

Liaisons fortes, moments de la densité d'états et cohésion des métaux de transition

Résumé

Dans ce TD nous nous intéressons à la cohésion des métaux de transition.. Pour ce faire nous utilisons l'approximation des liaisons fortes et la méthode dite des moments qui permet de caractériser la densité d'états électroniques sans avoir à calculer explicitement les états et valeurs propres de l'énergie.

1 La chaîne linéaire en liaisons fortes

On considère le modèle le plus simple à une dimension où chaque atome n est couplé qu'à ses proches voisins par une intégrale de saut t :

$$\langle n|H|n+1\rangle = \langle n|H|n-1\rangle = -t; \langle n|H|n\rangle = 0.$$

Les états de Bloch s'écrivent :

$$|k\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n \exp(ikna)|n\rangle$$

1.1 États propres

Question no 1 : Vérifier que les fonctions de Bloch sont orthogonales $\langle k|k'\rangle = \delta_{k,k'}$ et que ce sont les états propres de valeurs propres $E_k = -2t \cos ka$

1.2 Densité d'états

On considère des conditions périodiques de Born-Von-Karman (BVK) sur une longueur $L = Na$

Question no 2 : Quel est le nombre d'états par unité de longueur en k : densité d'états en k (par direction de spin) $n(k)$. Quelle est la densité d'états en énergie $n(E)$ et par atome : on écrira que $2n(k)dk = Nn(E)dE$; pourquoi ?

1.3 Moments de la densité d'états

On s'intéresse maintenant aux moments de la densité d'états μ_p :

$$\mu_p = \int dE E^p n(E)$$

Question no 3 : Calculer μ_p et en particulier μ_4/μ_2^2 . Ce rapport est une mesure qualitative de l'allure plus ou moins "bimodale" de la distribution $n(E)$. Calculer également ce rapport pour une fonction gaussienne, rectangulaire ou composée de deux fonctions delta.

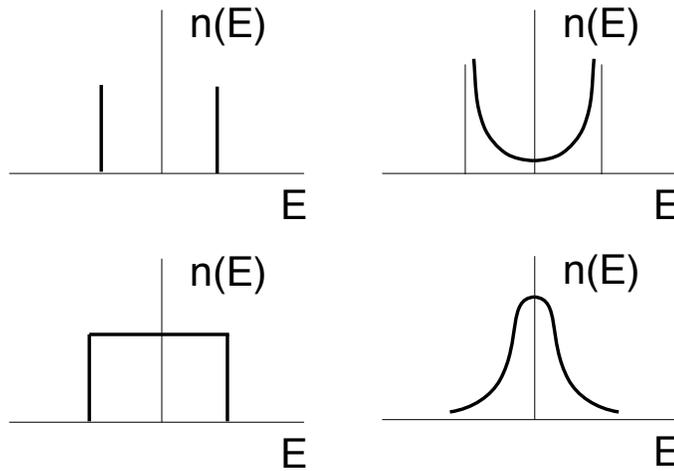


FIGURE 1 – Densités d'états correspondant à des μ_4/μ_2^2 croissants.

2 Théorème des moments

Il y a une autre méthode directe pour calculer les moments. On remarque d'abord que μ_p est la moyenne de E^p sur tout le spectre et peut donc s'écrire également,

$$\mu_p = \frac{1}{N} \sum_k E_k^p = \frac{1}{N} \text{Tr } H^p$$

où Tr signifie qu'on prend la trace de l'opérateur H^p . On peut aussi exprimer la trace dans la base des orbitales atomique $|n\rangle$, et donc $\text{Tr } H^p = \sum_n \langle n | H^p | n \rangle$. Pour un système invariant par translation tous les termes sont égaux et si bien que $\mu_p = \langle o | H^p | o \rangle$. Dans le cas de μ_2 ceci peut encore s'écrire

$$\mu_2 = \langle o | H^2 | o \rangle = \sum_n \langle o | H | n \rangle \langle n | H | o \rangle$$

Question no 4 : Calculer μ_2 dans le cas de la chaîne linéaire. Généraliser l'argument et calculer μ_p et retrouver le résultat obtenu plus haut. En déduire que sur n'importe quel réseau on peut ainsi calculer les moments par un dénombrement de chemins sur ce réseau. Si on connaît la variation des intégrales de saut avec la distance on peut même alors calculer les moments pour n'importe quel arrangement atomique sans utiliser le théorème de Bloch.

3 Cohésion des métaux de transition

Les séries de métaux de transition correspondent au remplissage des couches atomiques $3d, 4d$ et $5d$. Ces métaux présentent des propriétés régulières le long des séries (du moins pour les séries $3d$ et $4d$), avec en particulier des maxima importants d'énergie de cohésion et de constantes élastiques en milieu de série. Ceci se comprend assez bien dans un modèle simple qu'on peut justifier où l'énergie de cohésion E_c , différence entre l'énergie du solide et de celle des atomes, peut s'écrire comme une intégrale sur la densité d'états :

$$E_c = - \int^{E_F} dE (E - E_d) n(E),$$

où E_d est le niveau atomique qu'on prend ici comme origine d'énergie.

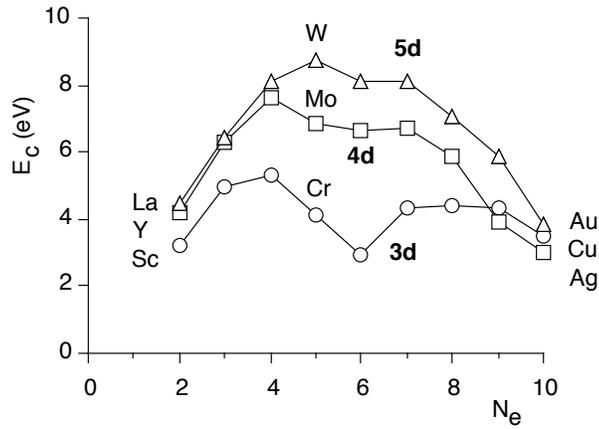


FIGURE 2 – Energie de cohésion des métaux de transition.

3.1 Modèle de Friedel

Question no 5 : Calculer l'énergie de cohésion en fonction du nombre d'électrons N_e en prenant une densité d'états constante, de largeur W (modèle de Friedel). On tiendra compte du fait que la bande d totale contient 10 états, spin compris.

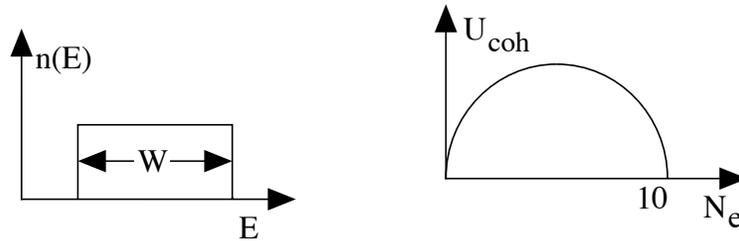


FIGURE 3 – Modèle simple de Friedel.

3.2 Modèle de second moment

En fait l'échelle d'énergie n'est pas réellement donnée par le support de la densité d'états mais plutôt par sa largeur moyenne proportionnelle à $\sqrt{\mu_2}$. Pour un remplissage donné, E_c est donc proportionnel à $\sqrt{\mu_2}$.

Question no 6 : En déduire que l'énergie de cohésion est proportionnelle à la racine carrée du nombre de voisins Z . En quoi est-ce différent d'un modèle où l'énergie s'écrirait comme une somme d'énergies de liaisons entre premiers voisins ?