

Électrons de Bloch

1. Quasi-électrons indépendants dans un potentiel périodique

Monocristal parfait sans vibrations \rightarrow cœurs ioniques fixes (dont électrons de cœur, fortement liés) sur un réseau cristallin + électrons de valence, donnant les propriétés électroniques du solide cristallin \rightarrow **électrons dans un potentiel périodique**. Les propriétés des cristaux réels (conduction finie, phonons...) viennent des défauts dans la périodicité, et sont étudiés dans un second temps (Born-Oppenheimer).

Ces électrons sont soumis à une répulsion coulombienne \rightarrow problème à N corps. Mais la théorie du **liquide de Fermi** permet de se réduire une *théorie de champ moyen*, où le hamiltonien est séparable : l'état à N électrons est approximativement un simple déterminant de Slater d'états propres d'un hamiltonien à *une* (quasi)particule¹. La *délocalisation* des électrons et les *phénomènes d'écrantages*, dus à la forte densité électronique, permettent de considérer, par un *effet collectif* assez universel, le liquide d'électrons comme un **gaz de quasi-électrons indépendants** (ou au moins en interaction effective bien moins forte qu'une interaction coulombienne nue), qui sont des électrons « habillés » (de masse $m \neq m_e$).

Bref, on traite *un* quasi-électron dans un potentiel périodique V , de hamiltonien

$$\mathbf{H} = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{x}) \quad \text{avec} \quad V(\vec{x} + \vec{X}) = V(\vec{x}) \quad \forall \vec{X} \in \mathcal{RB}$$

où \mathcal{RB} est le réseau de Bravais du cristal. On ne se concentre que sur l'espace de Hilbert des degrés de liberté spatiaux pour le moment, et on se place en représentation- x .

2. Théorème de Bloch

Le hamiltonien est invariant par les translations sur le réseau de Bravais : si on note $\mathcal{T}_{\vec{a}}$ l'opérateur de translation,

$$[\mathbf{H}, \mathcal{T}_{\vec{X}}] = 0 \quad \forall \vec{X} \in \mathcal{RB} \quad (\text{symétrie de translation discrète})$$

On peut immédiatement conclure qu'une fonction d'onde propre ($\mathbf{H}\psi = \epsilon\psi$) a un module **périodique** :

$$|\psi(\vec{x} + \vec{X})|^2 = |\psi(\vec{x})|^2 \quad \forall \vec{X} \in \mathcal{RB}$$

Un électron n'a en effet aucun moyen de distinguer sur quelle copie de maille il est : être en \vec{x} ou en $\vec{x} + \vec{X}$ est strictement équivalent, et une observable ne peut faire la distinction². En conséquence, la fonction d'onde acquiert une phase sous l'opération de symétrie :

$$\exists \alpha \in \mathbb{R}^{\mathcal{RB}} : \quad \psi(\vec{x} + \vec{X}) = e^{i\alpha(\vec{X})} \psi(\vec{x}) \quad \forall \vec{X} \in \mathcal{RB}$$

1. Mais ce n'est pas toujours le cas : dans les matériaux où les électrons sont fortement corrélés (interactions fortes ou localisation), il n'existe plus de bandes d'énergie bien définies. De plus, ce que l'on mesure par spectroscopie, ce sont des vrais électrons, pas des quasi-électrons. On ne devrait donc jamais voir de bandes en spectroscopie de photo-émission. Il n'empêche qu'en pratique, on voit bien des bandes (un peu élargies certes). La résolution de ce problème n'est pas simple.

2. Cette périodicité des observables fait que l'on peut les décomposer en séries de Fourier, et le réseau réciproque apparaît tout naturellement. On peut même dire que l'espace réciproque « existe » tout autant que l'espace direct.

Le **théorème de Bloch** précise cette relation³ :

<p>Il existe une base $\{\psi_{\vec{k},n}\}$ d'états propres du hamiltonien périodique \mathbf{H} se mettant sous la forme d'ondes planes modulées ayant la périodicité du réseau : $\forall \psi_{\vec{k},n}$,</p> $\left. \begin{array}{l} \exists u(\vec{x}) : \psi_{\vec{k},n}(\vec{x}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}} u(\vec{x}) \quad \text{avec} \quad u(\vec{x} + \vec{X}) = u(\vec{x}) \quad \forall \vec{X} \in \mathcal{RB} \\ \text{c'est-à-dire} \quad \psi_{\vec{k},n}(\vec{x} + \vec{X}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{X}} \psi_{\vec{k},n}(\vec{x}) \quad \forall \vec{X} \in \mathcal{RB} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{« onde de} \\ \text{Bloch »} \end{array} \quad (1)$
--

On remarque que quand \mathcal{RB} devient tout \mathbb{R}^3 , u devient constant et on retombe sur des ondes planes, qui sont les états propres d'une particule libre (V devient constant). C'est l'invariance galiléenne.

À noter que la densité électronique (et tout autre observable en fait) $|\psi_{\vec{k},n}(\vec{x})|^2 = |u_{\vec{k},n}(\vec{x})|^2$ possède la périodicité du cristal, même si la fonction d'onde elle-même ne l'a pas.

Il est remarquable que ces états propres de \mathbf{H} sont **délocalisés** sur tout le cristal (tout comme les états propres dans une boîte). Il n'empêche qu'on peut tout à fait construire des états localisés : fonctions de Wannier, qui forment aussi une base orthogonale, ou encore des *paquets d'onde*, bien utiles dans la description semi-classique de la dynamique des électrons. Par contre, dans les matériaux fortement corrélés, où l'on n'a plus un gaz de quasi-électrons indépendants, les états propres sont souvent localisés (plus de tunneling entre les sites atomiques en quelque sorte à cause de la répulsion électron-électron), et cela empêche de construire les paquets d'ondes de la description semi-classique, et "donc" la conduction électrique. Quand au *pourquoi* de la délocalisation, on peut dire c'est que une façon pour les électrons de diminuer leur énergie totale (diminution de l'énergie potentielle et augmentation de l'énergie cinétique), \rightarrow *stabilisation par résonance*, comme pour une molécule (penser à H_2^+ , au benzène...).

Démonstration. Abstraite et générale.

$\{\mathbf{H}, \mathcal{T}_{\vec{X}}\}_{\vec{X} \in \mathcal{RB}}$ est un ensemble d'opérateurs qui commutent entre eux ($[\mathcal{T}_{\vec{X}}, \mathcal{T}_{\vec{X}'}] = 0$ car le groupe de translation est abélien, et $[\mathbf{H}, \mathcal{T}_{\vec{X}}] = 0$ par hypothèse) donc on peut construire une base $\{\psi_{\epsilon\tau}\}$ de **vecteurs propres communs** :

$$\mathbf{H} \psi_{\epsilon\tau} = \epsilon \psi_{\epsilon\tau} \quad \text{et} \quad \forall \vec{X} \in \mathcal{RB}, \quad \mathcal{T}_{\vec{X}} \psi_{\epsilon\tau} = \tau_{\vec{X}} \psi_{\epsilon\tau}$$

Par unitarité des $\mathcal{T}_{\vec{X}}$, les valeurs propres $\tau = \{\tau_{\vec{X}}\}_{\vec{X} \in \mathcal{RB}}$ se mettent sous la forme $\tau_{\vec{X}} = e^{-i\alpha(\vec{X})}$ avec $\alpha(\vec{X}) \in \mathbb{R}$. En utilisant la structure de groupe des translations du réseau, on les relie entre elles :

$$\mathcal{T}_{\vec{X}} \mathcal{T}_{\vec{X}'} = \mathcal{T}_{\vec{X} + \vec{X}'} \implies \tau_{\vec{X}} \tau_{\vec{X}'} = \tau_{\vec{X} + \vec{X}'} \implies \alpha(\vec{X} + \vec{X}') = \alpha(\vec{X}) + \alpha(\vec{X}')$$

Ainsi, α est une forme linéaire sur \mathcal{RB} , et peut donc s'écrire comme un produit scalaire⁴ :

$$\exists \vec{k} \in \mathbb{R}^d \quad : \quad \forall \vec{X} \in \mathcal{RB}, \quad \alpha(\vec{X}) = \vec{k} \cdot \vec{X}$$

donc $\psi_{\epsilon\tau}(\vec{x} - \vec{X}) = \mathcal{T}_{\vec{X}} \psi_{\epsilon\tau}(\vec{x}) = \tau_{\vec{X}} \psi_{\epsilon\tau}(\vec{x}) = e^{-i\vec{k}\cdot\vec{X}} \psi_{\epsilon\tau}(\vec{x})$ donc

$\begin{array}{l} \forall \psi \text{ de la base d'états propres communs à } \{\mathbf{H}, \mathcal{T}_{\vec{X}}\}, \\ \exists \vec{k} \in \mathbb{R}^d \quad : \quad \forall \vec{X} \in \mathcal{RB}, \forall \vec{x}, \quad \psi(\vec{x} + \vec{X}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{X}} \psi(\vec{x}) \end{array}$	□
--	---

On a ainsi identifié un **bon nombre quantique** $\vec{k} \in \mathbb{R}^d$ reflétant la symétrie de translation discrète.

3. Peut-on affirmer (plus fort) que *tout état propre* ψ se met sous cette forme? (comme l'écrit Aslangul en (30.2)). J'ai des gros doutes... Si ψ_1 et ψ_2 sont deux états propres de même énergie et de la forme (1), $\psi_1 + \psi_2$ est encore état propre mais n'est a priori plus de la forme (1). Bon mais c'est le cas seulement quand deux bandes se croisent, donc c'est "rare".

4. Plus explicitement pour $d = 2$, si on prend \vec{a}_1, \vec{a}_2 des vecteurs primitifs de \mathcal{RB} , et que l'on écrit $\tau_{\vec{a}_i} = e^{2\pi i x_i}, \forall \vec{X} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 \in \mathcal{RB}$, on a $\tau_{\vec{X}} = \tau_{\vec{a}_1}^{n_1} \tau_{\vec{a}_2}^{n_2} = e^{2\pi i (n_1 x_1 + n_2 x_2)} = e^{i\vec{k}\cdot\vec{X}}$ (avec $\vec{k} = x_1 \vec{a}_1^* + x_2 \vec{a}_2^*$ où $\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j^* = 2\pi \mathbb{1}_{ij}$).

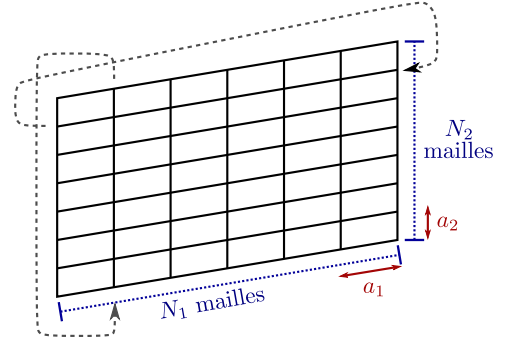
3. Construction explicite et conditions aux limites

On peut démontrer ce résultat en construisant explicitement les états dans l'espace réciproque, ce qui est bien plus instructif et permet d'introduire la première zone de Brillouin.

Soient $(\vec{a}_i)_i$ des vecteurs primitifs du réseau de Bravais et la maille primitive associée. On considère un cristal de taille finie, composé de $N = \prod_i^d N_i$ mailles primitives, en conditions aux limites BvK.

Soit une fonction d'onde ψ vérifiant ces conditions aux limites. Par transformée de Fourier, on peut la décomposer sur une base d'ondes planes :

$$\psi(\vec{x}) = \sum_{\vec{q} \in \mathcal{Q}} c_{\vec{q}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{x}} \quad (2)$$



où \mathcal{Q} est l'ensemble des vecteurs d'onde d'ondes planes vérifiant nos conditions aux limites, c'est-à-dire tels que $e^{i\vec{q} \cdot (\vec{x} + N_i \vec{a}_i)} = e^{i\vec{q} \cdot \vec{x}}$ dans toutes les directions i , donc tels que

$$e^{iN_i \vec{q} \cdot \vec{a}_i} = 1 \quad \text{donc} \quad \vec{q} = \sum_{i=1}^d \frac{m_i}{N_i} \vec{a}_i^* \quad \text{avec} \quad (m_i)_i \in \mathbb{Z}^d \quad (3)$$

où \vec{a}_i^* est le vecteur primitif associé à \vec{a}_i du réseau réciproque. Dans la limite d'un cristal infini, \vec{q} prend toutes les valeurs de \mathbb{R}^d et (2) devient une intégrale. Pour un cristal fini, \mathcal{Q} est le réseau réciproque réduit d'un facteur N_i dans chaque direction i , et de volumes élémentaires $v_{\text{elem}}^{(\mathcal{Q})} = \frac{1}{N} \frac{(2\pi)^d}{v} = \frac{(2\pi)^d}{v}$ où $v = \prod_i^d a_i$ est le volume d'une maille primitive du réseau de Bravais et \mathcal{V} le volume du cristal.

On suppose que le potentiel V est assez régulier pour admettre une décomposition en série de Fourier :

$$V(\vec{x}) = \sum_{\vec{K} \in \mathcal{RR}} V_{\vec{K}} e^{i\vec{K} \cdot \vec{x}} \quad \text{avec} \quad V_{\vec{K}} = \int_{\mathcal{V}} \frac{d^d \vec{r}}{v} e^{-i\vec{K} \cdot \vec{r}} V(\vec{r})$$

(V étant \mathcal{RB} -périodique, son développement ne contient que les ondes planes \mathcal{RB} -périodique, donc de vecteurs d'onde sur le réseau réciproque \mathcal{RR}) où l'intégrale porte sur une maille primitive.

En injectant les développements de ψ et V dans l'équation de Schrödinger

$$\mathbf{H} \psi = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{x}) \right) \psi = \epsilon \psi$$

on obtient⁵ le système d'équations homogène

$$\left\{ \left(\frac{\hbar^2}{2m} q^2 - \epsilon \right) c_{\vec{q}} + \sum_{\vec{K} \in \mathcal{RR}} V_{\vec{K}} c_{\vec{q} - \vec{K}} = 0 \quad \forall \vec{q} \in \mathcal{Q} \right. \quad (4)$$

qui ne couple que les coefficients $\{c_{\vec{q} = \vec{k} + \vec{K}}\}_{\vec{K} \in \mathcal{RR}}$ entre eux. On peut donc représenter ces ensembles de coefficients par $\vec{k} \in \mathcal{Q}$ restreint à une maille primitive du réseau réciproque, typiquement la première zone de Brillouin \mathcal{BZ}_1 , et alors le système est en fait N systèmes indépendants indexés par $\vec{k} \in \mathcal{Q} \cap \mathcal{BZ}_1$. En effet, le nombre $|\mathcal{Q} \cap \mathcal{BZ}_1|$ de vecteurs d'ondes de \mathcal{Q} dans une maille élémentaire du réseau réciproque est $v^* / v_{\text{elem}}^{(\mathcal{Q})} = N$, le nombre de nœuds du cristal (où $v^* = \frac{(2\pi)^d}{v}$ est le volume de \mathcal{BZ}_1). Les m_i de (3) sont alors pris dans un intervalle de taille N_i , typiquement $m_i \in \llbracket -N_i/2, +N_i/2 \rrbracket$ pour bien retomber sur \mathcal{BZ}_1 .

5. Termes d'énergie cinétique et d'énergie potentielle :

$$\frac{\vec{p}^2}{2m} \psi(\vec{x}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\vec{x}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\vec{q} \in \mathcal{Q}} c_{\vec{q}} \nabla^2 e^{i\vec{q} \cdot \vec{x}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\vec{q} \in \mathcal{Q}} c_{\vec{q}} (\chi_{\vec{q}})^2 e^{i\vec{q} \cdot \vec{x}}$$

$$V(\vec{x}) \psi(\vec{x}) = \left(\sum_{\vec{K}} V_{\vec{K}} e^{i\vec{K} \cdot \vec{x}} \right) \left(\sum_{\vec{q}'} c_{\vec{q}'} e^{i\vec{q}' \cdot \vec{x}} \right) = \sum_{\vec{q}' \in \mathcal{Q}} \sum_{\vec{K}} V_{\vec{K}} c_{\vec{q}'} e^{i(\vec{q}' + \vec{K}) \cdot \vec{x}} = \sum_{\vec{q} \in \mathcal{Q}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{x}} \sum_{\vec{K}} V_{\vec{K}} c_{\vec{q} - \vec{K}}$$

$$\text{donc} \quad \sum_{\vec{q} \in \mathcal{Q}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{x}} \underbrace{\left(\left(\frac{\hbar^2}{2m} q^2 - \epsilon \right) c_{\vec{q}} + \sum_{\vec{K}} V_{\vec{K}} c_{\vec{q} - \vec{K}} \right)}_{\text{nul } \forall \vec{q} \text{ par orthogonalité des ondes planes}} = 0$$

Soit $\vec{k} \in \mathcal{Q} \cap \mathcal{BZ}_1$. On peut tout à fait annuler tous les coefficients $c_{\vec{q}}$ tels que $\vec{q} - \vec{k} \notin \mathcal{RR}$, et on a alors construit une fonction d'onde formée uniquement d'ondes planes pour $\vec{q} = \mathcal{RR} + \vec{k}$:

$$\psi_{\vec{k},n}(\vec{x}) = \sum_{\vec{K} \in \mathcal{RR}} c_{\vec{k}+\vec{K}} e^{i(\vec{k}+\vec{K}) \cdot \vec{x}} =: e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}} u_{\vec{k},n}(\vec{x}) \quad \text{où} \quad \boxed{u_{\vec{k},n}(\vec{x}) = \sum_{\vec{K} \in \mathcal{RR}} c_{\vec{k}+\vec{K}} e^{i\vec{K} \cdot \vec{x}}}$$

C'est bien une onde de Bloch car $u_{\vec{k},n}$ est \mathcal{RB} -périodique : $\forall \vec{X} \in \mathcal{RB}$, par définition du \mathcal{RR} ,

$$u(\vec{x} + \vec{X}) = \sum_{\vec{K}} c_{\vec{k}+\vec{K}} e^{i\vec{K} \cdot (\vec{x} + \vec{X})} = \underbrace{e^{i\vec{K} \cdot \vec{X}}}_{=1} \sum_{\vec{K}} c_{\vec{k}+\vec{K}} e^{i\vec{K} \cdot \vec{x}} = u(\vec{x})$$

On a introduit n pour indiquer toutes les solutions du système donnant les coefficients de $\psi_{\vec{k},n}$

$$\boxed{\left\{ \left(\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} + \vec{Q})^2 - \epsilon \right) c_{\vec{k}+\vec{Q}} + \sum_{\vec{K} \in \mathcal{RR}} V_{\vec{K}} c_{\vec{k}+\vec{Q}-\vec{K}} = 0 \quad \forall \vec{Q} \in \mathcal{RR} \right.} \quad (5)$$

On note alors $\epsilon_{\vec{k},n}$ les énergies propres associées. Puisqu'il s'agit d'un système discret, il ne peut y avoir qu'un ensemble dénombrable de solutions, d'où la notation n .

Il reste à montrer que l'on a bien une base complète en prenant de tels coefficients. En fait, par indépendance des N systèmes composant le système (4), toute solution est une combinaison linéaire des $\psi_{\vec{k},n}$ pour $\vec{k} \in \mathcal{Q}$. Mais en fait pour $\vec{k} \in \mathcal{Q} \cap \mathcal{BZ}_1 \rightarrow$ on peut se limiter à la première zone de Brillouin. En effet,

$$\boxed{\psi_{\vec{k}+\vec{K},n} = \psi_{\vec{k},n} \quad \text{et} \quad \epsilon_{\vec{k}+\vec{K},n} = \epsilon_{\vec{k},n} \quad \forall \vec{K} \in \mathcal{RR}}$$

car⁶ $\mathcal{RR} + \vec{K} = \mathcal{RR}$.

4. Pseudo-moment, relation de dispersion et bandes d'énergie

Maintenant que l'on a des ondes de Bloch, de la forme $\psi_{\vec{k},n}(\vec{x}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}} u_{\vec{k},n}(\vec{x})$, on les réinjecte dans l'équation de Schrödinger :

$$\mathbf{H} \psi_{\vec{k},n} = \epsilon_{\vec{k},n} \psi_{\vec{k},n} \implies \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{x}) \right) e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}} u_{\vec{k},n}(\vec{x}) = \epsilon_{\vec{k},n} e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}} u_{\vec{k},n}(\vec{x})$$

or $-\hbar^2 \nabla^2 e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}} u_{\vec{k},n}(\vec{x}) = -\hbar^2 ((i\vec{k})^2 + 2i\vec{k} \cdot \vec{\nabla} + \nabla^2) (e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}} u_{\vec{k},n}(\vec{x})) = (\vec{p} + \hbar\vec{k})^2 e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}} u_{\vec{k},n}(\vec{x})$ donc

$$\boxed{\left(\frac{1}{2m} (\vec{p} + \hbar\vec{k})^2 + V(\vec{x}) \right) u_{\vec{k},n} = \epsilon_{\vec{k},n} u_{\vec{k},n}} \quad (6)$$

(avatar du système (5)). Puisque $u_{\vec{k},n}$ est \mathcal{RB} -périodique, cette équation aux valeurs propres peut se résoudre **sur une maille primitive** du réseau de Bravais \mathcal{RB} avec des *conditions périodiques aux limites*. En prenant une maille sans atomes sur sa frontière (typ. maille de Wigner-Seitz), le potentiel y est régulier et

$u_{\vec{k},n}$ et $\vec{\nabla} u_{\vec{k},n}$ sont continus sur la frontière de la maille primitive

Ces conditions limites imposent une **quantification** de l'énergie $\epsilon_{\vec{k},n}$ et l'indice discret n numérote les différentes **bandes d'énergie** $\{\epsilon_n : \vec{k} \mapsto \epsilon_{\vec{k},n}\}_n$. En effet, dans un cristal infini, \vec{k} varie continuellement et joue le rôle d'un paramètre du hamiltonien effectif dans (6). Si l'on garde une numérotation cohérente des énergies lors de la résolution de (6), on s'attend à ce que $\{\epsilon_n(\vec{k})\}_n$ soit une famille de fonctions continues, ou presque. On appelle $\epsilon_n(\vec{k})$ la **relation de dispersion** de la bande n . Dans un cristal fini de N nœuds, \vec{k} est discret et on a vu qu'il existe $|\mathcal{Q} \cap \mathcal{BZ}_1| = N$ ondes de Bloch distinctes dans chaque bande.

6. Puisque

$$\psi_{\vec{k}+\vec{K}}(\vec{x}) = \sum_{\vec{K}' \in \mathcal{RR}} c_{\vec{k}+\vec{K}+\vec{K}'} e^{i(\vec{k}+\vec{K}+\vec{K}') \cdot \vec{x}} = \sum_{\vec{K}'' \in \mathcal{RR}} c_{\vec{k}+\vec{K}''} e^{i(\vec{k}+\vec{K}'') \cdot \vec{x}} = \psi_{\vec{k}}(\vec{x}) \quad \text{car} \quad \mathcal{RR} + \vec{K} = \mathcal{RR}$$

et puisque (5) est invariant par $\vec{k} \mapsto \vec{k} + \vec{K}$ par simple renommage de \vec{Q} , toujours parce que $\mathcal{RR} + \vec{K} = \mathcal{RR}$.

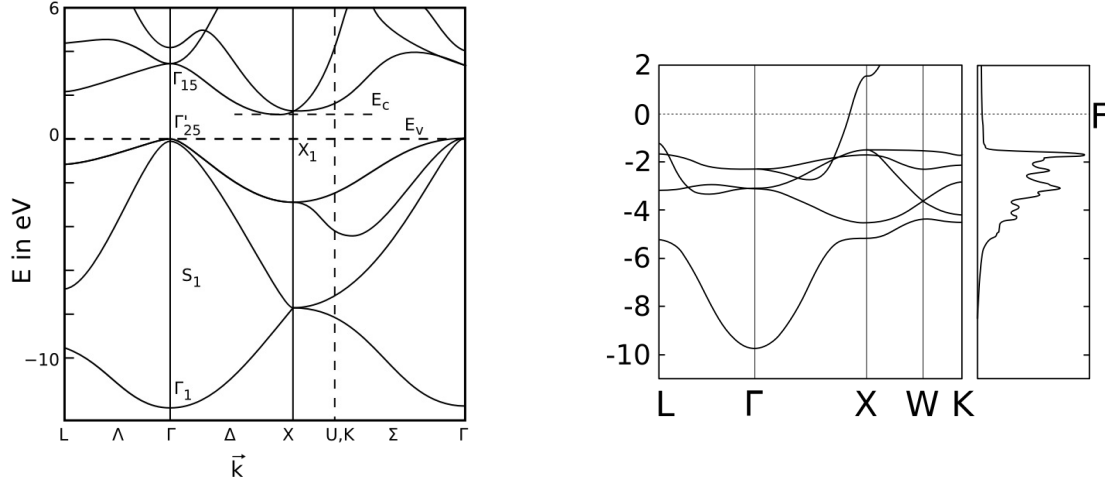


Figure 1. À gauche, structure de bande du silicium. À droite, structure de bande du cuivre (et la densité d'états associée). Chaque courbe est une bande ϵ_n . Comme \vec{k} est un vecteur 3D, il faudrait faire des plots 4D. Ces plots sont en fait des juxtapositions de plots pour \vec{k} entre deux points de \mathcal{BZ}_1 : on va du point L à Λ , puis de Λ à Γ , etc...

L'impulsion $\hbar \vec{k}$ est appelée le **moment cristallin**, ou **pseudo-moment** du quasi-électron, et \vec{k} le vecteur d'onde de Bloch. Mais $\hbar \vec{k}$ n'est pas une quantité de mouvement au sens usuel. En effet, on a vu que \vec{k} est défini à translations près dans le réseau réciproque (\vec{k} et $\vec{k} + \vec{K}$, c'est la même chose). C'est est un bon nombre quantique : il est conservé, contrairement à l'impulsion libre \vec{p} (on peut vérifier que $\vec{p} \psi_{\vec{k},n} \not\propto \psi_{\vec{k},n}$, ou remarquer plus simplement que $[\mathbf{H}, \vec{p}] \neq 0$, le quasi-électron étant soumis à une force) – même si l'impulsion globale du cristal (électrons + ions) est toujours conservée (ne se voit pas car Born-Oppenheimer).

On a une identité remarquable entre la vitesse du quasi-électron et le gradient de la relation de dispersion :

$$\langle \vec{v} \rangle_{\psi_{\vec{k},n}} = \frac{\partial \epsilon_n}{\partial \hbar \vec{k}} \quad \text{où} \quad \vec{p} = m \vec{v} \quad (7)$$

en analogie avec une équation de Hamilton $\hat{q} = \frac{\partial H}{\partial p}$. Ainsi, le moment cristallin joue le rôle d'un moment conjugué et ϵ_n celui d'un hamiltonien.

C'est tout à fait remarquable : il existe des états propres des quasi-électrons de **vitesse non nulle, conservée éternellement**, malgré les ions. C'est le résultat de la périodicité du potentiel, et c'est en contradiction avec la vision de Drude où les électrons rentrent en collision avec le réseau. En fait, les effets dissipatifs viennent du fait qu'un cristal réel n'est pas parfaitement périodique.

Démonstration de (7), à n fixé :

$$\begin{aligned} \vec{\nabla}_{\vec{k}} \epsilon(\vec{k}) &= \vec{\nabla}_{\vec{k}} \langle \psi_{\vec{k}} | \mathbf{H} | \psi_{\vec{k}} \rangle \\ \text{[résultat (6)]} &= \vec{\nabla}_{\vec{k}} \langle u_{\vec{k}} | \mathbf{H}_{\vec{k}}^{(u)} | u_{\vec{k}} \rangle \quad \text{avec} \quad \mathbf{H}_{\vec{k}}^{(u)} = \frac{1}{2m} (\vec{p} + \hbar \vec{k})^2 + V(\vec{x}) \\ \text{[*]} &= \langle u_{\vec{k}} | \vec{\nabla}_{\vec{k}} \mathbf{H}_{\vec{k}}^{(u)} | u_{\vec{k}} \rangle = \langle u_{\vec{k}} | \frac{\hbar}{m} (\vec{p} + \hbar \vec{k}) | u_{\vec{k}} \rangle \\ \text{[} \vec{p} = -i\hbar \vec{\nabla} \text{]} &= \frac{\hbar}{m} \langle u_{\vec{k}} | \hbar \vec{k} - i\hbar \vec{\nabla} | u_{\vec{k}} \rangle \\ \text{[**]} &= \frac{\hbar}{m} \langle \psi_{\vec{k}} | -i\hbar \vec{\nabla} | \psi_{\vec{k}} \rangle = \frac{\hbar}{m} \langle \vec{p} \rangle_{\psi_{\vec{k}}} = \hbar \langle \vec{v} \rangle_{\psi_{\vec{k}}} \end{aligned}$$

[* : c'est le théorème de Hellmann-Feynman $\frac{d\langle \mathbf{H}_\xi \rangle}{d\xi} = \langle \frac{d\mathbf{H}_\xi}{d\xi} \rangle$; c'est juste dire que $\vec{\nabla}_{\vec{k}} \langle u_{\vec{k}} | u_{\vec{k}} \rangle = \vec{\nabla}_{\vec{k}} 1 = 0$ ici]

[** : $u^*(\vec{x}) (\vec{k} - i\vec{\nabla}) u(\vec{x}) = u^*(\vec{x}) (\vec{k} - i\vec{\nabla}) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{x}} \psi(\vec{x}) = u^*(\vec{x}) (-i) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{x}} \vec{\nabla} \psi(\vec{x}) = \psi^*(\vec{x}) (-i) \vec{\nabla} \psi(\vec{x})$]

Justification à la main : si on prend un paquet d'onde 1D centré autour de k , sa **vitesse de groupe** est

$$\Psi(x, t) = \sum_{k'=k+\delta k} \psi_{k'}(x) e^{-i\omega(k')t}, \quad \epsilon = \hbar\omega \quad \longrightarrow \quad v_g = \frac{\partial \omega}{\partial k}(k) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \epsilon}{\partial k}(k)$$

et on identifie la vitesse de groupe (vitesse qui détermine les propriétés de transport anyway) avec $\langle \mathbf{v} \rangle_{\psi_{\vec{k}}}$.