'une molécule à l'autre.

KATZ {3} a calculé toutes les intégrales de résonance pour la cellule unité de l'antracène. En ne tenant compte que des termes principaux, l'énergie s'écrit:

$$E_{\pm}(\vec{K}) = 2W_b \cos \vec{K} \cdot \vec{b} \pm 2W_a \left\{ \cos \left(\vec{K}, \frac{\vec{a} + \vec{b}}{2} \right) + \cos \left(\vec{K}, \frac{\vec{a} - \vec{b}}{2} \right) \right\} \\ + 2W_\gamma \left\{ \cos \left(\vec{K}, \frac{\vec{a} + \vec{b} + \vec{c}}{2} \right) + \cos \left(\vec{K}, \frac{\vec{a} - \vec{b} - \vec{c}}{2} \right) \right\} \quad (13)$$

où W_b , W_a et W_γ sont les intégrales de résonance intermoléculaires entre la molécule à l'origine de la cellule unité et celles situées

à des distances relatives déterminées respectivement par les vecteurs \vec{b} , $(\vec{a} + \vec{b})/2$ et $(\vec{c} + (\vec{a} + \vec{b})/2)$. Nous donnons les valeurs de ces trois quantités pour l'anthracène, d'après DELACOTE (7) et d'après KATZ (3)

- T A B L E A U (1) -

	Electron		Trou	
	DELACOTE	KATZ	DELACOTE	KATZ
W_b	$71,61 \cdot 10^{-4} \text{ eV}$	$67,04 \cdot 10^{-4} \text{ eV}$	$-132,44 \cdot 10^{-4} \text{ eV}$	$-111,85 \cdot 10^{-4} \text{ eV}$
W_a	-124,78	-115,56	-93,05	-85,45
W_γ	2,48	2,25	36,61	29,89

Différents auteurs ont considéré les modifications apportées à ce modèle lorsqu'on tient compte de l'influence des atomes d'hydrogène, de l'effet d'échange et du fait que les molécules ne sont pas ponctuelles: dans ce dernier cas, en plus de l'état de vibration interne de chaque molécule il faut considérer aussi la déformation des orbitales moléculaires des molécules entourant celle qui porte la charge supplémentaire et due au champ de polarisation de celle-ci.

a) L'effet des atomes d'hydrogène peut ne pas être négligeable, en particulier dans la direction \vec{c} , ces atomes se trouvant alors entre les squelettes carbonés des différentes molécules. On doit introduire un terme correctif dans le potentiel moléculaire précédent qui devient la somme des potentiels des atomes neutres de carbone et d'hydrogène:

$$U(\vec{r} - \vec{R}_g) \equiv U_g = \sum_c U_c^{(g)} + \sum_H U_H^{(g)}$$

K.TANAKA et K.NIIRA {12} ont montré que cette correction était faible et nous pouvons écrire : $U_g = \sum_c U_c^{(g)}$. Mais la nouvelle fonction $\phi'(\vec{r} - \vec{R}_g)$ doit remplir la condition d'orthogonalisation aux fonctions ϕ^H représentant l'électron de l'atome d'hydrogène.

b) Par suite de l'indiscernabilité des électrons il faut tenir compte des possibilités d'échanges des électrons, d'une part, dans la détermination du potentiel U_g , d'autre part, dans celle de la fonction d'onde qui doit être antisymétrique.

Une représentation valable de ϕ peut être donnée par :

$$\phi(\vec{r} - \vec{R}_g) = A \psi_g(2a \pm 1) \prod_{l \neq g} \psi_l^{(g)} \quad (2a)$$

où A signifie l'opérateur d'antisymétrisation (déterminant de SLATER)

$\psi_g(2a \pm 1)$ représente l'ion moléculaire positif ou négatif situé en \vec{R}_g . ψ_g peut être représenté correctement par le produit des $(2a \pm 1)$ fonctions représentant les orbitales correspondantes.

$\psi_l^{(g)}$ est la fonction d'onde des électrons sur la molécule l placée dans le champ de la molécule g .

a est le nombre d'orbitales n remplies (Dans cette opération d'échange on ne tiendra compte que des électrons n).

c) La fonction d'onde moléculaire doit tenir compte aussi de l'état de vibration interne de la molécule: dans l'approximation du faible couplage intermoléculaire, chaque molécule se trouve dans un état vibrationnel qui est identique pour toutes les molécules

sauf pour la molécule ionisée. La fonction d'onde correspondante doit donc être le produit de la fonction d'onde électronique par la fonction d'onde vibrationnelle. Nous pouvons écrire:

$$\psi_{K^\pm} = \sum_{\ell=1}^{2N} (\pm 1)^{\ell-1} e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}_\ell^0} A \phi_\ell^{a+1} \prod_{i=1}^{2N} (\phi_i^1(i,1) \dots \phi_i^a(i,2a) \chi_i),$$

où $\phi_i^1(i,1)$ représente l'orbitale moléculaire de rang 1 sur la molécule i correctement orthogonalisée aux fonctions d'onde de l'hydrogène et remplie par un électron qui a pris l'une de ses deux valeurs possibles de spin; χ_i est la fonction d'onde vibrationnelle identique d'une molécule à l'autre et qui n'est différente que si la molécule est ionisée.

Dans l'hamiltonien, l'état vibrationnel des molécules se traduira par l'addition d'un nouveau terme dépendant des coordonnées internes x des atomes constituant la molécule (9).

$$H = H_e (\dots \vec{R}_g \dots) + H_L (\dots \vec{R}_g \dots) + H_L (\dots x_g \dots)$$

La nouvelle expression de W_1^0 appelée maintenant intégrale de transfert sera donnée par:

$$W_1^0 = |\langle \chi' | \chi \rangle|^2 \{ \langle \phi_0^1(2a+1) | U_1 | \phi_1^1(2a+1) \rangle - \sum_{i=0}^a \langle \phi_0^1(2a+1) | K_1^i | \phi_1^1(2a+1) \rangle \}$$

où $|\langle \chi' | \chi \rangle|^2$ est le carré du module du recouvrement vibrationnel entre la fonction d'onde de la molécule ionisée et celle de la molécule neutre. C'est le facteur de FRANCK CONDON que nous désignerons par F . K_1^i est le potentiel d'échange.

Nous appellerons intégrale de résonance (IRS) le terme $\langle \phi'_0(2a+1) | U_1 | \phi'_1(2a+1) \rangle$ et intégrale d'échange (IE) le terme $\sum_{i=0}^a \langle \phi'_0(2a+1) | K_1^i | \phi'_1(2a+1) \rangle$.

Enfin GLAESER et BERRY (13) ont étudié l'effet de la polarisation des orbitales moléculaires des molécules voisines par la charge en excès située sur la molécule centrale et ont montré que cet effet se traduit par l'addition d'un terme multiplicateur, noté S, dans l'intégrale de transfert qui s'écrit:

$$W_{j1} = F \cdot S \{ (IRS)_{j1} - (IE)_{j1} \}$$

Toutes ces corrections permettent d'écrire finalement l'énergie dans la structure des bandes:

$$E_{\pm}(K) = \sum_{l=1}^{2N} (\pm)^{l-1} W_l \cos \vec{K} \cdot \vec{R}_l \quad (16)$$

où les W_l sont les intégrales de transfert corrigées (l'indice j est pris comme origine). En ne gardant encore que les termes principaux pour les intégrales de transfert relatives à une maille, nous trouverons pour l'énergie une expression analogue à (13), les quantités W_D, W_x, W_y ayant les mêmes significations que précédemment.

Nous appellerons intégrale de résonance (IRS) le terme $\langle \phi'_0(2a+1) | U_1 | \phi'_1(2a+1) \rangle$ et intégrale d'échange (IE) le terme $\sum_{i=0}^a \langle \phi'_0(2a+1) | K_1^i | \phi'_1(2a+1) \rangle$.

Enfin GLAESER et BERRY (13) ont étudié l'effet de la polarisation des orbitales moléculaires des molécules voisines par la charge en excès située sur la molécule centrale et ont montré que cet effet se traduit par l'addition d'un terme multiplicateur, noté S, dans l'intégrale de transfert qui s'écrit:

$$W_{j1} = F \cdot S \{ (IRS)_{j1} - (IE)_{j1} \}$$

Toutes ces corrections permettent d'écrire finalement l'énergie dans la structure des bandes:

$$E_{\pm}(K) = \sum_{l=1}^{2N} (\pm)^{l-1} W_l \cos \vec{K} \cdot \vec{R}_l \quad (16)$$

où les W_l sont les intégrales de transfert corrigées (l'indice j est pris comme origine). En ne gardant encore que les termes principaux pour les intégrales de transfert relatives à une maille, nous trouverons pour l'énergie une expression analogue à (13), les quantités $W_D, W_{\alpha}, W_{\gamma}$ ayant les mêmes significations que précédemment.

- T A B L E A U (1) -

	Electron	Trou
W_D/F	$132,46 \cdot 10^{-4} \text{ eV}$	$258,50 \cdot 10^{-4} \text{ eV}$
W_α/F	-254,32	- 196,40
W_γ/F	4,26	60,05

Afin de visualiser ces bandes nous considérons le cas particulier où \vec{k} est parallèle à un vecteur du réseau réciproque $\vec{k} // \vec{a}^{-1}, \vec{k} // \vec{b}^{-1}, \vec{k} // \vec{c}^{-1}$

Dans le plan $a^{-1}b^{-1}$ du réseau réciproque (ou pour $\vec{k} \cdot \vec{c} = 0$) nous pouvons écrire:

$$E \pm (K_a, K_b, 0) = 2W_D \cos \vec{k} \cdot \vec{b} \pm 4(W_\alpha + W_\gamma) \cos \frac{\vec{k} \cdot \vec{a}}{2} \cos \frac{\vec{k} \cdot \vec{b}}{2} \quad (18)$$

Nous donnons, d'après KATZ, la forme de ces énergies pour $\vec{k} \cdot \vec{a} = 0$ et $\vec{k} \cdot \vec{b} = 0$ dans la première zone de BRILLOIN (zone réduite) - $\pi < \vec{k} \cdot \vec{a}, \vec{k} \cdot \vec{b} \leq \pi$

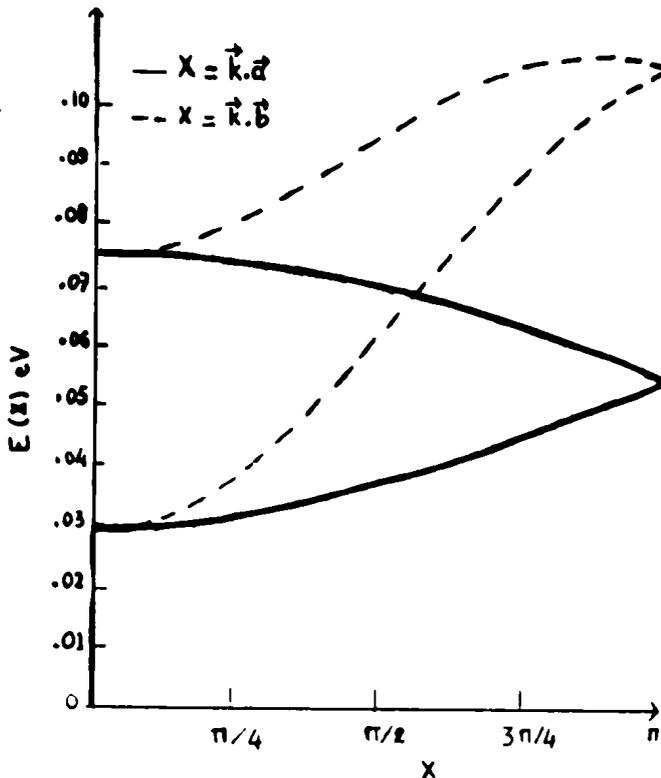
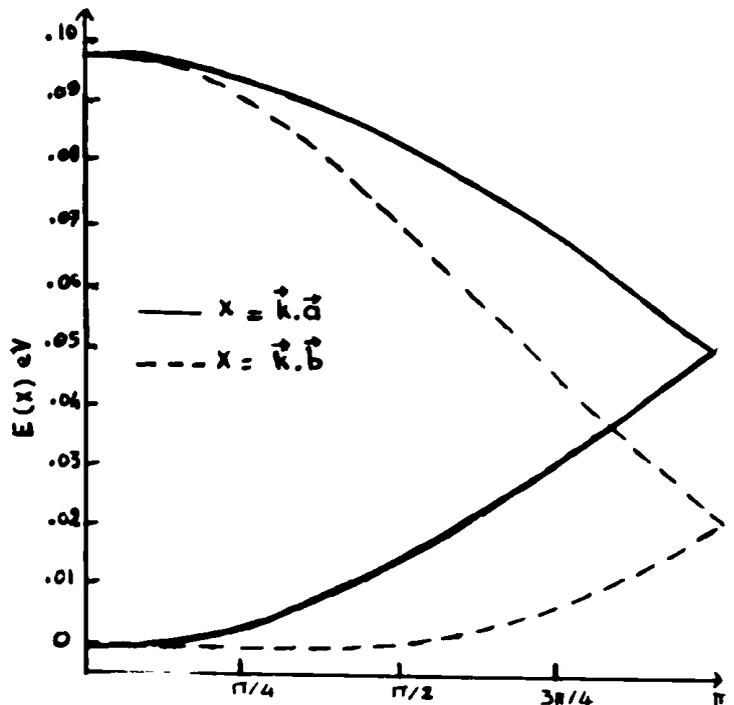


FIG. (1)

Schéma de l'énergie en fonction du vecteur d'onde pour les trous dans l'antracène.

Fig.((1) bis)

Schéma de l'énergie en fonction du vecteur d'onde pour les électrons dans l'antracène.

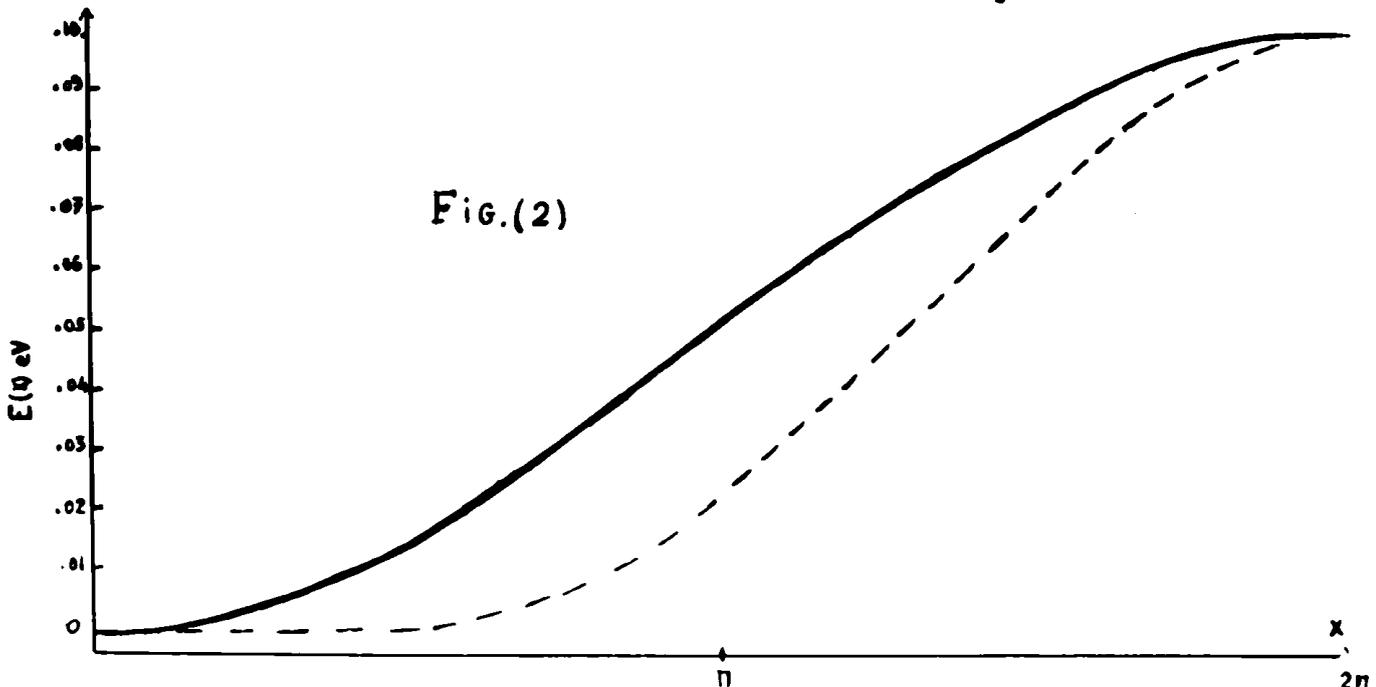


Dans l'ensemble des cas, on voit qu'il y a deux bandes dégénérées à $\pm \pi \vec{a}^{-1}$ et $\pm \pi \vec{b}^{-1}$. On peut translater la bande supérieure par le vecteur $2\pi \vec{a}^{-1}$ ou $2\pi \vec{b}^{-1}$ et représenter l'énergie dans une zone étendue (zone de JONES) où $-2\pi \leq \vec{K} \cdot \vec{a}, \vec{K} \cdot \vec{b} \leq 2\pi$. On n'a alors qu'une seule valeur de l'énergie pour chaque valeur (K_a, K_b) et l'on écrira:

$$E(K_a, K_b, 0) = 2W_b \cos \vec{K} \cdot \vec{b} + 4(W_a + W_\gamma) \cos \frac{\vec{K} \cdot \vec{a}}{2} \cos \frac{\vec{K} \cdot \vec{b}}{2} \quad (19)$$

avec $-2\pi \leq \vec{K} \cdot \vec{a}, \vec{K} \cdot \vec{b} \leq 2\pi$

Les schémas correspondants sont les suivants pour les électrons:



- T A B L E A U (1) -

	Electron	Trou
W_b/F	132,46 10^{-4} eV	258,50 10^{-4} eV
W_a/F	-254,32	- 196,40
W_γ/F	4,26	60,05

Afin de visualiser ces bandes nous considérons le cas particulier où \vec{k} est parallèle à un vecteur du réseau réciproque $\vec{k} // \vec{a}^{-1}$; $\vec{k} // \vec{b}^{-1}$; $\vec{k} // \vec{c}^{-1}$

Dans le plan $a^{-1}b^{-1}$ du réseau réciproque (ou pour $\vec{k} \cdot \vec{c} = 0$) nous pouvons écrire:

$$E \pm (K_a, K_b, 0) = 2W_b \cos \vec{k} \cdot \vec{b} \pm 4(W_a + W_\gamma) \cos \frac{\vec{k} \cdot \vec{a}}{2} \cos \frac{\vec{k} \cdot \vec{b}}{2} \quad (18)$$

Nous donnons, d'après KATZ, la forme de ces énergies pour $\vec{k} \cdot \vec{a} = 0$ et $\vec{k} \cdot \vec{b} = 0$ dans la première zone de BRILLOIN (zone réduite) - $\pi < \vec{k} \cdot \vec{a}, \vec{k} \cdot \vec{b} < \pi$

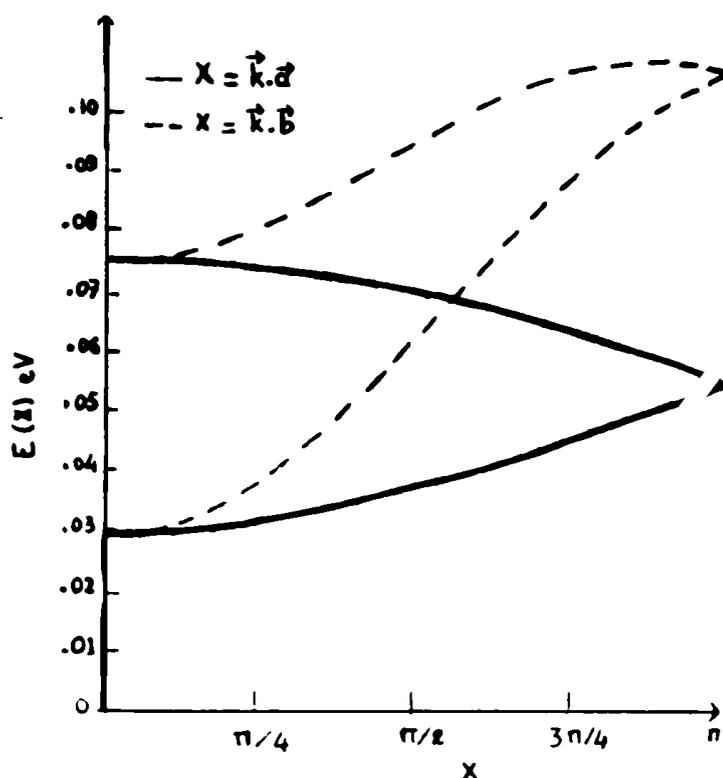


FIG. (1)

Schéma de l'énergie en fonction du vecteur d'onde pour les trous dans l'antracène.

Dans la direction c^{-1} , il n'est pas possible de faire cette extension de zone; on peut voir que l'énergie qui s'écrit:

$$E \pm (0,0,K_c) = 2 (W_b \pm W_a) \pm 4 W_\gamma \cos (\vec{K} \cdot \vec{c}) ,$$

présente un gap réel de $4|W_a|$ au point $\vec{K} \cdot \vec{c} =$

II- L'interaction électron-phonon.

Jusque là, nous n'avons pas tenu compte de l'effet des variations des coordonnées moléculaires dues aux vibrations du réseau (ou phonons) sur la partie électronique de l'hamiltonien qui a été décrit pour une position fixe du réseau. L'influence de ces variations peut être représentée par un terme supplémentaire dans l'hamiltonien total (1). Nous écrirons $H = H_0 + H_{int}$ où H_0 est l'hamiltonien développé précédemment et correspond à l'opérateur énergie d'un ensemble de particules (électrons et phonons) sans interactions entre elles.

Dans la représentation localisée et dans le formalisme de la seconde quantification, l'hamiltonien H_0 s'écrit à l'aide des opérateurs de création a_i^+ et de destruction a_i d'un électron dans l'état localisé $|i\rangle$ et des opérateurs correspondants b_λ^+ , b_λ pour les phonons dans un état de mode λ :

$$H_0 = \sum_{ij} W_{ij} a_i^+ a_j + \sum_\lambda \omega_\lambda b_\lambda^+ b_\lambda \quad (20)$$

où W_{ij} est l'intégrale de transfert et ω_λ est l'énergie d'un phonon de mode de vibration λ (on a posé $\hbar = 1$).

H_{int} rend compte de l'interaction électron-phonon.

Pour décrire ce couplage, CHOI {6} considère deux principaux mécanismes d'interaction:

- Le premier est dû à la variation de l'énergie de polarisation : le porteur de charges supplémentaires polarise fortement les molécules avoisinantes; les vibrations du réseau, en déplaçant les molécules ou en changeant leur orientation produisent une fluctuation de l'énergie de polarisation.

- Le deuxième aspect de ce couplage est lié à la forte dépendance des intégrales de transfert par rapport aux distances intermoléculaires.

Utilisant la représentation localisée (l'électron en excès a une position définie mais une impulsion indéterminée), CHOI estime le premier couplage de la façon suivante: l'énergie de polarisation, notée P, peut être considérée en première approximation comme une somme des contributions des molécules individuelles. L'électron supplémentaire placé sur la ième molécule crée un champ électrostatique ξ sur la molécule l qui devient un dipôle de moment dipolaire μ . L'on a :

$$\xi = \frac{-e}{R_{li}^2} \quad \text{où} \quad R_{li} = |\vec{R}_l - \vec{R}_i|$$

L'énergie de polarisation s'écrit : $P_1(i) = \frac{1}{2} \vec{\mu} \cdot \vec{\xi} = \frac{1}{2} \alpha_0 \xi^2$

où α_0 est la polarisabilité moyenne d'une molécule. Si l'on pose $\vec{R}_l = \vec{R}_l^0 + \vec{u}_l$, on pourra développer $P_1(i)$ au premier ordre suivant les déplacements relatifs:

$$P_1(i) = P(\vec{R}_{li}) = P(\vec{R}_{li}^0) + \Delta P_1(i)$$

$$\text{où} \quad \Delta P_1(i) = 2 \alpha_0 e^2 (\vec{u}_l - \vec{u}_i) \frac{\vec{R}_l^0 - \vec{R}_i^0}{|\vec{R}_l^0 - \vec{R}_i^0|^3}$$

Dans le formalisme de la seconde quantification, l'opérateur énergie correspondant (diagonal par rapport aux opérateurs a_i^+, a_i), s'écrit :

$$H_{int}^{(1)} = \sum_{i,l} \Delta P_l (i) a_i^+ a_i$$

Pour écrire l'opérateur déplacement on se place dans l'approximation harmonique: l'onde de vecteur d'onde \vec{q} , de polarisation \vec{e} , produit à la position \vec{r} un déplacement qui s'écrit à l'aide d'opérateurs de création et d'annihilation de phonons b_λ^+, b_λ dans le mode λ de fréquence ω_λ .

$$\vec{u}(\mathbf{r}) = \vec{e} \{ 2 V \rho \omega_\lambda \}^{-1/2} \{ \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) b_\lambda + \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}) b_\lambda^+ \} \quad (21)$$

où $\lambda = (q, j)$, j étant la branche du spectre d'énergie du phonon, $E_\lambda = \hbar \omega_\lambda$ et où V est le volume et ρ la densité du cristal. Nous pouvons écrire ce premier terme de couplage de la manière suivante

$$H_{int}^{(1)} = \sum_{i,\lambda} \{ u(i,\lambda) b_\lambda + u^+(i,\lambda) b_\lambda^+ \} a_i^+ a_i \quad (22)$$

où

$$u(i, \lambda) = 2 \alpha_0 e^2 \{ 2 V \rho \omega_\lambda \}^{-1/2} \sum_l \frac{\vec{R}_{li}^0 - \vec{R}_{li}^0}{R_{li}^0} \{ e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_{li}^0} - e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}_{li}^0} \}$$

Pour déterminer le deuxième terme de couplage, on considère que la variation de l'intégrale de transfert $W_{(ij)}$ n'est fonction que du changement des distances intermoléculaires.

Si ce changement est petit pendant le temps où l'électron passe de la molécule i à la molécule j , on peut utiliser le "principe adiabatique" (14): durant son passage d'une molécule à l'autre, l'électron voit les molécules fixes, ce qui est justifié par le fait que les énergies des phonons sont faibles devant les intégrales de transfert.

$$\Delta W_{ij} = \frac{dW_{ij}}{dR_{ij}} \Delta R_{ij} \quad \text{où} \quad \Delta R_{ij} = \frac{\vec{R}_i - \vec{R}_j}{|R_{ij}|} \cdot \{\vec{u}_i - \vec{u}_j\}$$

L'opérateur énergie correspondant s'écrit:

$$H_{int}^2 = \sum_{ij} \Delta W_{ij} a_i^+ \cdot a_j$$

ou encore:

$$H_{int}^2 = \sum_{ij\lambda} \{ v(ij\lambda) b_\lambda + v^+(ij\lambda) b_\lambda^+ \} a_i^+ a_j \quad (23)$$

$$\text{où} \quad v(ij\lambda) = \frac{dW_{ij}}{dR_{ij}} \frac{\vec{R}_i^0 - \vec{R}_j^0}{R_{ij}} \{ 2V_{\rho\omega_\lambda} \}^{-1/2} (e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_j^0} - e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}_i^0})$$

L'hamiltonien total s'écrit dans la représentation localisée de la manière suivante:

$$H = H_0 + H_{int} \quad (24)$$

où

$$H_{int} = H_{int}^1 + H_{int}^2$$

H_0 , H_{int}^1 , et H_{int}^2 étant donnés respectivement par (20), (22) et (23).

Dans ce qui suit, nous aurons à utiliser l'opérateur densité de courant, qui s'exprime par la dérivée par rapport au temps de l'o-

opérateur moment dipolaire \hat{p} :

$$\hat{p} = e \sum_i r_i a_i^\dagger a_i$$

$$j = \frac{e}{iV} \sum_{ij} (\vec{R}_j - \vec{R}_i) a_j^\dagger a_i \left\{ W_{ij} + \sum_\lambda \left\{ v(ij\lambda) b_\lambda + v^\dagger(ij\lambda) b_\lambda^\dagger \right\} \right\} \quad (25)$$

Cet opérateur est composé de deux termes, le premier ne dépendant pas des opérateurs phonons et décrivant la conduction classique par l'effet tunnel; le second terme correspond au passage des porteurs d'une molécule à l'autre par l'effet tunnel assisté par les phonons.

Si l'interaction électron-phonon est faible par rapport à l'énergie de transfert, on peut la considérer comme une faible perturbation et prendre H_0 comme hamiltonien d'approximation zéro. Dans ce cas l'interaction entre les porteurs et les vibrations se ramène simplement à l'émission et l'absorption de phonons: c'est le cas du "faible couplage" entre les vibrations moléculaires et les porteurs. Il est commode, alors, de diagonaliser l'hamiltonien H_0 en passant à la représentation délocalisée par des transformations de FOURIER de la forme suivante:

$$a_i = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k a_k e^{ik \cdot \vec{R}_i}$$

$$W_{ij} = \frac{1}{N} \sum_k E(k) e^{ik \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_i)}$$

L'hamiltonien (24) s'écrit:

$$H = \sum_k E(k) a_k^\dagger a_k + \sum_\lambda \omega_\lambda b_\lambda^\dagger b_\lambda + H_{int} \quad (26)$$

$$H_{int} = \sum_k (A_\lambda + B_{k,\lambda}) a_k^\dagger a_{k-q} (b_\lambda + b_{-\lambda}^\dagger)$$

$$A_\lambda = \frac{2 e^2}{(2V\rho\omega_\lambda)^{1/2}} \sum_l \frac{\vec{R}_l^0 \cdot \vec{e}}{R_l^0} \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_l^0) \quad (27)$$

$$B_{k\lambda} = \sum_j v_{ij\lambda} \exp(i(\vec{k}-\vec{q})\vec{R}_j^0 - i\vec{k} \cdot \vec{R}_i^0)$$

A_λ et $B_{k\lambda}$ correspondant aux couplages définis par la variation de l'énergie de polarisation et la variation de l'intégrale de transfert.

L'opérateur densité de courant correspondant s'écrit:

$$\hat{j} = \frac{e}{v} \sum_k \vec{v}_k E(k) a_k^\dagger a_k + \frac{e}{v} \sum_{k\lambda} \vec{v}_k B_{k\lambda} a_k^\dagger a_{k-q} (b_\lambda + b_{-\lambda}^\dagger) \quad (27 \text{ bis})$$

Dans la mesure où l'on suppose l'interaction électron-phonon faible, on pourra négliger le second terme.

Si l'interaction électron-phonon est forte par rapport à l'intégrale de transfert, et si le cristal est facilement déformable, l'électron supplémentaire, par son champ, peut changer les positions d'équilibre des molécules qui l'entourent et déformer localement le cristal. Dans ce cas, les états de BLOCH ne sont plus des états bien définis et il est plus approprié d'utiliser la représentation localisée. Cela correspond au "fort couplage" entre les porteurs en excès et les vibrations moléculaires.

Dans notre travail, nous ne considérerons que le cas du couplage faible.

- C H A P I T R E I I -

LA THEORIE GENERALE DE LA MOBILITE.

I-La théorie de la réponse linéaire.

Les quantités caractérisant les transports de charges dans un cristal moléculaire soumis à un champ électrique ou magnétique, telle que la conductivité électrique, peuvent être en général, calculées de deux manières différentes:

a) Par la résolution d'une équation cinétique pour les fonctions de distribution des porteurs de charges, du type équation cinétique de BOLTZMANN.

b) Par la méthode de la "réponse linéaire".

Nous exposons brièvement la première méthode, la seconde étant celle que nous avons choisie pour effectuer nos calculs: le nombre de porteurs de charges (électrons ou trous) se trouvant dans une unité de volume au voisinage d'un point \vec{r} et dans un état caractérisé par le vecteur d'onde \vec{k} est décrit par une fonction de distribution $f(\vec{k}, \vec{r})$. Nous négligeons les phénomènes de diffusion dus à l'inhomogénéité du cristal et nous supposons que la fonction $f(\vec{k}, \vec{r})$ ne dépend pas de \vec{r} . et est donc identique à $f(\vec{k})$.

L'application de champs électrique \vec{E} et magnétique \vec{H} change le vecteur d'onde des électrons dans l'état $|k\rangle$, et donc $f(\vec{k})$:

$$\text{Soit directement: } \frac{d\vec{k}}{dt} \Big|_{\text{champ}} = \frac{e}{h} (\vec{E} + \frac{1}{c} \vec{v}_k \wedge \vec{H})$$

où $\vec{v}_k = \overrightarrow{\text{grad}} E_{(k)}$, est la vitesse de groupe de l'électron dans l'état $|k\rangle$, E_k étant l'énergie de bandes décrite précédemment.

. Soit indirectement , par les phénomènes de diffusion (collisions entre particules différentes). Le changement correspondant dans la fonction de distribution $f(\vec{k})$ est décrit de la manière suivante:

$$\frac{df}{dt} \Big|_{\text{diffusion}} = - \frac{f - f^0}{\tau(\vec{k})}$$

$\tau(\vec{k})$ étant un paramètre lié à l'interaction de l'électron supplémentaire avec le réseau, f_k^0 la fonction de distribution sans le champ. Le signe moins est lié au fait que ces phénomènes de diffusion tendent à ramener le système à l'équilibre.

La variation de la fonction de distribution s'écrit:

$$\frac{df}{dt} = \frac{df}{dt} \Big|_{\text{champ}} + \frac{df}{dt} \Big|_{\text{diffusion}}$$

A l'équilibre on aura l'équation suivante:

$$f(\vec{k}) = f^0(\vec{k}) - e \frac{1(\vec{k})}{h} \frac{\partial f^0}{\partial \vec{k}} \left(\vec{\epsilon} + \frac{1}{c} \vec{v}_k \cdot \vec{H} \right) \quad (28)$$

En faisant l'approximation suivante: $f(k) = f^0(k)$ dans la dérivée $\frac{\partial f}{\partial k}$ on obtient dans le cas où $H = 0$: $f(k) = f^0(k) - \tau(k) \frac{\partial f^0}{\partial k} e \vec{\epsilon}$ (29)

Cette approximation n'est valable que pour des champs faibles, pour lesquels $f(k)$ varie très peu.

La densité de courant s'exprime de la manière suivante:

$$\vec{j} = \frac{-2}{(2\pi)^3} \int e \vec{v}_k f(\vec{k}) d\vec{k}$$

Dans l'approximation linéaire suivant le champ électrique appliqué (considéré faible): $\vec{j} = \sigma \vec{\epsilon}$ le tenseur de conductivité s'écrit dans

le cas où l'on prend pour $f(k)$ une distribution de BOLTZMANN:

$$\sigma_{ij} = \frac{2}{(2\pi)^3} \int \frac{-e^2}{k \cdot T} \tau(k) \frac{\partial E_k}{\partial k_i} \frac{\partial E_k}{\partial k_j} f_k^0 d\vec{k} \quad (30)$$

Tout le problème revient à déterminer $\tau(k)$ appelé "temps de relaxation". Dans certains cas, on fait l'approximation d'un temps de relaxation constant. On peut alors soit déterminer τ par comparaison avec les valeurs expérimentales de la conductivité, soit calculer des rapports de mobilités. D'une manière générale, pour déterminer le temps de relaxation, dans le cas où on peut l'introduire, il faut résoudre l'équation cinétique pour la fonction de distribution $f(k)$.

Les méthodes classiques de calcul de la conductivité électrique qui utilisent des équations cinétiques du type équation de BOLTZMAN sont fondées essentiellement sur l'existence du libre parcours moyen et de la fonction de distribution des vitesses (ou des impulsions). Ces notions ne sont pas toujours bien définies et, c'est pourquoi il faut, tout au début, utiliser des expressions non liées avec de telles restrictions.

L'intérêt de la seconde méthode, due à KUBO [8], réside dans le fait qu'elle donne une expression tout à fait générale, valable pour n'importe quelle interaction (faible ou forte) entre les électrons et les phonons.

Pour montrer cela, nous considérons le système isolé constitué par l'électron en excès dans le cristal et le cristal dont l'hamiltonien est noté par H et nous supposons qu'il est soumis à une force extérieure $F(t)$. Le nouvel hamiltonien s'écrit: $H = H'(t)$. Nous nous limitons au cas des forces faibles où H' est considéré comme une perturbation par rapport à H et nous déduisons la réponse du système dans l'approximation linéaire: Si, en l'absence de la force, une gran-

leur B_t était mesurée par la quantité moyenne $\langle B_t \rangle$, en présence de F , nous aurons:

$$\langle B'(t) \rangle = \langle B_t \rangle + \langle \Delta B \rangle \quad (31)$$

Le problème consiste à déterminer $\langle \Delta B \rangle$ en fonction des variables à l'équilibre. Nous choisissons une représentation: celle de SCHRODINGER (les opérateurs restent fixes, les états évoluent). Dans la mesure où l'état général d'un électron en excès est une combinaison d'états purs $|K\rangle$ les moyennes sont des moyennes statistiques décrites à l'aide de l'opérateur densité:

$$\rho = \frac{e^{-\beta H}}{T_r e^{-\beta H}} \quad \text{où} \quad \beta = \frac{1}{k^{\circ} T}, \quad k^{\circ} \text{ est la constante de BOLTZMANN.}$$

tante de BOLTZMANN.

Dans l'approximation linéaire, nous aurons d'après (31):

$$\rho'(t) = \rho + \Delta\rho$$

avec la condition $\rho'(-\infty) = \rho$

L'équation d'évolution pour l'opérateur densité s'écrit:

$$i\hbar \frac{\partial \rho'}{\partial t} = \{ H + H', \rho' \}$$

ce qui donne pour $\Delta\rho$:

$$i\hbar \Delta\rho(t) = - \int_{-\infty}^t e^{-\{t-t'\} \frac{H}{\hbar}} \{ H', \rho \} e^{i \{t-t'\} \frac{H}{\hbar}} dt' \quad (32)$$

Si en l'absence de la force, la moyenne $\langle B_t \rangle$ s'écrivait:

$$\langle B \rangle = T_r \rho \beta \quad (33)$$

en sa présence , nous aurons:

$$\langle B'(t) \rangle = T_r \rho B_t = T_r \rho B_t + T_r \Delta \rho B_t = \langle B_t \rangle + \langle \Delta B(t) \rangle$$

On obtient: $\langle \Delta B(t) \rangle = -\frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \theta(u) \langle \{B(u), A\} \rangle F(t-u) du$ (34)

où $B(u) = e^{iuH} B_t e^{-iuH}$ est l'opérateur B_t écrit dans la représentation d'HEISENBERG,

$$H = -AF, A \text{ désignant un opérateur,}$$

$$\theta(u) = \begin{cases} 1 & \text{si } u > 0 \\ 0 & \text{si } u < 0 \end{cases}$$

II-La méthode des fonctions de GREEN.

Nous voyons que pour déterminer la réponse du système caractérisée par la quantité $\langle \Delta B(t) \rangle$, il devient essentiel de calculer des quantités telles que $\theta(u) \langle \{A, B\} \rangle$, A et B étant des opérateurs dans la représentation d'HEISENBERG. Ceci nous amène à une étude générale des fonctions de ce type connues sous le nom de fonctions de GREEN {15} .

a) Définition:

Nous définissons les fonctions de GREEN retardées et avancées de la manière suivante:

$$G_r(t, t') = \langle \langle A(t) ; B(t') \rangle \rangle_r \equiv i\theta(t-t') \langle \{A(t), B(t')\} \rangle \quad (35)$$

$$G_a(t, t') = \langle \langle A(t) ; B(t') \rangle \rangle_a \equiv i\theta(t-t') \langle \{A(t), B(t')\} \rangle$$

où: les opérateurs A, B, sont des opérateurs d'HEISENBERG, $\langle \dots \rangle$ indique la moyenne statistique telle qu'elle a été définie précédemment (33). et de façon générale le symbole $\{A, B\} = AB - \eta BA$ où $\eta = \pm 1$.

On choisit η selon le problème à étudier. En général, on prend $\eta > 0$ pour les bosons et $\eta < 0$ pour les fermions.

On voit que ces fonctions dépendent à la fois de la température et du temps. A l'équilibre statistique ces fonctions ne dépendent que de $t-t'$; on vérifie la même propriété pour $G_a(t, t')$.

b) Equations pour les fonctions de GREEN.

Nous allons établir pour ces fonctions un ensemble d'équations:

$$i \frac{dG_r}{dt} = \frac{d\theta(t-t')}{dt} \langle \{ A(t), B(t') \} \rangle - \langle \langle i \frac{dA(t)}{dt}; B(t') \rangle \rangle_r$$

et des équations analogues pour $G_a(t)$.

On montre qu'il existe une relation entre la fonction $\theta(t)$ et la fonction δ de DIRAC:

$$\theta(t) = \int_{-\infty}^t \delta(t-t') dt$$

On obtient alors:

$$i \frac{dG}{dt} = \delta(t-t') \langle \{ A(t), B(t') \} \rangle - \langle \langle A(t)H(t) - H(t)A(t); B(t) \rangle \rangle \quad (37)$$

Les fonctions de GREEN apparaissant à droite sont en général d'ordre supérieur par rapport aux fonctions de GREEN initiales. Nous pouvons pour elles aussi, construire une chaîne d'équations du même genre et les exprimer par des fonctions de GREEN d'un ordre plus élevé. En fait la résolution de ces équations exactes pour les fonctions de GREEN est un problème très compliqué. On peut parfois par des méthodes d'approximations permises selon le problème considéré, découpler la chaîne d'équations, c'est à dire la réduire à un nombre fini d'équations qui peuvent être résolues.

c) La représentation spectrale.

Pour résoudre ces équations, il est parfois plus commode de les exprimer dans l'espace transformé de FOURIER de \vec{r} et \vec{t} c'est à dire en fonction de l'impulsion et de l'énergie.

Ecrivons explicitement les fonctions de GREEN à l'aide des fonctions propres ϕ_n et valeurs propres E_n de l'hamiltonien

$$H |\phi_n\rangle = E_n |\phi_n\rangle$$

En introduisant l'opérateur unité $1 = \sum_n |\phi_n\rangle \langle \phi_n|$ et en posant $Z = \text{Tr} e^{-\beta H}$, on obtient:

$$\langle B(t')A(t) \rangle = Z^{-1} \sum_{nn'} \langle \phi_n | B(0) | \phi_{n'} \rangle \langle \phi_{n'} | A(0) | \phi_n \rangle e^{-E_n/k^0 T} e^{-i(E_n - E_{n'}) (t-t')}$$

et une expression analogue pour $\langle A(t) B(t') \rangle$

En notant par $J(E)$ la quantité :

$$J(E) = Z^{-1} \sum_{nn'} \langle \phi_n | A(0) | \phi_{n'} \rangle \langle \phi_{n'} | B(0) | \phi_n \rangle e^{-E_n/k^0 T} \delta(E_n - E_{n'} - E) \quad (38)$$

On voit que: $\langle B(t')A(t) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} J(E) e^{-iE(t-t')} dE$ (39)

et: $\langle A(t)B(t') \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} J(E) e^{E/k^0 T} e^{-iE(t-t')} dE$

$J(E)$ est la densité spectrale de la quantité $\langle B(t')A(t) \rangle$ connue sous le nom de fonction de corrélation.

Les transformées de FOURIER $G_r(E)$ et $G_a(E)$ pour les fonctions de GREEN retardées et avancées s'écrivent:

$$G_{r,a}(E) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} G_{r,a}(t) e^{iEt} dt \quad (40)$$



En introduisant les transformations précédentes (39), on a :

$$G_r(t-t') = -i \theta(t-t') \int_{-\infty}^{+\infty} J(E) e^{-iE(t-t')} (e^{\beta E - \eta}) dE$$

et

$$G_r(E) = \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{+\infty} dE' J(E') (e^{E'/k^0 T - \eta}) \int_0^{\infty} e^{i(E-E')t} dt \quad (41)$$

Cette dernière intégrale contient une expression de la forme $\int_0^{\infty} e^{ist} dt$ qui n'est pas définie au voisinage du pôle $s = 0$. Nous pouvons l'approcher par une limite:

$$\int_0^{\infty} e^{ist} dt = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_0^{\infty} e^{ist - \epsilon t} dt = i \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \frac{1}{s + i\epsilon}$$

et écrire pour $G_r(E)$:

$$G_r(E) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} (e^{E'/kT - \eta}) \frac{J(E') dE'}{E - E' + i\epsilon} \quad (42)$$

De la même manière, le calcul de G_a donne le résultat suivant:

$$G_a(E) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} (e^{E'/kT - \eta}) \frac{J(E') dE'}{E - E' - i\epsilon} \quad (42 \text{ bis})$$

Si nous connaissons $G(E)$ nous pouvons connaître les intensités spectrales $J(E)$. Pour cela on se sert de la propriété suivante:

$$\frac{1}{s \pm i\epsilon} = \frac{1}{s} \pm i\pi \delta(s)$$

et l'on obtient: $G_r(E) - G_a(E) = -i(\exp E/k^0 T - \eta) J(E) \quad (43)$

Cette expression sert à déterminer les intensités spectrales $G(E)$ et d'après (39) les fonctions de corrélations correspondantes. Il arrive qu'il soit plus facile de déterminer directement les fonctions de GREEN que les fonctions de corrélations, les propriétés analytiques des fonctions $G_{r,a}(E)$ jouant le rôle de conditions aux limites pour les équations du mouvement de ces fonctions.

III-Application au calcul de la conductibilité électrique.

Nous appliquons les résultats précédents au cas où la force extérieure est une force électrique.

L'opérateur énergie correspondant s'écrit.

$$H' = -e \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{\epsilon}(t)$$

\vec{r}_i étant l'opérateur position de la ième particule, $-e$ sa charge, N l'ensemble des particules (électrons supplémentaires) et $\vec{\epsilon}$ le champ électrique appliqué.

En l'absence du champ la densité de courant est nulle et, en remplaçant dans (34) ΔB par l'opérateur densité de courant $\vec{j}(t)$, on obtient:

$$\langle \vec{j}(t) \rangle = \frac{i}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} \theta(u) \langle \{ \vec{j}(u), \vec{P}(0) \} \rangle \vec{\epsilon}(t-u) du$$

où $\vec{P}(0) \equiv \sum_{i=1}^N e \vec{r}_i$ est l'opérateur moment électrique.

Pour décrire l'aspect physique de l'établissement de la force, on introduit un terme $e^{-S(t-t')} = e^{-Su}$ dans lequel $S \rightarrow 0+$.

Dans le cas d'un champ alternatif de fréquence ω : $\epsilon = \epsilon_0 e^{i\omega u}$ le tenseur de conductibilité s'écrit:

$$\sigma_{\alpha\beta}(\omega) = i \lim_{S \rightarrow 0^+} \int_0^{\infty} e^{-Su} \langle \{ j_{\alpha}(u), P_{\beta}(0) \} \rangle e^{i\omega u} du \quad (4)$$

En intégrant par partie et en utilisant la relation qui existe entre \vec{P} et \vec{j} : $\frac{1}{V} \frac{d\vec{P}}{dt} = \vec{j}(t)$, on obtient une nouvelle expression de σ :

$$\sigma_{\alpha\beta} = \lim_{S \rightarrow 0^+} \left\{ -\frac{1}{\omega + iS} \langle \{ j_{\alpha}(0), P_{\beta}(0) \} \rangle + \frac{1}{\omega + iS} \int_0^{+\infty} \langle \{ j_{\alpha}(t), j_{\beta}(0) \} \rangle e^{i(\omega + iS)t} dt \right\} \quad (45)$$

Le premier terme peut s'écrire sous la forme:

$$\langle \{ j_{\alpha}(0), P_{\beta}(0) \} \rangle = - \frac{ie^2}{m} n \delta_{\alpha\beta}$$

où $n = \frac{N}{V}$ est le nombre de particules par unité de volume. Il correspond à la conductibilité d'un système de charges sans interactions.

Les expressions (39), où $A(t)$ est remplacé par $j(t)$, $B(t')$ par $j(0)$, et (38) où $J(E)$ a la même signification, nous permettent d'écrire:

$$\sigma_{\alpha\beta}(\omega) = - \frac{ie^2}{m\omega} n \delta_{\alpha\beta} + \frac{-1}{\omega + is} \left\{ iP \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{J_{\alpha\beta}(E)(1-e^{E/k^0T})}{\omega} dE + \pi J_{\alpha\beta}(\omega)(1-e^{\beta\omega}) \right\} \quad (46)$$

le symbole P dénotant la "partie principale".

En utilisant la relation (43) où l'on pose $\eta = -1$ on peut voir que:

$$\text{Re } \sigma_{\alpha\beta}(\omega) = \frac{1}{2\omega} \text{th } \frac{\beta\omega}{2} 2\pi i \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \{ G_{\alpha\beta}(\omega+i\epsilon) - G_{\alpha\beta}(\omega-i\epsilon) \} \quad (47)$$

où $G_{\alpha\beta}(E)$ est la transformée de FOURIER des fonctions de GREEN des opérateurs de courant (27 bis).

Pour $\omega = 0$ on obtient facilement l'expression suivante:

$$\begin{aligned} \text{Re } \sigma_{\alpha\beta}(0) &= i\pi \beta V G_{\alpha\beta}(i\epsilon) \\ &= \pi \beta V J(0) \\ &= \frac{\pi \beta e^2}{V} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \sum_{k, k'} v_{\alpha}(\vec{k}) v_{\beta}(\vec{k}') \langle \langle a_{\vec{k}}^{\dagger}(t) a_{\vec{k}}(t); a_{\vec{k}'}^{\dagger}(0) a_{\vec{k}'}(0) \rangle \rangle_{i\epsilon} \end{aligned} \quad (49)$$

Le calcul de $\sigma_{\alpha\beta}$ se ramène à celui de la fonction à 2 particules qui entre dans la partie droite de (49). Jusque-là l'expression de σ est tout à fait exacte et contient implicitement toutes les interactions du système. Dans ce qui suit, on obtiendra une équation

approchée dont les approximations sont justifiées par les conditions physiques.

IV-Equations pour la fonction de GREEN à deux particules.

Notons par $G_{kk'}(t)$ l'expression $\langle\langle a_k^\dagger(t)a_k(t); a_{k'}^\dagger, a_{k'} \rangle\rangle$ et par $G_{\alpha\beta}(t)$ la quantité :

$$G_{\alpha\beta}(t) = e^2 \sum_{kk'} v_\alpha(\vec{k}) v_\beta(\vec{k}') G_{kk'}(t) \quad (50)$$

L'équation d'évolution pour $G_{kk'}(t)$ s'écrit:

$$i \frac{dG_{kk'}(t-t')}{dt} = \delta(t-t') \langle\{a_k^\dagger(t)a_k(t), a_{k'}^\dagger(t')a_{k'}(t')\}\rangle + \langle\langle \frac{d}{dt} (a_k^\dagger a_k); a_{k'}^\dagger(t')a_{k'}(t') \rangle\rangle \quad (51)$$

Pour déterminer les équations correspondantes pour a_k et b_λ , on utilise l'hamiltonien (25). On obtient:

$$i \frac{da_k}{dt} = E(k)a_k^\dagger + \sum_\lambda (A_\lambda + B_{k,\lambda}) a_{k-q} (b_\lambda + b_{-\lambda}^\dagger)$$

$$i \frac{db_\lambda}{dt} = \omega_\lambda b_\lambda + \sum_\lambda (A_{-\lambda} + B_{k+q,-\lambda}) a_{k-q}^\dagger a_k \quad (52)$$

Les équations pour $a_k^\dagger, b_\lambda^\dagger$ s'en déduisent en prenant les conjugués de (52). L'équation (51) devient:

$$i \frac{d}{dt} G_{kk'}(t-t') = \delta(t-t') \langle\{a_k^\dagger a_k, a_{k'}^\dagger, a_{k'}\}\rangle$$

$$+ \sum_\lambda (A_\lambda + B_{k,\lambda}) \langle\langle a_k^\dagger a_{k-q} (b_\lambda + b_{-\lambda}^\dagger); a_{k'}^\dagger, a_{k'} \rangle\rangle$$

$$- \sum_\lambda (A_\lambda + B_{k+q,\lambda}) \langle\langle a_{k+q}^\dagger a_k (b_\lambda + b_{-\lambda}^\dagger); a_{k'}^\dagger, a_{k'} \rangle\rangle \quad (53)$$

Nous voyons que la fonction de GREEN à deux particules $G_{kk'}(t-t')$ s'exprime par des quantités telles que:

$$\langle\langle a_{k_1}^+(t) a_{k_2}(t) b(t); a_{k_3}(t') a_{k_4}(t') \rangle\rangle,$$

qui sont des fonctions de GREEN d'ordre supérieur dont nous donnons les équations d'évolution:

$$i \frac{d}{dt} \langle\langle a_{k_1}^+(t) b_{\lambda}(t) a_{k_2}(t) \dots \rangle\rangle = (E(k_2) - E(k_1) + \omega_{\lambda}) \langle\langle a_{k_1}^+ b_{\lambda} a_{k_2} \dots \rangle\rangle$$

$$- \sum_{\Lambda} (A_{\Lambda} + B_{k_2, \Lambda}) \langle\langle a_{k_1}^+ a_{k_2 - q} b_{\lambda} b_{\Lambda}^+ \dots \rangle\rangle - \sum_{\Lambda} (A_{\Lambda} + B_{k_1 + q, \Lambda}) \langle\langle a_{k_1 + q}^+ b_{-\Lambda}^+ b_{\lambda} a_{k_2} \dots \rangle\rangle$$

$$+ \sum_k (A_{-\lambda} + B_{k + q, -\lambda}) \langle\langle a_{k_1}^+ a_{k - q}^+ a_k a_{k_2} \dots \rangle\rangle \quad (54)$$

$$i \frac{d}{dt} \langle\langle a_{k_1}^+ b_{-\lambda}^+ a_{k_2} \dots \rangle\rangle = (E(k_2) - E(k_1) - \omega_{\lambda}) \langle\langle a_{k_1}^+ b_{-\lambda}^+ a_{k_2} \dots \rangle\rangle$$

$$- \sum_{\Lambda} (A_{\Lambda} + B_{k_1 + q, \Lambda}) \langle\langle a_{k_1 + q}^+ (b_{\Lambda} + b_{-\Lambda}^+) b_{-\lambda}^+ a_{k_2} \dots \rangle\rangle + \sum_{\Lambda} (A_{\Lambda} + B_{k_2, \Lambda}) \langle\langle a_{k_1}^+ b_{-\lambda}^+ a_{k_2 - q} (b_{\Lambda} + b_{-\Lambda}^+) \dots \rangle\rangle + \sum_k (A_{\lambda} + B_{k - q, \lambda}) \langle\langle a_{k_1}^+ a_{k + q}^+ a_k a_{k_2} \dots \rangle\rangle \quad (54bis)$$

$$\langle\langle a_{k_1}^+ b_{-\lambda}^+ a_{k_2 - q} (b_{\Lambda} + b_{-\Lambda}^+) \dots \rangle\rangle + \sum_k (A_{\lambda} + B_{k - q, \lambda}) \langle\langle a_{k_1}^+ a_{k + q}^+ a_k a_{k_2} \dots \rangle\rangle$$

Pour découpler cette chaîne d'équations, nous faisons les approximations suivantes:

1) Dans toute la suite de nos calculs nous supposons, comme il a été noté précédemment, le cas d'un faible couplage électron-phonon: $H_{int} \ll H_0$.

On voit que les fonctions de GREEN d'ordre supérieur entrent dans l'équation (54) avec un facteur proportionnel à l'élément matriciel d'interaction, considéré comme faible.

On peut donc exprimer les fonctions de GREEN à trois particules par celles à deux particules dans l'équation (54) en négligeant les termes du second ordre suivant l'interaction, ce qui revient à négliger les termes du quatrième ordre dans l'équation (53) pour la fonction de GREEN à deux particules. On peut écrire alors:

$$\langle\langle a_{k+q}^+ a_{k_1}^+ a_{k_1+q} a_k ; a_{k'}^+ a_{k'} \rangle\rangle = n_k + q G_{k,k'} \delta_{k,k_1} - 1_k G_{k+q,k'} \delta_{k_1,k'} \quad (55)$$

où n_k est le nombre moyen d'électrons dans l'état $|k\rangle$:

$$n_k = \langle a_k^+ a_k \rangle_{H_0}$$

D'autre part:

$$\langle\langle a_{k+q+q'}^+ (b_{\lambda}^+ + b_{-\lambda}^+) b_{\lambda} a_k ; a_{k'}^+ a_{k'} \rangle\rangle = N_{\lambda} G_{k,k'} \delta_{-\lambda,\lambda} \quad (55bis)$$

où N_{λ} est le nombre moyen de phonons de mode λ :

$$N_{\lambda} = \langle b_{\lambda}^+ b_{\lambda} \rangle_{H_0}$$

Notons que cette approximation revient à négliger l'influence des électrons sur la distribution des phonons par suite de la faible densité des électrons.

Une troisième conséquence du faible couplage électron-phonons s'exprime dans l'approximation suivante:

$$\langle\{ a_k^+ a_k, a_{k'}^+ a_{k'} \} \rangle = 2n_k (1-n_k) \delta_{kk'} \quad (55ter)$$

où, toujours, en s'arrêtant aux termes du second ordre suivant l'interaction dans l'équation (53) le nombre moyen n_k de particules dans l'état $|k\rangle$ est évalué selon l'hamiltonien H_0 .

2) En considérant la densité des électrons supplémentaires faibles, on peut se limiter au terme linéaire suivant la concentration des porteurs. Cela nous permet de négliger l'expression (55) et d'écrire l'expression (55 ter) de la manière suivante:

$$\langle \{ a_{k'}^+ a_k, a_k^+ a_{k'} \} + \rangle = 2n_k \delta_{kk'} \quad (56)$$

Dans l'équation (54), on a supprimé les termes d'inhomogénéité comme étant d'ordre supérieur par rapport à (56).

En introduisant les expressions ainsi obtenues pour les fonctions (54) et (54bis) dans l'équation (53) et en prenant la transformée de FOURIER de cette dernière, nous aboutissons, après quelques transformations assez longues mais sans grande difficulté, au résultat suivant:

$$EG_{k,k'}(E) = \frac{1}{\pi} n_k \delta_{k,k'} + \sum_q \{ G_{k,k'}(E) \tilde{W}_{k+q,k}(E) - \tilde{W}_{k,k+q}(E) G_{k+q,k'}(E) \} \quad (57)$$

$$\begin{aligned} \text{où } \tilde{W}_{k+q,k}(E) = & \sum_j (A_{\lambda} + B_{k+q,\lambda}) \{ (N_{\lambda} + 1) \left\{ \frac{1}{E(k) - E(k+q) + \omega_{\lambda} + E} - \frac{1}{E(k) + E(k+q) + \omega_{\lambda} - E} \right.} \\ & \left. + \Gamma_{\lambda} \left\{ \frac{1}{E(k+q) - E(k) - \omega_{\lambda} + E} - \frac{1}{E(k+q) - E(k) - \omega_{\lambda} - E} \right\} \right\} \quad (58) \end{aligned}$$

Nous introduisons en (57) le changement $G_k^{\beta} = -i \sum_{k'} v_{\beta}(k') G_{kk'}$, ce qui nous permet d'obtenir une équation sans la singularité donnée par la fonction delta. A la limite où $E = i\epsilon$, $\epsilon \rightarrow 0^+$, on a:

$$0 = \frac{1}{\pi} n_k v_{\beta}(k) + \sum_q (W_{k+q,k} G_k^{\beta} - W_{k,k+q} G_{k+q}^{\beta}) \quad (59)$$

$$\text{où } W_{k+q,k} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} i \tilde{W}_{k+q,k}(i\epsilon)$$

Après ces transformations, la partie réelle de la conductivité, donnée par (49), s'écrit: $\text{Re} \sigma_{\alpha\beta}(0) = -\frac{\pi}{k^0 T} v^{-1} e^2 \sum_k v_{\alpha}(k) G_k^{\beta}$ (60)

L'équation intégrale (59) pour G_k^B a la forme de l'équation cinétique de BOLTZMANN . La grandeur $W_{k+q,k}$ a le sens de la probabilité de transfert de l'électron de l'état $|k\rangle$ à l'état $|k+q\rangle$ à la suite de l'émission ou de l'absorption d'un phonon d'impulsion \vec{q} . En effet on peut décomposer $W_{k+q,k}$ en deux parties:

$$W_{k+q,k} = W_{k+q,k}^+ N_q + W_{k+q,k}^- (N_q + 1) \quad (61)$$

où

$$W_{k+q,k}^+ = 2\pi |A_q + B_{k+q,q}|^2 \delta(E(k+q) - E(k) - \omega_q) \quad (62)$$

est la probabilité de transfert à la suite de l'absorption d'un phonon avec l'énergie ω_q .

$$W_{k+q,k}^- = 2\pi |A_q + B_{k+q,q}|^2 \delta(E(k+q) - E(k) + \omega_q) \quad (62bis)$$

est la probabilité d'émission d'un phonon d'énergie ω_q .

Il est clair que pour tenir compte des processus à deux ou plusieurs phonons, il faut continuer la chaîne des équations pour la fonction $G_{kk'}(E)$ et faire les contractions dans une équation d'un ordre plus élevé.

Une telle approximation pour le modèle d'un système d'électrons en interaction avec les impuretés dans le formalisme de la matrice densité, a été étudiée en {16} et dans le formalisme des fonctions de GREEN en {17} .

Nous nous bornerons à étudier des processus à un phonon. De plus ce sont des phonons acoustiques , longitudinaux dont le spectre d'énergie est pris dans l'approximation de DEBYE.

- C H A P I T R E III -

APPLICATION AU MODELE A UNE DIMENSION.

La solution de l'équation (59) représente de grandes difficultés. C'est pourquoi nous considérons d'abord un modèle plus simple d'un cristal à une dimension avec le spectre de phonon du type de DEBYE. Bien que ce modèle soit simplifié et qu'il ne tienne pas compte de l'anisotropie, caractéristique pour le cas réel à deux et à trois dimensions, il contient les traits de base du problème. De plus ce modèle permet facilement de trouver la solution de l'équation (59) et d'analyser les effets des processus "Umklapp" et des collisions inélastiques.

Le modèle à une dimension est caractérisé par une simple structure de bande d'énergie de la forme:

$$E(k) = -2W \cos ka \quad (63)$$

W étant l'intégrale de transfert entre 2 molécules voisines; le spectre de phonons est du type de DEBYE :

$$\omega(q) = s |q| \quad (64)$$

où s est la vitesse du son dans l'approximation du milieu continu.

En ne retenant dans A_q et $B_{k+q,q}$ de (27) que les sommes sur les plus proches voisins, on peut écrire:

$$A_q = \frac{4ie^2 a}{a^5 (2V\rho\omega_q)}^{1/2} \sin \vec{q} \cdot \vec{a} \quad (65)$$

$$B_{k+q,q} = \frac{-2iW'}{(2V\rho\omega_q)}^{1/2} (\sin(\vec{q}+\vec{k}) \cdot \vec{a} - \sin \vec{k} \cdot \vec{a})$$

où

$$W' = \left. -\frac{dW(r)}{dr} \right|_{r=a}$$

I-Détermination de la mobilité électrique dans le cas des basses températures.

On se limite aux températures telles que $k^{\circ}T \ll \Delta E$ (ΔE est la largeur de la bande de conduction). La concentration des porteurs étant très faible, on peut considérer que ceux-ci se trouvent au voisinage du minimum de l'énergie et approximer $E(k)$ par sa valeur pour des faibles k .

$$E(k) = a^2 W k^2 \quad (66)$$

La loi de conservation de l'énergie dans les processus de diffusion de l'électron donne :

$$a^2 W (k+q)^2 = a^2 W k^2 \pm sq \quad (67)$$

d'où
$$q = 2k \pm \frac{s}{a^2 W} \quad (67')$$

Estimons l'ordre de grandeur du rapport des deux termes en (67')

$$\frac{s}{2a^2 W k} = \frac{s}{\sqrt{2} W a} \frac{1}{\sqrt{k^{\circ}T}} \sim \frac{\sqrt{T^{\circ}}}{\sqrt{T}}$$

où nous avons introduit une température caractéristique T°

$$T^{\circ} = \frac{s^2}{a^2 W k^{\circ}} \quad (68)$$

Si l'on prend les valeurs suivantes:

$$s = 2 \cdot 10^5 \text{ cm/sec}$$

$$a = 6 \text{ \AA}$$

on a: $T^{\circ} \leq 1^{\circ}k$ pour $W \geq 0,05eV$

Pour des températures T pas très basses, telles que :

$$k^{\circ}T^{\circ} \ll k^{\circ}T \ll \Delta E ,$$

On peut négliger le second terme dans (67'). Cela est équivalent à ne considérer que les collisions élastiques, électron-phonon. On a alors : $q = -2k$. On peut voir directement que, dans l'équation (59), on a la relation :

$$G_{k+q}^{\beta} = G_{-k}^{\beta} = -G_k^{\beta}$$

En utilisant cette relation, on peut déterminer la solution de (59)

$$G_k^{\beta} = \frac{1}{\pi} \frac{n_k v_k^{\beta}}{\sum_q (W_{k+q,k} + W_{k,k+q})} \quad (69)$$

Le dénominateur en (69) peut être interprété comme l'opérateur de masse M_k pour la fonction de GREEN G_k^{β} :

$$M_k = \sum_q (W_{k+q,k} + W_{k,k+q}) = L \int_0^{\pi/a} dq |A_q + B_{k+q,q}|^2 \frac{(2N_q + 1) \delta(2k+q)}{qa^2 W} \quad (70)$$

En ne tenant compte que des $k > 0$, on obtient :

$$M_k = \frac{L}{2ka^2 W} |A_{2k} + B_{k,2k}|^2 (2N_{2k} + 1) \quad (71)$$

Pour l'intervalle des températures considérées, on a :

$$\frac{\omega(2k)}{k^{\circ}T} \sim \frac{\sqrt{T^{\circ}}}{\sqrt{T}} \ll 1 ,$$

et on peut remplacer N_{2k} par sa limite aux températures élevées :

$$N_q = \frac{1}{e^{-\hbar\omega_q/k^{\circ}T} + 1} \sim \frac{k^{\circ}T}{2\hbar k}$$

Pour des températures plus basses $T \leq T^0$, cela n'est pas possible. Mais notre présent traitement n'est pas valable dans ce dernier cas car il faut tenir compte de l'inélasticité des collisions électron-phonons.

Les expressions (65) s'écrivent:

$$A_{2k} = \frac{8ie^2 \alpha_0}{a^5 (2L\rho\omega_{2k})^{1/2}} \sin \vec{k} \cdot \vec{a} \cos \vec{k} \cdot \vec{a} \quad (72)$$

$$B_{k,2k} = \frac{4iW'}{(2L\rho\omega_{2k})^{1/2}} \sin \vec{k} \cdot \vec{a}$$

et on peut écrire:

$$M_k = \frac{k^0 T}{\rho s^2 W k} \left(\frac{2\alpha_0 e^2}{a^5} + W' \right)^2 \quad (73)$$

où nous avons décomposé les fonctions trigonométrique en série pour des faibles k .

La conductibilité s'écrit à partir de (48):

$$\sigma = \pi \beta L \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} G(i\epsilon) = \pi \beta L^{-1} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \sum_k v_k^2 n_k M_k^{-1}(i\epsilon) \quad (74)$$

En prenant pour les concentrations des porteurs de charges en excès n_k dans l'état $|k\rangle$ la distribution de BOLTZMANN:

$$n_k \equiv n_k^0 = A e^{-E(k)/k^0 T}, \quad (75)$$

A étant constante déterminée par la relation de normalisation $A = na\sqrt{\pi} \frac{\sqrt{W}}{\sqrt{k^0 T}}$, on obtient:

$$\sigma = \frac{2e^2 n}{\sqrt{\pi}} \frac{a W^{3/2} \rho s^2}{(2 e^2 \alpha_0 a^{-5} + W')^2} \frac{1}{\sqrt{k^0 T}} \quad (76)$$

Dans cette expression de σ , n est la densité des porteurs. Pour la mobilité, on a :

$$\mu = \frac{\sigma}{ne} = \frac{2e}{\sqrt{\pi}} \frac{a W^{3/2} \rho s^2}{(2e\epsilon_0^2 a^{-5} + W')^2} \frac{1}{(k^{\circ}T)^{1/2}} \quad (77)$$

Remarquons que pour les températures considérées telles que $k^{\circ}T \ll \Delta E$, le vecteur d'onde k de l'électron donné par:

$$k = \frac{(k^{\circ}T)^{1/2}}{a(2W)^{1/2}},$$

est très inférieur à a^{-1} . Le vecteur d'onde q des phonons étant d'ordre k , on peut comparer cette valeur à la valeur maximum q_{\max} des phonons dans un spectre de DEBYE ($q_{\max} = \frac{\pi}{a}$) et voir que, dans ce cas, l'approximation de DEBYE est valable, les électrons interagissant avec les phonons acoustiques de grande longueur d'onde.

Nous donnons ci-dessous des valeurs numériques de μ pour différentes largeurs de bandes, μ_A tenant compte du seul mécanisme d'interaction dû à la variation de l'énergie de polarisation, μ_B , de la variation de l'intégrale de transfert, μ_{A+B} , de l'ensemble des deux mécanismes. Nous prenons W' de l'ordre de $3W$, $a = 6\text{\AA}$; $M = 3,3 \cdot 10^5 \text{ me}$; $s = 2 \cdot 10^5 \text{ cm/sec}$; $T \sim 30^{\circ}\text{k}$.

W en eV	W' en eV \AA^{-1}	μ_{A+B} en $\text{cm}^2/\text{V.s}$	μ_A	μ_B
0,05	0,15	4,6	28	12
0,04	0,12	4,2	20	14
0,03	0,09	3,6	13	16
0,02	0,06	2,8	7	20
0,01	0,03	1,5	2,5	28

Le cas de l'antracène se réfère à $W \sim 0,02$ eV. On voit que le mécanisme le plus important est alors le premier type d'interaction. On remarque aussi que la mobilité due au mécanisme A augmente avec la largeur de bandes tandis que celle due au mécanisme B diminue, ces deux mobilités devenant du même ordre pour $W \sim 3 \cdot 10^{-2}$ eV.

II- Mobilité dans le cas des températures ordinaires.

Nous distinguerons les deux cas de la diffusion élastique et inélastique des électrons par les phonons.

a) La diffusion élastique:

Dans ce cas nous négligeons l'énergie du phonon ω_q devant celle de l'électron. La loi de conservation de l'énergie et de (66) il résulte: $q = - 2 k$ et nous obtenons la solution (69). Pour étudier la contribution des différents processus possibles comme l'absorption ou l'émission des processus normaux et des processus d'Umklapp, il est commode de réarranger les termes en (70) et d'écrire:

$$M_k = \sum_q \{ W_{k+q,k}^+ + W_{k-q,k}^- \} (2N_q + 1) \quad (78)$$

Les processus possibles sont indiqués dans la figure (3) où A et E se réfèrent à l'absorption et l'émission et N et U aux processus normaux et d'Umklapp.

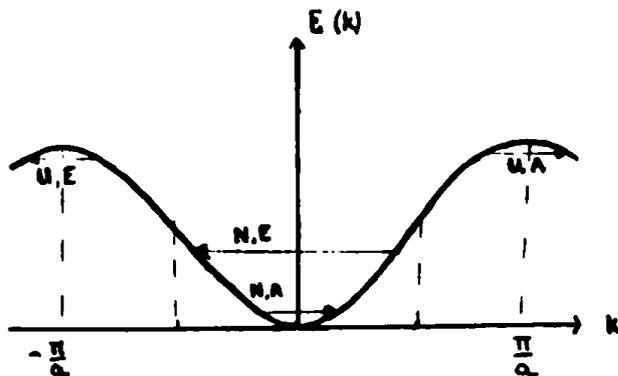


FIG. (3)

Ici l'énergie est mesurée de l'extrémité du bas de la bande.

Pour les processus (N,E) nous avons $0 < k < \frac{\pi}{2}a$. Dans la somme (78) il reste un seul terme pour $q = 2k$.

$$M_k = 2\pi i \frac{L}{2\pi} \int_0^{\pi/a} dq |A_q + B_{k,q}|^2 (2N_q + 1) \frac{\delta(q-2k)}{(2Wa \sin k.a)} \quad (79)$$

En remplaçant N_q par la limite aux hautes températures, on obtient:

$$M_k = i \frac{2k^0 T}{s^2 \rho \omega a} \frac{\sin k.a}{k^2} \left(\frac{2a}{a^5} e^2 \cos k.a + W' \right)^2, 0 \leq k \leq \frac{\pi}{2a} \quad (80)$$

Pour les processus (N,A) on a : $\frac{\pi}{2a} \leq k \leq 0$,

En remplaçant k par $-k$, nous obtenons la même intégrale que (79) et le même résultat que (80).

Si k est dans l'intervalle $-\frac{\pi}{a} < k < -\frac{\pi}{2a}$, un processus normal de collision caractérisé par $|q| < \frac{\pi}{a}$ ne peut avoir lieu. Il y a émission du phonon avec une transition $U (U,E)$ liée au plus petit vecteur du réseau réciproque.

$$q = 2k + \frac{2\pi}{a}$$

Avec la substitution de k par $k - \frac{\pi}{a}$, nous obtenons:

$$M_k = -i \frac{2k^0 T}{s^2 \rho \omega_a} \frac{\sin k.a}{k^2} \left| -\frac{2e^2}{a^5} \cos k.a - W' \right|^2, \frac{\pi}{a} < k < \frac{\pi}{2a} \quad (81)$$

Enfin, les mêmes raisons que pour les processus (N,A) nous permettent d'obtenir dans le cas (U,A) des résultats identiques à (U,E).

On obtient les expressions suivantes pour la mobilité électrique exprimée à l'aide de la relation (74) où l'on a remplacé la constante A de normalisation de la distribution de

BOLTZMANN par : $A = n a/2 + 0 \left(\frac{W}{k^{\circ}T}\right)^2$:

Pour les processus N:

$$\mu^N = \frac{2}{\pi} \frac{-e}{(k^{\circ}T)^2} W^3 \rho a s^2 I_1$$

où
$$I_1 = \int_0^{\pi/2} dx \frac{x^2 \sin x}{(2e^2 \alpha_0 a^{-5} \cos x + W')^2} \quad (83)$$

pour les processus U :

$$\mu^U = \frac{2}{\pi} \frac{-e}{(k^{\circ}T)^2} W^3 \rho a s^2 I_2 \quad (84)$$

où
$$I_2 = \int_0^{\pi/2} dx \frac{x^2 \sin x}{(2e^2 \alpha_0 a^{-5} \cos x - W')^2} \quad (85)$$

Pour obtenir ces expressions nous avons négliger la variation du facteur de BOLTZMANN. En réalité , ceci n'est pas toujours possible.

Nous donnons ci-dessous des résultats numériques pour une série de valeurs de W et pour les mêmes constantes que précédemment.

- T A B L E A U (3) -

W en eV	W' en eV Å ⁻¹	I ₁	μ_{A+B}^N en cm ² /V.S	μ_B
0,02	0,06	125	1,2	6
0,01	0,03	324	0,4	3
0,002	0,006	2211	0,02	0,6

Ces résultats justifient l'importance des deux mécanismes de diffusion choisis. Pour les paramètres correspondant à l'anthracène, la mobilité est de l'ordre des valeurs expérimentales.

Quand à la mobilité due aux processus U, on voit que dans ce modèle à une dimension, elle est donnée en fonction d'une intégrale I_2 divergente. Par suite ces processus contribuent très peu à la diffusion des électrons.

b) La diffusion inélastique.

Considérons maintenant la contribution dans la mobilité μ des processus de diffusion inélastique des électrons (ou trous). Dans ce cas on ne peut plus négliger l'énergie du phonon dans la loi de conservation d'énergie. La solution (69) n'est plus valable et, pour résoudre l'équation (59), il faut appliquer la méthode variationnelle.

(Nous donnons en annexe II un bref exposé de la méthode variationnelle pour la conductibilité électrique).

Posons dans l'équation (59) $k + q = k'$ et $G_k^\beta = n_k \phi_k^\beta$. Nous obtenons l'équation:

$$\frac{1}{\pi} n_k v_\beta(k) + \sum_{k'} \{ W_{k',k} n_k \phi_k^\beta - W_{k,k'} n_{k'} \phi_{k'}^\beta \} = 0 \quad (86)$$

Selon le principe de la réversibilité microscopique nous devons avoir à l'équilibre thermodynamique:

$$W_{k',k} n_k = W_{k,k'} n_{k'} \quad (87)$$

ce qui permet de réécrire l'équation (86) sous la forme:

$$\frac{1}{\pi} n_k v_\beta(k) + \sum_{k'} L(k,k') \{ \phi_{k'}^\beta - \phi_k^\beta \} = 0 \quad (88)$$

où nous avons introduit $L(k, k')$:

$$L(k, k') = W_{k, k'} n_k \text{ avec } L(k, k') \equiv L(k', k)$$

L'équation (88) possède donc un noyau symétrique et on peut appliquer la méthode de variationnelle. La solution exacte pour la conductibilité réalise le maximum de l'expression (AII 11).

$$\sigma = \frac{e^2}{k^0 T L} \frac{N}{D} \quad (89)$$

où

$$N = \left(\sum_k n_k v_\beta(k) \phi_k^\beta \right)^2 \quad (89 \text{ bis})$$

$$D = \frac{1}{2} \sum_{k, k'} L(k, k') (\phi_{k'}^\beta - \phi_k^\beta)^2 \quad (89 \text{ ter})$$

On choisit la fonction d'essai ϕ_k^β sous la forme:

$$\phi_k^\beta = \alpha v_k^\beta \quad (90)$$

En fait, l'expression (89) ne dépend pas de la normalisation de la fonction ϕ_k^β et on peut omettre α en (90).

En négligeant la variation du facteur de BOLTZMANN, on trouve pour N et D les expressions suivantes:

$$N = A^2 (aW)^4 (2L/a)^2 \quad (91)$$

$$D = \frac{1}{2} \sum_{k, k'} W_{k', k} n_k (2Wa)^2 (\sin \vec{k}' \cdot \vec{a} - \sin \vec{k} \cdot \vec{a})^2$$

Pour $-\frac{\pi}{2a} < k < 0$, nous avons des processus N,A :

$$D^{N,A} = 2\pi \frac{1}{L \rho v s} (2Wa)^2 \quad (92)$$

où

$$S = \sum_{k,q} n_k \frac{N}{q} (\sin k+q.a - \sin k.a)^{\delta} (E(k+q) - E(k) - \omega_q) \left(-\frac{2e^2}{a^5} \frac{\alpha_0}{5} \sin q.a + W' (\sin k+q.a - \sin k.a) \right)^2 \quad (93)$$

En introduisant la température de DEBYE $k^0 \theta_D = \frac{v_s \pi}{\Delta E}$ et en utilisant l'inégalité $k^0 \theta_D \leq \Delta E = 4W$ caractérisant un tel processus de diffusion inélastique on peut développer cette quantité série selon $\frac{k^0 \theta_D}{\Delta E}$ jusqu'au second ordre. On obtient alors, le facteur de BOLTZMANN étant remplacé par sa limite aux hautes températures :

$$D = \frac{8\pi}{L \rho s^2} \frac{na^3 W L^2}{(2\pi)} \cdot k^0 T \left\{ I_0 + I_1 \left(\frac{k^0 \theta_D}{\Delta E} \right)^2 + \dots \right\} \quad (94)$$

où

$$I_0 = \int_0^{\pi/2} dy \frac{\sin^3 y}{y^2} \left(-\frac{2e^2}{a^5} \frac{\alpha_0}{5} \cos y + W' \right)^2$$

$$I_1 = -\frac{4}{3} \int_0^{\pi/2} dy \sin y \left\{ 2 \left(-\frac{e^2}{a^5} \frac{\alpha_0}{5} \right)^2 \cos^2 y + 4 \frac{e^2}{a^5} \frac{\alpha_0}{5} W' \cos y + \frac{3}{2} W'^2 \right\}$$

En ne tenant compte que des processus normaux, la mobilité s'exprime de la manière suivante :

$$\mu^N = \frac{e a s^2 W^3}{2(k^0 T)^2} \left\{ \frac{1}{I_0} \left(1 - \frac{I_1}{I_0} \left(\frac{k^0 \theta_D}{\Delta E} \right)^2 + \dots \right) \right\} \quad (95)$$

En gardant les mêmes valeurs des constantes que précédemment et en prenant $W = 0,02$ et $W' = 0,06$ et à $T = 300^\circ K$ on trouve :

$$\mu = 0,8 \left\{ 1 + 0,6 \left(\frac{k^0 \theta_D}{\Delta E} \right)^2 - \dots \right\} \text{ cm}^2/\text{V.S}$$

Ce résultat diffère de celui de la diffusion élastique , d'une part , par le facteur numérique et d'autre part, par des termes correctifs en $k^0 \theta_0 / \Delta E$. La première différence est due essentiellement à la méthode variationnelle , la seconde tient compte de l'inélasticité des collisions.

APPLICATION A LA STRUCTURE MONOCLINIQUE A BASE CENTREE.

Le modèle développé dans le chapitre précédent est appliqué à un calcul approximatif dans un problème réel: la mobilité dans le plan (a b) de l'antracène.

Dans ce calcul, nous tiendrons compte sensiblement de l'anisotropie de la diffusion ainsi **que** de la structure de la bande d'énergie.

Afin de rendre les calculs plus commodes, nous ferons les hypothèses suivantes:

1°) Nous négligerons les processus U. Dans le cas à une dimension, nous avons vu que la contribution de ces processus était faible par rapport aux processus normaux.

2°) Nous considérerons généralement le cas de la diffusion élastique et le facteur de PLANK pourra être remplacé par sa limite aux hautes températures sans autre approximation.

3°) Nous remplacerons , là aussi , le spectre réel des phonons acoustiques par un spectre de DEBYE à deux dimensions et à un seul phonon longitudinal. Ceci constitue en fait la plus importante des approximations, surtout pour le cas des températures ordinaires.

En traitant les transitions élastiques entre les points de surface d'énergie constante, on ne peut plus écrire $G_k^p = - G_k^p$ et l'équation (59) pour G_k^p reste une équation intégrale. En fait la conductibilité peut être calculée directement

par la méthode variationnelle:

$$\sigma_{\text{var}} = e_{\beta}^2 L^{-1} N/D \quad (96)$$

$$\text{où } N = \sum_k \{ (v_k)_{\epsilon} n_k (E_k) \}^2 \quad (96\text{bis})$$

$$D = \frac{1}{2} \sum_{k, k'} L(k, k') \{ (v_k)_{\epsilon} - (v_{k'})_{\epsilon} \}^2 \quad (96\text{ter})$$

où la fonction d'essai $\phi(k)$ est prise directement comme:

$$\phi(k) = \vec{\epsilon} \vec{v}_k \equiv |\epsilon| (v_k)_{\vec{\epsilon}},$$

$\vec{\epsilon}$ représentant le champ électrique appliqué.

Le noyau $L(k, k')$ s'écrit:

$$L(k, k') = \sum_q n_k W_{k, k'}$$

où $W_{k, k'}$ est donnée par (60) avec $\hbar\omega_q = 0$ dans la fonction delta.

En sommant sur les plus proches voisins $\vec{\alpha}, \vec{\beta}$ on obtient pour A_{λ} et $B_{k\lambda}$ les expressions suivantes:

$$A_{\lambda} = e \frac{4\alpha e^2}{(2V\rho\omega_{\lambda})^{1/2}} \frac{1}{|q|} \left\{ \frac{1}{2} \frac{aq_a + bq_b}{(a+b/2)} \sin \frac{1}{2} (aq_a + bq_b) \right. \\ \left. + \frac{q_b}{b^5} \sin bq_b + \frac{1}{2} \frac{-aq_a + bq_b}{(a-b)/2} \sin \frac{1}{2} (-aq_a + bq_b) \right\} \quad (97)$$

$$B_{k+q, \lambda} = i \frac{1}{\sqrt{2V\rho\omega_{\lambda}}} \frac{1}{|q|} \left\{ \left[q_a \left(\frac{\partial W_{\alpha}}{\partial a} \right)_0 + q_b \left(\frac{\partial W_{\alpha}}{\partial b} \right)_0 \right] (\sin \vec{k} \cdot \vec{\alpha} - \sin (\vec{k} - \vec{q}) \cdot \vec{\alpha}) + \right. \\ \left. \left[q_a \left(\frac{\partial W_{\beta}}{\partial a} \right)_0 + q_b \left(\frac{\partial W_{\beta}}{\partial b} \right)_0 \right] (\sin \vec{k} \cdot \vec{\beta} - \sin (\vec{k} - \vec{q}) \cdot \vec{\beta}) \right\} \quad (98)$$

$$\left[q_a \left(\frac{\partial W_{\beta}}{\partial a} \right)_0 + q_b \left(\frac{\partial W_{\beta}}{\partial b} \right)_0 \right] (\sin \vec{k} \cdot \vec{\beta} - \sin (\vec{k} - \vec{q}) \cdot \vec{\beta}) + \left[q_a \left(\frac{\partial W_{\alpha}}{\partial a} \right)_0 + q_b \left(\frac{\partial W_{\alpha}}{\partial b} \right)_0 \right] (\sin \vec{k} \cdot \vec{\alpha} - \sin (\vec{k} - \vec{q}) \cdot \vec{\alpha})$$

Nous donnons les valeurs des grandeurs W et $\frac{\partial W}{\partial a, b}$ pour l'an-
thracène d'après DELACOTE (7) .

TABLEAU des principales intégrales de résonance et de leurs
dérivées pour l'antracène (DELACOTE)

- T A B L E A U (4) -

	$W_{en} 10^{-4} eV.F$		$\frac{dW}{da}$ en $10^{-4} eV\text{\AA}^{-1}$		$\frac{dW}{db}$ en $10^{-4} eV\text{\AA}^{-1}$	
	Trous	Electrons	Trous	Electrons	Trous	Electrons
α	-196	-254	100	138	-34	78
β	-258	132	5	-58	53	-50
γ	60	4,25				

Nous voyons en particulier que :

$$\frac{\partial W}{\partial a} \ll \frac{\partial W}{\partial b} \quad ; \quad \frac{\partial W}{\partial b} \ll \frac{\partial W}{\partial a} \quad ; \quad \frac{\partial W}{\partial a} = - \frac{\partial W}{\partial a} \quad (99)$$

Ce qui nous permet d'écrire $B_{k,\lambda}$ en ne retenant que les termes principaux:

$$B_{k,\lambda} = \frac{2i}{(2V_0\omega_q)} \frac{1}{|q|} \left\{ q_a \frac{\partial W_a}{\partial a} \left[\sin \frac{\vec{k} \cdot \vec{a}}{2} \cos \frac{\vec{k} \cdot \vec{b}}{2} - \sin \left(\frac{\vec{k} - \vec{q}}{2} \cdot \vec{a} \right) \cos \left(\vec{k} - \vec{q}, \frac{b}{2} \right) \right] \right. \\ \left. + q_b \frac{\partial W_b}{\partial b} \left(\sin \vec{k} \cdot \vec{b} - \sin \left(\vec{k} - \vec{q}, \vec{b} \right) \right) \right\} \quad (100)$$

$$W_{\vec{k}+\vec{q},\vec{k}}^{\pm} = 2\pi \frac{4}{2V\rho\omega_q} \frac{1}{q^2} \left\{ 2\alpha_0 e^2 \left(\frac{\vec{a}\cdot\vec{q}}{a^6} \sin\vec{a}\cdot\vec{q} + \frac{\vec{b}\cdot\vec{q}}{b^6} \sin\vec{q}\cdot\vec{b} + \frac{\vec{p}\cdot\vec{q}}{p^6} \sin\vec{q}\cdot\vec{p} \right) \right. \quad (101)$$

$$\left. + 2q_a \frac{\partial W}{\partial a} \left(\sin\left(\vec{k}\cdot\vec{q}, \frac{\vec{a}}{2}\right) \cos\left(\vec{k}+\vec{q}, \frac{\vec{b}}{2}\right) - \sin\frac{\vec{k}\cdot\vec{a}}{2} \cos\frac{\vec{k}\cdot\vec{b}}{2} \right) + q_b \frac{\partial W}{\partial b} \left(\sin\vec{k}+\vec{q}\cdot\vec{b} - \sin\vec{k}\cdot\vec{b} \right) \right\}^2 \cdot \delta(E(\vec{k}+\vec{q})-E(\vec{k}))$$

Comme dans le Chapitre précédent nous considérons d'abord le cas des basses températures puis le cas des températures ordinaires.

I-Conductibilité dans le plan (ab) dans le cas des basses températures $k^0T \ll \Delta E$

Dans le cas des électrons dans l'antracène, l'intégrale de transfert W_γ est faible et, d'après (19) l'énergie de bande dans le plan (ab) est donnée essentiellement par les termes suivants:

$$E(k_a, k_b, 0) = 2W_b \cos \vec{k}\cdot\vec{b} + 4W_a \cos \frac{\vec{k}\cdot\vec{a}}{2} \cos \frac{\vec{k}\cdot\vec{b}}{2} \quad (102)$$

L'énergie des porteurs de charges supplémentaire étant faible, on peut supposer avec une bonne approximation que les premiers niveaux d'énergie remplis seront ceux qui sont situés au voisinage du minimum. Il serait intéressant de voir la forme des courbes d'énergie constante autour de ces minimums.

La forme des surfaces d'énergies est très sensible aux valeurs des paramètres W_b, W_γ qui entrent en (102). Nous envisagerons séparément les valeurs numériques de DELACOTE {7} et de KATZ {3} .

Dans le premier cas, le rapport $\frac{|W_a|}{2W_b} = 0,96 \sim 1$
L'expression (102) devient:

$$E(k_a, k_b, 0) = 2W_b \left(\cos \vec{k}\cdot\vec{b} - 4 \cos \frac{\vec{k}\cdot\vec{a}}{2} \cos \frac{\vec{k}\cdot\vec{b}}{2} \right) \quad (103)$$

En particulier: $E(k_a, 0, 0) = 2E_b \left(1 - 4 \cos \frac{\vec{k} \cdot \vec{a}}{2} \right)$

$E(0, k_b, 0) = 2E_b \left(\cos k \cdot b - 4 \cos \frac{\vec{k} \cdot \vec{b}}{2} \right)$

Nous représentons schématiquement ces deux fonctions ainsi que les courbes d'énergie constante dans les figures (4), (5) dans une zone étendue de JONES: $-2\pi \leq \vec{k} \cdot \vec{a}, \vec{k} \cdot \vec{b} \leq 2\pi$

Fig.(4)

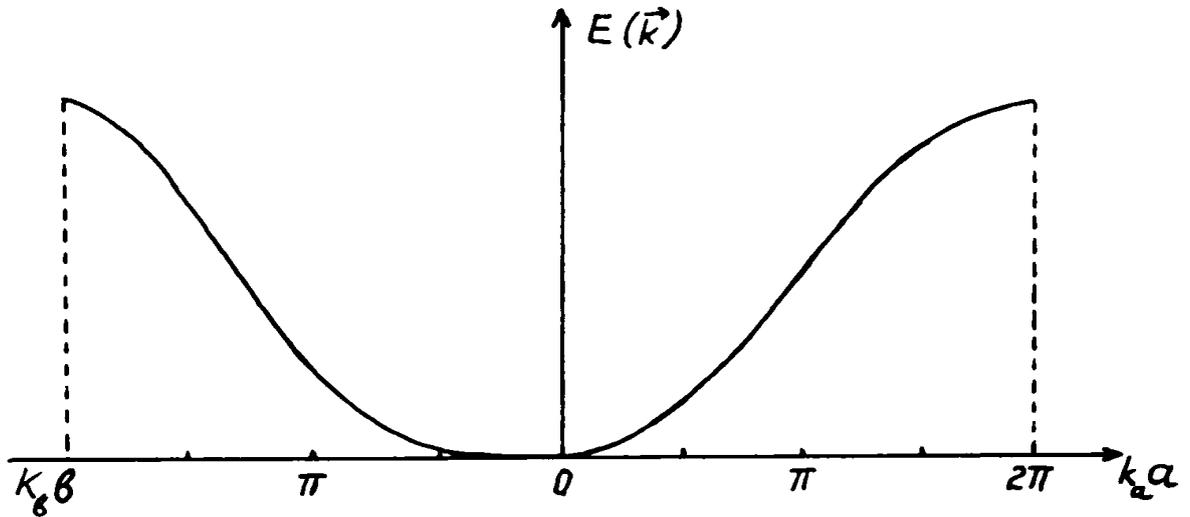
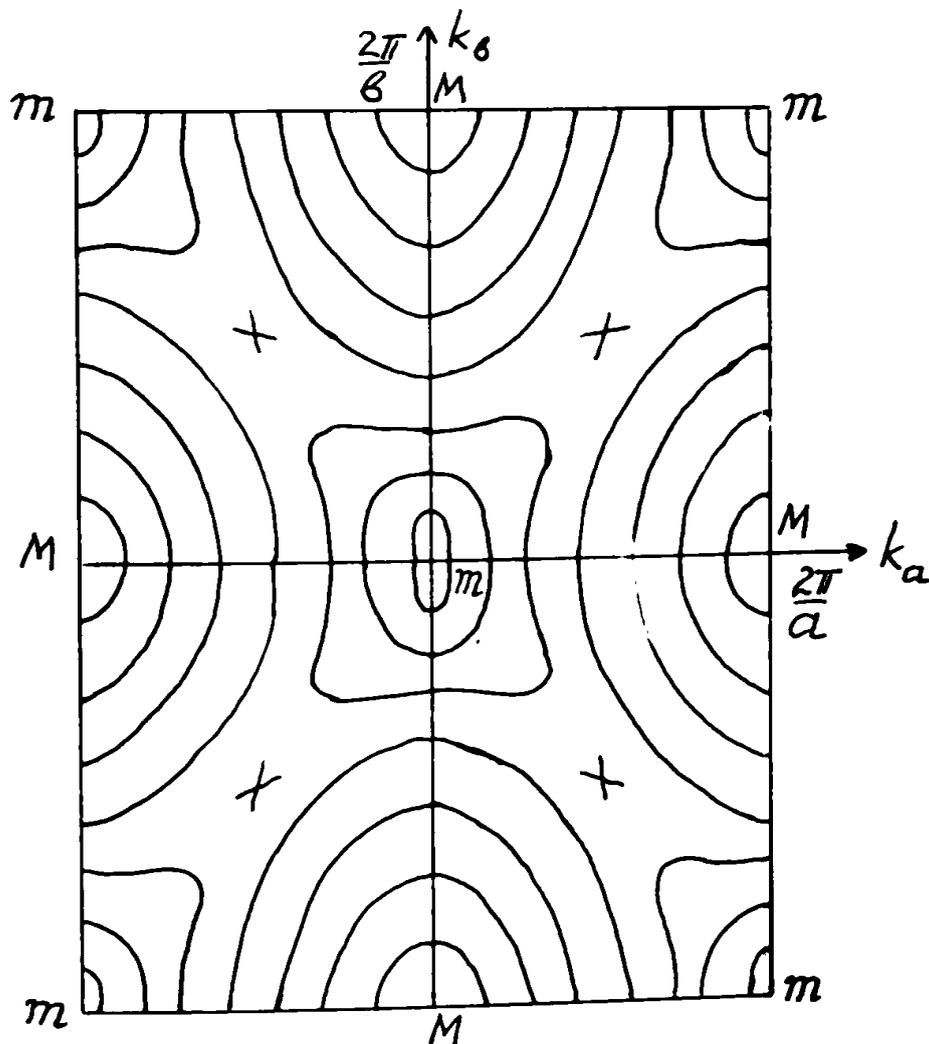


Fig.(5)



Les minimums d'énergie, notés par m, sont localisés aux points de coordonnées $(k_a=0, k_b=0)$ et $(k_a = \frac{2\pi}{a}, k_b = \frac{2\pi}{b})$, les maximums, notés par M, aux points $(k_a = \frac{2\pi}{a}, k_b=0)$ et $(k_a=0, k_b = \frac{2\pi}{b})$. Quand aux points $(k_a = \pm \frac{\pi}{a}, k_b = \pm \frac{\pi}{b})$ il n'y a ni maximum ni minimum : ce sont des points "cols" (c).

Autour du premier minimum $(k_a=k_b=0)$, nous développons l'énergie en série suivant k_a, k_b jusqu'au second ordre.

$$E(k_a, k_b, 0) = -6W_b + a^2 W_b k_a^2 \quad (104)$$

L'énergie d'après (104) est une forme quadratique de k_a mais cette dépendance ne nous permet pas d'introduire le tenseur de masses effectives. Les lignes d'énergies constantes ne sont pas des ellipses, mais ont une forme plus compliquée. Nous écri-

$$\text{vons:} \quad E(k) = -6W_b + \frac{1}{2} a^2 W_b k^2 \quad (105)$$

La partie dépendant de k de (105) a la forme de l'énergie de particules libres de masse effective m^* : $\frac{\hbar^2}{2} W_b$ et l'approximation (105) équivaut donc à l'hypothèse d'une masse effective isotrope associée aux électrons en excès dans le cristal.

Nous décomposons les formes trigonométriques de $W_{kk'}$ au voisinage des faibles arguments k_a, k_b . Ceci donne pour A_λ et $B_{k,\lambda}$ les expressions suivantes:

$$A_\lambda = i \frac{4\alpha_0 e^2}{\sqrt{2V\rho\omega_\lambda}} \frac{1}{|q|} \left\{ \frac{q^2 a^2}{2a^6} + q_a^2 b^2 \left(\frac{1}{2a^6} + \frac{1}{2b^6} \right) \right\} \quad (106)$$

$$B_{k,\lambda} = \frac{-2i}{\sqrt{2V\rho\omega_\lambda}} \frac{1}{|q|} \left(\frac{\partial W_\lambda}{\partial a} \cdot a q_a^2 + \frac{\partial W_\lambda}{\partial b} \cdot b q_b^2 \right)$$

Il faut trouver la solution de l'équation (59) avec l'expression suivante pour $W_{k+q,k}$:

$$W_{k+q,k} = 2\pi \frac{-2}{V\rho sq} \left\{ 2\alpha_0 e^2 \left(\frac{q^2 a^2}{2\alpha} + q_b^2 b^2 \left(\frac{1}{2\alpha} + \frac{1}{b} \right) \right) + a \frac{\partial W}{\partial a} q_a^2 + \frac{\partial W}{\partial b} b q_b^2 \right\}^2 \cdot (2N_q + 1) \delta(E(k+q) - E(k)) \quad (110)$$

En comparant les expressions (70) et (74), on voit que l'opérateur M_k joue le même rôle que l'inverse du temps de relaxation. Dans l'approximation de l'énergie isotrope (105) il est naturel d'introduire pour la fonction de GREEN G_k^v un opérateur de masse qui ne dépend que de la valeur absolue de \vec{k} . Par conséquent, on peut poser:

$$G_k^v = \frac{1}{\pi} \frac{n_k v_k^v}{M_k^v} \quad (111)$$

En reportant cette solution dans (59) et en tenant compte des collisions, on trouve pour l'opérateur de masse l'expression suivante:

$$M_k^v = \frac{\Sigma}{q} - W_{k+q,k} \left(1 - \frac{v_{k+q}^v}{v_k^v} \right) \quad (112)$$

Tout calcul effectué, les résultats obtenus pour l'opérateur de masse et la mobilité sont les suivants:

- cas où le champ électrique est dirigé suivant \vec{a} :

$$M_k^a = \frac{m^*}{2\rho s^2 C_a} k^0 T \quad (113)$$

$$\mu_{aa} = \frac{-2e\rho s^2}{m^* 2 C_a} \frac{1}{k^0 T}$$

-Cas où le champ électrique est dirigé suivant \vec{b} :

$$M_k^b = \frac{m^*}{2\rho s^2 C_b} k^0 T \quad (113bis)$$

$$\mu_{bb} = \frac{-2e\rho s^2}{m^{*2} C_b} \frac{1}{k^0 T}$$

où $C_a = 5Q_1^2 + 2Q_1Q_2 + Q_2^2$; $C_b = Q_1^2 + 2Q_1Q_2 + 5Q_2^2$ (113ter)

avec $Q_1 = \frac{\alpha_0 e^2}{\alpha^6} \frac{a^2}{2} + a \frac{\partial W}{\partial a}$; $Q_2 = 2\alpha_0 e^2 \left(\frac{b^2}{2\alpha} + \frac{1}{b^4} \right) + b \frac{\partial W}{\partial b}$

Notons que les mêmes résultats peuvent être obtenus en appliquant la méthode variationnelle avec une fonction d'essai correctement choisie. Nous donnons les valeurs numériques des mobilités calculées d'après les paramètres de DELACOTE (TABLEAU (3)) pour les électrons.

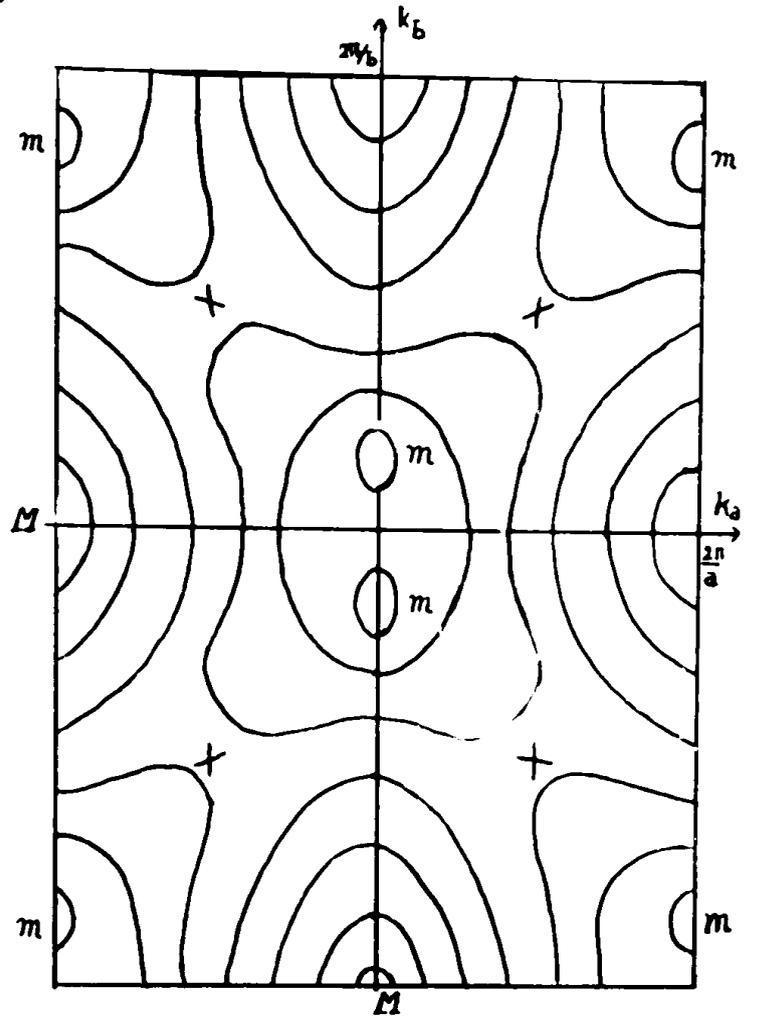
- T A B L E A U (5)

μ_{aa}^{A+B}	μ_{bb}^{A+B}	$\mu_{aa}^{A+B}, \mu_{bb}^{A+B}$	μ_{aa}^A	μ_{bb}^B	μ_{aa}^A / μ_{bb}^A
17	8,5	2	26	8,7	3

Ces mobilités sont calculées pour des températures $T \sim 50^\circ T$ et sont exprimées en $cm^2/V.S.$

L'absence de valeurs expérimentales des mobilités pour de telles températures ne nous permet pas de comparer les résultats obtenus avec l'expérience. Cependant on voit, d'après le tableau (5) que la mobilité dans la direction \vec{b} est peu sensible à l'introduction du mécanisme B d'interaction électror-phonon dû à la variation de l'intégrale de transfert. Par contre dans la direction \vec{a} , ce mécanisme d'interaction donne une contribution importante à la mobilité.

Fig. (6)



Nous considérons le développement de l'énergie au voisinage du premier minimum, au second ordre en k_a et k_b :

$$E(k_a, k_b, 0) = C + \frac{\hbar^2}{2m_a^*} k_a^2 + \frac{\hbar^2}{2m_b^*} (k_b - k_1^0)^2 \quad (115)$$

où

$$C = -\frac{W_a^2}{W_b} - 2W_b$$

$$m_a^* = \frac{2\hbar^2 W_b}{W_a^2 a^2} ; \quad m_b^* = \frac{2\hbar^2 W_b}{b^2 (4W_b^2 - W_a^2)}$$

Les valeurs numériques correspondantes sont les suivantes:

$$m_a = 10 \text{ me} ; \quad m_b = 48 \text{ me}$$

Pour obtenir la conductibilité, on utilise son expression variationnelle (96). Des calculs assez longs, où nous n'avons tenu compte que de la contribution du mécanisme d'interaction dû à la variation de l'énergie de polarisation, donnent, dans les deux cas où le champ électrique est dirigé suivant \vec{a} ou suivant \vec{b} , les expressions suivantes pour la mobilité:

$$\begin{aligned} \mu_{aa} &= \frac{\pi \rho v^2}{8\alpha_0^2 e^3 Q(PQ)^{1/2} C} \frac{1}{k^0 T} \\ \mu_{bb} &= \frac{\pi \rho v^2}{8\alpha_0^2 e^3 P(QP)^{1/2} C'} \frac{1}{k^0 T} \end{aligned} \quad (116)$$

$$\text{où} \quad P = \frac{1}{2m_a^*} \quad ; \quad Q = \frac{1}{2m_b^*}$$

$$C = \frac{a^4}{4P^2 \alpha^{12}} I_1 + \frac{b^4}{Q^2} \left(\frac{1}{2\alpha^6} + \frac{1}{b^6} \right) I_2 + \frac{a^2 b^2}{PQ \alpha^6} \left(\frac{1}{2\alpha^6} + \frac{1}{b^6} \right) I_3 \quad (117)$$

$$C' = \frac{a^4}{4P^2 \alpha^{12}} I_1' + \frac{b^4}{Q^2} \left(\frac{1}{2\alpha^6} + \frac{1}{b^6} \right) I_2' + \frac{a^2 b^2}{PQ \alpha^6} \left(\frac{1}{2\alpha^6} + \frac{1}{b^6} \right) I_3'$$

avec respectivement:

$$\begin{aligned} I_1 &= \int_0^{2\pi} \frac{\cos^6 x dx}{(Q \cos^2 x + P \sin^2 x)^2} \quad ; \quad I_1' = \int_0^{2\pi} \frac{\cos^4 x \sin^2 x dx}{(Q \cos^2 x + P \sin^2 x)^2} \\ I_2 &= \int_0^{2\pi} \frac{\cos^2 x \sin^4 x dx}{(Q \cos^2 x + P \sin^2 x)^2} \quad ; \quad I_2' = \int_0^{2\pi} \frac{\sin^6 x dx}{(Q \cos^2 x + P \sin^2 x)^2} \\ I_3 &= \int_0^{2\pi} \frac{\cos^4 x \sin^2 x dx}{(Q \cos^2 x + P \sin^2 x)^2} \quad ; \quad I_3' = \int_0^{2\pi} \frac{\sin^4 x \cos^2 x dx}{(Q \cos^2 x + P \sin^2 x)^2} \end{aligned} \quad (118)$$

Notons que ces résultats ne sont valables que pour des températures assez basses telles que l'énergie de l'électron ne soit plus grande que la barrière de potentiel entre les deux minimums situés au voisinage du centre de zone. Cela nous limite aux températures de l'ordre de 5 à 10°K.

Les calculs numériques donnent:

$$\mu_{aa} = 44 \text{ cm}^2/\text{V.S.}$$

$$\mu_{bb} = 8 \text{ cm}^2/\text{V.S.}$$

On remarque une très grande anisotropie. Toutefois cette analyse n'a qu'une valeur qualitative car nous n'avons pas tenu compte de l'interaction électron-phonon due à la variation de l'intégrale de transfert et, en général, pour des températures aussi basses il est fort possible que d'autres mécanismes d'interaction interviennent (impuretés, imperfections du cristal etc...). Pour des températures plus élevées de l'ordre de 30°K ou 50°K, on peut négliger l'existence d'une barrière de potentiel entre les deux minimums et ne considérer qu'un seul minimum au centre de la bande. Cela est équivalent à prendre le rapport $|W_a|/2W_b$ de l'ordre de l'unité et nous ramène au cas précédent avec, cependant, un changement de la mobilité provenant de celui des masses effectives m_a^* et m_b^* . En effet, avec les valeurs numériques de KATZ on obtient une masse effective d'ordre 15 m_e et des mobilités environ quatre fois plus faibles que celles données dans le tableau(5).

II-Conductibilité dans le cas des températures ordinares.

La différence par rapport au cas précédent est qu'on ne peut plus supposer que les niveaux d'énergie remplis

par les électrons supplémentaires se trouvent au voisinage des minimums. L'énergie est exprimée par la forme générale (102) et toute la bande peut être peuplée.

Pour résoudre l'équation (59), nous appliquons de nouveau la méthode variationnelle et la conductibilité variationnelle s'écrit encore sous la forme:

$$\sigma_{\text{var}} = (e^2/k^0T) N/D ,$$

N et D ayant les mêmes significations que précédemment.

Toujours en négligeant les processus U et la variation du facteur de BOLTZMANN, en ne tenant compte que des phonons acoustiques et des processus élastiques de diffusion, en remplaçant le facteur de PLANCK par sa limite aux hautes températures, on obtient pour N et D les résultats suivants:

$$N_{aa} = A^2 \frac{(2W_a)^4}{(h)^4} r^2 v^2 ; N_{bb} = \frac{A^2}{r^2} v^2 \left(\frac{4}{h^2} (2W_b^2 + W_a^2) \right)^2 \quad (119)$$

$$D_{a,b} = 2k^0T \frac{2\pi A}{h\rho v_s^2} \frac{v^2}{(2\pi)^4} \left(\frac{r^2}{b^2} I_{a,b}^{(1)} + \frac{1}{b^2} I_{a,b}^{(2)} + \frac{2r^2}{ab} I_{a,b}^{(3)} \right)$$

où A est la constante de normalisation du facteur de BOLTZMANN et $r = \frac{a}{b}$ est un rapport sans dimension qui vaut 1,41 pour l'anthracène.

$$I_1^{a,b} = \iiint dx dy dx' dy' (y'-y)^2 R_1(R_2+R_3)^2 f_{a,b}(x,x',y,y')$$

$$I_2^{a,b} = \iiint dx dy dx' dy' (x'-x)^2 R_1(R_4+R_5)^2 f_{a,b}(x,x',y,y') \quad (120)$$

$$I_3^{a,b} = \iiint dx dy dx' dy' (x'-x)(y'-y) R_1(R_2+R_3)(R_4+R_5) f_{a,b}(x,x',y,y')$$

Dans les expressions précédentes , les quantités R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 s'expriment de la façon suivante:

$$R_1 = \frac{\delta(\cos y + 2p \cos \frac{x}{2} - \cos y' - 2p \cos \frac{x'}{2} \cos \frac{y'}{2})}{(x-x')^2 + r^2 (y-y')^2}$$

$$R_2 = \alpha_0 e^2 b \left\{ \frac{1}{2\alpha^6} \sin \left(\frac{x'-x}{2} + \frac{y'-y}{2} \right) + \frac{1}{\beta^6} \sin \left(\frac{x-x'}{2} - \frac{y-y'}{2} \right) + \frac{2}{b^6} \sin (y'-y) \right\}$$

$$R_3 = \frac{\partial W_b}{\partial b} (\sin y' - \sin y)$$

$$R_4 = \alpha_0 e^2 a \left\{ \frac{1}{\alpha^6} \sin \left(\frac{x'-x}{2} + \frac{y'-y}{2} \right) - \frac{1}{\beta^6} \sin \left(\frac{x-x'}{2} - \frac{y-y'}{2} \right) \right\}$$

$$R_5 = 2 \frac{\partial W_a}{\partial a} \left(\sin \frac{x'}{2} \cos \frac{y'}{2} - \sin \frac{x}{2} \cos \frac{y}{2} \right)$$

où $f_{a,b}$ est différent selon que le champ électrique est dirigé suivant \vec{a} ou \vec{b} et correspond au terme des vitesses dans D (96 ter).

$$(v_k)_{\vec{a}} = \frac{2W_a a}{h} \sin \frac{\vec{k} \cdot \vec{a}}{2} \cos \frac{\vec{k} \cdot \vec{b}}{2} \quad (121)$$

$$(v_k)_{\vec{b}} = \frac{2W_a a}{h} \sin \frac{\vec{k} \cdot \vec{b}}{2} \cos \frac{\vec{k} \cdot \vec{a}}{2} + \frac{2W_b b}{h} \sin \vec{k} \cdot \vec{b}$$

$$f_a(x, x', y, y') = \left(\sin \left(\frac{x'}{2} \right) \cos \left(\frac{y'}{2} \right) - \sin \left(\frac{x}{2} \right) \cos \left(\frac{y}{2} \right) \right)^2$$

$$f_b(x, x', y, y') = \left(\sin \left(\frac{y'}{2} \right) \left(p \cos \left(\frac{x'}{2} \right) + 2 \cos \left(\frac{y'}{2} \right) \right) - \sin \frac{y}{2} \left(p \cos \left(\frac{x}{2} \right) + 2 \cos \left(\frac{y}{2} \right) \right) \right)^2$$

et $p = W_a / W_b$.

Les expressions correspondantes pour la mobilité sont les suivantes:

$$\mu_{aa} = \frac{-e}{(k^{\circ}T)^2} \frac{(2\pi)^3 \rho_{ab} v_s^2}{h} \frac{W_b^3 p^2}{2 \{ r^2 I_1^a + I_2^a + 2r I_3^a \}} \quad (122)$$

$$\mu_{bb} = \frac{-e}{(k^{\circ}T)^2} \frac{(2\pi)^3 \rho_{ab} v_s^2}{h} \frac{W_b^3 (2 + p)^2}{2r^2 \{ r^2 I_1^b + I_2^b + 2r I_3^b \}} \quad (123)$$

Nous n'avons pas calculé les valeurs numériques des intégrales de transport qui entrent dans les expressions (122) et (123) et, pour l'instant, nous ne pouvons pas dire quelle est la contribution relative des deux mécanismes d'interaction A et B dans la mobilité. On peut s'attendre, en accord avec l'analyse précédente que la contribution du mécanisme A sera plus importante. Notons que FRIEDMAN (5) n'a considéré que le mécanisme B d'interaction. Si dans nos expressions, on néglige la contribution du mécanisme A, on retrouve directement les résultats de FRIEDMAN.

- C O N C L U S I O N -

A partir de la théorie de la Réponse linéaire de KUBO {8} , nous avons donné une méthode de calcul de la mobilité des porteurs de charges en excès dans les cristaux moléculaires organiques, dans le cas où l'interaction électron-phonon est faible et où le mouvement des porteurs a lieu dans la bande de conduction. Nous avons utilisé la méthode des fonctions de GREEN , ce qui nous a permis d'analyser, à chaque étape, les approximations et d'indiquer les critères d'application de la théorie.

Le modèle à une dimension développé dans le troisième Chapitre a un intérêt méthodique car il permet de trouver la solution exacte pour les fonctions de GREEN. Nous avons , dans ce cas , étudié les deux mécanismes d'interaction et les deux processus normaux et d'Umklapp.

Dans le dernier Chapitre , nous avons déterminé la mobilité des porteurs dans le plan ab d'un cristal réel monoclinique à base centrée en appliquant les calculs au cas de l'anthracène. Les valeurs numériques à basses températures semblent être raisonnables bien qu'on ne puisse les comparer avec l'expérience. Il semble être intéressant de déterminer la mobilité pour ce domaine de températures: dans ce cas le modèle est plus simplifié car seul le spectre d'énergie des électrons au bas de la bande de conduction intervient et le spectre de DEBYE est plus justifié. On peut aussi déterminer les masses effectives. Dans le cas des températures ordinaires, il serait intéressant de tenir compte du spectre des phonons ainsi que de la variation du facteur de BOLTZMANN {11}.

Cela peut modifier la variation de la mobilité en fonction de la température ainsi que de l'anisotropie . Il serait aussi intéressant d'étudier l'interaction avec les autres branches de phonons (phonons optiques de rotation et de translation ...)

Il faut toutefois noté que, dans l'antracène , l'interaction électron-phonon n'est pas faible. Les calculs de CHOI ont montré que la fluctuation de l'énergie de polarisation est plus grande que l'intégrale de transfert. Dans ce cas, les états de BLOCH ne doivent pas être stables et il faudra étudier le cas où les porteurs sont décrits par des états localisés sur des molécules individuelles dans le cristal{18}.

L'étude du cas limite où l'interaction électron-phonon est forte présente un intérêt certain. On peut alors considérer deux cas:

- L'électron localisé sur une molécule produit une déformation locale du cristal et change les positions d'équilibre des molécules voisines. L'interaction de l'électron avec le champ statique de déformation doit être introduite dans l'hamiltonien H_0 et l'interaction des électrons avec les vibrations par rapport aux nouvelles positions d'équilibre doit être considérée comme une perturbation comme dans le problème des polarons. Dans ce cas, on pourrait aussi introduire une bande d'énergie renormalisée: les processus de diffusion seront, là aussi , des processus d'émission ou d'absorption de phonons.

- Dans le deuxième cas , il peut arriver que, même après les transformations précédentes, l'interaction des électrons avec les nouveaux phonons restent forte. Il est alors plus commode d'utiliser la représentation de WANNIER, les processus à multiphonons devenant importants.

Annexe-I- CALCUL DES INTEGRALES DE RESONANCE ET DU POTENTIEL MOLECULAIRE.

L'intégrale de résonance a été définie (12) de la manière suivante:

$$I_{ij} = \int \phi_i V_i \phi_j d\vec{r} \quad \text{AI(1)}$$

ϕ_i, ϕ_j étant les orbitales moléculaires correspondant à l'électron ou au trou supplémentaire sur la molécule i ou j , V_i étant le potentiel de molécule neutre i .

Les orbitales moléculaires, dans l'approximation de HÜCKEL, peuvent être calculées à l'aide d'une combinaison linéaire d'orbitales atomiques $2p_z$ de SLATER:

$$\phi_i = \sum_l c_{il} u_l \quad \text{AI(2)}$$

On montre que les u_l peuvent être représentées de manière simplifiée par une seule fonction de SLATER ${}_1u_1(r)$:

$${}_1u_1(r) = (\vec{n}_1 \cdot \vec{r}) \left(\frac{\alpha}{r} \right)^{1/2} e^{-\alpha r}, \quad \text{AI(3)}$$

où $\alpha = 3,08 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}$

et \vec{n}_1 est le vecteur unitaire définissant la direction de l'orbitale $2p$ correspondante. L'approximation est meilleure si on prend une somme de quatre fonctions de SLATER ${}_4u_1(r)$:

$${}_4u_1(r) = (\vec{n}_1 \cdot \vec{r}) \sum_{i=1}^4 a_i \left(\frac{\alpha}{r} \right)^{1/2} e^{-\alpha r}, \quad \text{AI(4)}$$

les a_i et α_i étant choisis de manière à normaliser les ${}_4u_1(r)$.

En (2), les C_{il} sont déterminés à partir des équations séculaires de HÜCKEL où les recouvrements entre les u_l sont négligés .

Le potentiel V_i de la molécule neutre ou potentiel de GOEPPERT-MAYER and SKLAR (G.M.S) peut être approché par une somme potentiels de l'atome neutre de carbone:

$$V_i = \sum_c V_{ci}$$

$$V_{ci} = -\frac{4e^2}{r_{ci}} + \frac{-4\pi}{r_{ci}} \int_0^{r_{ci}} e^2 \sigma(r) r^2 dr + 4\pi \int_{r_{ci}}^{\infty} e^2 \sigma(r) dr$$

r_{ci} étant la distance de l'électron sur la molécule i de l'atome c de carbone considéré supposé ponctuel et portant une charge $+ 4 e$, les électrons sp^3 étant pris séparément.

La condition de normalisation de la densité de charges des électrons sp^3

$$\int_0^{\infty} \sigma(r) 4\pi r^2 dr = 4$$

permet d'écrire : $V_{ci} = -4\pi e^2 \int_{r_{ci}}^{\infty} \left(\frac{r}{r_{ci}} - 1\right) \sigma(r) r dr$

Avec une seule fonction de SLATER, on obtient:

$$V(r) = -\frac{e^2}{r} \left(\frac{4}{3} (\alpha \cdot r)^3 + 4(\alpha \cdot r)^2 + 6(\alpha \cdot r) + 4 \right) e^{-\alpha \cdot r} \quad A(5)$$

Avec une somme de quatre fonctions de SLATER, le résultat est le suivant:

$$V(r) = -\frac{e^2}{r} \frac{1}{A} \left(\sum_{k,l} \frac{a_k^{\alpha_k} a_l^{\alpha_l}}{\beta_{kl}^5} \right)^{5/2} \left(\frac{4}{3} (\beta_{kl} r)^3 + 4(\beta_{kl} r)^2 + 6\beta_{kl} r + 4 \right) e^{-2\beta_{kl} \cdot r}$$

où
$$\beta_{kl} = \frac{\alpha_k + \alpha_l}{2}$$

$$A = \sum_{k,l} \frac{a_k^{\alpha_k} a_l^{\alpha_l}}{\beta_{kl}^5}$$

Finalement l'intégrale de résonance se ramène au calcul de l'intégrale suivante:

$$e_{lk} = \int u_l V_l u_k d\vec{r} \quad A1(7)$$

V_l étant le potentiel de l'atome de carbone (6) et k et l représentant les indices de deux atomes sur deux molécules séparées: $I_{ij} = \sum_{lk} C_{il} C_{kj} e_{lk}$

Annexe-II- LA METHODE VARIATIONNELLE

L'équation (59) peut s'écrire sous la forme:

$$D(k) + \sum_{k'} L(k, k') (\phi(k') - \phi(k)) = 0 \quad \text{AII(1)}$$

où
$$D(k) = \frac{1}{\pi} n_k V_v(k) (1 - n_k) = \frac{1}{\pi} n_k V_v(k)$$

$$L(k, k') \equiv W_{k, k'} n_{k'} \quad \text{AII(2)}$$

$W_{k, k'}$ correspondant à une probabilité de transition, on voit que le noyau $L(k, k')$ de l'équation (1) est défini positif. Selon le principe de la réversibilité microscopique nous devons avoir à l'équilibre thermodynamique:

$$W_{k', k} n_k = W_{k, k'} n_{k'} \quad \text{AII(3)}$$

ce qui montre que $L(k, k')$ est symétrique. Cela est nécessaire pour appliquer la méthode variationnelle.

Nous définissons une fonctionnelle de la fonction de distribution de la manière suivante:

$$\tau\{\phi\} \equiv 2 \sum_k D(k) \phi(k) + \sum_{k, k'} \phi(k) L(k, k') \{\phi(k') - \phi(k)\} \quad \text{AII(4)}$$

$$= 2 \sum_k D(k) \phi(k) - \frac{1}{2} \sum_{k, k'} L(k, k') \{\phi(k') - \phi(k)\} (\phi(k') - \phi(k)) \quad \text{AII(5)}$$

Cette fonctionnelle a les propriétés suivantes:

1°) $\delta\tau = 0$, (6) lorsque $\phi = \phi^{(e)}$ est la solution exacte de (1).

$$2^\circ) \tau\{\phi\} \leq \tau\{\phi^{(e)}\} \quad \text{AII(7)}$$

Nous écrivons l'équation (1) de la manière suivante:

$$D(k) = P \phi^{(e)}$$

où P est un opérateur dont on peut vérifier facilement la linéarité. Nous pouvons voir aussi qu'il est hermitique:

$$\langle \phi^{(e)}, P \psi \rangle = \langle \psi, P \phi^{(e)} \rangle$$

Enfin l'opérateur P est défini positif $\langle \phi^e, P \phi^e \rangle \geq 0$ (8) pour tout ϕ^e

La conductibilité s'exprime par la fonctionnelle (4) pour la fonction ϕ^e exacte :

$$\tau(\phi^{v,e}) = \sum_k D(k) \psi_k^{v,e} = \frac{1}{\pi} \sum_k v_v(k) G_k^{v,e} \quad \text{AII(9)}$$

$$\sigma_{vv}^{(e)} = -\frac{\pi^2 \beta e^2}{V} \tau(\phi^e) \quad \text{AII(10)}$$

L'équation (4) peut se ramener à une forme homogène en ϕ en posant: $\phi = C \phi_C$, C étant déterminé de la condition :

$$\frac{\partial \tau(C)}{\partial C} = 0$$

On trouve

$$C = \frac{2 \sum_k D(k) \phi_C^v}{\sum_{k,k'} L(k,k') \{ \phi_C^v(k) - \phi_C^v(k') \}^2}$$

Finalement la conductibilité variationnelle s'exprime de la manière suivante:

$$\sigma_{vv} = \frac{e^2}{K^0 T} \frac{\left\{ \sum_k n_k v_v(k) \phi^v(k) \right\}^2}{\frac{1}{2} \sum_{k,k'} L(k,k') (\phi^v(k') - \phi^v(k))^2} \quad \text{AII(11)}$$

- B I B L I O G R A P H I E -

- {I} LEBLANC J.Che.Phys. 35 , I275 , (I960)
- {2} THAXTON ,JARNAGIN et SILVER J.Chem.Phys. 66,246I (I962)
- {3} J.L.KATZ,S.A.RICE,S.I.CHOI,J.JORTNER J.Chem.Phys. 39,I683 (I963)
- {4} GLARUM J.Phys.Chem.Solids 24 , I577 , (I963)
- {5} FRIEDMAN Phys.Rev. I33 , 64 , A I668 (I964)
- {6} P.GOSAR et CHOI Phys.Rev. I50 , A 529 (I966)
- {7} DELACOTE (Thèse Université de Paris I968)
- {8} KUBO J.Phys.Soc.Jap. I2 750 , (I957)
- {9} FRIEDMAN Phys.Rev. I40 , A I649) (I965)
- {IO} BALK , BRUIJN , HOIJTINK , Recueil ,Trav.Chim.
Pays-Bas 76,860, (I957)
- {II} PAWLEY Phys.Stat.Sol. 20 , 347 , (I967)
- {I2} TANAKA et NIIRA J.Phys.Soc.Jap. 34 , 520 , (I968)
- {I3} GLAESER et BERRY J.Chem.Phys. 44 , 3797 , (I966)
- {I4} ZIMAN , Electrons and Phonons .
- {I5} ZUBAREV Sov.Phys. USFESKHI 33 , 320 , (I960)
- {I6} W.KOHN et J.M.LUTTINGER Phys.Rev. IO8 , 520 (I957)

{I7} PLAKIDA ~~SECRET~~

{I8} E.K. KUDINOV ~~SECRET~~

