HAL open science

Fondement de la description semi-classique du transport électronique dans les solides

Eric Bringuier

To cite this version:

Eric Bringuier. Fondement de la description semi-classique du transport électronique dans les solides. 2021, 10.1088/1361-6404/abcba1 . hal-03448795

HAL Id: hal-03448795

https://hal.science/hal-03448795v1

Submitted on 25 Nov 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Fondement de la description semi-classique du transport électronique dans les solides

Eric Bringuier

Matériaux et Phénomènes Quantiques
Unité mixte 7162 CNRS & Université de Paris (Denis Diderot), case 7021
5 rue Thomas Mann, 75205 Paris Cedex 13, France

Paru en anglais dans *European Journal of Physics* vol. **42** (2021) n° 025502
https://doi.org/10.1088/1361-6404/abcba1

La théorie du transport électronique dans un solide cristallin est souvent présentée aux doctorants au moyen d'une équation semi-classique, qui est une équation cinétique classique amendée par des éléments de physique quantique d'une manière non systématique. Cette alliance d'éléments classiques et quantiques rend compte de nombreux aspects du transport électronique, sauf quelques uns observés sur de courtes distances. Pour qui est familier de la mécanique quantique du solide, il est préférable de dériver l'équation semi-classique de la dynamique quantique pour identifier les défauts et les approximations qui sous-tendent l'image semi-classique du transport. Cet article explore le chemin qui mène de la dynamique quantique à la cinétique semi-classique dans le cadre d'un modèle simplifié à la portée d'un doctorant de physique ou d'ingéniérie électronique. Dans ce modèle, un électron se déplace dans le cristal sous les influences du potentiel périodique cristallin, d'un champ électrostatique extérieur et d'un ensemble d'imperfetions de réseau réparties au hasard dans le volume du cristal. La première influence est traitée exactement au moyen de la théorie standard des bandes d'énergie et les deux autres sont abordées comme des perturbations. En suivant un procédé déjà éprouvé dans le vide, on remplace la fonction d'onde de Schrödinger définie dans l'espace des positions par une fonction de Wigner définie dans l'espace des phases (positions et pseudo-impulsions) de la cinétique semi-classique. L'équation dynamique régissant la fonction de Wigner est transformée et approximée de façon à retrouver l'équation semi-classique du transport. Les erreurs commises dans cette dernière sont évaluées de manière quantitative. On explique comment une équation d'évolution irréversible —portant sur l'occupation en phase— découle de la dynamique réversible de Schrödinger —portant sur une amplitude de probabilité complexe. Outre qu'il clarifie le fondement de l'image semi-classique du transport électronique et qu'il fournit une correction explicite de cohérence quantique, l'article peut être utile en physique générale en montrant, sur un problème concret, les relations mutuelles entre les concepts classiques et quantiques.

Keywords conduction électronique dans les solides, description semi-classique du transport, cohérence quantique, transformée de Wigner

PACS 01.40.Ha, 03.65.Sq, 05.20.Dd, 05.60.Gg

1. Exposé du problème

La description semi-classique du transport électronique dans un solide cristallin, telle que présentée dans l'article de synthèse de Bardeen [1], a guidé la recherche fondamentale en matériaux électroniques et le développement des dispositifs microélectroniques [2] —à l'exception des dispositifs fonctionnant en champ électrique élevé où le transport se fait loin de l'équilibre thermodynamique à la température du réseau [2, 3]. Cette description repose sur celle, classique, de Lorentz en 1905 [4] à laquelle Sommerfeld et Bloch ont adjoint en 1928 des éléments statistiques et dynamiques de physique quantique [5–9]. Le traitement mono-électronique de Bloch est apparenté à la méthode du champ autocohérent développée par Hartree et par Fock pour la distribution des électrons dans des atomes polyélectroniques. Un électron ressent une énergie potentielle due aux noyaux et aux autres électrons du cristal. L'interaction avec les autres électrons est remplacée par une interaction moyennée sur les états électroniques peuplés. Ainsi, dynamiquement l'électron se meut en tant qu'onde de matière dont le pseudo-vecteur-d'onde détermine l'énergie de l'électron via une relation de dispersion. Cette onde est diffusée, non par les coeurs ioniques, mais par les imperfections du potentiel périodique qui détermine les états propres de Bloch. Statistiquement parlant, dans un métal où la population des états de la bande de conduction est proche de l'unité, l'exclusion de Pauli réduit le taux de collision vers d'autres états. Comme l'observe Peierls, toutefois, la description de Sommerfeld et Bloch n'est pas pleinement quantique à plusieurs titres [10] :

(i) la position et la pseudo-impulsion ($\hbar$ fois le pseudo-vecteur-d'onde) y ont des précisions illimitées, alors qu'en réalité ces grandeurs s'excluent mutuellement en raison de la non-existence d'un ensemble d'états propres à la fois de la position et de la pseudo-impulsion (ce qui, dans le vide, se manifeste par les relations d'indétermination de Heisenberg) ;

(ii) l'équation cinétique ne porte que sur les populations d'états électroniques et ignore les cohérences entre états qui contiennent l'information de phase incarnant la capacité de deux chemins électroniques ou plus à interférer.

Outre les questions de physique fondamentale, la course aux dispositifs nano-électroniques invite les physiciens à explorer les limitations, quantitatives et qualitatives, de la description semi-classique. Sur le plan empirique, dans les années 1980 on a observé que la loi de Pouillet —qui affirme la proportionnalité de la résistance électrique d'un fil à sa longueur— devient inexacte dans des fils courts. Des fluctuations de la résistance de fils courts, indépendantes du temps mais dépendantes de l'échantillon étudié, ont été constatées [11]. Elles sont attribuées à l'omission, dans la description de Sommerfeld et Bloch, de la cohérence de phase qui permet l'effet d'interférence. Cette interprétation est corroborée en appliquant un champ magnétique statique, connu pour faire tourner la phase de la fonction d'onde électronique, car alors certains des effets observés ne peuvent être compris comme une magnéto-résistance ou un effet Hall tels qu'attendus dans la description semi-classique [11].

En physique statistique quantique, l'état d'un ensemble d'électrons est défini par l'opérateur statistique, appelé aussi opérateur-densité. Dans le vide, cet opérateur peut s'exprimer par sa matrice dans la représentation en position (**r**) ou en impulsion (**p**). La seconde use d'une base d'états étendus (ondes planes) tandis que la première use d'une base d'états localisés (fonctions delta de la position). Quoique en pratique les termes ‘matrice-densité’ et ‘opérateur-densité’ soient souvent employés de manière interchangeable, il faut souligner que l'opérateur est unique alors qu'il existe une infinité potentielle de matrices selon le choix d'une base. Les éléments de matrice, tant diagonaux (populations des états propres de **r** ou de **p**) que non-diagonaux (cohérences), sont liés au choix d'une base. Contrairement à une population, une cohérence est une grandeur non-classique dont le référent classique le plus proche est le moment dipolaire associé à un électron qui oscille entre deux états propres [12]. On dit parfois que les éléments non-diagonaux d'une matrice-densité typifient le caractère non classique du système physique. Mais puisque la matrice dépend d'une base, un système de matrice-densité purement diagonale en représentation **p** présente habituellement des cohérences en représentation **r**, et inversement. Ainsi, malgré une définition quantitative, une cohérence n'a pas une signification absolue.

Dans les questions de transport, on a bseoin d'information à la fois sur la localisation des électrons et sur leur état de mouvement (impulsion). Un concepteur de dispositif électronique souhaite cartographier le flot d'électrons traversant le dispositif imaginé. Par suite, une représentation où position et impulsion sont traitées à égalité, à la manière de la distribution en phase (**r**-**p**) de la théorie cinétique classique, est désirable. Cette représentation a été mise au point dans le vide. Son outil de base est la quasi-distribution de Wigner [13–17] qui possède de nombreux attributs (mais pas tous) de la distribution en position et pseudo-impulsion de la description semi-classique de Sommerfeld et de Bloch. La quasi-distribution de Wigner f_W est construite à partir de l'opérateur statistique incorporant les cohérences ou, dans le cas simple d'un état pur (*reine Fall*), à partir de la fonction d'onde ψ ; le spin est inclus *a posteriori*. La fonction de Wigner $f_W(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ à l'instant t, qu'on n'écrit pas explicitement ici, est à valeurs réelles et est telle que

$$\int f_W(\mathbf{r},\mathbf{p},t)\,\mathrm{d}^3\mathbf{p} = |\psi(\mathbf{r},t)|^2 \;\text{ et }\; \int f_W(\mathbf{r},\mathbf{p},t)\,\mathrm{d}^3\mathbf{r} = |\hat{\psi}(\mathbf{p},t)|^2, \qquad (1)$$

où $\hat{\psi}$ est la transformée de Fourier de ψ [13–17]. D'après (1) l'intégrale de f_W sur l'espace des phases vaut 1 dans la mesure où ψ est normée. Ainsi f_W fournit les distributions de probabilité de la position et de l'impulsion comme en théorie cinétique classique. Si $f_W(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ était positive, on pourrait l'interpréter comme une densité de probabilité en phase, c'est-à-dire une densité de probabilité résolue en impulsion. En réalité, f_W peut être négative dans certaines parties de l'espace des phases, de sorte que f_W n'est qu'une distribution de *quasi*-probabilité. Des valeurs négatives peuvent apparaître là où f_W présente une variation spatiale rapide, particulièrement si f_W présente une double pic. De plus, la quasi-distribution obéit à une inégalité de Cauchy-Schwartz [14] impliquant la constante de Planck $h = 2\pi\hbar$,

$$|f_{\mathrm{W}}(\mathbf{r},\mathbf{p},t)| \leq \left(\frac{2}{h}\right)^3, \tag{2}$$

qui empêche la particule d'être confinée dans un volume de phase plus petit qu'environ h^3. Par là, la précision combinée en **r** et en **p** est restreinte conformément au principe de Heisenberg. Une telle restriction n'existe pas en physique classique où une distribution en phase n'est pas bornée supérieurement, comme si h était infiniment petite.

En physique quantique élémentaire, l'évolution de la fonction d'onde est régie par l'équation de Schrödinger dans laquelle il faut spécifier l'énergie potentielle. Dans cet article dévolu au mouvement d'un électron dans un réseau-hôte, on considérera une évolution due à trois énergies potentielles : le potentiel périodique du réseau ; le potentiel électrique appliqué ; et la distribution des centres collisionneurs, à savoir les imperfections du potentiel périodique d'ordre structural (défauts) ou extrinsèques (impurités étrangères). Une remarque importante s'impose. Non seulement les obstacles statiques, mais aussi les vibrations de réseau peuvent dévier un électron de conduction. Une vibration harmonique de fréquence angulaire ω donne lieu à une énergie potentielle supplémentaire qui dévie un électron et fait varier son énergie de $+\hbar\omega$ ou $-\hbar\omega$ selon la théorie des perturbations au premier ordre. On dit que l'électron absorbe ou émet un phonon qui est le quantum d'énergie associé à l'onde élastique. Dans un tel choc, l'électron et le réseau-hôte échangent de l'énergie sous la forme d'un phonon. En équilibre sans champ électrique, cet échange thermalise le gaz électronique à la température du réseau peuplé de phonons distribués selon la statistique de Bose ; l'échange est équilibré en moyenne [18]. En présence d'un champ électrique, il y a un décalage entre les énergies émise et absorbée qui se manifeste en tant que dégagement de chaleur de Joule-Lenz, dans les métaux [19] comme dans les semi-conducteurs [20]. L'équation d'onde de Schrödinger, toutefois, est bien adaptée à la description d'une évolution conservative où l'énergie totale (cinétique plus potentielle) de l'électron est indépendante du temps. Or un réseau en agitation thermique agit comme une énergie potentielle explicitement dépendante du temps empêchant la conservation de l'énergie totale. Si l'on décrit ce réseau en agitation comme une somme d'énergies potentielles variant sinusoïdalement et qu'on utilise la théorie des perturbations au premier ordre (‘ règle d'or de Fermi ’), on calcule des taux d'émission et d'absorption de phonons identiques. Dans le langage des quanta de lumière, on ne trouve pas d'émission spontanée de phonons. En réalité, la thermalisation des électrons à la température T des phonons a lieu parce que le rapport absorption-sur-emission d'un phonon d'énergie $\hbar\omega$ est le facteur de Boltzmann $\exp(-\hbar\omega/kT) \neq 1$ où k est la constante de Boltzmann [1]. Le désaccord entre les deux taux ne peut être justifié en traitant le réseau thermiquement agité comme une énergie potentielle classique agissant sur l'électron hébergé. L'inclusion rigoureuse de l'émission spontanée requiert une théorie quantique du bain des phonons. Il est préférable, pour les enseignants, d'éviter l'appareil mathématique de la théorie quantique des champs, et de rester dans le cadre de la mécanique ondulatoire de Schrödinger. Mais est-ce legitime ? Pour répondre à cette question, distinguons les dynamiques sans champ et sous champ.

(i) Sans champ appliqué, une variation significative d'énergie électronique due à un échange de phonon a lieu sur un temps caractéristique, τ_E, très long devant celui de variation de la vitesse, $\tau_{\mathbf{v}}$. Le temps τ_E est celui nécessaire pour que l'énergie balaie la gamme typique de valeurs de la distribution d'équilibre thermique. L'inégalité $\tau_E >> \tau_{\mathbf{v}}$ vient du fait que la variation relative d'énergie dans un choc est petite et les changements d'énergie dus à plusieurs chocs s'ajoutent quadratiquement. Sur une échelle de temps plus courte que τ_E il est approximativement vrai que la dynamique électronique est conservative et par suite justiciable de la mécanique ondulatoire de Schrödinger, à une erreur relative près d'environ $\tau_{\mathbf{v}}/\tau_E$.

(ii) Sous champ appliqué, considérons le réexamen par Piasecki [21] du modèle de 1905 de Lorentz qui implique des centres de collision statiques incapables de modifier l'énergie d'un électron. Le modèle ne contient pas de mécanisme assurant la thermalisation de l'électron à la température du réseau. Au lieu de cela, on pose que le gaz électronique est à l'équilibre thermique à l'instant initial. Sur une durée brève, le champ appliqué entraîne une distortion au premier ordre de la distribution des impulsions, donc une vitesse moyenne (de dérive) linéaire en champ et la loi d'Ohm locale. Sur une durée plus longue, la distribution subit une distortion plus forte et les électrons entrent dans un régime non-linéaire de transport [21]. Cela advient parce qu'il n'existe pas de mécanisme maintenant la distribution des impulsions près de l'équilibre thermique. De manière analogue, cet article se limitera à des centres de collision statiques traitables en mécanique ondulatoire de Schrödinger ; et on attend que cette description soit valable sur une durée limitée.

Historiquement, le développement de la théorie des métaux, depuis l'image des électrons libres de Drude au traitement quantique de Bloch dans un réseau cristallin, reflète structurellement l'évolution de la physique quantique elle-même [7]. De même que l'application de notions quantiques au problème de la conduction électronique dans les solides a affiné la perception de la théorie quantique naissante, ici, en montrant la machinerie de la mécanique quantique en action dans le même problème le présent article peut contribuer à rendre plus familière la physique quantique au-delà du domaine des solides. Puisque le transport électronique dans les solides présente des aspects à la fois apparemment classiques et incontestablement non classiques, ce sujet peut aider à mieux saisir, sur un exemple concret d'intérêt technologique, les relations entre concepts classiques et quantiques qui ont fait l'objet de recherches très actives dans les dernières décennies [22–25].

L'article est structuré comme suit. La section 2 traite de l'équation dynamique de Schrödinger contenant les trois énergies potentielles mentionnées plus haut. On rappelle comment la connaissance de l'énergie potentielle périodique est remplacée par la connaissance de la structure de bande, d'où il résulte une équation dynamique plus simple qui repose sur une relation de dispersion accessible expérimentalement. Puis la section 3 met sur pied une autre approche de la dynamique quantique, dans laquelle une distribution de Wigner, définie dans

l'espace des phases du cadre semi-classique, supplante la fonction d'onde définie dans l'espace des positions. La fonction de Wigner, un outil de plus en plus utilisé en mécanique quantique dans le vide, est adaptée à l'état solide où règne un fort potentiel périodique. Tandis que les sections 2 et 3 considèrent la dynamique d'une particule unique, la section 4 montrera comment la dynamique multi-particulaire se transforme en mécanique statistique via un moyennage d'ensemble. Une équation de transport particulaire irréversible découlera de la dynamique réversible de Schrödinger. On retrouvera alors l'équation semi-classique du transport avec une correction quantique explicite. L'article est résumé en section 5.

Une partie des résultats présentés ici est tirée de travaux de mathématiques appliquées [26–30]. Bien que l'analogue cristallin solide de la distribution de Wigner dans le vide ait été proposé dès 1959 [31], son usage ne s'est vraiment répandu que dans les années 1980 en mathématiques appliquées. Mais la signification physique d'un travail mathématique n'est pas toujours directement évidente car ce n'est pas son but premier. De tels travaux sont souvent opaques pour des doctorants — et certains de ces travaux valent dans le vide [30] et doivent être repris afin d'incorporer les aspects solides cruciaux qui nous concernent ici.

2. La dynamique monoélectronique dans les diverses énergies potentielles

2.1. Exposé du problème

L'évolution de la fonction d'onde $\psi(\mathbf{r},t)$ d'un électron dans un solide cristallin est régie par

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = \Big[\frac{(-\mathrm{i}\hbar\nabla)^2}{2m_0} + U_0(\mathbf{r}) + U_1(\mathbf{r}) + U_2(\mathbf{r})\Big]\psi, \tag{3}$$

où m_0 est la masse électronique dans le vide, $\nabla \equiv \partial/\partial\mathbf{r}$ l'opérateur gradient, $U_0(\mathbf{r})$ l'énergie potentielle périodique du cristal seul, $U_1(\mathbf{r}) = \overline{e}V(\mathbf{r})$ l'énergie potentielle associée au potentiel électrique macroscopique $V(\mathbf{r})$ compté en volt, $\overline{e} = -e$ la charge électronique algébrique et enfin $U_2(\mathbf{r})$ est l'énergie potentielle due aux imperfections statiques du réseau. Afin d'évaluer les approximations pertinentes nécessaires à la résolution de (3), on va introduire des variables adimensionnées. La position $\mathbf{r} \equiv a_0\widetilde{\mathbf{r}}$ est comptée en unités du rayon de Bohr $a_0 \approx 0.05$ nm, le temps est compté en unités de la période de Bohr réduite et l'énergie est comptée en unités de deux fois l'énergie de Rydberg 13,6 eV ; autrement dit, on utilise les unités atomiques de Hartree. La fonction d'onde $\psi(\mathbf{r}, t) \equiv a_0^{-3/2}\widetilde{\psi}(\widetilde{\mathbf{r}}, \widetilde{t})$ est adimensionnée en conséquence et on introduit le gradient adimensionné $\widetilde{\nabla} \equiv a_0\nabla$. L'équation (3) devient

$$\mathrm{i}\frac{\partial\widetilde{\psi}}{\partial\widetilde{t}} = \Big[-\frac{1}{2}\widetilde{\nabla}^2 + \widetilde{U}_0(\widetilde{\mathbf{r}}) + \widetilde{U}_1(\widetilde{\mathbf{r}}) + \widetilde{U}_2(\widetilde{\mathbf{r}})\Big]\widetilde{\psi}. \tag{4}$$

Ce redimensionnement permet d'estimer facilement les diverses interactions. Voyons d'abord U_0. Elle varie sur le pas du réseau qui est voisin de a_0 et ses variations sont de l'ordre de l'énergie de Rydberg. En cnséquence la force adimensionnée $\widetilde{\nabla}(-\widetilde{U}_0)$ est de l'ordre de l'unité. Voyons à présent U_1. Dans un fort champ électrique $|\nabla(-V)| = 10^6$ V/m entraînant dans Si la saturation de la vitesse de dérive [2], $|\nabla(-U_1)| \approx 10^{-13}$ J/m de sorte que $|\widetilde{\nabla}(-\widetilde{U}_1)| \approx 10^{-6}$ est

très faible devant $|\widetilde{\nabla}(-\widetilde{U}_0)| \approx 1$. La nature physique et mathématique de la dernière interaction U_2 est différente en ce qu'elle décrit les chocs isoénergétiques causés par les défauts et impuretés répartis au hasard parmi les atomes du réseau. Cette interaction peut être traitée en perturbation si son gradient est faible partout, i.e. $|\widetilde{\nabla}(-\widetilde{U}_2)| << 1$ (‘ limite de couplage faible ’), ou si $|\widetilde{\nabla}(-\widetilde{U}_2)|$ n'est proche de l'unité que sur une petite fraction du volume total du cristal (‘ limite de basse densité ’) ; voir figure 1. La section 4 donnera des détails quant à la nature mathématique de U_2 et de son traitement en perturbation.

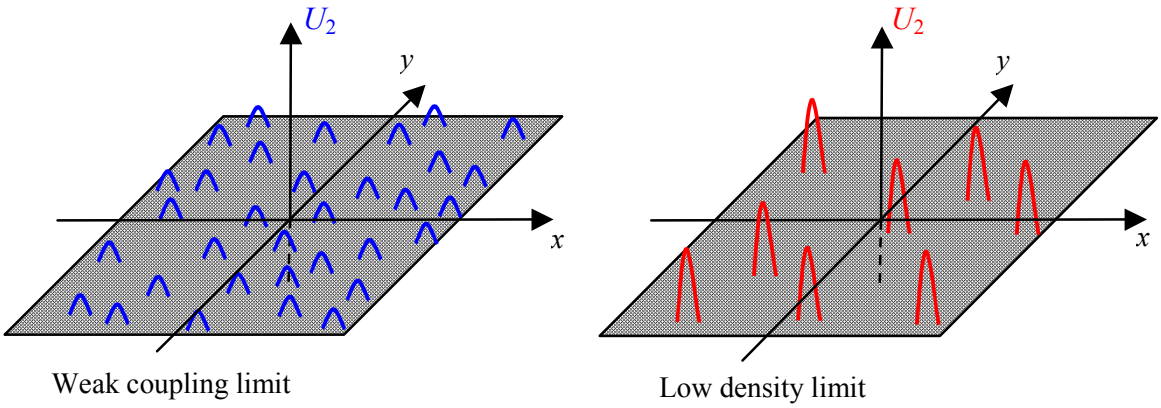

Figure 1. Le cristal est pris bidimensionnel dans le plan x-y. L'énergie potentielle $U_0(x, y)$ du réseau seul est périodique selon x et y et les périodes sont très inférieures à la fois à la taille du cristal et à la longueur caractéristique de l'énergie potentielle apériodique $U_1 + U_2$. L'énergie $U_1(x,y)$ de la force électrique extérieure n'est pas représentée. L'énergie $U_2(x, y)$ des imperfections de réseau is représentée verticalement comme des pics d'énergie potentielle, donnant lieu à des chocs dans l'image semi-classique du transport, pics répartis au hasard. *A gauche* : l'électron en mouvement est sujet à de petits chocs possiblement nombreux (limite de couplage faible). *A droite* : l'électron est sujet à des chocs rares mais possiblement violents (limite de faible densité).

Le § 2.2 rappelle comment le terme dominant, à savoir $-\widetilde{\nabla}^2/2 + \widetilde{U}_0(\widetilde{\mathbf{r}})$, est traité de manière exacte bien que le potentiel U_0 ne soit pas connu expérimentalement. La dynamique induite par le potentiel apériodique $U_1 + U_2$ sera traitée perturbativement au § 2.3.

2.2. La dynamique de Bloch dans le potentiel périodique

Ce paragraphe résume la théorie de Bloch de la structure de bande enseignée en doctorat [32, 33]. L'opérateur hamiltonien $(-\mathrm{i}\hbar\nabla)^2/2m_0 + U_0(\mathbf{r})$ a des fonctions propres $b_{\nu,\mathbf{p}}(\mathbf{r})$ qui sont cataloguées par deux indices, un indice discret de bande ν et une pseudo-impulsion $\mathbf{p}$ égale à $\hbar$ fois le pseudo-vecteur-d'onde de la fonction propre. Cette dernière, appelée fonction de Bloch, est le produit d'une onde plane $\exp(\mathrm{i}\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar)/\sqrt{\Omega}$, où Ω est le volume du cristal pris fini, par une fonction $u_{\nu,\mathbf{p}}(\mathbf{r})$ qui oscille à la période du réseau. La valeur propre associée à $b_{\nu,\mathbf{p}}(\mathbf{r})$ est notée $E_\nu(\mathbf{p})$. En prenant un état propre normé, i.e. $(b_{\nu,\mathbf{p}}|b_{\nu,\mathbf{p}}) = 1$ où la notation (|) désigne le produit scalaire dans l'espace de Hilbert des états électroniques, on trouve que la moyenne spatiale de $|u_{\nu,\mathbf{p}}(\mathbf{r})|^2$ sur une cellule élémentaire du réseau est égale à l'unité.

Dans le cristal fini, la fonction propre $b_{\nu,\mathbf{p}}(\mathbf{r})$ est soumise à des conditions aux limites selon chaque dimension. Il s'ensuit que $\mathbf{p}$ est quantifiée. Ses valeurs pertinentes peuvent être restreintes à la première zone de Brillouin du réseau réciproque (fois $\hbar$), notée BZ dans la suite. Avec des conditions aux limites cycliques (Born-von Kármán), à une dimension le cristal est tordu sur lui-même, comme un serpent se mordant la queue, de telle façon que la première et la dernière cellules deviennent voisines. Un électron qui atteint un bord du cristal réentre dans le cristal du côté opposé, comme dans un tore. Une telle onde de Bloch n'est pas stationnaire mais progressive, *semper in motu* ; sa densité de courant de probabilité, à savoir $\mathbf{J} = (\hbar/m_0)\,\mathrm{Im}\{b^*_{\nu,\mathbf{p}}\nabla b_{\nu,\mathbf{p}}\}$ à trois dimensions, n'est pas nulle. L'intégrale de $\mathbf{J}$ sur le volume du cristal fournit la valeur moyenne (espérance) de la vitesse [34] i.e. $(b_{\nu,\mathbf{p}}|-\mathrm{i}(\hbar/m_0)\nabla|b_{\nu,\mathbf{p}})$. Le calcul de cette dernière donne $\partial E_\nu/\partial\mathbf{p}$ [19, 20]. On reconnaît la formule de la vitesse de groupe qui reflète la dualité onde-corpuscule de la dynamique quantique à une particule ; et on trouve que $\mathbf{v}_{g\nu}(\mathbf{p}) \equiv \partial E_\nu/\partial\mathbf{p}$ coïncide avec $-\mathbf{v}_{g\nu}(-\mathbf{p})$. De même qu'une vitesse de groupe mesure la vitesse moyenne de l'énergie d'une onde électromagnétique, $\mathbf{v}_g$ mesure la vitesse moyenne de la probabilité de présence de la particule. Concernant la correspondance quantique-classique, on note que la première relation d'Ehrenfest [35] n'est pas valable puisque l'espérance de la position d'un état de Bloch est indépendante du temps mais celle de la vitesse est non nulle.

Soit N_c le nombre de cellules, ou nombre de sites, du volume Ω ; le volume d'une cellule est Ω/N_c. Il y a N_c états propres $b_{\nu,\mathbf{p}}$ mutuellement orthogonaux qui constituent une base orthonormée de l'espace de Hilbert d'une bande ν donnée. Le volume de la zone de Brillouin est $N_c h^3/\Omega$; le nombre de valeurs quantifiées de $\mathbf{p}$ dans la zone est égal au nombre de cellules du cristal de sorte que chaque $\mathbf{p}$ occupe, pour ainsi dire, un volume h^3/Ω (figure 2).

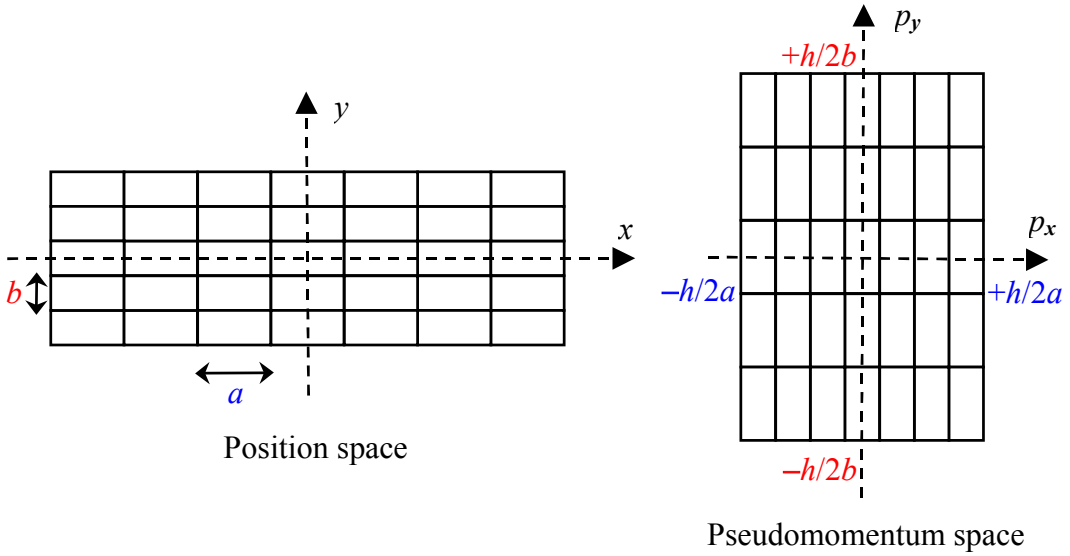

Figure 2. Mathématiques de la structure cristalline. *A gauche* : un hypothétique cristal bidimensionnel rectangulaire de $N_c = N_x N_y$ cellules élémentaires de taille ab chacune ($N_x = 7$ et $N_y = 5$ sur la figure). Imposer des conditions aux limites cycliques revient à supposer que le cristal s'enroule sur lui-même de façon que les première et dernière cellules selon chaque dimension deviennent voisines. En conséquence de ces conditions

cycliques, une fonction d'onde $\psi(\mathbf{r})$ ou une fonction de Wigner $f_W(\mathbf{r},\mathbf{p})$ est périodique de période $N_x a$ ($N_y b$) selon x (y). *A droite* : la première zone de Brillouin (BZ) du cristal dans l'espace réciproque (fois $\hbar$). La zone contient N_c = 35 cellules de taille $h^2/(N_x a)(N_y b)$ chacune, ayant des valeurs physiquement distinctes de leurs pseudo-impulsions quantifiées. Des fonctions de $\mathbf{p}$ définies dans la zone de Brillouin, telles que la relation de dispersion $E_\nu(\mathbf{p})$ ou la fonction de Bloch $b_{\nu,\mathbf{p}}(\mathbf{r})$ ou la fonction de Wigner $f_W(\mathbf{r},\mathbf{p})$, sont prolongées périodiquement à la totalité de l'espace des pseudo-impulsions.

2.3. La dynamique induite par un potentiel perturbatif apériodique

Quand une énergie potentielle apériodique $U' \equiv U_1 + U_2$ est surimposée au potentiel de fond périodique U_0, il est d'usage de remplacer l'équation (3) par une autre équation dynamique régissant une fonction d'onde effective $\psi'(\mathbf{r},t)$, à savoir [33, 36, 37]

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi'}{\partial t} = [E_{\mathrm{kin}}(-\mathrm{i}\hbar\nabla) + U'(\mathbf{r})]\psi'. \tag{5}$$

Le second membre met en jeu un Hamiltonien effectif (ou de masse effective), dans lequel

$$E_{\mathrm{kin}}(-\mathrm{i}\hbar\nabla) \equiv E_\nu(\mathbf{p}_0 - \mathrm{i}\hbar\nabla) - E_\nu(\mathbf{p}_0) \tag{6}$$

est un opérateur d'énergie cinétique effective[1] et $\mathbf{p}_0$ est la pseudo-impulsion du minimum de la ν^{me} bande de conduction. On remplace la vraie fonction d'onde ψ par la fonction effective ψ' quand U' varie sur une échelle de longueur L très supérieure à la période de réseau (environ a_0). Une relation simple existe entre la vraie fonction d'onde et la fonction d'onde effective,

$$\psi(\mathbf{r},t) \approx \psi'(\mathbf{r},t)\, u_{\nu,\mathbf{p}_0}(\mathbf{r}) \exp\left(\frac{\mathrm{i}\mathbf{p}_0\cdot\mathbf{r}}{\hbar}\right). \tag{7}$$

Dans l'onde ψ, la fonction à variation rapide $u_{\nu,\mathbf{p}_0}(\mathbf{r})\exp(\mathrm{i}\mathbf{p}_0\cdot\mathbf{r}/\hbar)$ est modulée par une amplitude ψ' qui varie lentement à l'échelle atomique a_0 en raison de l'absence de l'énergie potentielle U_0 du réseau dans (5). Comme ψ' est une fonction lente de la position, $E_{\mathrm{kin}}(-\mathrm{i}\hbar\nabla)$ peut être développé en puissances du gradient. L'équation (5) régit alors le mouvement d'une particule quantique fictive, encore appelée électron, dans le seul champ apériodique $U'(\mathbf{r})$, mais douée d'une masse effective pouvant dépendre de $\mathbf{p}$ et de ν. Pour une relation de dispersion parabolique $E_\nu(\mathbf{p}) = E_\nu(\mathbf{p}_0) + (\mathbf{p} - \mathbf{p}_0)^2/2m_\nu^*$ fréquemment employée dans les ouvrages élémentaires, $E_{\mathrm{kin}}(-\mathrm{i}\hbar\nabla) = (-\mathrm{i}\hbar\nabla)^2/2m_\nu^*$ de sorte que la masse effective est m_ν^* quel que soit $\mathbf{p}$. La fonction d'onde effective lentement variable ψ' est appelée l'enveloppe de ψ.

La relation (7) montre que la densité de probabilité $|\psi'|^2$ est une version lissée de la vraie densité $|\psi|^2$ vu que la moyenne de $|u_{\nu,\mathbf{p}_0}|^2$ sur une cellule élémentaire vaut 1. Considérons la densité de courant de probabilité $\mathbf{J}$ liée à la conservation locale de $|\psi|^2$. Elle est donnée par

$$\begin{aligned}\mathbf{J}(\mathbf{r},t) &= \frac{\hbar}{m_0}\mathrm{Im}\{\psi^*\nabla\psi\} \\ &= |b'(\mathbf{r})|^2\frac{\hbar}{m_0}\mathrm{Im}\{\psi'^*\nabla\psi'\} + |\psi'|^2\frac{\hbar}{m_0}\mathrm{Im}\{b'^*\nabla b'\},\end{aligned} \tag{8}$$

[1] Nombre d'auteurs omettent de soustraire la constante $E_\nu(\mathbf{p}_0)$ dans (6) parce qu'ils la prennent pour origine des énergies. Notre fonction $E_{\mathrm{kin}}(-\mathrm{i}\hbar\nabla)$ se justifie par le fait que, comme $(-\mathrm{i}\hbar\nabla)^2/2m_0$, elle est invariante par décalage de l'origine des énergies.

où $b'(\mathbf{r})$ désigne $u_{\nu,\mathbf{p}_0}(\mathbf{r})\exp(\mathrm{i}\mathbf{p}_0\cdot\mathbf{r}/\hbar)$. Dans (8) la première contribution à $\mathbf{J}$ met en jeu une densité de courant de probabilité associée à la fonction d'onde effective ψ', à savoir

$$\mathbf{J}'(\mathbf{r},t)=\frac{\hbar}{m_0}\mathrm{Im}\{\psi'^{*}\nabla\psi'\}. \tag{9}$$

La variation lente de ψ' permet un découplage spatial dans (8). La moyenne de $\mathbf{J}(\mathbf{r},t)$ sur une cellule unité est $\mathbf{J}'(\mathbf{r},t)+|\psi'|^2\,\mathbf{v}_{\mathrm{g}\nu}(\mathbf{p}_0)$; le second terme est nul puisque $E_\nu(\mathbf{p}_0)$ est le minimum de la ν^{me} bande de conduction. Ainsi $\mathbf{J}'$ est une version lissée de la vraie densité de courant de probabilité $\mathbf{J}$; et $\mathbf{J}'$ est liée à $|\psi'|^2$ via l'équation de continuité exprimant la conservation locale.

Puisque $E_{\mathrm{kin}}(\mathbf{p})$ dépend de la bande ν, il y a une équation dynamique effective par bande. Des solutions existent séparément pour chaque bande si les éléments de matrice inter-bande de U' sont négligeables ; ceci est conditionné au fait que U' varie peu sur le pas du réseau [33, 36, 37]. Les démonstrations habituelles de la validité du remplacement de (3) par (5) sont fondées sur la considération de U' dans l'espace réciproque. Dans ce journal, Pedersen a fourni une dérivation de l'équation (5) dans le seul espace des positions sans passer dans l'espace réciproque [38]. Elle est fondée sur un développement bi-échelle de ψ en puissances du petit paramètre adimensionné $\varepsilon=a_0/L$, où L désigne une échelle suratomique. Le développement est systématique en ε quoique la convergence ne soit pas assurée à tous les ordres[2]. Strictement parlant, le développement met en jeu une suite infinie d'échelles de longueur [38] mais seules deux, a_0 et L, sont retenues ici.

L'avantage capital de l'équation de Schrödinger effective est que le potentiel de réseau $U_0(\mathbf{r})$ exact, mais inconnu, est troqué contre une relation de dispersion $E_\nu(\mathbf{p})$ qui est accessible à l'expérience. Le remplacement de ψ par la fonction ψ' plus lente est appelé l'homogénéisation du milieu qui propage l'onde de matière [39]. Une telle représentation approximative de milieu continu, qui ignore l'atomicité, se rencontre aussi dans la théorie des diélectriques chaque fois qu'on s'intéresse à des perturbations de longueur d'onde très supérieure aux distances interatomiques typiques. La suite de l'article, présentée dans la figure 3, ne fera appel qu'à la fonction enveloppe ψ' et la relation (7) ne sera pas utilisée.

[2] L'équation de Schrödinger effective (5) prend correctement en compte l'effet de U_2 si ce dernier a une longueur caractéristique ρ_0 plus grande que a_0. Cette condition suffisante est remplie par les impuretés énergétiquement superficielles (*shallow* ou hydrogénoïdes). Elle peut se révéler imprécise dans le cas d'impuretés profondes. Mais ces dernières ont des sections efficaces de collision beaucoup plus petites que les premières.

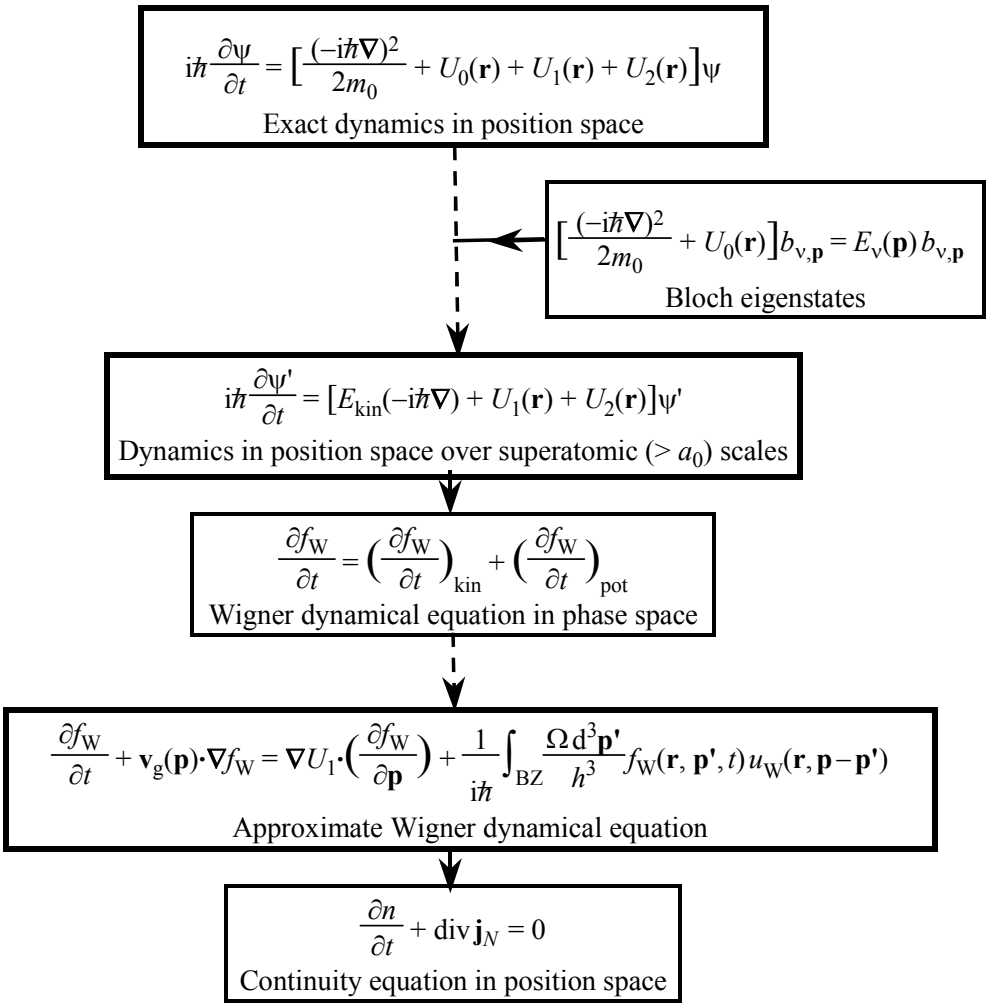

Figure 3. Hiérarchie des descriptions dynamiques quantiques. Une ligne brisée relie deux niveaux de description de précision décroissante. La ligne brisée supérieure relie la dynamique quantique exacte (à l'échelle atomique) à la dynamique homogénéisée (à l'échelle suratomique). Au § 2.3 la fonction d'onde exacte ψ est remplacée par une fonction plus grossière ψ' régie par l'énergie potentielle apériodique à variation lente $U_1 + U_2$ et par une énergie cinétique effective dérivée de la relation de dispersion des ondes de Bloch (une seule bande ν est considérée). La ligne brisée inférieure relie l'équation dynamique régissant la transformée de Wigner f_W de ψ', qui sera définie au § 3.3, à une équation dynamique approximative dans laquelle le terme d'énergie cinétique est remplacé par un terme local en $\mathbf{r}$ impliquant la vitesse de groupe $\partial E_{\mathrm{kin}}/\partial\mathbf{p}$. Le terme d'énergie potentielle est scindé en une contribution à variation lente due à U_1, locale en $\mathbf{p}$, et en une contribution à variation rapide due à U_2, impliquant des pseudo-impulsions $\mathbf{p}' \neq \mathbf{p}$. L'équation de continuité écrite au bas est obtenue au § 4.1 en éliminant la pseudo-impulsion par intégration de l'équation d'évolution de la fonction de Wigner réduite à un électron $f_W^{(1)}$ d'un gaz d'électrons sans interaction.

Dans la section suivante, on reformule la dynamique quantique de façon à traiter position et pseudo-impulsion sur un pied d'égalité. Cela est nécessaire dans un problème de transport où, selon l'équation de continuité, une variation temporelle de la densité particulaire implique une dépendance en position de la densité de courant particulaire. Même dans un

régime stationnaire, un dispositif électronique ultra-court ne saurait être considéré uniforme de sorte que la dépendance en position doit être envisagée de manière explicite.

3. Dynamique quantique dans l'espace des phases

3.1. Les états localisés de Wannier

La représentation de Bloch de la section 2 est employée dans la plupart des exposés des propriétés de transport des conducteurs cristallins. Un inconvénient de cette représentation est qu'elle ne peut pas intégrer une dépendance en position puisque une fonction de Bloch s'étend sur l'ensemble du cristal. Dans la description semi-classique, une dépendance en $\mathbf{r}$ est purement et simplement greffée sur la fonction de distribution f dans l'espace des $\mathbf{p}$. Selon les mots de Bardeen, ‘ it is presumed that the space variation of $f(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ is sufficiently slow so that no difficulties arise from the indeterminacy principle ’ [1]. Du point de vue de la théorie quantique, il vaut mieux construire des fonctions d'onde localisées comme des combinaisons linéaires de fonctions étendues de Bloch. Les fonctions localisées sur des cellules du réseau sont nommées d'après Wannier qui à l'origine les appelait ‘ fonctions cellulaires ’. Elles constituent une base orthonormée, comme les fonctions de Bloch. La transformation unitaire faisant passer des fonctions de Wannier à celles de Bloch a la forme d'une série de Fourier [32, 33], à savoir

$$w_{\nu,\mathbf{l}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N_c}} \sum_{\mathbf{p}} \exp\left(\frac{\mathrm{i}\mathbf{p}\cdot\mathbf{l}}{\hbar}\right) b_{\nu,\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \quad \text{et} \quad b_{\nu,\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N_c}} \sum_{\mathbf{l}} \exp\left(-\frac{\mathrm{i}\mathbf{p}\cdot\mathbf{l}}{\hbar}\right) w_{\nu,\mathbf{l}}(\mathbf{r}), \tag{10}$$

où la première (seconde) somme porte sur N_c valeurs de la pseudo-impulsion quantifiée $\mathbf{p}$ (le site $\mathbf{l}$ du réseau). La fonction de Wannier $w_{\nu,\mathbf{l}}(\mathbf{r})$ est indexée par le site $\mathbf{l}$ pris dans le volume Ω et par l'indice de bande ν. On montre que $w_{\nu,\mathbf{l}}(\mathbf{r})$ est localisée autour de $\mathbf{r} = \mathbf{l}$ dans un volume de l'ordre de $\Omega/N_c \approx a_0^3$ pour un choix approprié des phases des fonctions de Bloch. Désormais on ne considérera qu'une seule bande et l'indice de bande ν sera omis.

Les relations de Fourier discrètes (10) sont le pendant de la transformation de Fourier qui, dans le vide, fait passer des états de position bien définie aux états d'impulsion bien définie, autrement dit les fonctions delta de la position et les ondes planes. De même que la transformation de Fourier sous-tend le principe d'indétermination de Heisenberg, ici les relations de Fourier discrètes mettent en évidence la complémentarité entre les états localisés de Wannier et les états propagatifs de Bloch dans notre problème de physique du solide. Si le volume du cristal est grand, les variables discrètes $\mathbf{l}$ et $\mathbf{p}$ sont presque continues. Pour une fonction F de la position, il est commode d'approximer sa somme de Darboux par l'intégrale de Leibniz,

$$\sum_{\mathbf{l}} \frac{\Omega}{N_c} F(\mathbf{l}) \approx \int_{\Omega} F(\mathbf{r})\, \mathrm{d}^3\mathbf{r}. \tag{11}$$

Comme a_0 est négligé devant les autres longueurs dans l'équation dynamique (5), intégrale et somme discrète ont la même précision si F est issue de ψ'. De même, pour une fonction $G(\mathbf{p})$ de la pseudo-impulsion, la somme discrète est approximable par une intégrale, c'est-à-dire

$$\sum_{\mathbf{p}} \frac{h^3}{\Omega} G(\mathbf{p}) \approx \int_{\mathrm{BZ}} G(\mathbf{p})\, \mathrm{d}^3\mathbf{p}, \tag{12}$$

où la pseudo-impulsion $\mathbf{p}$ du premier membre est quantifiée. On note aussi la correspondance asymptotique entre symboles de Kronecker discrets et fonctions de Dirac dans le continuum,

$$\delta_{\mathbf{r},\mathbf{r}'} \approx \frac{\Omega}{N_\mathrm{c}} \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \;\text{ et }\; \delta_{\mathbf{p},\mathbf{p}'} \approx \frac{h^3}{\Omega} \delta(\mathbf{p}-\mathbf{p}'). \tag{13}$$

3.2. De la fonction d'onde à la distribution de quasi-probabilité en phase

Nous voici maintenant en mesure de décrire la dynamique dans l'espace des phases. Omettant la dépendance en temps de ψ pour alléger la notation, la fonction de Wigner f_W dans le vide illimité se calcule à partir de $\psi(\mathbf{r}_2)\psi^*(\mathbf{r}_1)$, dans la base des fonctions delta de la position $|\mathbf{r})$, ou de $\hat{\psi}(\mathbf{p}_2)\hat{\psi}^*(\mathbf{p}_1)$, dans la base des ondes planes $|\mathbf{p})$ [17]. Les états $|\mathbf{r})$ et $|\mathbf{p})$ ne sont pas normalisables. La dimension physique de f_W est $1/h^3$. Dans le réseau fini considéré ici [31],

(i) l'espace de Hilbert des états a une dimension finie, à savoir N_c pour une bande unique ;

(ii) cet espace a une base orthonormée de Wannier ou de Bloch ;

(iii) l'espace des phases est le produit cartésien $\Omega\mathbf{x}\mathrm{BZ}$, de volume $N_\mathrm{c}h^3$;

(iv) la fonction de Wigner f_W est une quasi-probabilité sans dimension, au lieu d'une densité de quasi-probabilité dans l'espace des phases, telle que

$$\iint_{\Omega\mathrm{x}\mathrm{BZ}} f_\mathrm{W}(\mathbf{r},\mathbf{p}) \frac{\mathrm{d}^3\mathbf{r}\,\mathrm{d}^3\mathbf{p}}{h^3} = 1. \tag{14}$$

La propriété (14) est compatible avec une probabilité proche de l'unité dans un volume de phase h^3 (‘cellule de Planck’) et négligeable ailleurs, en accord avec le principe de Heisenberg. De cette façon les mécaniques statistiques quantique et (semi-)classique se correspondent dans la limite macroscopique $N_\mathrm{c} >> 1$. Mais, en tant que quasi-probabilité, f_W peut se situer hors de la gamme 0–1. Selon (14), une valeur moyenne de f_W supérieure à l'unité dans une ou plusieurs cellules de Planck implique des valeurs de f_W négatives ailleurs dans l'espace des phases. Feynman a montré que des quasi-probabilités situées hors de la gamme 0–1 peuvent être employées de façon cohérente sans problème d'interprétation [40].

La fonction de Wigner de l'état pur ψ' est issue de l'opérateur-densité $|\psi')(\psi'|$. Ses matrices-densité associées, dans les bases de Wannier et de Bloch, sont d'ordre fini N_c. En supprimant dorénavant les primes sur ψ' et U', les élements de matrice dans les bases de Wannier et de Bloch sont calculés en appendice A. On trouve :

$$D_\mathrm{w}(\mathbf{l}_2,\mathbf{l}_1) \equiv (w_{\mathbf{l}_2}|\psi)(\psi|w_{\mathbf{l}_1}) \approx \frac{\Omega}{N_\mathrm{c}} \psi(\mathbf{l}_2)\psi^*(\mathbf{l}_1) \;\text{ et }\; D_\mathrm{b}(\mathbf{p}_2,\mathbf{p}_1) \equiv (b_{\mathbf{p}_2}|\psi)(\psi|b_{\mathbf{p}_1}) \approx \Omega\, \hat{\psi}(\mathbf{p}_2)\hat{\psi}^*(\mathbf{p}_1), \tag{15}$$

où $\mathbf{p}_1$ et $\mathbf{p}_2$ sont des pseudo-impulsions quantifiées, et la transformée $\hat{\psi}(\mathbf{p})$ est définie ainsi :

$$\hat{\psi}(\mathbf{p}) \equiv \int_\Omega \frac{\mathrm{d}^3\mathbf{r}}{\Omega} \psi(\mathbf{r}) \exp\!\left(-\frac{\mathrm{i}\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}{\hbar}\right) \;\text{ i.e. }\; \psi(\mathbf{r}) = \int_{\mathrm{BZ}} \frac{\Omega\,\mathrm{d}^3\mathbf{p}}{h^3} \hat{\psi}(\mathbf{p}) \exp\!\left(\frac{\mathrm{i}\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}{\hbar}\right). \tag{16}$$

Dans la base de Wannier, l'élément diagonal $|(w_{\mathbf{l}}|\psi)|^2$ à $\mathbf{l}_1 = \mathbf{l}_2 = \mathbf{l}$ est la probabilité d'occupation, ou population, de l'état $w_{\mathbf{l}}$; la somme sur tous les sites $\mathbf{l}$, appelée trace de la matrice, vaut 1. L'élément non-diagonal, aux sites $\mathbf{l}_1 \neq \mathbf{l}_2$, est une cohérence contenant la différence des phases φ_1 et φ_2 aux deux sites, puisque $\psi(\mathbf{l}_2)\psi^*(\mathbf{l}_1)$ vaut $|\psi(\mathbf{l}_2)|\,|\psi(\mathbf{l}_1)|\exp(\mathrm{i}(\varphi_2 - \varphi_1))$. Cette définition évoque celle de la cohérence spatiale d'une onde en optique, lorsque la lumière est monochromatique c'est-à-dire sinusoïdale en temps, tandis qu'en acoustique la définition doit être adaptée [41]. Il faut donc signaler que le mot de ‘cohérence’ est un terme polysémique qui dépend du contexte. Une différence importante doit être notée : tandis que l'optique et l'acoustique considèrent toujours des moyennes d'ensemble, ici on considère un cas pur et le moyennage sur un ensemble ne sera effectué qu'en section 4. En section 1, on a fait remarquer qu'une cohérence quantique est attachée au choix d'une base. Il est clair d'après la formule (15) que les cohérences dans la base de Bloch n'ont pas de relation simple avec celles dans la base de Wannier.

Désormais la position discrète $\mathbf{l}$ est remplacée par la variable continue $\mathbf{r}$; et on troque $\mathbf{l}_1$ et $\mathbf{l}_2$ contre la position moyenne $\mathbf{r} = (\mathbf{l}_1 + \mathbf{l}_2)/2$ et le vecteur-séparation $\mathbf{s} = \mathbf{l}_2 - \mathbf{l}_1$. Une séparation nulle renvoie à la population en $\mathbf{r}$ tandis que $\mathbf{s} \neq 0$ envoie à la cohérence dans la base de Wannier. En exprimant les éléments de matrice de Wannier dans ces nouvelles coordonnées, la fonction de Wigner f_{W} est définie comme transformée de Fourier de $D_{\mathrm{w}}(\mathbf{r}+\mathbf{s}/2, \mathbf{r}-\mathbf{s}/2)$ relativement à la variable de séparation ou de cohérence $\mathbf{s}$, comme indiqué en table 1.

Fonction d'onde	Matrice-densité	Fonction de Wigner $f_{\mathrm{W}}(\mathbf{r},\mathbf{p})$
$\psi(\mathbf{r})$	Wannier $D_{\mathrm{w}}(\mathbf{r}_2,\mathbf{r}_1) = \dfrac{\Omega}{N_{\mathrm{c}}}\psi(\mathbf{r}_2)\psi^*(\mathbf{r}_1)$	$\displaystyle\int_{\Omega} \frac{\mathrm{d}^3\mathbf{s}}{\Omega/N_{\mathrm{c}}} D_{\mathrm{w}}\left(\mathbf{r}+\frac{\mathbf{s}}{2}, \mathbf{r}-\frac{\mathbf{s}}{2}\right)\exp\left(-\frac{\mathrm{i}\mathbf{p}\cdot\mathbf{s}}{\hbar}\right)$
$\hat{\psi}(\mathbf{p})$	Bloch $D_{\mathrm{b}}(\mathbf{p}_2,\mathbf{p}_1) = \Omega\,\hat{\psi}(\mathbf{p}_2)\hat{\psi}^*(\mathbf{p}_1)$	$\displaystyle\int_{\mathrm{BZ}} \frac{\mathrm{d}^3\mathbf{q}}{h^3/\Omega} D_{\mathrm{b}}\left(\mathbf{p}+\frac{\mathbf{q}}{2}, \mathbf{p}-\frac{\mathbf{q}}{2}\right)\exp\left(\frac{\mathrm{i}\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}{\hbar}\right)$

Table 1. Définition de la fonction de Wigner f_{W} à partir de la matrice-densité D_{w} de Wannier ou celle de Bloch, D_{b}. Les matrices D_{w} et D_{b} sont mathématiquement distinctes, mais la fonction de Wigner est unique, comme l'état quantique ψ.

Dans un réseau fini f_{W} a été originellement appelée la transformée de Wannier-Bloch, plutôt que de Wigner, de ψ [31] parce que les états de Wannier et de Bloch, $w_{\mathbf{l}}(\mathbf{r})$ et $b_{\mathbf{p}}(\mathbf{r})$, supplantent les états non-normalisables, $\delta(\mathbf{r}-\mathbf{l})$ et $\exp(\mathrm{i}\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar)$, pertinents dans le vide. Il a été prouvé que la transformée de Wannier-Bloch est l'équivalent, en théorie des bandes, de la transformée de Wigner dans le vide[3]. Comme le montre la table 1, la fonction de Wigner peut

[3] Originellement la transformée de Wannier-Bloch était définie par une série de Fourier [31]:

$$f_{\mathrm{W}}(\mathbf{l},\mathbf{p}) \equiv \Sigma_{\mathbf{s}} D_{\mathrm{w}}(\mathbf{l}+\mathbf{s}/2, \mathbf{l}-\mathbf{s}/2)\exp\left(-\frac{\mathrm{i}\mathbf{p}\cdot\mathbf{s}}{\hbar}\right) \quad \text{i.e.} \quad D_{\mathrm{w}}(\mathbf{l}+\mathbf{s}/2, \mathbf{l}-\mathbf{s}/2) = N_{\mathrm{c}}^{-1}\Sigma_{\mathbf{p}} f_{\mathrm{W}}(\mathbf{l},\mathbf{p})\exp\left(\frac{\mathrm{i}\mathbf{p}\cdot\mathbf{s}}{\hbar}\right).$$

(On note la différence des préfacteurs avec les relations de Fourier (10) reliant les fonctions de Bloch et de Wannier.) Etant donné la relation (11), cela équivaut à la définition présente qui met en jeu une intégrale de Fourier. Comme une position moyenne $\mathbf{l} = (\mathbf{l}_1 + \mathbf{l}_2)/2$ n'est généralement pas un site du réseau de Bravais, en toute

aussi s'exprimer au moyen des éléments de matrice de Bloch faisant appel à fonction d'onde $\hat{\psi}$ transformée de Fourier. Les matrices-densité D_w et D_b peuvent s'obtenir à partir de la fonction de Wigner par transformation de Fourier inverse.

Dans le paragraphe suivant, l'équation d'évolution de la fonction de Wigner fournit un autre moyen d'investigation de la dynamique quantique d'un électron dans un réseau cristallin.

3.3. La dynamique quantique dans un réseau en représentation de Wigner

L'équation dynamique régissant la fonction effective $\psi(\mathbf{r}, t)$ entraîne une équation dynamique sur la quasi-distribution $f_W(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$. Sa variation, comme celle de ψ, a deux contributions,

$$\frac{\partial f_W}{\partial t} = \left(\frac{\partial f_W}{\partial t}\right)_{kin} + \left(\frac{\partial f_W}{\partial t}\right)_{pot}. \tag{17}$$

La première contribution vient de l'opérateur effectif d'énergie cinétique $E_{kin}(-i\hbar\nabla)$ agissant sur ψ. Son calcul est plus simple dans l'espace reciproque où $i\hbar(\partial\hat{\psi}/\partial t)_{kin} = E_{kin}(\mathbf{p})\hat{\psi}$ et f_W est tirée de $\hat{\psi}$ (table 1). A une dimension $\mathbf{r}, \mathbf{p} \to x, p$, le calcul donne un terme $E_{kin}(p + q/2) - E_{kin}(p - q/2)$ qui est développable en puissances de q comme $q(\partial E_{kin}/\partial p) + (q^3/24)(\partial^3 E_{kin}/\partial p^3) + \ldots$ L'ntégration sur q donne[4]

$$\left(\frac{\partial f_W}{\partial t}\right)_{kin} = -\left(\frac{\partial E_{kin}}{\partial p}\right)\left(\frac{\partial f_W}{\partial x}\right) + \frac{\hbar^2}{24}\left(\frac{\partial^3 E_{kin}}{\partial p^3}\right)\left(\frac{\partial^3 f_W}{\partial x^3}\right) + \ldots \tag{18}$$

Si la non-parabolicité de la relation de dispersion est faible, on obtient, à trois dimensions,

$$\left(\frac{\partial f_W}{\partial t}\right)_{kin} \approx -\mathbf{v}_g(\mathbf{p})\cdot\nabla f_W, \tag{19}$$

sauf si une forte dépendance en position de f_W entraîne une forte dérivée tierce.

La contribution d'énergie potentielle à $\partial f_W/\partial t$ est plus facile à calculer dans l'espace des positions où $i\hbar(\partial\psi/\partial t)_{pot} = U(\mathbf{r})\psi$ et f_W est tirée de ψ (table 1). A une dimension, le calcul donne un terme $U(x+s/2) - U(x-s/2)$ qui est développable en puissances de s comme $s(\partial U/\partial x) + (s^3/24)(\partial^3 U/\partial x^3) + \ldots$ L'intégration sur s donne

$$\left(\frac{\partial f_W}{\partial t}\right)_{pot} = \left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)\left(\frac{\partial f_W}{\partial p}\right) - \frac{\hbar^2}{24}\left(\frac{\partial^3 U}{\partial x^3}\right)\left(\frac{\partial^3 f_W}{\partial p^3}\right) + \ldots \tag{20}$$

Là où la force $(-\partial U/\partial x)$ varie peu avec la position, on obtient, à trois dimensions,

$$\left(\frac{\partial f_W}{\partial t}\right)_{pot} \approx \nabla U\cdot\left(\frac{\partial f_W}{\partial \mathbf{p}}\right), \tag{21}$$

sauf si une forte dépendance en pseudo-impulsion de f_W entraîne une forte dérivée tierce. Dans (21), seule intervient la valeur de la force $\nabla(-U)$ à la position $\mathbf{r}$. Dans la formule plus générale (20), en revanche, $(\partial f_W/\partial t)_{pot}$ met en jeu des valeurs de $\nabla(-U)$ à des positions voisines. Comme dans le vide [14, 17], cela reflète la nature non ponctuelle d'une particule quantique conformément au principe d'indétermination de Heisenberg. Il y a non-localité là où la force varie significativement avec la position.

---

rigueur mathématique il faudrait introduire un réseau auxiliaire ; voir [27]. Ce n'est pas un problème dans la situation considérée, puisque par construction une fonction enveloppe varie peu sur le pas du réseau.

[4] On fait usage des formules (à une dimension) $\int \exp(iqs/\hbar)\,dq = h\delta(s)$, $\int q\exp(iqs/\hbar)\,dq = -i\hbar h\delta'(s)$ etc.

En s'appuyant sur (19) et (21), la quasi-distribution en phase f_W est régie par

$$\frac{\partial f_W}{\partial t} + \mathbf{v}_g(\mathbf{p})\cdot\nabla f_W + \nabla(-U)\cdot\left(\frac{\partial f_W}{\partial \mathbf{p}}\right) = 0, \tag{22}$$

qui ressemble à une équation cinétique de Boltzmann-Lorentz balistique ou de Vlasov. C'est une équation de continuité qui exprime la conservation locale dans l'espace des phases ; c'est l'équation de Liouville en physique classique. En récrivant (22) sous une forme différente,

$$f_W(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = f_W(\mathbf{r} + \mathbf{v}_g(\mathbf{p})\,\mathrm{d}t, \mathbf{p} + \nabla(-U)\,\mathrm{d}t, t + \mathrm{d}t), \tag{23}$$

on voit que la valeur de f_W en $(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ à l'instant t est advectée à la vitesse $\mathbf{v}_g(\mathbf{p})$ selon $\mathbf{r}$ et à la vitesse $\nabla(-U)$ selon $\mathbf{p}$. A ce stade, il est bon de confronter les points de vue de la dynamique et de la physique statistique [34]. La seconde considère une équation sur $f_W(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ au lieu d'équations sur les fonctions $\mathbf{r}(t)$ and $\mathbf{p}(t)$. En physique statistique, $\mathbf{r}$ et $\mathbf{p}$ sont les arguments d'une fonction de (quasi)probabilité et non pas des variables dynamiques. Dans la présentation semi-classique du transport d'électrons dans un solide, l'affirmation que $\mathbf{r}$ varie au taux $\mathbf{v}_g$ est souvent acceptée comme intuitive. L'affirmation que $\mathbf{p}$ varie au taux $\nabla(-U)$, en analogie formelle avec la seconde loi de Newton, est justifiée avec plus de soin puisque $\mathbf{p}$ n'est pas la véritable impulsion, mais un triplet de nombres quantiques. Ces affirmations ne peuvent pas se justifier au moyen des relations d'Ehrenfest qui valent dans le vide [35]. Dans la dynamique quantique selon Wigner, la première (seconde) affirmation est conditionnée par une faible dépendance de la vitesse de groupe $\partial E/\partial\mathbf{p}$ (la force $-\partial U/\partial\mathbf{r}$) en $\mathbf{p}$ (en $\mathbf{r}$).

Pour que $f_W(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)\,\mathrm{d}^3\mathbf{r}\,\mathrm{d}^3\mathbf{p}/h^3$ soit interprétable comme la probabilité qu'un électron soit dans le volume de phase $\mathrm{d}^3\mathbf{r}\,\mathrm{d}^3\mathbf{p}$ à l'instant t, la fonction f_W ne doit pas être négative. Si elle est positive ou nulle partout à l'instant initial, alors en raison de (23) elle le restera aux temps futurs. Plus généralement, l'évolution préservera la propriété $0 \le f_W \le 1$.

Avec (22) on retrouve le premier membre d'une équation cinétique semi-classique si U est prise égale à l'énergie potentielle extérieure $U_1 = \bar{e}V$, avec deux informations nouvelles :

(i) le terme local de force électrique $\nabla(-\bar{e}V)\cdot(\partial f_W/\partial\mathbf{p})$ n'est pas exact si le potentiel V varie vite avec $\mathbf{r}$ comme il arrive par exemple dans une diode-tunnel résonnante [42] ;

(ii) l'expression simple $\mathbf{v}_g(\mathbf{p})\cdot\nabla f_W$ néglige la non-parabolicité de $E(\mathbf{p})$ — pourtant fréquente dans les métaux où le niveau de remplissage de la bande de conduction est très au-dessus du minimum, à 8 eV dans Cu [43]— associée à une variation spatiale rapide de f_W.

Il est digne de noter la puissance de la dualité innée de $\mathbf{r}$ et de $\mathbf{p}$ dans la représentation de Wigner. Les contributions cinétique et potentielle à $\partial f_W/\partial t$ ont été traitées sur le même pied. Dans chaque cas, un terme d'énergie quadratique apporte une contribution classique à l'équation de Liouville. Quand les deux termes sont quadratiques, on a un oscillateur harmonique dont il est notoire que la dynamique quantique manifeste de nombreux aspects classiques, sauf bien sûr la quantification de l'énergie totale en un multiple demi-entier de $\hbar\omega$. Le statut égalitaire des variables de position et de (pseudo)impulsion dans la formulation de Wigner démontre sa valeur pédagogique ; et la dynamique (semi)classique de l'électron

apparaît de manière immédiate si $\hbar \to 0$ dans (18) et (20). En comparaison, la même limite $\hbar \to 0$ est opaque dans la formulation de Schrödinger [44].

Pour une variation lente de U_1 et rapide de U_2, la fonction de Wigner est régie par

$$\frac{\partial f_{\mathrm{W}}}{\partial t} + \mathbf{v}_{\mathrm{g}}(\mathbf{p})\cdot\nabla f_{\mathrm{W}} + \nabla(-U_1)\cdot\left(\frac{\partial f_{\mathrm{W}}}{\partial \mathbf{p}}\right) = \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\int_{\mathrm{BZ}} \frac{\Omega\,\mathrm{d}^3\mathbf{p}'}{h^3} f_{\mathrm{W}}(\mathbf{r}, \mathbf{p}', t)\, u_{\mathrm{W}}(\mathbf{r}, \mathbf{p}-\mathbf{p}'), \qquad (24)$$

où la fonction u_{W} présente au second membre est définie à partir de U_2 par

$$u_{\mathrm{W}}(\mathbf{r}, \mathbf{q}) \equiv \int_{\Omega} \frac{\mathrm{d}^3\mathbf{s}}{\Omega}\left[U_2\left(\mathbf{r}+\frac{\mathbf{s}}{2}\right) - U_2\left(\mathbf{r}-\frac{\mathbf{s}}{2}\right)\right]\exp\left(-\frac{\mathrm{i}\mathbf{q}\cdot\mathbf{s}}{\hbar}\right). \qquad (25)$$

Le second membre de (24) peut aussi s'écrire au moyen de la transformée $\hat{U}_2$ [13].

L'équation (24) est invariante par renversement du temps en ce sens que remplacer t par $-t$ et $\mathbf{p}$ par $-\mathbf{p}$ (de sorte que $\mathbf{v}_{\mathrm{g}}$ devient $-\mathbf{v}_{\mathrm{g}}$) donne la même équation sur $f_{\mathrm{W}}(\mathbf{r}, -\mathbf{p}, -t)$. Il en est de même de l'équation dynamique de Wigner exacte, fondée sur (18) et non (19). C'était attendu puisqu'elle est issue de celle de Schrödinger. Mais l'irréversibilité du transport électronique est un fait de nature. Dans l'équation cinétique semi-classique posée par Sommerfeld et Bloch, l'invariance par renversement du temps est brisée par le terme de collision présent au second membre et dû, dans notre modélisation simple, à U_2 ou encore u_{W}. La section qui suit franchit la frontière entre dynamique et cinétique afin d'éclairer l'émergence de l'irréversibilité.

4. La mécanique statistique quantique hors d'équilibre du gaz électronique

Dans cette partie, on commence par indiquer le chemin qui va de la mécanique à une particule à la mécanique statistique à N particules. Puisque dans cet article l'outil théorique utilisé pour faire de la mécanique est la fonction de Wigner, on va reformuler la mécanique statistique avec cet outil. Cela a déjà été fait dans le vide [17] de sorte qu'on se concentrera sur l'application au milieu solide. Ensuite, on examine les spécificités du paysage d'énergie potentielle U_2 qui, dans l'image semi-classique du transport, dévie alternativement un électron de conduction d'un état de mouvement à un autre. Un traitement en mécanique statistique découle naturellement de la nature statistique de U_2. On montrera que la moyenne statistique sur les réalisations possibles du paysage potentiel aléatoire coïncide avec la moyenne d'ensemble de Gibbs. Pour finir, en résolvant les échelles micro- and macroscopique, on retrouvera l'irréversibilité présente dans la description macroscopique.

4.1. De la mécanique à la mécanique statistique

Jusqu'ici on a considéré la dynamique d'un seul électron soumis à une énergie potentielle donnée $U_1 + U_2$ en plus de U_0, et par suite un état quantique normé. Désormais on considérera un gaz de N électrons au moyen d'un ensemble statistique au sens de Gibbs, c'est-à-dire un grand nombre de copies mentales du gaz assorti d'une distribution de conditions initiales

individuelles. La valeur d'une grandeur à un instant donné est calculée en tant que moyenne d'ensemble. Tel est le chemin qui conduit de la mécanique à la mécanique statistique.

La physique statistique quantique fait usage de l'opérateur statistique. Un état pur décrit par la fonction d'onde à N corps $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ a pour opérateur statistique le projecteur $|\Psi)(\Psi|$. Tout comme ψ a été remplacée par une fonction de Wigner dans le problème mono-électronique du § 3.2, en partant de la fonction d'onde polyélectronique Ψ à N corps, on peut construire une fonction de Wigner $f_W^{(N)}$ à N électrons. Les arguments de $f_W^{(N)}$ sont $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$, $\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N$; la dépendance en temps est omise pour alléger la notation. Dans le vide,

$$\int f_W^{(N)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)\, d^3\mathbf{p}_1 \dots d^3\mathbf{p}_N = |\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 \qquad (26)$$

est la densité de probabilité, dans l'espace $\mathbf{r}_1$- ... -$\mathbf{r}_N$, de trouver les électrons aux positions $\mathbf{r}_1$, ... , $\mathbf{r}_N$ quelles que soient leurs impulsions [13, 45]. Cela généralise l'expression mono-électronique (1). Considérons désormais des électrons sans interaction mutuelle[5]. S'ils étaient discernables, $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ serait la fonction $\psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2) \dots \psi_N(\mathbf{r}_N)$ produit de N fonctions d'onde monoélectroniques $\{\psi_i(\mathbf{r}_i)\}_{1 \le i \le N}$. Mais les électrons sont des fermions indiscernables, de sorte que Ψ doit être antisymétrique dans l'échange de deux électrons. Il en est ainsi si Ψ est un déterminant de Slater, c'est-à-dire une combinaison linéaire de $N!$ fonctions-produits $\psi_1(\mathbf{r}_{\Pi 1})\psi_2(\mathbf{r}_{\Pi 2}) \dots \psi_N(\mathbf{r}_{\Pi N})$ où la permutation Π définit un arrangement des indices 1, 2 ... N. Comme on physique classique, on ne s'intéresse pas ici à la fonction de distribution à N corps mais à sa réduction uniparticulaire qui fournit la (quasi) probabilité de trouver une particule à la position $\mathbf{r}$ avec l'impulsion $\mathbf{p}$ quoi que vaillent les positions et les impulsions des autres particules. Une fonction réduite monoélectronique $f_W^{(1)}$ d'arguments $\mathbf{r}_1$, $\mathbf{p}_1$ est obtenue par intégration sur les arguments $\mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$, $\mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N$. Un tel calcul a été effectué dans le vide [13, 45]. Son adaptation au cristal fini, où la fonction de Wigner est sans dimension, donne

$$f_W^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \sum_{1 \le i \le N} \int_\Omega d^3\mathbf{s}\, \psi_i\left(\mathbf{r} + \frac{\mathbf{s}}{2}\right) \psi_i^*\left(\mathbf{r} - \frac{\mathbf{s}}{2}\right) \exp\left(-\frac{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{s}}{\hbar}\right), \qquad (27)$$

où $\mathbf{r}_1$, $\mathbf{p}_1$ ont été renotés $\mathbf{r}$, $\mathbf{p}$. La fonction de Wigner réduite est la même que si une fonction d'onde factorisée seule, au lieu de la combinaison de Slater, avait été employée, de sorte que l'exclusion de Pauli n'affecte pas l'additivité des fonctions de Wigner uniparticulaires. Cela revient à représenter l'opérateur statistique à N particules comme somme des opérateurs statistiques à une particule [13]. Cela permet d'effectuer des calculs concernant le gaz comme si l'électron indexé par i était décrit par une fonction de Wigner construite à partir de ψ_i. Par intégration de (27) sur les pseudo-impulsions, on obtient

$$\int_{BZ} \frac{d^3\mathbf{p}}{h^3} f_W^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \sum_{1 \le i \le N} |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \qquad (28)$$

[5] L'interaction coulombienne entre deux électrons quelconques est négligée ; c'est pourquoi on parle de gaz parfait. Ceci est inhérent à la théorie monoélectronique de Bloch [33]. C'est jusifié dans un solide semi-conducteur, où le gaz est dilué, et dans un métal, où l'exclusion de Pauli domine l'interaction de Coulomb. Elle peut être significative dans le cas intermédaire d'un semi-conducteur dégénéré, qui est exclu ici ; voir [12].

Le second membre de (28) est la densité particulaire dans le gaz en **r**. L'intégration de (28) sur le volume Ω donne le nombre N d'électrons dans ce volume. Ainsi, $f_W^{(1)}$ est une fonction de Wigner *non normée* adaptée aux besoins de la physique du transport où le nombre d'électrons dans un volume donné est quelconque. Dorénavant l'indice supérieur de $f_W^{(1)}$ sera omis.

Quand on observe un phénomène du monde réel, il n'est presque jamais possible de savoir quel état pur joue un rôle. Cet état de choses se présente dans des systèmes constitués d'états purs préparés indépendamment ou dans des systèmes à l'équilibre thermique. Considérer un cas pur spécifié par une fonction d'onde collective Ψ n'est plus pertinent et on doit considérer un mélange statistique. L'opérateur statistique de l'ensemble d'électrons est alors une somme pondérée de projecteurs $|\Psi)(\Psi|$ avec des poids indépendants du temps. La fonction de Wigner résultante est une somme pondérée de fonctions de Wigner de cas purs. Comme les poids sont indépendants du temps, l'évolution de la fonction de Wigner est encore régie par l'équation (24). Les termes de force y disparaissent par intégration sur **p** ; voir l'appendice B. Une équation de continuité dans l'espace des positions, à savoir $\partial n/\partial t + \operatorname{div} \mathbf{j}_N = 0$ (voir figure 3), s'ensuit si les densités d'électrons et de courant électronique sont égalées à

$$n(\mathbf{r}) = \int_{\mathrm{BZ}} \frac{\mathrm{d}^3\mathbf{p}}{h^3} f_W(\mathbf{r},\mathbf{p}) \quad \text{et} \quad \mathbf{j}_N(\mathbf{r}) \approx \int_{\mathrm{BZ}} \frac{\mathrm{d}^3\mathbf{p}}{h^3} \mathbf{v}_g(\mathbf{p}) f_W(\mathbf{r},\mathbf{p}), \tag{29}$$

où la dépendance en temps est encore omise pour alléger la notation. La première formule est exacte, comme le montre (28). La seconde formule est en accord avec la présupposition semi-classique qu'un électron de pseudo-impulsion **p** se meut à la vitesse $\mathbf{v}_g(\mathbf{p})$; mais en réalité la formule est inexacte (c'est pourquoi on emploie le signe ≈) en cas de bandes tordues (non paraboliques) comme il a été discuté au § 3.3. La suite s'attaque à la contribution à $\partial f_W/\partial t$ due aux imperfections réparties dans le réseau cristallin comme le montre la figure 1.

4.2. Le paysage d'énergie potentielle dû aux imperfections de réseau

Tandis que l'énergie potentielle électrostatique U_1 est une fonction donnée de la position connue avec certitude, la connaissance des inhomogénéités incarnées par les défauts de périodicité est de nature statistique. Cette idiosyncrasie incite à traiter les inhomogénéités en tant que champ scalaire aléatoire défini, dans une description minimale, par son espérance, $\langle U_2(\mathbf{r})\rangle$, et sa covariance, $\langle [U_2(\mathbf{r}) - \langle U_2(\mathbf{r})\rangle][U_2(\mathbf{r}') - \langle U_2(\mathbf{r}')\rangle]\rangle$, où les chevrons $\langle .. \rangle$ désignent le moyennage sur les réalisations de la fonction aléatoire. La covariance à $\mathbf{r} = \mathbf{r}'$ n'est autre que la variance $\langle [U_2(\mathbf{r}) - \langle U_2(\mathbf{r})\rangle]^2\rangle$, qui est positive. La covariance à $\mathbf{r} \neq \mathbf{r}'$ met en jeu les écarts à la moyenne en des points différents. Une faible covariance signifie que le produit des écarts n'a guère de signe préférentiel, et alors les écarts à **r** et **r'** sont presque décorrélés, ou statistiquement indépendants en ce sens qu'il n'y a pas de dépendance linéaire entre eux. Ainsi la dynamique due à U_2 est régie par une équation différentielle stochastique. Une telle équation —dans le domaine temporel et non spatial— avait été forgée par Langevin pour décrire le mouvement brownien comme piloté par une fonction aléatoire du temps, définie par sa moyenne instantanée (nulle) et sa fonction de corrélation. En conséquence, une grande

partie de la littérature de dynamique stochastique s'intéresse à la corrélation temporelle [46]. Dans notre problème d'électron sans cesse ballotté par les imperfections du réseau-hôte, c'est la covariance *spatiale* du champ aléatoire U_2 qui joue un rôle. Scindons $U_2(\mathbf{r})$ en un biais déterministe, $\langle U_2(\mathbf{r})\rangle$, et une fluctuation aléatoire, $u(\mathbf{r}) \equiv U_2(\mathbf{r}) - \langle U_2(\mathbf{r})\rangle$, de moyenne nulle. On suppose dorénavant l'homogénéité statistique, c'est-à-dire $\langle U_2(\mathbf{r})\rangle$ indépendante de $\mathbf{r}$ et $C_U \equiv \langle u(\mathbf{r})\, u(\mathbf{r}+\mathbf{s})\rangle$ fonction de la seule séparation $\mathbf{s}$. Alors, la force déterministe $\nabla(-\langle U_2\rangle)$ est nulle et seule la fluctuation affecte l'évolution de f_{W}. On supposera aussi l'isotropie, autrement dit C_U ne dépend que du module $|\mathbf{s}|$, et l'existence d'une seule longueur caractéristique l_{c}. La fluctuation est ainsi caractérisée par un écart-type $u_0 \equiv \sqrt{C_U(0)}$ et une longueur de corrélation l_{c}. Eu égard à sa nature statique, $u(\mathbf{r})$ est un bruit spatial. Le gradient changé de signe $\nabla(-u)$ est une *Zitterkraft* (force stochastique) semblable à la force brownienne de Langevin [34, 46], à ceci près que la Zitterkraft ne dépend pas du temps. Sa valeur typique $|\nabla u|$ est u_0/l_{c}.

Pour saisir le sens concret du champ aléatoire U_2 dans notre problème de transport, considérons que ce champ est dû à N_{s} centres de collision identiques distribués au hasard dans Ω comme le montre la figure 1. Comme un électron de conduction interagit avec un centre donné via un potentiel à courte portée v, on a

$$U_2(\mathbf{r}) = \Sigma_{j=1\ldots N_{\mathrm{s}}}\, v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j), \tag{30}$$

où $v(\boldsymbol{\rho})$ est une fonction donnée du vecteur-position relative $\boldsymbol{\rho}$. L'aléa réside dans la position $\mathbf{R}_j$ du centre $j = 1 \ldots N_{\mathrm{s}}$. La probabilité de trouver $\mathbf{R}_j$ dans un volume $\mathrm{d}^3\mathbf{R}_j$ est $\mathrm{d}^3\mathbf{R}_j/\Omega$ pourvu que les centres soient très peu nombreux parmi les sites du réseau, autrement dit $N_{\mathrm{s}} << N_{\mathrm{c}}$. Voir la table 2. Un exemple traitable littéralement est le potentiel de Coulomb écranté,

$$v(\boldsymbol{\rho}) = v_0\Big(\frac{\rho_0}{\rho}\Big)\exp\Big(-\frac{\rho}{\rho_0}\Big), \tag{31}$$

où $|v_0|$ et ρ_0 évaluent respectivement la force et la portée du potentiel. Dans cet exemple, la covariance $C_U(\mathbf{s})$ calculée est $u_0^2\exp(-|\mathbf{s}|/l_{\mathrm{c}})$ avec une longueur de corrélation $l_{\mathrm{c}} = \rho_0$ et une variance $u_0^2 = 2\pi n_{\mathrm{s}}\rho_0^3 v_0^2$, où $n_{\mathrm{s}} \equiv N_{\mathrm{s}}/\Omega$ est la densité volumique des centres de collision [47]. La définition statistique de U_2 embrasse les limites de couplage faible et de basse densité présentées en figure 1 puisque un $|\nabla U_2|$ localement fort voisin de $|\nabla U_0|$ est compatible avec un faible $|\nabla u| \approx (n_{\mathrm{s}}\rho_0)^{1/2}|v_0|$ si n_{s} est assez petite. En physique classique, un traitement perturbatif des chocs est jugé légitime quand le libre parcours moyen $\lambda \to \infty$. Or λ vaut $(n_{\mathrm{s}}\sigma_{\mathbf{v}})^{-1}$ où $\sigma_{\mathbf{v}}$ est la section efficace de collision, incluant la persistance de la vitesse, par le potentiel $v(\boldsymbol{\rho})$. Comme $\sigma_{\mathbf{v}} \propto v_0^2$ en calcul de perturbation au premier ordre, λ^{-1} est proportionnel au carré $|\nabla u|^2$ de la Zitterkraft.

Energie potentielle fluctuante	$u(\mathbf{r}) \equiv U_2(\mathbf{r}) - \langle U_2(\mathbf{r})\rangle$
moyenne	$\langle u(\mathbf{r})\rangle = 0$
covariance	$C_U(\mathbf{s}) \equiv \langle u(\mathbf{r})\, u(\mathbf{r}+\mathbf{s})\rangle$
Transformée de Fourier de l'énergie fluctuante	$\hat{u}(\mathbf{p}) \equiv \int_\Omega \frac{d^3\mathbf{r}}{\Omega} u(\mathbf{r}) \exp\left(-\frac{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}{\hbar}\right)$
moyenne	$\langle \hat{u}(\mathbf{p})\rangle = 0$
variance	$\langle \lvert\hat{u}(\mathbf{p})\rvert^2\rangle = \hat{C}_U(\mathbf{p}) \equiv \int_\Omega \frac{d^3\mathbf{s}}{\Omega} C_U(\mathbf{s}) \exp\left(-\frac{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{s}}{\hbar}\right)$
Somme aléatoire de potentiels localisés identiques	$U_2(\mathbf{r}) = \sum_{j=1\ldots N_s} v(\mathbf{r}-\mathbf{R}_j)$ et $u(\mathbf{r}) \approx U_2(\mathbf{r})$ si $\Omega \to \infty$
Potentiel de Coulomb écranté	$v(\rho) = v_0\left(\frac{\rho_0}{\rho}\right)\exp\left(-\frac{\rho}{\rho_0}\right)$
covariance	$C_U(\mathbf{s}) = u_0^2 \exp\left(-\frac{\lvert\mathbf{s}\rvert}{l_c}\right)$, $l_c = \rho_0$ et $u_0 = \sqrt{2\pi n_s \rho_0^3}\,\lvert v_0\rvert$
densité spectrale	$\hat{C}_U(\mathbf{p}) = u_0^2\left(\frac{8\pi l_c^3}{\Omega}\right)\frac{1}{[1+(\lvert\mathbf{p}\rvert l_c/\hbar)^2]^2}$

Table 2. Définition statistique de la fonction énergie potentielle U_2 des imperfections du réseau en tant que champ scalaire réel aléatoire. *En haut* la définition la plus générale de U_2 met en jeu la moyenne et la covariance. Le champ aléatoire est pris homogène : $\langle U_2(\mathbf{r})\rangle$ et $\langle u(\mathbf{r})\, u(\mathbf{r}+\mathbf{s})\rangle$ sont indépendantes de $\mathbf{r}$. La transformée de Fourier $\hat{u}(\mathbf{p})$ de la fluctuation $u(\mathbf{r})$ a une variance qui coïncide avec la densité spectrale $\hat{C}_U(\mathbf{p})$. Dans le cas où U_2 est la somme de N_s potentiels v identiques, l'élément de hasard réside dans les positions $\mathbf{R}_j$ des centres de collision $j = 1 \ldots N_s$. Un potentiel v localisé est tel que $\langle v\rangle \propto \rho_0^3 v_0/\Omega$ s'annule à la limite d'un grand volume. *En bas*, dans le cas où v est un potentiel coulombien écranté, la covariance $C_U(\mathbf{s})$ et la densité spectrale $\hat{C}_U(\mathbf{p})$ sont calculables littéralement.

Le fait que la covariance soit à courte portée signifie que deux volumes d'environ l_c^3, séparés de l_c ou plus, sont statistiquement indépendants. Chaque volume est ainsi le siège d'une réalisation de la variable aléatoire u. En conséquence la moyenne spatiale sur un volume très supérieur à l_c^3 est identique à la moyenne sur un grand nombre de réalisations, autrement dit une moyenne d'ensemble. L'identité vaut pour une variable aléatoire homogène comme c'est ici le cas. Ce caractère est appelé *ergodicité* en général [48] alors qu'en physique du mouvement brownien le terme renvoie à l'identité d'une moyenne d'ensemble avec une moyenne temporelle [46]. Il est alors loisible d'intervertir les deux moyennes si le temps —au lieu de la longueur—de corrélation est bien plus court que la durée d'observation de la variable aléatoire supposée stationnaire. La condition d'ergodicité dans le domaine temporel, (4.2-12) selon [49], se transpose directement à un domaine spatial :

$$\lim_{\Omega\to\infty} \int_\Omega \frac{d^3\mathbf{r}_1}{\Omega} \int_\Omega \frac{d^3\mathbf{r}_2}{\Omega} \langle u(\mathbf{r}_1)\, u(\mathbf{r}_2)\rangle = 0. \tag{32}$$

Comme la fonction aléatoire spatiale u est homogène, cette condition équivaut à

$$\lim_{\Omega\to\infty} \int_\Omega \frac{d^3\mathbf{s}}{\Omega} C_U(\mathbf{s}) = 0. \tag{33}$$

La condition est satisfaite par une covariance à portée limitée. Si $C_U(\mathbf{s}) = u_0^2\exp(-|\mathbf{s}|/l_c)$, l'intégrale précédente vaut $8\pi u_0^2 l_c^3/\Omega$. La limite $\Omega \to \infty$ signifie $\Omega >> l_c^3$. Dans notre problème, la moyenne d'ensemble peut être remplacée par une moyenne sur un volume dans la limite $l_c \to 0$ qui équivaut à $\Omega \to \infty$. Puisque la densité électronique N/Ω est finie, cela revient à prendre la limite thermodynamique $N \to \infty$ d'un ensemble de Gibbs, par suite de quoi la moyenne de la mécanique statistique coïncidera avec une 'moyenne sur le désordre' $\langle .. \rangle$.

4.3. De l'équation dynamique de Wigner à l'équation cinétique de Sommerfeld et Bloch

Comme dans l'approche semi-classique du transport, on considère ici que u cause une petite perturbation de l'évolution de f_W. Ainsi u_0 est petite dans un sens à préciser plus tard puisque sa petitesse peut dépendre de l_c. Comme il y a deux échelles spatiales, celle L de la force électrique appliquée ou le cas échéant la taille $\Omega^{-1/3}$ du cristal et $l_c << L$, on attend que la fonction de Wigner présente des variations spatiales sur ces deux échelles, comme le montre la figure 4. Dans de telles circonstances, il est mathématiquement commode de considérer f_W comme une fonction de deux variables d'espace, $\mathbf{r}$ and $\mathbf{r'}$, en plus de $\mathbf{p}$ et t ; voir [30]. Il advient un changement significatif de f_W si la variable $\mathbf{r}$ varie sur la grande échelle L ou bien si la variable $\mathbf{r'}$ varie sur la petite échelle l_c. Le § 2.3 avait fait remarquer qu'un tel stratagème mathématique peut servir à traiter la variation spatiale de la fonction d'onde exacte sur les échelles L et $a_0 << L$ pour finalement se débarrasser de la variation à courte échelle [38]. Dans le traitement bi-échelle d'une fonction $f(\mathbf{r}, \mathbf{r'})$, les variables 'lente' ($\mathbf{r}$) et 'rapide' ($\mathbf{r'}$) sont formellement traitées comme indépendantes alors qu'en fait elles sont liées par $\mathbf{r'} = \mathbf{r}/\varepsilon$ où $\varepsilon \equiv l_c/L$. La dérivée spatiale de f est alors, d'après la règle de dérivation d'une fonction composée, $\partial f/\partial x + (\partial f/\partial x')(\mathrm{d}x'/\mathrm{d}x)$ à une dimension c'est-à-dire $\partial f/\partial x + \varepsilon^{-1}(\partial f/\partial x')$. La seconde contribution, qui implique la variable rapide, est bien plus grande que la première si $\varepsilon \to 0$. A trois dimensions, le gradient de f est $\nabla f + \varepsilon^{-1}\nabla' f$ où $\nabla' \equiv \partial/\partial\mathbf{r'}$. Désormais l'énergie $\bar{e}V$ sera une fonction $U_1(\mathbf{r})$ de la variable spatiale lente et elle donnera lieu à un terme de force local dans l'équation dynamique de Wigner, tandis que l'énergie potentielle fluctuante est une fonction $u(\mathbf{r'})$ de la variable rapide.

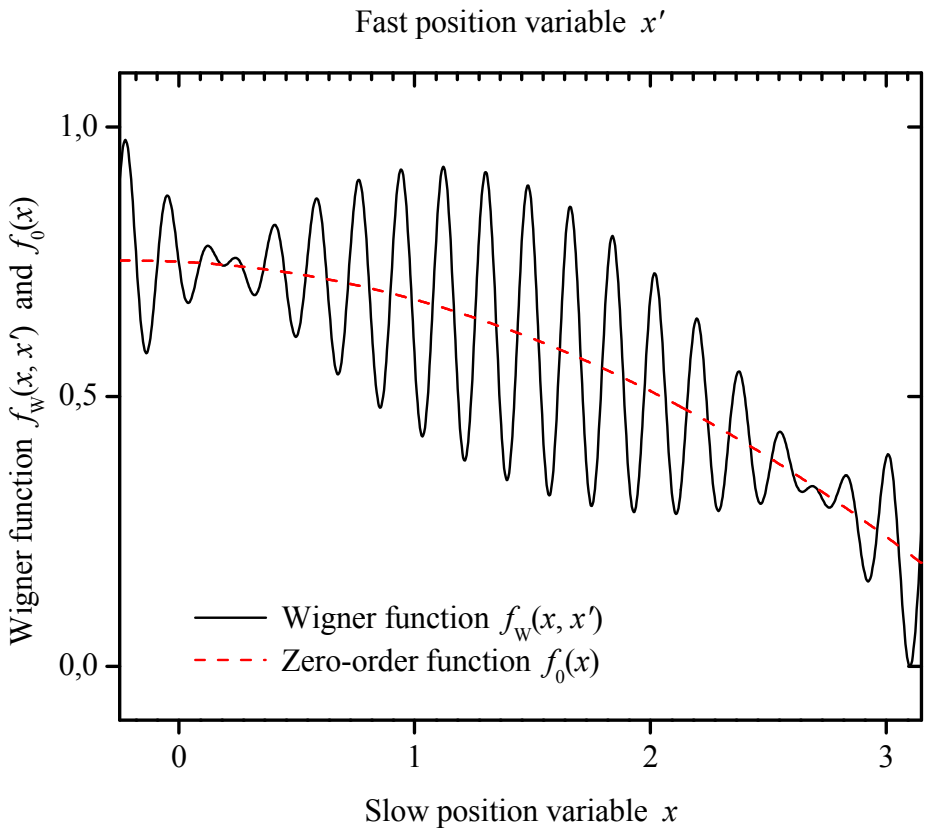

Figure 4. Graphe typique d'une fonction de Wigner $f_W(x,x') = f_0(x) + f_1(x,x') + \ldots$ variant sur deux échelles, à une dimension d'espace ; f_W est représentée à des valeurs données de la pseudo-impulsion et du temps. La variable spatiale rapide x' vaut dix fois la variable lente x, c'est-à-dire $\varepsilon = 0{,}1$. Tandis que f_W varie à la fois sur les petite et grande échelles, le terme d'ordre zéro f_0 du développement de f_W ne varie que sur la grande échelle. Le rapport typique f_1/f_0 est $\varepsilon^{1/2}$. Contrairement à f_0, la fonction f_1 dépend de la réalisation du potentiel désordonné $u(x')$; la moyenne de f_1 sur les réalisations est nulle.

Etant donné l_c, on veut regarder le comportement de f_W sur l'échelle spatiale $L >> l_c$; autrement dit, on s'intéresse à la limite $\varepsilon \to 0$. On cherche une solution f_W sous la forme d'un développement en puissances de ε en permettant une contribution d'ordre $\varepsilon^{1/2}$, c'est-à-dire

$$f_W(\mathbf{r}, \mathbf{r'}, \mathbf{p}, t) = f_0(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) + \varepsilon^{1/2} f_1(\mathbf{r}, \mathbf{r'}, \mathbf{p}, t) + \varepsilon^1 f_2(\mathbf{r}, \mathbf{r'}, \mathbf{p}, t) + O(\varepsilon^{3/2}), \qquad (34)$$

comme le montre la figure 4. Dans (34) il est entendu que chaque fonction f_i est de l'ordre de l'unité ; autrement, on écrirait $f_W = f_0 + f_1 + f_2 + \ldots$ où $f_1/f_0 = O(\varepsilon^{1/2})$ etc. Puisque la contribution à f_W variant sur l'échelle spatiale courte est due au potentiel fluctuant supposé faible, $\varepsilon^{1/2} f_1 + \varepsilon^1 f_2$ sera une faible perturbation de la contribution dominante f_0 qui ne varie que sur l'échelle longue. On attend que la contribution dominante soit déterministe, c'est-à-dire ne dépende pas de la réalisation de la fluctuation $u(\mathbf{r'})$ [30]. Au contraire, l'écart $f_W - f_0$ peut dépendre de la réalisation de $u(\mathbf{r'})$ mais il s'annule en moyenne : $\langle f_1 \rangle = \langle f_2 \rangle = 0$. Pour que le développement soit solution de l'équation cinétique de Wigner, le terme d'ordre zéro f_0 devra satisfaire une certaine équation.

Dans le premier membre de (24) régissant f_W, le développement engendre des termes d'ordres ε^{-1}, $\varepsilon^{-1/2}$, ε^0, $\varepsilon^{1/2}$ et ε^1. En ne gardant que les trois premiers, le premier membre vaut

$$\varepsilon^{-1}(\mathbf{v}_g\cdot\nabla' f_0) + \varepsilon^{-1/2}(\mathbf{v}_g\cdot\nabla' f_1) + \varepsilon^0\Big(\frac{\partial f_0}{\partial t} + \mathbf{v}_g\cdot\nabla f_0 + \mathbf{v}_g\cdot\nabla' f_2\Big). \tag{35}$$

Puisque par construction f_0 ne dépend pas de la variable spatiale rapide, le terme ε^{-1} s'annule. Par suite le premier membre est d'ordre dominant $\varepsilon^{-1/2}$. Il doit être compensé par un terme du même ordre au second membre. Ce dernier ne met en jeu que la fluctuation $u(\mathbf{r}')$. La Zitterkraft étant d'environ $u_0/l_c \propto \varepsilon^{-1}u_0$, il faut spécifier la petitesse de u_0. Pour que le second membre soit d'ordre dominant $\varepsilon^{-1/2}$, u_0 doit varier en $\varepsilon^{1/2}$. Si u_0 varie en ε^α et que $\alpha < 1/2$, mathématiquement il ne peut exister de solution de type (34). Physiquement, un désordre $u(\mathbf{r}')$ trop fort empêche l'existence même d'états propagatifs de Bloch : c'est la localisation d'Anderson [50]. Au contraire, si $\alpha > 1/2$, l'effet de $u(\mathbf{r}')$ disparaît à la limite $\varepsilon \to 0$. Le § 4.4 sera plus spécifique quant à la petitesse de u_0.

Une fois que les termes dominants dans les deux membres se compensent, il vient

$$\mathrm{O}(\varepsilon^{-1/2}) \qquad \mathbf{v}_g\cdot\nabla' f_1 = \Big(\frac{\partial f_0}{\partial t}\Big)_u, \tag{36}$$

$$\mathrm{O}(\varepsilon^{0}) \qquad \frac{\partial f_0}{\partial t} + \mathbf{v}_g\cdot\nabla f_0 + \mathbf{v}_g\cdot\nabla' f_2 = \Big(\frac{\partial f_1}{\partial t}\Big)_u, \tag{37}$$

où

$$\Big(\frac{\partial f}{\partial t}\Big)_u \equiv \frac{\mathrm{i}}{\hbar}\int_{\mathrm{BZ}} \frac{\Omega\,\mathrm{d}^3\mathbf{q}}{h^3}\,\hat{u}(\mathbf{q})\,\big[f(\mathbf{r},\mathbf{r}',\mathbf{p}+\tfrac{\mathbf{q}}{2}) - f(\mathbf{r},\mathbf{r}',\mathbf{p}-\tfrac{\mathbf{q}}{2})\big]\exp\Big(\frac{\mathrm{i}\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}'}{\hbar}\Big), \tag{38}$$

désigne le taux de variation d'une fonction f dû au bruit $u(\mathbf{r}')$, exprimé ici au moyen de la transformée de Fourier $\hat{u}$ de u [13]. Il apparaîtra la transformée de Fourier de sa covariance,

$$\hat{C}_U(\mathbf{q}) \equiv \int_\Omega \frac{\mathrm{d}^3\mathbf{s}}{\Omega} C_U(\mathbf{s})\exp\Big(-\frac{\mathrm{i}\mathbf{q}\cdot\mathbf{s}}{\hbar}\Big), \tag{39}$$

appelée la fonction spectrale du bruit [49]. $\hat{C}_U$ est à valeurs réelles parce que C_U est paire en $\mathbf{s}$. Si $C_U(\mathbf{s})$ ne dépend que de $|\mathbf{s}|$, $\hat{C}_U(\mathbf{q})$ ne dépend que de $|\mathbf{q}|$. Dans le cas d'un déclin exponentiel de C_U, la table 2 fournit $\hat{C}_U$.

L'équation (36) peut être résolue par transformation de Fourier de f_1 dans la variable $\mathbf{r}'$ en traitant $\mathbf{r}$, $\mathbf{p}$ et t comme des paramètres [30]. L'inversion de Fourier donne f_1 à partir de f_0,

$$f_1(\mathbf{r},\mathbf{r}',\mathbf{p}) = \int_{\mathrm{BZ}} \frac{\Omega\,\mathrm{d}^3\mathbf{q}}{h^3}\,\hat{u}(\mathbf{q})\,\frac{f_0(\mathbf{r},\mathbf{p}+\frac{\mathbf{q}}{2}) - f_0(\mathbf{r},\mathbf{p}-\frac{\mathbf{q}}{2})}{-\mathrm{i}\eta + \mathbf{q}\cdot\mathbf{v}_g(\mathbf{p})}\exp\Big(\frac{\mathrm{i}\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}'}{\hbar}\Big), \tag{40}$$

où η est un petit paramètre de régularisation qui sera pris égal à zéro en fin de calcul. Ensuite f_1 est insérée dans l'équation (37), puis on effectue le moyennage d'ensemble. Comme $\langle\nabla' f_2\rangle = \nabla'\langle f_2\rangle = 0$ et que $\langle f_0\rangle = f_0$ par construction du développement, une équation fermée autonome sur le terme d'ordre zéro en résulte. L'appendice C aboutit à

$$\frac{\partial f_0}{\partial t} + \mathbf{v}_g\cdot\nabla f_0 = \int_{\mathrm{BZ}} \frac{\Omega\,\mathrm{d}^3\mathbf{p}'}{h^3}\frac{2\pi}{\hbar}\hat{C}_U(\mathbf{p}'-\mathbf{p})\,\delta(E(\mathbf{p}')-E(\mathbf{p}))\,[f_0(\mathbf{p}')-f_0(\mathbf{p})]. \tag{41}$$

C'est précisément l'équation cinétique semi-classique —sans le terme local de force laissé de côté— incorporant la relation de dispersion de la mécanique ondulatoire donnant $\mathbf{v}_g(\mathbf{p})$. Dans

le second membre on reconnaît la probabilité de transition par unité de temps, $W_{\mathbf{p},\mathbf{p}'}\,\mathrm{d}^3\mathbf{p}'/h^3$, qu'un électron d'état de Bloch $\mathbf{p}$ collisionne vers un état situé dans $\mathrm{d}^3\mathbf{p}'$ près de $\mathbf{p}'$, en posant

$$W_{\mathbf{p},\mathbf{p}'} \equiv \frac{2\pi}{\hbar}\int_\Omega \mathrm{d}^3\mathbf{s}\,\langle u(\mathbf{R})\,u(\mathbf{R}+\mathbf{s})\rangle \exp\Big(\frac{\mathrm{i}(\mathbf{p}-\mathbf{p}')\cdot\mathbf{s}}{\hbar}\Big)\,\delta\big(E(\mathbf{p}')-E(\mathbf{p})\big). \tag{42}$$

Cette expression appelle trois remarques :

(i) elle a la même structure que la formule de diffusion de la lumière dans un milieu optiquement inhomogène [51], la fluctuation locale de l'indice de réfraction étant remplacée ici par une fluctuation locale d'énergie potentielle ;

(ii) $W_{\mathbf{p}',\mathbf{p}} = W_{\mathbf{p},\mathbf{p}'}$ puisque $W_{\mathbf{p}',\mathbf{p}}$ est le conjugué complexe de $W_{\mathbf{p},\mathbf{p}'}$ et ce dernier est réel ;

(iii) pour un jeu de N_s centres de collision localisés, $W_{\mathbf{p},\mathbf{p}'}$ tel qu'il apparaît ne semble pas donné par la règle d'or qui fait appel à l'élément de matrice du potentiel d'interaction électron-centre $v(\boldsymbol{\rho})$, comme l'écrit Bardeen [1], à savoir

$$\frac{2\pi}{\hbar}N_\mathrm{s}\Big|\int_\Omega \mathrm{d}^3\boldsymbol{\rho}\,\frac{\exp(-\mathrm{i}\mathbf{p}'\cdot\boldsymbol{\rho}/\hbar)}{\sqrt{\Omega}}\,v(\boldsymbol{\rho})\,\frac{\exp(\mathrm{i}\mathbf{p}\cdot\boldsymbol{\rho}/\hbar)}{\sqrt{\Omega}}\Big|^2\,\delta\big(E(\mathbf{p}')-E(\mathbf{p})\big). \tag{43}$$

Le premier point (i) met en évidence l'analogie entre ondes de matière et ondes de lumière, l'énergie potentielle jouant le rôle de l'indice de réfraction. Une onde lumineuse est déviée de sa direction incidente de propagation par les inhomogénéités de l'indice de réfraction. La lumière diffusée est proportionelle à une composante de Fourier de la covariance spatiale du champ des indices de réfraction [51]. Le second point (ii) est la propriété de microréversibilité issue de l'invariance du mouvement dans un potentiel statique par renversement du temps. Le troisième point (iii) est résolu en écrivant u dans (42) comme une somme (30) de potentiels identiques décalés entre eux au hasard[6]. Notre dérivation d'une équation cinétique sur f_0 démontre ainsi la règle d'or au lieu de l'emprunter à la dynamique quantique[7]. La règle d'or est une retombée de notre développement perturbatif en puissances de $u_0 \sim \varepsilon^{1/2}$.

L'invariance par renversement du temps est brisée dans (41) où le second membre est invariant si $t \to -t$ tandis que le premier membre change de signe. Or on enseigne que l'irréversibilité est accompagnée d'un accroissement d'entropie. Pourtant la variation d'entropie du gaz électronique est nulle selon la formule de Clausius puisque on a considéré que les

---

[6] u étant réelle, on peut écrire $C_U(\mathbf{s}) = \langle u(\mathbf{R})\,u^*(\mathbf{R}+\mathbf{s})\rangle$ et exprimer $u(\mathbf{R})$ et $u^*(\mathbf{R}+\mathbf{s})$ comme des sommes (30) dans lesquelles v et v^* sont des intégrales de Fourier de $\hat{v}(\mathbf{q}')$ et $\hat{v}^*(\mathbf{q}'')$ respectivement. Le calcul aboutit à $\hat{C}_U(\mathbf{q}) = |\hat{v}(\mathbf{q})|^2\,\langle|\Sigma_{j=1\,\ldots\,N_\mathrm{s}}\exp(\mathrm{i}\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_j/\hbar)|^2\rangle$. En théorie des collisions, le premier (second) facteur est appelé le facteur de forme (structure). Or la phase $\varphi_j = \mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_j/\hbar$ est une variable aléatoire. $\mathbf{R}_j$ étant uniformément distribué dans l'espace, le théorème de Verdet-Rayleigh [52] donne un facteur de structure $\langle|\Sigma_{j=1\,\ldots\,N_\mathrm{s}}\exp(\mathrm{i}\varphi_j)|^2\rangle = N_\mathrm{s}$.

[7] $W_{\mathbf{p},\mathbf{p}'}$ comprend la fonction delta conservant l'énergie, comme attendu dans le cas de diffusion par un potentiel statique. Dans la mesure où U_2 est une petite perturbation i.e. u_0 est arbitrairement petite, la durée de vie finie d'un état de Bloch est assez longue pour que son indétermination en énergie soit négligeable ; ce qui justifie la fonction delta. Mais l'analogie qui sous-tend la mécanique ondulatoire de L. de Broglie suggère que, de même qu'une onde de lumière reste monochromatique si grande que soit la concentration de diffuseurs, de même la fréquence d'une onde de matière reste inchangée. On n'attend alors aucun élargissement énergétique d'un état de Bloch, même si sa durée de vie est brève, de sorte que la relation d'indétermination temps-énergie n'est pas pertinente dans ce problème. Cette conclusion avait été obtenue dans le cas de choc électronique inélastique sur des vibrations de réseau, qui entraîne un changement d'énergie donc de fréquence en physique ondulatoire [53].

électrons n'échangent pas d'énergie (de chaleur) avec le réseau-hôte ; autrement dit, les centres de collision statiques ne peuvent échauffer ou refroidir les électrons. Ce point est éclairci dans l'appendice D.

Il y a un autre point. Le second membre de (41) ne contient pas de facteur d'exclusion de Pauli, à savoir $1 - f_0(\mathbf{p})$ multipliant $f_0(\mathbf{p'})$ et $1 - f_0(\mathbf{p'})$ multipliant $f_0(\mathbf{p})$. C'est une conséquence de notre démarche restreinte aux chocs isoénergétiques (élastiques), comme l'avait déjà noté Bardeen : ‘ if the scattering is elastic, the collision term [...] is the same as the expression which would have been obtained if the exclusion principle had been disregarded ’ [1] ; on lira aussi Peierls [10]. C'est en rapport avec l'incapacité d'un potentiel statique à thermaliser le gaz électronique puisque ce type de diffusion ne fait que redistribuer la pseudo-impulsion sur la couche d'énergie $E(\mathbf{p}) = E$. Alors $f_0(\mathbf{p})$ évolue vers une fonction $f_e(E)$ de l'énergie sans lien avec la température T du réseau. Pour que $f_e(E)$ soit une fonction d'équilibre thermique, il faut d'abord permettre l'échange d'énergie (le transfert de chaleur) entre le réseau-hôte et l'électron hébergé ; et ensuite les taux d'absorption et d'émission d'un quantum vibrationnel $\hbar\omega$ doivent être inégaux dans un rapport $\exp(-\hbar\omega/kT)$.

4.4. Correction quantique à la cinétique semi-classique

A ce stade, le cadre cinétique semi-classique a été justifié :

(i) l'équation cinétique semi-classique — restreinte dans cet article à des collisions élastiques — régit la fonction de Wigner d'ordre zéro f_0 ;

(ii) f_0 est dans l'intervalle 0–1 à l'instant $t > 0$ à condition d'y être à l'instant zéro car le terme d'advection préserve la gamme de f_0 tandis que le terme de collision la réduit (appendice D).

Ainsi, opérationnellement parlant f_0 peut être considérée comme la population de l'état classique $(\mathbf{r}, \mathbf{p})$, par suite de quoi les formules (29) donnent la densité de porteurs et la densité de courant en tant que fonctions déterministes, n_0 et $\mathbf{j}_{N0}$, de la position et du temps. Il existe néanmoins une différence importante, quoique peu voyante. Parce que f_0 est la limite d'une fonction de Wigner, elle obéit à une inégalité du type d'Heisenberg (2) dans le vide. Une telle restriction de la précision conjointe de $\mathbf{r}$ et de $\mathbf{p}$ n'existe pas en physique classique. Cette condition nécessaire ne suffit pas. De manière générale, alors qu'en physique classique n'importe quelle distribution en phase est acceptable du moment qu'elle est positive, ce n'est plus le cas en physique quantique. Les seules distributions de Wigner acceptables sont celles qui correspondent à des opérateurs statistiques définis positifs, une condition qui ne s'exprime pas simplement au moyen de la distribution de Wigner ; voir [17].

En prime, notre approche en termes de fonction de Wigner fournit une correction f_1 à f_0, et par suite des corrections $O(\varepsilon^{1/2})$ aux densités de porteurs et de courant, n_1 et $\mathbf{j}_{N1}$, qui sont des fonctions alétoires à moyenne nulle variant sur l'échelle courte l_c. Calculons à présent f_1 dans le cas où $f_0(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ est approximable par une fonction $f_e(\mathbf{r}, E(\mathbf{p}))$ comme cela arrive quand

le transport a lieu au voisinage de l'équilibre thermique[8]. Dans la formule (40), la limite $\eta \to 0$ signifie la valeur principale de Cauchy de l'intégrale. Les valeurs de l'intégrand qui contribuent le plus à la valeur principale de Cauchy sont celles à faible $|\mathbf{q}|$, pour lesquelles

$$f_0(\mathbf{r}, \mathbf{p} + \tfrac{\mathbf{q}}{2}) - f_0(\mathbf{r}, \mathbf{p} - \tfrac{\mathbf{q}}{2}) \approx \left(\frac{\partial f_e}{\partial E}\right)_{\mathbf{r}} \left(\frac{\partial E}{\partial \mathbf{p}}\right) \cdot \mathbf{q}. \tag{44}$$

Comme $\partial E/\partial \mathbf{p}$ n'est autre que $\mathbf{v}_g(\mathbf{p})$, à la limite $\eta \to 0$ le résultat est

$$f_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{p}) \approx \int_{\mathrm{BZ}} \frac{\Omega\, \mathrm{d}^3\mathbf{q}}{h^3} \hat{u}(\mathbf{q}) \left(\frac{\partial f_e}{\partial E}\right)_{\mathbf{r}} \exp\left(\frac{\mathrm{i}\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}'}{\hbar}\right) = u(\mathbf{r}') \left(\frac{\partial f_e}{\partial E}\right)_{\mathbf{r}}. \tag{45}$$

Soit E_{typ} l'énergie caractéristique de $f_e(\mathbf{r}, E)$. Selon (45), la grandeur aléatoire f_1 est telle que

$$\langle f_1{}^2 \rangle \approx u_0{}^2 \left(\frac{f_0}{E_{\mathrm{typ}}}\right)^2. \tag{46}$$

Par conséquent le rapport f_1/f_0 typique est en accord avec l'hypothèse $\mathrm{O}(f_1/f_0) = \varepsilon^{1/2} \sim u_0$ qui sous-tend le développement de f_{W}. Le § 4.3 ne pouvait pas être plus précis quant à u_0 car il n'y avait pas d'énergie caractéristique. Une fois E_{typ} introduite, on peut égaler $\varepsilon^{1/2}$ à l'énergie adimensionnée u_0/E_{typ}. Le lien entre les paramètres géométrique et énergétique de petitesse,

$$\left(\frac{l_c}{L}\right)^{1/2} = \frac{u_0}{E_{\mathrm{typ}}}, \tag{47}$$

a une signification physique simple [54]. Une onde de matière subit de petits chocs aléatoires d'énergie typique u_0 de la part de la fluctuation $u(\mathbf{r}')$ variant sur l_c. Si u_0 est très inférieure à l'énergie E_{typ}, une longueur $L = l_c(E_{\mathrm{typ}}/u_0)^2$ très supérieure à l_c est nécessaire pour que la fonction de Wigner moyenne de l'onde de matière soit significativement affectée par les chocs petits mais nombreux. La logique de la démarche peut être inversée. Dans le paysage potentiel aléatoire, sur une distance l_c l'énergie fluctue de $+u_0$ or $-u_0$ environ avec des probabilités identiques. Une distance L consiste en L/l_c segments de longueur l_c par suite de quoi l'écart quandratique moyen sur la distance L est $u_0(L/l_c)^{1/2}$. Si cet écart est voisin de E_{typ}, alors f_0 peut être significativement affectée. Il faut voir que l'égalité (47) concerne le paysage d'énergie et non l'énergie électronique $E(\mathbf{p})$ qui se conserve dans l'histoire de chaque électron en raison de la fonction delta de l'énergie dans le terme de collision de l'équation cinétique.

Une fois f_0 identifiée à une population classique avec la restriction sus-mentionnée, des effets de cohérence doivent être attribués à la contribution négligée de f_{W}, principalement f_1. Outre qu'elle varie à grande échelle si f_0 est inhomogène, f_1 varie aussi sur l'échelle courte l_c. De la sorte, les effets de cohérence se manifestent sur la longueur l_c de corrélation du potentiel fluctuant et ils sont noyés à des échelles plus longues. C'est pourquoi le cadre incohérent de Sommerfeld et Bloch est pertinent aux échelles spatiales plus grandes que la longueur de corrélation des inhomogénéités. Cette dernière peut être vue comme la longueur de cohérence de l'onde de matière. Les corrections $n_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ et $\mathbf{j}_{N1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ aux grandeurs semi-classiques $n_0(\mathbf{r})$ et $\mathbf{j}_{N0}(\mathbf{r})$ varient sur l'échelle courte l_c à laquelle l'ergodicité spatiale cesse d'être valide, et elles

[8] Pourtant f_0 ne peut dépendre de $\mathbf{p}$ seulement via $E(\mathbf{p})$ parce que l'égalité de $f_0(-\mathbf{p})$ et $f_0(+\mathbf{p})$ entraînerait la nullité de la densité de courant $\mathbf{j}_{N0}$ dans (29). A la fonction isotrope $f_e(\mathbf{r}, E(\mathbf{p}))$ il faut ajouter une légère contribution anisotrope afin que $f_0(-\mathbf{p})$ et $f_0(+\mathbf{p})$ soient inégales.

dépendent de la réalisation du désordre c'est-à-dire du paysage stochastique d'énergie. Dans les recherches expérimentales de conduction dite mésoscopique [11], la grandeur réellement observée est la conductance électrique à quoi est proportionnelle la densité de courant. Dans un échantillon de taille cent fois l_c de sorte que $\varepsilon = 0{,}01$ la correction attendue à la densité de courant déterministe $\mathbf{j}_{N0}(\mathbf{r})$ est d'ordre relatif $\varepsilon^{1/2} \approx 10\,\%$. La conductance qui en résulte présentera, dans un champ électrique statique, une fluctuation significative dépendant de l'échantillon mais non du temps. Il se trouve que les conductances observées font bien montre d'un comportement reproductible spécifique à l'échantillon mais indépendant du temps [11]. On observe que ces fluctuations de conductance sont sensibles à des champs magnétiques appliqués, lesquels font tourner la phase des fonctions d'onde et par conséquent affectent la cohérence contenue dans f_1. C'est pourquoi la littérature expérimentale s'intéresse souvent à la dépendance en champ magnétique de la conductance, qui est vue comme une signature du désordre. Pour finir, si pour E_{typ} on prend l'énergie thermique kT, on attend[9] que f_1/f_0 soit de l'ordre de u_0/kT. Par conséquent, dans un échantillon donné, la fluctuation relative de conductance est d'autant plus grande que la température est plus basse. De fait, les fluctuations de conductance deviennent observables aux basses températures.

5. Remarques pour conclure

L'objectif de cet article était de dériver l'équation cinétique semi-classique posée par Sommerfeld et Bloch d'une équation dynamique purement quantique et de faire ressortir, lors de la dérivation, les approximations nécessaires. Pour suivre l'évolution au moyen de l'équation de Schrödinger connue des doctorants, on a considéré qu'un électron interagit avec un paysage d'énergie aléatoire U_2 en plus d'une énergie potentielle extérieure U_1 et du fort potentiel cristallin U_0, tous statiques. Malgré sa nature simplifiée, ce modéle a des caractères très pertinents. Dans une première étape, l'effet de U_0 est pris en compte dans une description lissée valable aux échelles suratomiques —c'est la théorie des bandes de Bloch en version dépendante du temps avec une fonction-enveloppe ψ'. Dans une deuxième étape, l'équation de Schrödinger effective régissant ψ' dans l'espace des positions est troquée contre une équation dynamique régissant sa transformée de Wigner f_{W} dans l'espace des phases. La transformée de Wigner de cet article intègre les caractéristiques du réseau cristallin, comme son volume fini et la structure torique de l'espace des pseudo-impulsions. En l'absence de U_2 l'équation dynamique sur f_{W} est de type Boltzmann-Lorentz balistique pourvu que $f_{\text{W}}(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ varie lentement avec $\mathbf{p}$ de sorte que seule compte la valeur locale $\nabla(-U_1)$ de la force extérieure, et

[9] Si f_e est une fonction de Fermi-Dirac $(e^y + 1)^{-1}$ de $y \equiv [E(\mathbf{p}) - g(\mathbf{r})]/kT(\mathbf{r})$, alors E_{typ} vaut kT et g est l'énergie de Gibbs par électron, ou potentiel chimique. Si le gaz électronique est dégénéré, comme c'est le cas dans un métal, $(\partial f_e/\partial E)_{\mathbf{r}} = -f_e(1 - f_e)/kT$ prend sa valeur négative la plus grande au niveau mi-occupé $E = g$. Alors $\langle f_1^2 \rangle = (u_0/2kT)^2 f_0^2$ à $E = g$ de sorte que $f_1/f_0 = \mathrm{O}(u_0/kT)$ à $E = g$; et $f_1/f_0 \approx 0$ si $|E - g| > kT$. Dans le gaz d'électrons dilué d'un semi-conducteur, on obtient $\langle f_1^2 \rangle = (u_0/kT)^2 f_0^2$ à toutes les énergies ; donc encore une fois $f_1/f_0 = \mathrm{O}(u_0/kT)$.

lentement avec **r** de sorte que la torsion (non-parabolicité) de bande puisse être ignorée. Cette seconde condition est nouvelle parce que nombre d'études présupposent que $\mathbf{v}_g$ et **p** sont liées par une masse effective constante. La gamme de valeurs prises par f_W à l'instant t est identique à la gamme initiale. Le paysage énergétique U_2, non pris en compte à ce stade, donne lieu à un terme de force supplémentaire intégral en **p**. La dynamique est régie par une équation intégro-différentielle stochastique réversible dans le temps.

On a ensuite efectué une moyenne sur les réalisations du champ aléatoire U_2, pris homogène et spécifié par sa covariance spatiale. Si la longueur de corrélation l_c de U_2 est très inférieure à la taille du cristal, la moyenne sur les réalisations n'est autre que la moyenne d'ensemble de Gibbs en mécanique statistique. En résolvant les petite et grande échelles d'espace et en développant f_W en conséquence, on a obtenu une équation fermée sur le terme d'ordre le plus bas du développement, f_0, qui coïncide avec la moyenne d'ensemble $\langle f_W \rangle$. Cette équation, irréversible en temps, est celle de Sommerfeld et de Bloch. Quand la force aléatoire typique est faible, il n'apparaît pas de localisation d'Anderson et on obtient la règle d'or de Fermi. La densité de courant $\mathbf{j}_N$ est donnée en fonction de la position par la formule habituelle pourvu que la non-parabolicité de $E(\mathbf{p})$ soit faible et/ou que f_W varie lentement avec **r**. Cette dernière condition est plus facile à satisfaire quand f_W est remplacée par f_0 qui varie sur des échelles plus grandes que l_c. La correction à la cinétique semi-classique se manifeste par une petite densité de courant $\mathbf{j}_{N1}$ qui fluctue sur l'échelle l_c et cause des variations de conductance qui dépendent de l'échantillon étudié et qui, au voisinage de l'équilibre thermique, sont d'autant plus prononcées que la température est plus basse.

En retrouvant le terme de collision, on comprend comment apparaît l'irréversibilité dans la description du transport. Dans la limite thermodynamique, un grand nombre d'électrons visitent un grand nombre de petits volumes l_c^3. Chaque volume est le siège d'une réalisation indépendante du paysage d'énergie et de la fonction de Wigner f_W. Le moyennage sur toutes les réalisations donne lieu à une équation d'évolution irréversible sur $\langle f_W \rangle$. A la différence de $\langle f_W \rangle$, f_W n'obéit pas à une équation fermée autonome. L'irréversibilité concerne l'évolution de $\langle f_W \rangle$ qui ne contient pas toute l'information sur le gaz électronique étudié. L'‘information perdue’ $f_W - \langle f_W \rangle$ implique des détails fins, à l'échelle l_c, qui sont hors de portée de la description semi-classique. Cette dernière est une approximation grossière où les détails fins sont éliminés. Dans les mots de Balian, durant l'évolution l'information contenue dans f_W mais non retenue dans f_0 fuit continuellement vers les petites échelles spatiales [55]. Le fait que la grandeur aléatoire $f_1 \approx f_W - f_0$ n'est pas régie par une équation déterministe se manifeste par des fluctuations statiques de conductance.

Le modèle choisi ici ne prenait pas en considération l'interaction avec les vibrations de réseau qui agissent en pratique comme un thermostat qui fixe la température du gaz des électrons et évacue la chaleur de Joule-Lenz dégagée par le transport dans un champ appliqué. On peut inclure un terme d'énergie potentielle dépendant explicitement du temps pour rendre

compte du réseau en état d'agitation thermique. Cela a été fait dans l'étude du transport de particules dans un environnement bruyant sans potentiel cristallin ; et le terme de collision qui apparaît alors dans l'équation cinétique approchée montre l'émission et l'absorption de quanta d'énergie des modes vibrationnels de l'environnement bruyant [56]. De cette manière les collisions peuvent faire sortir la particule de sa couche d'énergie constante, mais pour autant elles n'entraînent pas une distribution de Fermi-Dirac ou Maxwell-Boltzmann de la particule à la température de l'environnement. Il en est ainsi parce que, dans cette modélisation, l'émission et l'absorption de quanta ont lieu au même taux. Pour la même raison, si la particule est ‘ échauffée ’ en dérivant selon une force extérieure appliquée, l'égalité des taux d'émission et d'absorption fait que l'environnement agité de vibrations aléatoires est incapable de ‘ refroidir ’ la particule. Cette modélisation ne rend compte ni de la thermalisation ni de l'effet Joule. Pour cela, l'environnement doit être décrit comme un champ quantifié et non comme un paysage d'énergie classique.

Remerciements. Je suis redevable à Martin Devaud (CNRS) et à Thierry Hocquet (Université Pierre-et-Marie-Curie) de nombre de suggestions et de remarques constructives. Merci à Valentin Leroy (CNRS) de son exposé sur la diffusion multiple d'ondes.

Appendice A. La matrice-densité d'états purs dans les bases de Wannier et de Bloch

Le but de cet appendice est d'obtenir les expressions (15) des élements de la matrice-densité en théorie des bandes, éléments qui supplantent ceux de la matrice-densité *in vacuo*. Dans la base de Wannier, les élements de matrice du projecteur $|\psi)(\psi|$ sont

$$(w_{\mathbf{l}_2}|\psi)(\psi|w_{\mathbf{l}_1}) = \Big(\int_\Omega w_{\mathbf{l}_2}{}^*(\mathbf{r})\,\psi(\mathbf{r})\,\mathrm{d}^3\mathbf{r}\Big)\Big(\int_\Omega \psi^*(\mathbf{r})\,w_{\mathbf{l}_1}(\mathbf{r})\,\mathrm{d}^3\mathbf{r}\Big). \qquad \text{(A.1)}$$

Puisque ψ est une fonction-enveloppe tandis qu'une fonction de Wannier est localisée, on peut écrire

$$(w_{\mathbf{l}_2}|\psi)(\psi|w_{\mathbf{l}_1}) \approx \Big(\int_\Omega w_{\mathbf{l}_2}(\mathbf{r})\,\mathrm{d}^3\mathbf{r}\Big)^*\Big(\int_\Omega w_{\mathbf{l}_1}(\mathbf{r})\,\mathrm{d}^3\mathbf{r}\Big)\,\psi(\mathbf{l}_2)\psi^*(\mathbf{l}_1). \qquad \text{(A.2)}$$

Dans (A.2) chaque intégrale est indépendante du site $\mathbf{l}_2$ ou $\mathbf{l}_1$ puisque les fonctions de Wannier sont identiques à une translation près, autrement dit $w_{\mathbf{l}_2}(\mathbf{r}) = w_{\mathbf{l}_1}(\mathbf{r} + \mathbf{l}_2 - \mathbf{l}_1)$ [32, 33]. Par conséquent les deux intégrales ont la même valeur, notée $\underline{w}$ dans la suite. Le préfacteur $\underline{w}^*\underline{w}$ de $\psi(\mathbf{l}_2)\psi^*(\mathbf{l}_1)$ est déterminé à partir de la normalisation de $|\psi)(\psi|$ et de ψ,

$$1 = \textstyle\sum_{\mathbf{l}}(w_{\mathbf{l}}|\psi)(\psi|w_{\mathbf{l}}) \approx |\underline{w}|^2\sum_{\mathbf{l}}|\psi(\mathbf{l})|^2 \approx |\underline{w}|^2\dfrac{N_\mathrm{c}}{\Omega}\displaystyle\int_\Omega|\psi(\mathbf{r})|^2\,\mathrm{d}^3\mathbf{r} = |\underline{w}|^2\dfrac{N_\mathrm{c}}{\Omega}, \qquad \text{(A.3)}$$

où on a employé la relation (11) pour convertir la somme de Darboux en intégrale de Leibniz. La première égalité (15) sur les éléments de matrice dans la base de Wannier s'ensuit.

La seconde égalité (15) concerne la matrice-densité dans la base de Bloch. Pour la démontrer, exprimons ψ comme une combinaison linéaire d'états de Wannier et utilisons la transformation unitaire (10) entre les bases de Wannier et de Bloch. Comme on vient de montrer que $(w_{\mathbf{l}'}|\psi)(\psi|w_{\mathbf{l}})$ est égal à $\Omega\psi(\mathbf{l}')\psi^*(\mathbf{l})/N_\mathrm{c}$, on trouve

$$(b_{\mathbf{p}_2}|\psi)(\psi|b_{\mathbf{p}_1}) = \frac{\Omega}{N_\mathrm{c}^2}\textstyle\sum_{\mathbf{l}'}\sum_{\mathbf{l}}\exp\Big(\dfrac{\mathrm{i}\mathbf{p}_2\cdot\mathbf{l}'}{\hbar}\Big)\psi(\mathbf{l}')\exp\Big(-\dfrac{\mathrm{i}\mathbf{p}_1\cdot\mathbf{l}}{\hbar}\Big)\psi^*(\mathbf{l}). \qquad \text{(A.4)}$$

On reconnaît ici la fonction d'onde transformée de Fourier $\hat{\psi}(\mathbf{p})$ en version discrète. QED.

Appendice B. Elimination de la pseudo-impulsion dans l'équation d'évolution de Wigner

Le but est de prouver que l'intégrale de $(\partial f_W/\partial t)_{pot}$ sur la pseudo-impulsion est nulle. C'est évident pour le terme de force local de (24). S'agissant du terme non-local présent au second membre, l'intégration de $u_W(\mathbf{r}, \mathbf{p}-\mathbf{p'})$ sur $\mathbf{p}$ donne

$$\int_{BZ} \frac{\Omega\, d^3\mathbf{p}}{h^3} u_W(\mathbf{r}, \mathbf{p}-\mathbf{p'}) = \int_\Omega \frac{d^3\mathbf{s}}{\Omega}\Big[U_2(\mathbf{r}+\tfrac{\mathbf{s}}{2}) - U_2(\mathbf{r}-\tfrac{\mathbf{s}}{2})\Big]\int_{BZ} \frac{\Omega\, d^3\mathbf{p}}{h^3} \exp\Big(\frac{i(\mathbf{p'}-\mathbf{p})\cdot\mathbf{s}}{\hbar}\Big). \qquad (B.1)$$

La dernière intégrale peut aussi s'écrire comme une somme discrète sur la zone de Brillouin conformément à la relation de correspondance (12). Alors l'intégrale se calcule ainsi :

$$\Sigma_{\mathbf{p}} \exp\Big(\frac{i(\mathbf{p'}-\mathbf{p})\cdot\mathbf{s}}{\hbar}\Big) = \Sigma_{\mathbf{q}} \exp\Big(-\frac{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{s}}{\hbar}\Big) = N_c \delta_{\mathbf{s},0} = \Omega\, \delta(\mathbf{s}). \qquad (B.2)$$

En (B.2) la première égalité se justifie par le caractère cyclique, dans l'espace réciproque ou des pseudo-impulsions, du terme sommé ; décaler la zone de Brillouin de $\mathbf{p'}$ ne change pas la somme sur la zone. La seconde égalité est une propriété des séries de Fourier. La troisième égalité n'est autre que la première relation (13).

L'insertion de (B.2) dans (B.1) fournit le résultat désiré,

$$\int_{BZ} \frac{\Omega\, d^3\mathbf{p}}{h^3} u_W(\mathbf{r}, \mathbf{p}-\mathbf{p'}) = 0. \qquad (B.3)$$

Appendice C. Obtention de l'équation fermée sur la fonction de Wigner d'ordre zéro

Le moyennage d'ensemble de l'équation (37), avec $\langle f_0\rangle = f_0$ et $\langle \nabla' f_2\rangle = 0$ ([10]), conduit à

$$\frac{\partial f_0}{\partial t} + \mathbf{v}_g\cdot\nabla f_0 = \frac{i}{\hbar}\Big\langle \int_{BZ} \frac{\Omega\, d^3\mathbf{q}}{h^3} \exp\Big(\frac{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r'}}{\hbar}\Big)\, \hat{u}(\mathbf{q})\, \Big[f_1(\mathbf{r}, \mathbf{r'}, \mathbf{p}+\tfrac{\mathbf{q}}{2}) - f_1(\mathbf{r}, \mathbf{r'}, \mathbf{p}-\tfrac{\mathbf{q}}{2})\Big]\Big\rangle. \qquad (C.1)$$

Puisque f_1 est donnée par (40), l'intégrand au second membre de (C.1) met en jeu

$$f_1(\mathbf{p} \pm \tfrac{\mathbf{q}}{2}) = \int_{BZ} \frac{\Omega\, d^3\mathbf{q'}}{h^3} \exp\Big(\frac{i\mathbf{q'}\cdot\mathbf{r'}}{\hbar}\Big)\, \hat{u}(\mathbf{q'}) \frac{f_0(\mathbf{p} \pm \frac{\mathbf{q}}{2} + \frac{\mathbf{q'}}{2}) - f_0(\mathbf{p} \pm \frac{\mathbf{q}}{2} - \frac{\mathbf{q'}}{2})}{-i\eta + \mathbf{q'}\cdot\mathbf{v}_g(\mathbf{p} \pm \mathbf{q}/2)}, \qquad (C.2)$$

où les dépendances en $\mathbf{r}$ et $\mathbf{r'}$ ont été omises pour alléger la notation. Ensuite, il faut multiplier $f_1(\mathbf{p} + \mathbf{q}/2) - f_1(\mathbf{p} - \mathbf{q}/2)$ par $\exp(i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r'}/\hbar)\,\hat{u}(\mathbf{q})$, intégrer le produit sur $\mathbf{q}$, et enfin effectuer la moyenne d'ensemble. Il vient ainsi $\langle \hat{u}(\mathbf{q})\,\hat{u}(\mathbf{q'})\rangle$ qui est égal[11] à $\hat{C}_U(\mathbf{q'})\,(h^3/\Omega)\,\delta(\mathbf{q} + \mathbf{q'})$. L'intégration sur $\mathbf{q'}$ donne

$$\frac{\partial f_0}{\partial t} + \mathbf{v}_g\cdot\nabla f_0 = \frac{i}{\hbar}\int_{BZ} \frac{\Omega\, d^3\mathbf{q}}{h^3}\, \hat{C}_U(-\mathbf{q})\Big[\frac{f_0(\mathbf{p}+\mathbf{q}) - f_0(\mathbf{p})}{i\eta + \mathbf{q}\cdot\mathbf{v}_g(\mathbf{p} + \mathbf{q}/2)} + \frac{f_0(\mathbf{p}-\mathbf{q}) - f_0(\mathbf{p})}{i\eta + \mathbf{q}\cdot\mathbf{v}_g(\mathbf{p} - \mathbf{q}/2)}\Big]. \qquad (C.3)$$

Le second membre est une somme de deux intégrales. En posant $\mathbf{p} + \mathbf{q} = \mathbf{p'}$ dans la première, elle devient

$$\int_{BZ+\mathbf{p}} \frac{\Omega\, d^3\mathbf{p'}}{h^3}\, \hat{C}_U(\mathbf{p} - \mathbf{p'}) \frac{f_0(\mathbf{p'}) - f_0(\mathbf{p})}{i\eta + (\mathbf{p'} - \mathbf{p})\cdot\mathbf{v}_g((\mathbf{p} + \mathbf{p'})/2)}. \qquad (C.4)$$

En posant $\mathbf{p} - \mathbf{q} = \mathbf{p'}$ dans la seconde intégrale, elle devient

$$\int_{-BZ+\mathbf{p}} \frac{\Omega\, d^3\mathbf{p'}}{h^3}\, \hat{C}_U(\mathbf{p'} - \mathbf{p}) \frac{f_0(\mathbf{p'}) - f_0(\mathbf{p})}{i\eta + (\mathbf{p} - \mathbf{p'})\cdot\mathbf{v}_g((\mathbf{p} + \mathbf{p'})/2)}. \qquad (C.5)$$

---

[10] L'annulation de $\langle f_1\rangle$ résulte de la formule (40) où $\langle \hat{u}(\mathbf{q})\rangle = 0$. On note que $\langle (\partial f_1/\partial t)_u\rangle$ ne s'annule pas à cause de l'interdépendance de f_1 et de u dans l'intégrand de (38).

[11] Ecrivons $\hat{u}(\mathbf{q})$ et $\hat{u}(\mathbf{q'})$ comme intégrales de Fourier de $u(\mathbf{r})$ et $u(\mathbf{r'})$ respectivement, posons ensuite $\mathbf{r'} = \mathbf{r} + \mathbf{s}$, et tirons parti du caractère cyclique des fonctions de position pour changer l'intégration sur le volume décalé $\Omega - \mathbf{r}$ en une sur Ω. L'ntégration sur la variable $\mathbf{r}$ donne alors une fonction delta de $\mathbf{q} + \mathbf{q'}$.

D'une part, un décalage de $\mathbf{p}$ dans la zone de Brillouin ne change pas l'intégrale sur la zone puisque une fonction de la pseudo-impulsion est cyclique dans l'espace réciproque. D'autre part, $\mathbf{p'} \to -\mathbf{p'}$ laisse la zone inchangée. Enfin, $\hat{C}_U$ est une fonction paire de son argument.

Le second membre de (C.1) devient ainsi

$$\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\int_{\mathrm{BZ}}\frac{\Omega\,\mathrm{d}^3\mathbf{p'}}{h^3}\hat{C}_U(\mathbf{p'}-\mathbf{p})\Big[\frac{f_0(\mathbf{p'})-f_0(\mathbf{p})}{\mathrm{i}\eta+(\mathbf{p'}-\mathbf{p})\cdot\mathbf{v}_\mathrm{g}((\mathbf{p}+\mathbf{p'})/2)}+\frac{f_0(\mathbf{p'})-f_0(\mathbf{p})}{\mathrm{i}\eta+(\mathbf{p}-\mathbf{p'})\cdot\mathbf{v}_\mathrm{g}((\mathbf{p}+\mathbf{p'})/2)}\Big]. \quad \text{(C.6)}$$

Ceci est identique à

$$\frac{1}{\hbar}\int_{\mathrm{BZ}}\frac{\Omega\,\mathrm{d}^3\mathbf{p'}}{h^3}\hat{C}_U(\mathbf{p'}-\mathbf{p})\,[f_0(\mathbf{p'})-f_0(\mathbf{p})]\frac{2\eta}{\eta^2+[(\mathbf{p'}-\mathbf{p})\cdot\mathbf{v}_\mathrm{g}((\mathbf{p'}+\mathbf{p})/2)]^2}. \quad \text{(C.7)}$$

A la limite $\eta \to 0$ la fonction $2\eta/(\eta^2 + a^2)$ tend vers $2\pi\delta(a)$, d'où il suit que (C.7) devient

$$\frac{2\pi}{\hbar}\int_{\mathrm{BZ}}\frac{\Omega\,\mathrm{d}^3\mathbf{p'}}{h^3}\hat{C}_U(\mathbf{p'}-\mathbf{p})\,[f_0(\mathbf{p'})-f_0(\mathbf{p})]\,\delta\big((\mathbf{p'}-\mathbf{p})\cdot\mathbf{v}_\mathrm{g}(\tfrac{\mathbf{p'}+\mathbf{p}}{2})\big). \quad \text{(C.8)}$$

L'argument $(\mathbf{p'}-\mathbf{p})\cdot\mathbf{v}_\mathrm{g}\big((\mathbf{p'}+\mathbf{p})/2\big)$ de la fonction delta n'est autre que $E(\mathbf{p'})-E(\mathbf{p})$ si la relation de dispersion est parabolique. Egaler le terme d'énergie cinétique $(\partial f_\mathrm{W}/\partial t)_\mathrm{kin}$ à $-\mathbf{v}_\mathrm{g}(\mathbf{p})\cdot\nabla f_\mathrm{W}$ au premier membre de l'équation de Liouville revient à ignorer la non-parabolicité de $E(\mathbf{p})$, comme il a été dit au § 3.3. En conséquence, l'équation (36) et sa solution (40) sont liées à une relation parabolique entre E et $\mathbf{p}$.

Appendice D. Irréversibilité et croissance de l'entropie

Afin de clarifier un point soulevé au § 4.3, considérons l'expression de l'entropie d'un gaz de fermions non dégénéré en thermodynamique statistique. C'est la somme des $\sigma(f_0(\mathbf{p}))\,\Omega\,\mathrm{d}^3\mathbf{p}/h^3$ sur les états $\mathbf{p}$ de la zone de Brillouin [57], où

$$\sigma(f_0) \equiv -k[f_0\ln f_0 + (1-f_0)\ln(1-f_0)]. \quad \text{(D.1)}$$

La dépendance spatiotemporelle est omise pour alléger la notation. D'après l'équation cinétique (41), la densité locale d'entropie, notée ns, obéit à une équation de transfert [9],

$$\frac{\partial(ns)}{\partial t} + \mathrm{div}\,\mathbf{j}_S = \int_{\mathrm{BZ}}\frac{\Omega\,\mathrm{d}^3\mathbf{p}}{h^3}\sigma'(f_0(\mathbf{p}))\,Sc\{f_0(\mathbf{p})\}, \quad \text{(D.2)}$$

où $\sigma'(f_0) \equiv k\ln[(1-f_0)/f_0]$ est la fonction dérivée de $\sigma(f_0)$,

$$\mathbf{j}_S \equiv \int_{\mathrm{BZ}}\frac{\mathrm{d}^3\mathbf{p}}{h^3}\sigma(f_0(\mathbf{p}))\,\mathbf{v}_\mathrm{g}(\mathbf{p}) \quad \text{(D.3)}$$

est la densité de courant d'entropie, et $Sc\{f_0\}$ désigne le second membre de (41). Le second membre de (D.2) est le taux net de production d'entropie par unité de volume. Puisque $W_{\mathbf{p},\mathbf{p'}} = W_{\mathbf{p'},\mathbf{p}}$ (microréversibilité), on peut échanger les variables muettes d'intégration $\mathbf{p}$ et $\mathbf{p'}$, et obtenir ainsi une autre expression du second membre de (D.2). La demi-somme des deux est

$$\frac{1}{2}\int_{\mathrm{BZ}}\frac{\Omega\,\mathrm{d}^3\mathbf{p}}{h^3}\int_{\mathrm{BZ}}\frac{\mathrm{d}^3\mathbf{p'}}{h^3}W_{\mathbf{p},\mathbf{p'}}\,[\sigma'(f_0(\mathbf{p}))+\sigma'(f_0(\mathbf{p'}))][f_0(\mathbf{p'})-f_0(\mathbf{p})]. \quad \text{(D.4)}$$

En posant $F \equiv f_0(\mathbf{p})/(1-f_0(\mathbf{p}))$ et $F' \equiv f_0(\mathbf{p'})/(1-f_0(\mathbf{p'}))$, l'intégrand de (D.4) vaut $W_{\mathbf{p},\mathbf{p'}}$ fois $k(\ln F' - \ln F)(F'-F)/(1+F')(1+F)$ qui s'annule si $F' = F$ et est positif dans le cas contraire. Par suite, le taux de production d'entropie est non-négatif tout comme dans l'inégalité de Clausius-Duhem. Cela signifie que les chocs ne peuvent pas faire baisser l'entropie. La valeur nulle, obtenue si $F' - F = 0$, signifie une même valeur de l'occupation sur la couche d'énergie $E(\mathbf{p}) = E$. C'est l'idée habituelle d'entropie maximale exprimant une dispersion maximale.

Il n'est pas ici question de l'entropie de Clausius. Cette dernière est pertinente sur le temps typique de variation de l'énergie τ_E qui permet au gaz électronique d'échanger de la chaleur avec le réseau-hôte de manière à satisfaire le principe zéro de la thermodynamique —

mais cette échelle de temps est hors de portée de notre modèle simple fondé sur une évolution de Schrödinger conservative. L'idée qu'il existe plusieurs entropies de pertinences différentes est un fait connu en physique statistique [55]. En [9] on montre que les chocs inelastiques avec les vibrations de réseau modifient les entropies de Clausius du gaz électronique et du gaz des phonons de façon que l'entropie de Clausius totale tend à croître.

Références

[1] Bardeen J 1967, Conduction: metals and semiconductors, *Handbook of Physics* ed E U Condon and H Odishaw 2nd edn (New York: McGraw-Hill) pp 4-72–101

[2] Sze S M 1981, *Physics of Semiconductor Devices* 2nd edn (New York: Wiley)

[3] Bringuier E 2002, On high-field departures from Ohm's local law, *Eur. J. Phys.* **23** 367–370

[4] Lorentz H A 1905, The motion of electrons in metallic bodies: 1, 2, 3, *K. Akad. Wet. Amsterdam* **13**, 493–508, 565–573, 710–719

Lorentz H A 1905, *Proc. Amsterdam Acad.* **7**, 438–453, 585–593, 684–691 (English Translation)

Lorentz H A 1952, *The Theory of Electrons* 2nd edn (New York: Dover) pp 267–274

[5] Sommerfeld A 1928, Zur Elektronentheorie der Metalle auf Grund der Fermischen Statistik. I. Teil: Allgemeines, Strömungs- und Austrittsvorgänge, *Z. Phys.* **47** 1–32

Sommerfeld A 1928, Zur Elektronentheorie der Metalle auf Grund der Fermischen Statistik. II. Teil: Thermo-elektrische, galvano-magnetische und thermo-magnetische Vorgänge, *Z. Phys.* **47** 45–60

[6] Bloch F 1928, Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern, *Z. Phys.* **52** 555–600

[7] Hoddeson L H and Baym G 1980, The development of the quantum-mechanical theory of metals: 1900–28, *Proc. Roy. Soc. London* A **371** 8–23

Peierls R E 1980, Recollections of early solid state physics, *Proc. Roy. Soc. London* A **371** 28–38

[8] Busch G 1989, Early history of the physics and chemistry of semiconductors — from doubts to fact in a hundred years, *Eur. J. Phys.* **10** 254–265

[9] Bringuier E 2019, The Boltzmann equation and relaxation-time approximation for electron transport in solids, *Eur. J. Phys.* **40** 025103

[10] Peierls R 1974, Some simple remarks on the basis of transport theory, *Transport Phenomena*, ed G Kirczenow and J Marro (Berlin: Springer) pp 1–33

[11] Webb R A and Washburn S 1988, Quantum interference fluctuations in disordered metals, *Physics Today* **41** (12) 46–53

[12] Ridley B K 1999, *Quantum Processes in Semiconductors* 4th edn (Oxford: Clarendon) p 370 and p 391

[13] Carruthers P and Zachariasen F 1983, Quantum collision theory with phase-space distributions, *Rev. Mod. Phys.* **55** 245–285

[14] Bialynicki-Birula I, Cieplak M and Kaminski J 1992, *Theory of Quanta* (New York: Oxford University Press) chapter 13

[15] Freyberger M, Bardoff P, Leichtle C, Schrade G and Schleich W 1997, The art of measuring quantum states, *Physics World* **10** (11) 41–45

[16] Leibfried D, Pfau T and Monroe C 1998, Shadows and mirrors: Reconstructing quantum states of atom motion, *Physics Today* **51** (4) 22–28

[17] Cohen-Tannoudji C, Diu B and Laloë F 2017, *Mécanique quantique* III (Paris: CNRS Editions) pp 735–69

Cohen-Tannoudji C, Diu B and Laloë F 2020, *Quantum Mechanics* vol 3 (New York: Wiley) pp 2297–2323

[18] Bringuier E 2018, The thermodynamical foundation of electronic conduction in solids, *Eur. J. Phys.* **39** 025101

[19] Mott N F and Jones H 1936, *The Theory of the Properties of Metals and Alloys* (Oxford: Clarendon) pp 92–93 and p 263

[20] Shockley W 1950, *Electrons and Holes in Semiconductors* (New York: Van Nostrand) pp 414–7 and p 484

[21] Piasecki J 1993, Time scales in the dynamics of the Lorentz electron gas, *Am. J. Phys.* **61** 718–722

[22] Leggett T 1999, Quantum theory: weird and wonderful, *Physics World* **12** (12) 73–77

[23] Omnès R 2006, *Les Indispensables de la mécanique quantique* (Paris: Odile Jacob)

[24] Greenstein G and Zajonc A 2006, *The Quantum Challenge* 2nd edn (Sudbury, MA: Jones and Bartlett)

[25] Paz J P 2017, *La física cuántica* (Buenos Aires: Siglo XXI)

[26] Arnold A, Degond P, Markowich P A and Steinrück H 1989, The Wigner-Poisson problem in a crystal, *Appl. Math. Lett.* **2** (2) 187–191

[27] Markowich P A, Ringhofer C and Schmeiser C 1990, *Semiconductor Equations* (Vienna: Springer) chap 1

[28] Poupaud F and Ringhofer C 1995, Quantum hydrodynamic models in semiconductor crystals, *Appl. Math. Lett.* **8** (6) 55–59
[29] Woodward D E, Randall E, Sobehart J R, Ueda T, Please C P and Hagan P S 1996, Electron nonlocality in semiconductors, *Z. angew. Math. Mech.* **76** (S2) 285–288
[30] Ryzhik L, Papanicolaou G and Keller J B 1996, Transport equations for elastic and other waves in random media, *Wave Motion* **24** 327–370
[31] McIrvine E C and Overhauser A W 1959, New quantum-mechanical representation *Phys. Rev.* **115** 1531–36
[32] Kittel C 1963, *Quantum Theory of Solids* (New York: Wiley)
[33] Weinreich G 1965, *Solids: Elementary Theory for Advanced Students* (New York: Wiley)
[34] Bringuier E 2008, From mechanical motion to Brownian motion, thermodynamics and particle transport theory, *Eur. J. Phys.* **29** 1243–1262; corrigendum 2009 *Eur. J. Phys.* **30** 435
[35] Ehrenfest P 1927, Bemerkung über die angenäherte Gültigkeit der klassischen Mechanik innerhalb der Quantenmechanik, *Z. Phys.* **45** 455–457
[36] Smith A C, Janak J F and Adler R B 1967, *Electronic Conduction in Solids* (New York: McGraw-Hill) chapter 6
[37] Datta S 1989, *Quantum Phenomena* (Reading, MA: Addison-Wesley) chapter 6
[38] Pedersen F B 1997, Simple derivation of the effective-mass equation using a multiple-scale technique, *Eur. J. Phys.* **18** 43–45
[39] Náraigh Ó L and O'Kiely D 2013, Homogenization theory for periodic potentials in the Schrödinger equation, *Eur. J. Phys.* **34** 19–31
[40] Feynman R P 1987, Negative probability, *Quantum Implications: Essays in Honour of David Bohm* eds B J Hiley and F David Peat (London: Routledge) pp 230–248
[41] Derode A and Fink M 1994, The notion of coherence in optics and its application to acoustics, *Eur. J. Phys.* **15** 81–90
[42] Mizuta H and Tanoue T 1995, *The Physics and Applications of Resonant Tunnelling Diodes* (Cambridge: Cambridge University Press)
[43] Courths R and Hüfner S 1984, Photoemission experiments on copper, *Physics Reports* **112** 53–171
Ibach H and Lüth H 2009, *Solid State Physics: An Introduction to Principles of Materials Science* 4th edn (Berlin: Springer) p 175
[44] Kazandjian L 2006, The $\hbar \to 0$ limit of the Schrödinger equation, *Am. J. Phys.* **74** 557;
Kazandjian L 2007, A discussion of the $\hbar \to 0$ limit of the Schrödinger equation, *Am. J. Phys.* **75** 718–9
[45] Casas M, Krivine H and Martorell J 1991, On the Wigner transforms of some simple systems and their semiclassical interpretation, *Eur. J. Phys.* **12** 105–111
Sellier J M and Dimov I 2015, On the simulation of indistinguishable fermions in the many-body Wigner formalism, *J. Comput. Phys.* **280** 287–294
[46] van Kampen N G 1992, *Stochastic Processes in Physics and Chemistry* 2nd edn (Amsterdam: Elsevier) chapter 16
[47] Bar'yakhtar V G and Poole C P 2004, *Encyclopedic Dictionary of Condensed Matter Physics* (Amsterdam: Elsevier) p 1115
[48] Ziman J M 1979, *Models of Disorder: The theoretical physics of homogeneously disordered systems* (Cambridge: Cambridge University Press) chapter 3
[49] Beckmann P 1968, *Elements of Applied Probability Theory* (New York: Harcourt, Brace and World)
[50] Anderson P W 1958, Absence of diffusion in certain random lattices, *Phys. Rev.* **109** 1492–1505
[51] Debye P and Bueche A M 1949, Scattering by an inhomogeneous solid, *J. Appl. Phys.* **20** 518–525
[52] Lord Rayleigh J W S 1880, XII. On the resultant of a large number of vibrations of the same pitch and of arbitrary phase, *Phil. Mag.* **10** (60) 73–78
[53] Richards P M 1999, Evolution of energy distribution in a model system without conventional Lorentzian lifetime broadening, *Phys. Rev. B* **60** 4778–4783
[54] Henkel C 1997, Transfert radiatif et transport d'atomes, *Rapport de stage post-doctoral à l'Ecole Centrale de Paris*, arXiv:physics/0505023
[55] Balian R 1997, *From Microphysics to Macrophysics* (Berlin: Springer) §§ 3.2.3 and 4.1.5, §§ 14.3.4 and 15.1.2
[56] Henkel C 2001, Coherent transport, *C. R. Acad. Sci. Paris* **2** 573–580 **doi** 10.1016/S1296-2147(01)01195–7
[57] Landau L D and Lifshitz E M 1980, *Statistical Physics* (Oxford: Pergamon) § 54