

TD no 6

Instabilité du carotène ou pourquoi les carottes sont rouges ¹

Résumé

On se propose à l'aide d'un modèle unidimensionnel d'étudier les propriétés du carotène, substance organique de formule chimique $R-(CH)_{2N'}-R'$. Chaque molécule est donc une longue chaîne formée d'un motif CH répété $2N'$ fois (N' de l'ordre de 10) et terminée par deux radicaux R et R'.

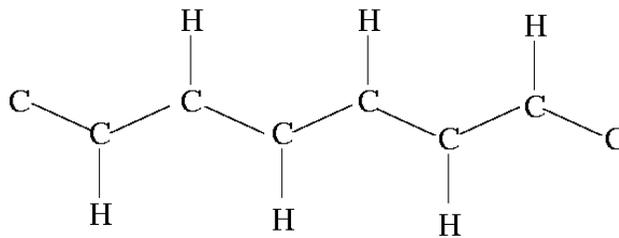


FIG. 1 – Molécule de carotène

1 Chaîne linéaire en liaisons fortes

On utilisera un modèle de chaîne linéaire de $N = 2N'$ atomes en admettant que chaque groupe CH est équivalent à un atome ayant un seul électron externe. On prendra les conditions aux limites périodique de BVK et on supposera N grand.

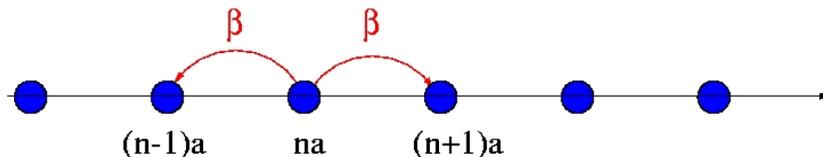


FIG. 2 – Chaîne linéaire en liaisons fortes

On désigne par $V_{at}(x)$ le potentiel que voit un électron d'un atome isolé, E_0 la valeur propre de l'état fondamental et $|\varphi\rangle$ l'état propre correspondant. On note pour simplifier $|n\rangle$ l'état propre centré sur le site $x_n = na$ (position du n ième atome) :

$$\langle x|n\rangle = \varphi(x - na)$$

¹Inspiré du livre "Physique des Matériaux" par Yves Quéré

Dans la suite on posera :

$$E'_0 = E_0 + \alpha = \langle n|H|n \rangle \quad ; \quad \beta = \langle n|H|n \pm 1 \rangle$$

et par soucis de simplification on supposera les états $|n\rangle$ orthonormés par conséquent

$$\langle n|m \rangle = \delta_{n,m}$$

On définit la fonction d'onde $|k\rangle$ de la manière suivante :

$$|k\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=0}^{N-1} e^{ikna} |n\rangle$$

Question no 1 : Montrer que $|k\rangle$ est une fonction de Bloch solution de l'équation de Schrodinger de la chaîne linéaire, de valeur propre associée :

$$E(k) = E'_0 + 2\beta \cos ka$$

Utilisez les conditions de BVK pour démontrer que k prend N valeurs distinctes

$$k = \frac{2p\pi}{Na} \quad , \quad p = 0, \dots, N-1$$

Question no 2 : Tracer la structure de bandes dans la première zone de Brillouin de la chaîne linéaire.

2 Chaîne linéaire avec deux atomes inéquivalents par maille

En raison du spin de l'électron la bande d'énergie permise contient $2N$ "places" pour N électrons. La bande est donc à moitié remplie et conduit (pour N grand) à un cristal de type métallique. Or le carotène est isolant et présente une couleur rouge qui dénote une forte absorption optique pour les rayonnements de longueur d'onde $\lambda < 0.6\mu\text{m}$. Pour expliquer ce résultat, on fait l'hypothèse que dans la structure du carotène, un atome sur deux est légèrement déplacé (vers la droite par exemple), d'une quantité ϵa comme schématisé sur la figure suivante :

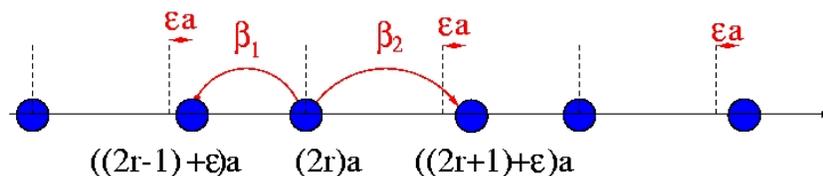


FIG. 3 – Chaîne linéaire en liaisons fortes avec deux atomes inéquivalents par maille.

2.1 Zone de Brillouin et fonctions de Bloch

Question no 3 : Que devient la nouvelle zone de Brillouin ?

On introduit 2 fonctions d'onde $|k_1\rangle$ et $|k_2\rangle$ correspondant aux sites pairs et impairs respectivement. Les sites impairs correspondant aux atomes déplacés d'une distance ϵa .

$$|k_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{N'}} \sum_{r=0}^{N'-1} e^{2ikra} |2r\rangle \quad ; \quad |k_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{N'}} \sum_{r=0}^{N'-1} e^{2ikra} |2r+1\rangle$$

Question no 4 : Montrer que $|k_1\rangle$ et $|k_2\rangle$ sont deux fonctions de Bloch orthogonales. Vérifier que la fonction $|k\rangle = C_1|k_1\rangle + C_2|k_2\rangle$ combinaison linéaire de $|k_1\rangle$ et $|k_2\rangle$ est également une fonction de Bloch.

2.2 Intégrales de saut

Question no 5 : Montrez qu'il existe deux valeurs possibles pour l'intégrale de saut :

$$\beta_1 = \langle 2r-1 | H | 2r \rangle \quad \text{et} \quad \beta_2 = \langle 2r | H | 2r+1 \rangle$$

Montrer que $\beta_1 > \beta_2$

2.3 Equation de Schrodinger

Question no 6 : On cherche les solutions de l'équation de Schrodinger sous forme de combinaison linéaire de $|k_1\rangle$ et $|k_2\rangle$. Ecrire l'équation vérifiée par $|k\rangle$ et montrer qu'elle peut se ramener à l'équation aux valeurs propres suivante :

$$\begin{pmatrix} E'_0 & \beta_2 + \beta_1 e^{-2ika} \\ \beta_2 + \beta_1 e^{-2ika} & E'_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \end{pmatrix}$$

Question no 7 : Tracer la nouvelle structure de bandes et montrer qu'un "gap" de largeur $2|\beta_1 - \beta_2|$ s'ouvre en bord de zone. Qu'en concluez vous quant aux propriétés électroniques et optiques ?

2.4 La couleur des carottes

Question no 8 : Quelle doit être la largeur du gap pour que les carottes soient rouges....

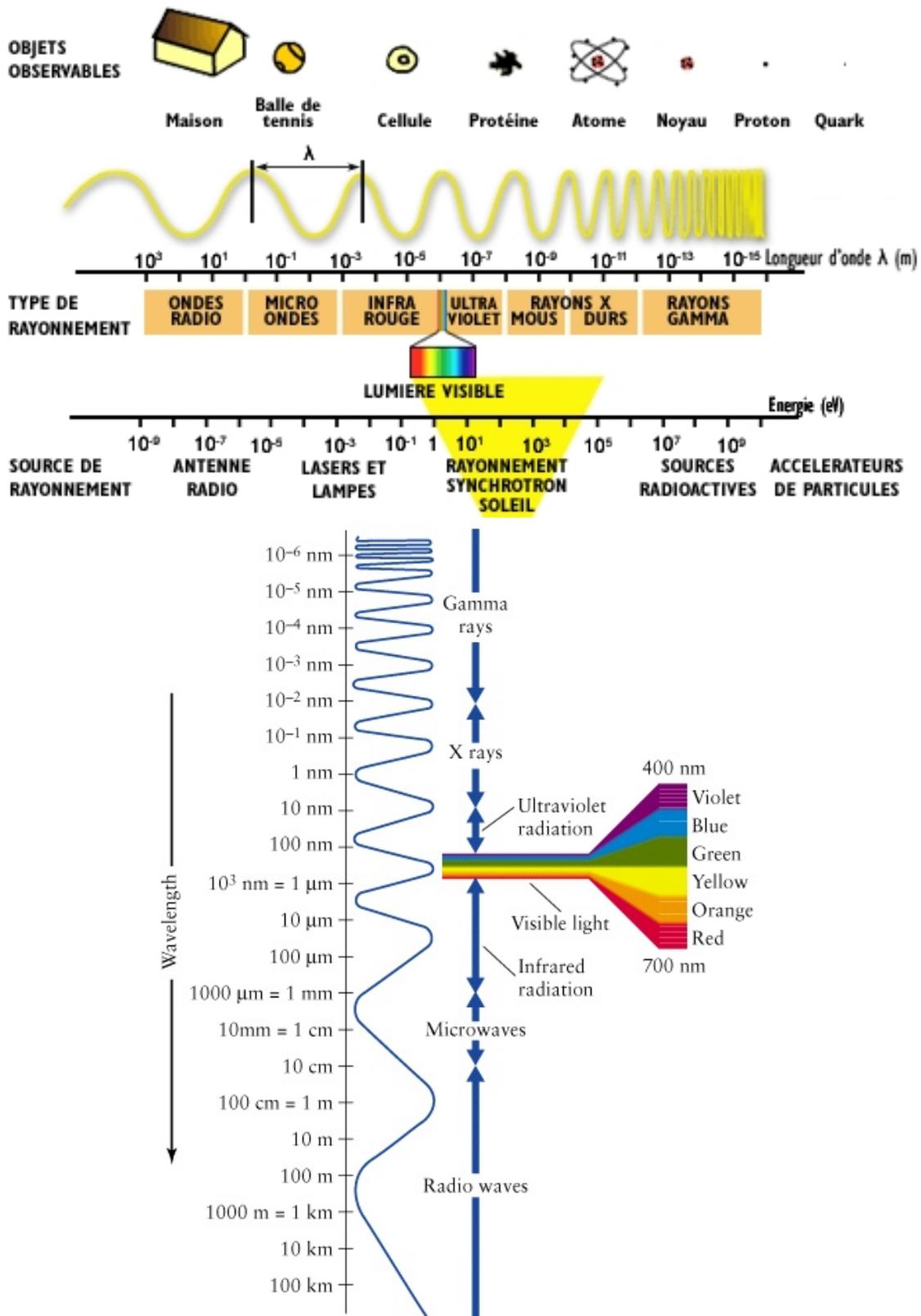


FIG. 4 –