

3) Les électrons dans le solide

3.1 Approximation à un électron

3.1.1 Problème à N corps

Approximation de Born Oppenheimer: le mouvement des électrons est beaucoup plus rapide que celui des noyaux ($M_N \gg m_e$)

Les noyaux sont traités classiquement et leur position R_a est considérée comme un paramètre

$$H = H(\{R_a\})$$

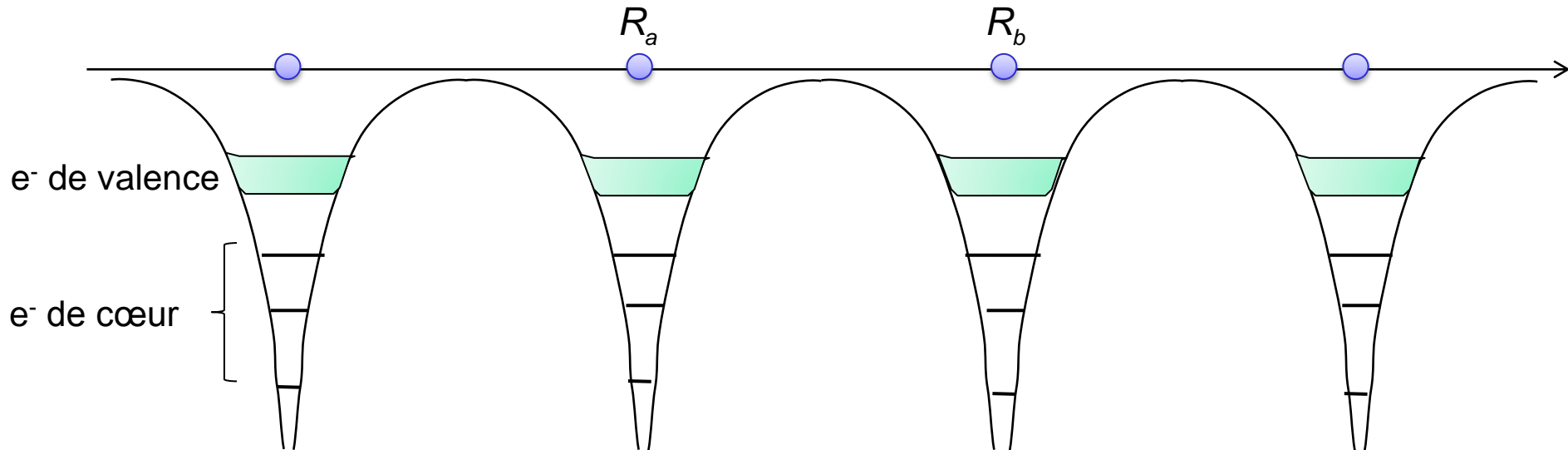
$$H(\{R_a\}) = \underbrace{-\sum_{i=1}^{ZN} \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2}_{\text{Energie cinétique des e}} - \underbrace{\sum_{i=1}^{ZN} \sum_{a=1}^N \frac{Ze^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_a|}}_{\text{interaction e-noyaux}} + \frac{1}{2} \underbrace{\sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}}^{ZN} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}}_{\text{interaction e-e}} + \frac{1}{2} \underbrace{\sum_{\substack{a,b \\ a \neq b}}^N \frac{Z^2 e^2}{|\vec{R}_a - \vec{R}_b|}}_{\text{interaction noyaux-noyaux}}$$

Remarque: *Dynamique moléculaire = mouvement classique des ions (dynamique newtonienne des noyaux)*

3) Les électrons dans le solide

On se restreint aux électrons de valence ($N_e = Z_v N$) approximation du « cœur gelé »

Potentiel d'interaction « électrons de valence-ion » $V_a(\vec{r}_i)$



$$H = -\sum_{i=1}^{N_e} \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{a=1}^N V_a(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}}^{N_e} \frac{e^2}{r_{ij}} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{a,b \\ a \neq b}}^N \frac{Z_v^2 e^2}{R_{ab}}$$

CELA RESTE INEXTRICABLE

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}}^{N_e} \frac{e^2}{r_{ij}}$$

Pb à N corps

3) Les électrons dans le solide

3.1.2 Méthode de Hartree

Postulat (on oublie la symétrisation)

$$\Psi_0(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}) = \varphi_1(\vec{r}_1)\varphi_2(\vec{r}_2)\cdots\varphi_{N_e}(\vec{r}_{N_e})$$

Principe
variationnel

$$E_0 = \underset{\Psi_0}{\text{Min}} \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle$$



normalisation

$$\int |\varphi_i(r_i)|^2 dr_i = 1$$

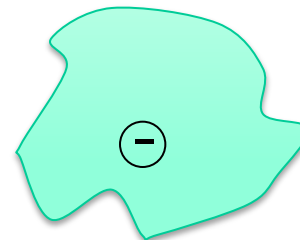


$$H_i[\varphi_j]\varphi_i = \lambda_i\varphi_i$$

$$H_i = T_i + V_i^{\text{eff}}$$

$$V_i^{\text{eff}}(\vec{r}_i) = V_a(r_i) + \sum_{j \neq i} \int \frac{|\varphi_j(\vec{r}_j)|^2 e^2}{r_{ij}} d^3r_j$$

Approximation du champ moyen autocohérente



3) Les électrons dans le solide

3.1.3 Méthode de Hartree-Fock

Postulat

Principe de Pauli

$$\Psi_0(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_{N_e}) = \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{x}_1) & \varphi_1(\vec{x}_2) & \dots & \varphi_1(\vec{x}_{N_e}) \\ \varphi_2(\vec{x}_1) & \varphi_2(\vec{x}_2) & \dots & \varphi_2(\vec{x}_{N_e}) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_{N_e}(\vec{x}_1) & \varphi_{N_e}(\vec{x}_2) & \dots & \varphi_{N_e}(\vec{x}_{N_e}) \end{vmatrix} \quad \vec{x} = (\vec{r}, \zeta) \begin{cases} \text{position } \vec{r} \\ \text{spin } \zeta = \uparrow, \downarrow \end{cases}$$

$$\begin{array}{ccc} \varphi(\vec{x}) = \psi(\vec{r})\chi(\zeta) & \text{« Spin-orbitale »} & \\ \downarrow & & \downarrow \\ \psi(\vec{r}) & & \chi = \alpha, \beta \\ \text{Fonction d'espace} & & \text{Fonction de spin} \\ & & \begin{cases} \alpha(\uparrow) = 1 & \beta(\uparrow) = 0 \\ \alpha(\downarrow) = 0 & \beta(\downarrow) = 1 \end{cases} \end{array}$$

3) Les électrons dans le solide

Principe
variationnel

$$E_0 = \underset{\Psi_0}{\text{Min}} \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle$$



normalisation

$$\int |\varphi_i(r_i)|^2 dr_i = 1$$

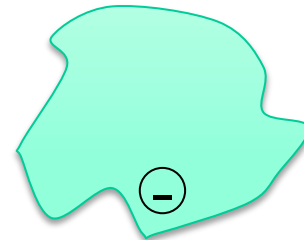


$$H_i[\varphi_j]\varphi_i = \lambda_i\varphi_i$$

$$H_i = T_i + V_i^{\text{eff}}$$

$$V_i^{\text{eff}}(\vec{r}_i) = V_a(r_i) + \sum_j \int \frac{|\varphi_j(\vec{r}_j)|^2 e^2}{r_{ij}} d^3r_j - \text{Terme "d'echange" horrible et non local}$$

Equations atroces et autocohérentes!



3) Les électrons dans le solide

3.1.4 Méthodes *ab-initio* (DFT: Théorie de la Fonctionnelle de la densité)

Hohenberg & Kohn

+

Kohn & Sham

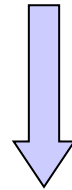
$$E_0[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{ion}(\vec{r}) d^3r + \frac{1}{2} \int \rho(\vec{r}) V_H(\vec{r}) d^3r + E_{xc}(\rho(\vec{r}))$$

potentiel de Hartree

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i \text{ occ.}} |\Psi_i(\vec{r})|^2$$

Minimisation
sous contrainte

$$\text{Min}_{\rho(\vec{r})} E_0[\rho(\vec{r})]$$



$$\int \rho(\vec{r}) d^3r = N_e$$

$$H = T + V^{\text{eff}}$$

$$V^{\text{eff}}(\vec{r}_i) = V_a(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + \mu_{xc}(\vec{r})$$

$\mu_{xc}(\vec{r})$ Potentiel d'échange et corrélations

Equation de Schrödinger autocohérente

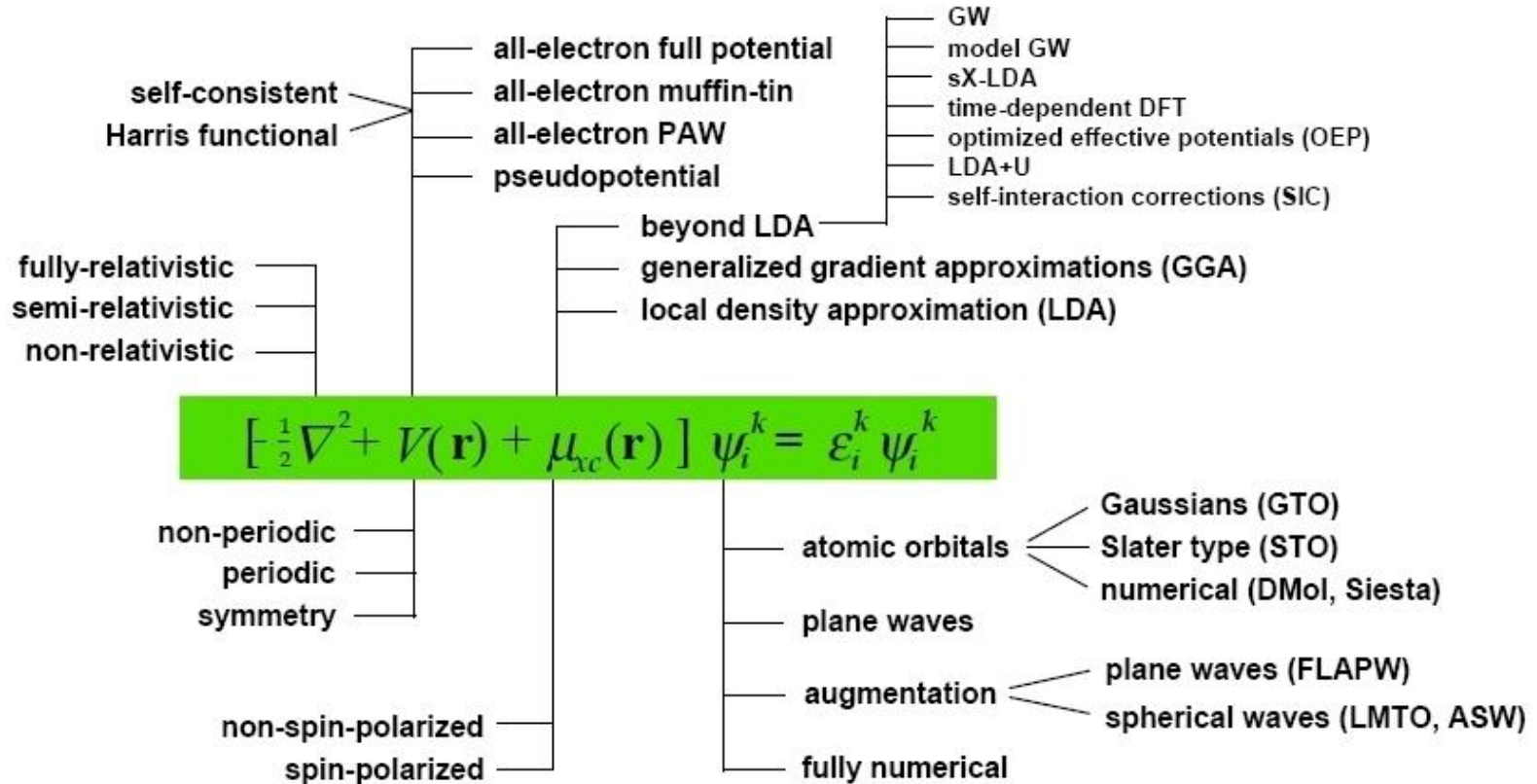
$$H = H[\rho(\vec{r})]$$



Nobel de chimie 1998
Walter Kohn

3) Les électrons dans le solide

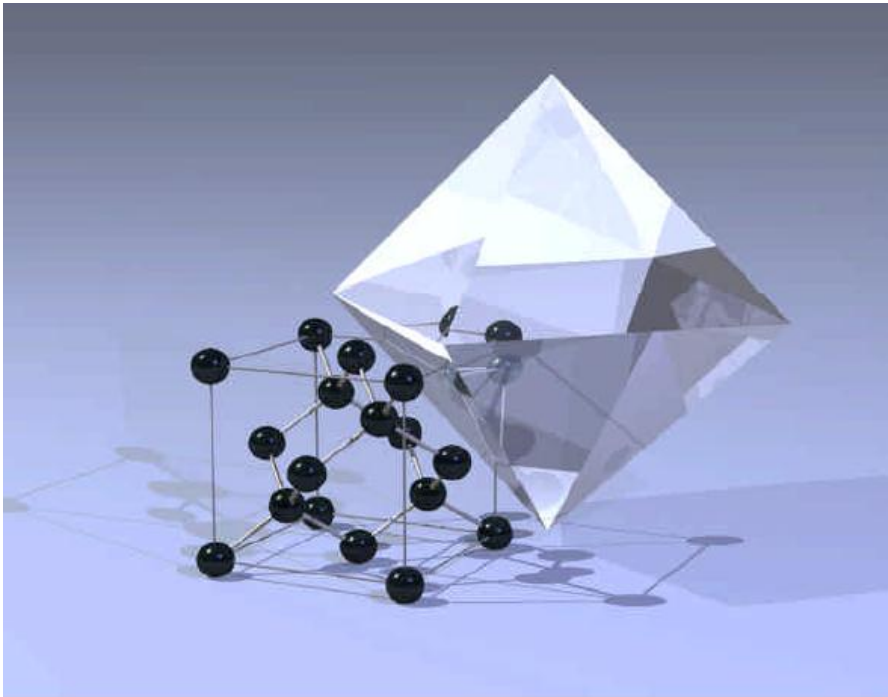
DFT Implementations



Cargese EW 2001

3) Les électrons dans le solide

Expérience numérique

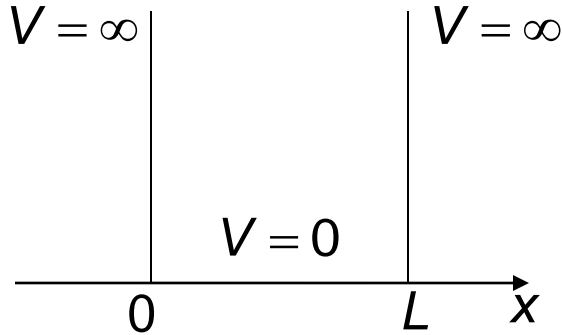


- Interpréter les expériences
- Comprendre la physique (utilisation de modèles simplifiés)
- Prédire et définir des « objets » aux Propriétés intéressantes..

3) Les électrons dans le solide

3.2 Les électrons libres

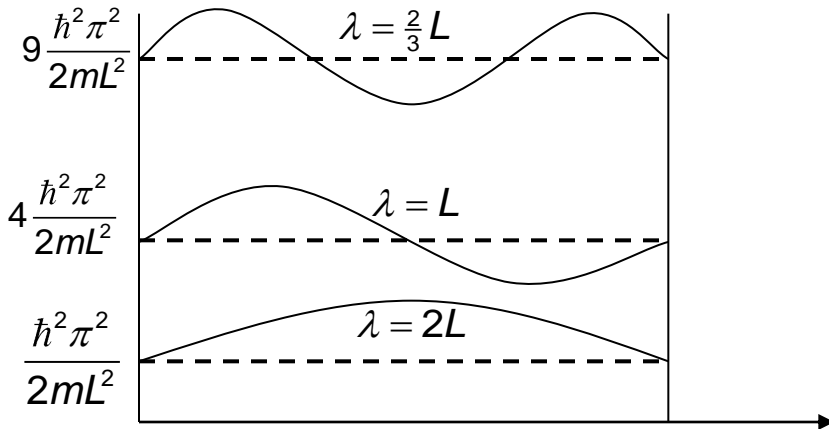
3.2.1 1D



Electrons sur un segment $[0, L]$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} = E\Psi(x) \quad \text{CL:} \quad \Psi(0) = \Psi(L) = 0$$

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + k^2\Psi(x) = 0 \quad \longrightarrow \quad \Psi(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin(kx)$$
$$k^2 = \frac{E}{\frac{\hbar^2}{2m}}$$



CL \rightarrow quantification

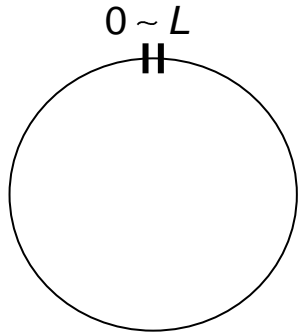
$$k = p \frac{\pi}{L} \quad \lambda = \frac{2\pi}{k} = \frac{2}{pL} \quad p \in \mathbb{N} / \{0\}$$

$$E_p = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} p^2$$

3) Les électrons dans le solide

- Comment se débarrasser des surfaces?

Conditions aux limites périodiques: BVK (Born von Karman) $\Psi(x+L) = \Psi(x)$



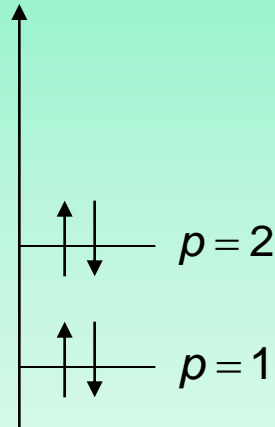
$$\Psi(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx}$$

CL:BVK $e^{ikL} = 1 \Rightarrow k = n \frac{2\pi}{L}, n \in \mathbb{Z}$

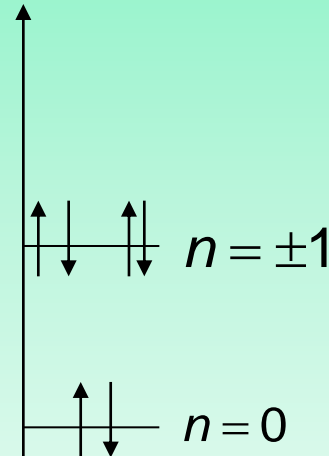
$$E_n = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = 2 \frac{\hbar^2 \pi^2}{mL^2} n^2$$

$$\Psi(x+L) = \Psi(x)$$

Segment fini



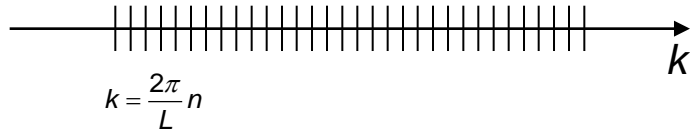
Segment replié: BVK



Voir TD
e-libres

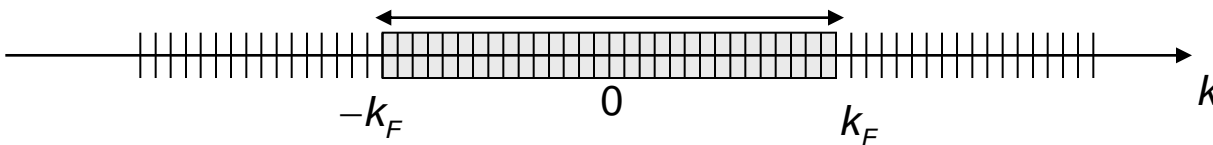
3) Les électrons dans le solide

- Le continuum de vecteurs d'ondes ($L \rightarrow \infty$)

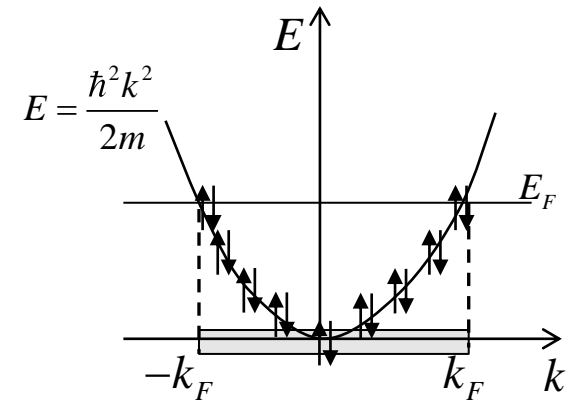


$$\sum_{k=k_{\min}}^{k=k_{\max}} f(k) \underset{L \rightarrow \infty}{=} \frac{L}{2\pi} \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} f(k) dk$$

- Vecteur d'onde de Fermi



$$N_e = \sum_{k=-k_F}^{k=k_F} n_k = \sum_{k=-k_F}^{k=k_F} (2) = (2) \frac{L}{2\pi} \int_{-k_F}^{k_F} dk = \frac{2L}{\pi} k_F$$



Densité électronique (linéique)

$$n = \frac{N_e}{L} = \frac{2k_F}{\pi}$$

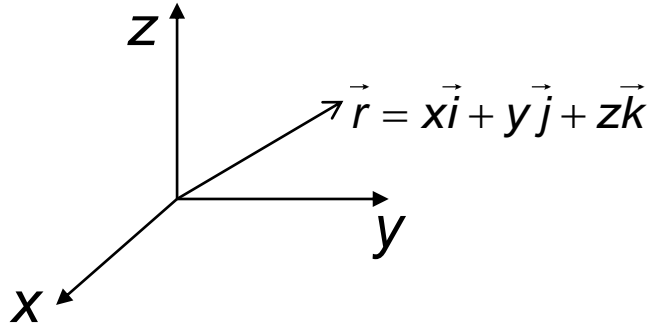
3) Les électrons dans le solide

3.2.2 3D

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi = E \Psi$$

$$\Psi(\mathbf{x}) = \frac{1}{\sqrt{L^3}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$$

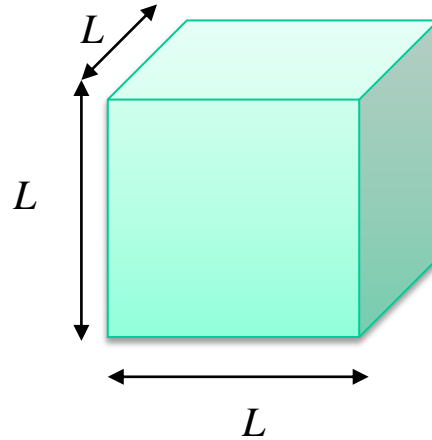
$$E = \frac{\hbar^2 \|\vec{k}\|^2}{2m}$$



$$\vec{k} = k_x\vec{i} + k_y\vec{j} + k_z\vec{k}$$

BVK {

$$\begin{cases} \Psi(x+L, y, z) = \Psi(x, y, z) \\ \Psi(x, y+L, z) = \Psi(x, y, z) \\ \Psi(x, y, z+L) = \Psi(x, y, z) \end{cases}$$



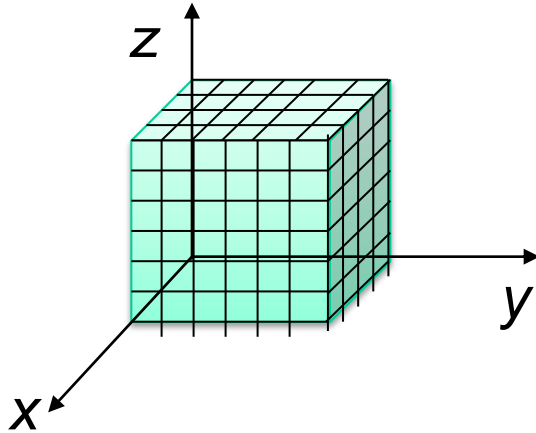
$$e^{ik_x L} = e^{ik_y L} = e^{ik_z L} = 1$$

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{L} (p_x\vec{i} + p_y\vec{j} + p_z\vec{k})$$

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{4\pi^2}{L^2} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$$

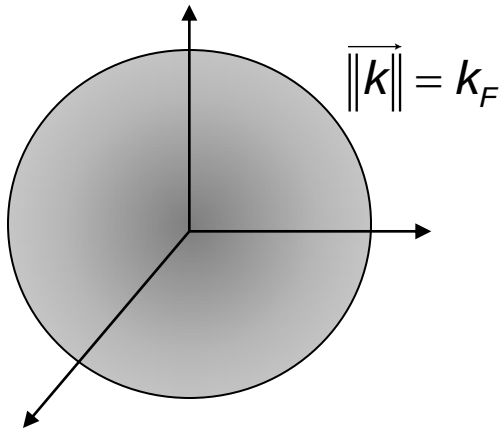
3) Les électrons dans le solide

- Le continuum de vecteurs d'ondes



$$\sum_{\vec{k}} f(\vec{k}) \underset{L \rightarrow \infty}{=} \frac{L^3}{(2\pi)^3} \iiint f(\vec{k}) d^3k$$

- Vecteur d'onde de Fermi



$$N_e = (2) \frac{\Omega}{8\pi^3} \iiint_{V_F} d^3k = (2) \frac{\Omega}{8\pi^3} \frac{4}{3} \pi k_F^3 = \frac{k_F^3}{3\pi^2} \Omega$$

Densité électronique volumique

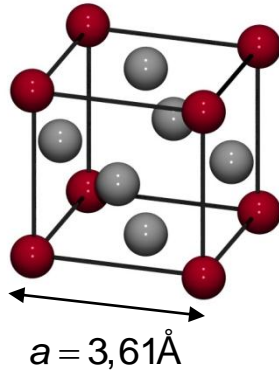
$$n = \frac{N_e}{\Omega} = \frac{k_F^3}{3\pi^2}$$

$$\frac{4}{3} \pi r_s^3 = \frac{\Omega}{N_e} \Rightarrow k_F = \sqrt[3]{\frac{9\pi}{4}} \frac{1}{r_s}$$

3) Les électrons dans le solide

3.2.3 Ordres de grandeurs

Cu



1 électron de valence par atome

$$\frac{\Omega}{N_e} = \frac{1}{4} a^3 \approx 10 \text{ \AA}^3$$

$$n = \frac{N_e}{\Omega} \approx 10^{29} \text{ m}^{-3} = 10 \times (10^{22} \text{ cm}^{-3})$$

$$k_F = \sqrt[3]{3\pi^2 n} \approx \text{\AA}^{-1}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \hbar \approx 10^{-34} \text{ Js} \\ k_F \approx 10^{10} \text{ m}^{-1} \\ m \approx 9 \times 10^{-31} \text{ kg} \end{array} \right.$$

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$$

$1 \text{ eV} \approx 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$

$$E_F \approx 3 - 4 \text{ eV}$$



$$T_F \approx 10^4 \text{ K}$$

$$k_B T_{amb} \approx \frac{1}{40} \text{ eV}$$

$$T_{amb} \approx 273 \text{ K}$$

Energie cinétique énorme

$$mv_F = \hbar k_F$$

$$v_F = \frac{\hbar k_F}{m} \approx 10^7 \text{ ms}^{-1} = 1000 \text{ kms}^{-1} \ll c$$

3) Les électrons dans le solide

Elément	Z	n (10^{22}cm^{-3})	ϵ_F (eV)	T_F (10^4K)	k_F (\AA^{-1})	v_F (10^8cm s^{-1})	r/a_0
Li	1	4,60	4,68	5,43	1,11	1,28	3,27
Na	1	2,54	3,15	3,66	0,91	1,05	3,99
K	1	1,32	2,04	2,37	0,73	0,85	4,95
Rb	1	1,08	1,78	2,06	0,68	0,79	5,30
Cs	1	0,85	1,52	1,76	0,63	0,73	5,75
Cu	1	8,49	7,04	8,17	1,36	1,57	2,67
Ag	1	5,86	5,50	6,38	1,20	1,39	3,02
Au	1	5,90	5,53	6,42	1,20	1,39	3,01
Be	2	24,72	14,36	16,67	1,94	2,25	1,87
Mg	2	8,62	7,11	8,26	1,37	1,58	2,65
Ca	2	4,66	4,72	5,48	1,11	1,29	3,26
Sr	2	3,49	3,89	4,52	1,01	1,17	3,59
Ba	2	3,15	3,64	4,22	0,98	1,13	3,71
Zn	2	13,13	9,42	10,93	1,57	1,82	2,31
Cd	2	9,26	7,47	8,66	1,40	1,62	2,59
Hg	2	16,22	10,84	12,59	1,69	1,95	2,15
Al	3	18,07	11,66	13,53	1,75	2,02	2,07
Ga	3	15,31	10,44	12,11	1,65	1,92	2,19
In	3	11,50	8,62	10,01	1,50	1,74	2,41
Sn	4	14,83	10,22	11,86	1,64	1,89	2,22
Pb	4	13,19	9,45	10,97	1,57	1,82	2,30
Sb	5	16,54	10,99	12,75	1,70	1,97	2,14
Bi	5	14,04	9,85	11,43	1,61	1,86	2,26
Mn	4	32,61	17,28	20,05	2,13	2,46	1,70
Fe	2	16,90	11,15	12,94	1,71	1,98	2,12
Co	2	18,18	11,70	13,58	1,75	2,03	2,07
Ni	2	18,26	11,74	13,62	1,76	2,03	2,07

3) Les électrons dans le solide

3.3 Les électrons dans un milieu périodique

3.3.1 Théorème de Bloch (Floquet pour les Matheux)

$$H = T + V(\vec{r}) \quad H\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r})$$

$$\left. \begin{array}{l} V(\vec{r} + \vec{t}) = V(\vec{r}) \\ \vec{t} = p\vec{a} + q\vec{b} + r\vec{c} \end{array} \right\} \Rightarrow \Psi(\vec{r} + \vec{t}) = \Psi(\vec{r})? \quad \text{NON}$$

$$\text{MAIS} \quad |\Psi(\vec{r} + \vec{t})| = |\Psi(\vec{r})|$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \Psi(\vec{r} + \vec{a}) = \lambda_a \Psi(\vec{r}) \\ \Psi(\vec{r} + \vec{b}) = \lambda_b \Psi(\vec{r}) \\ \Psi(\vec{r} + \vec{c}) = \lambda_c \Psi(\vec{r}) \end{array} \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \Psi(\vec{r} + p\vec{a}) = \lambda_a^p \Psi(\vec{r}) \\ \Psi(\vec{r} + q\vec{b}) = \lambda_b^q \Psi(\vec{r}) \\ \Psi(\vec{r} + r\vec{c}) = \lambda_c^r \Psi(\vec{r}) \end{array} \right.$$

$$|\lambda_a| = |\lambda_b| = |\lambda_c| = 1$$

3) Les électrons dans le solide

- Conditions de BVK

$$\begin{cases} \Psi(\vec{r} + N_a \vec{a}) = \Psi(\vec{r}) \\ \Psi(\vec{r} + N_b \vec{b}) = \Psi(\vec{r}) \\ \Psi(\vec{r} + N_c \vec{c}) = \Psi(\vec{r}) \end{cases} \Rightarrow \lambda_a^{N_a} = \lambda_b^{N_b} = \lambda_c^{N_c} = 1$$

$$\lambda_a = e^{\frac{2i\pi n_a}{N_a}} \quad \lambda_b = e^{\frac{2i\pi n_b}{N_b}} \quad \lambda_c = e^{\frac{2i\pi n_c}{N_c}} \quad (n_a, n_b, n_c) \in \mathbb{Z}^3$$

$$\begin{aligned} \vec{k} &= \frac{n_a}{N_a} \vec{a}^* + \frac{n_b}{N_b} \vec{b}^* + \frac{n_c}{N_c} \vec{c}^* = k_a \vec{a}^* + k_b \vec{b}^* + k_c \vec{c}^* \\ \vec{t} &= p\vec{a} + q\vec{b} + r\vec{c} \end{aligned} \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} \vec{k} \\ \vec{t} \end{aligned}} \right\} \vec{k} \cdot \vec{t} = 2\pi(pk_a + qk_b + rk_c)$$

$$\lambda_{\vec{t}} = \lambda_a^p \lambda_b^q \lambda_c^r = e^{i\vec{k} \cdot \vec{t}}$$

$$\Psi(\vec{r} + \vec{t}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{t}} \Psi(\vec{r})$$

3) Les électrons dans le solide

- Le Théorème de Bloch: $\Psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r})$ avec $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ périodique

démonstration

$$\text{On pose } u_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \Psi(\vec{r})$$

$$u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{t}) = e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{r}+\vec{t})} \underbrace{\Psi(\vec{r} + \vec{t})}_{e^{i\vec{k}\cdot\vec{t}}\Psi(\vec{r})} = e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \Psi(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad \text{CQFD}$$

Expression dans une base d'onde plane

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{g}} c_{\vec{g}}(\vec{k}) e^{i\vec{g}\cdot\vec{r}} = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{g}} c_{\vec{g}}(\vec{k}) e^{i(\vec{k}+\vec{g})\cdot\vec{r}} = \sum_{\vec{g}} c_{\vec{k}+\vec{g}} \frac{e^{i(\vec{k}+\vec{g})\cdot\vec{r}}}{\sqrt{\Omega}}$$

$$|\Psi_{\vec{k}}\rangle = \sum_{\vec{g}} c_{\vec{k}+\vec{g}} |\vec{k} + \vec{g}\rangle \quad \langle \vec{r} | \vec{k} + \vec{g} \rangle = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\vec{k}+\vec{g})\cdot\vec{r}}$$

3) Les électrons dans le solide

\vec{k} Bon nombre quantique en milieu périodique

Potentiel périodique

Potentiel sphérique

$$\vec{k} \Leftrightarrow (n, l, m)$$

$$[H, T_t] = 0$$

$$[H, R] = 0$$

$$T_{\vec{t}}\Psi(\vec{r}) = \Psi(\vec{r} + \vec{t}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{t}}\Psi(\vec{r})$$

$e^{i\vec{k}\cdot\vec{t}}$ valeur propre de T_t

\vec{k}

« pseudo moment »

n'est pas vecteur propre de l'opérateur quantité de mouvement $\vec{P} = -i\hbar\vec{\nabla}$

(sauf pour les électrons libres)

$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$

$$1D \quad \frac{d}{dx} \Psi_k(x) = \frac{d}{dx} \left[e^{ikx} u_k(x) \right] = ik\Psi_k(x) + e^{ikx} \frac{du_k(x)}{dx}$$

La conservation de la quantité de mouvement n'est valable que pour un milieu « continu »: invariance par translation infinitésimale (Théorème de Noether)

Le potentiel cristallin induit une brisure de symétrie (translations discrètes \neq translations infinitésimales)

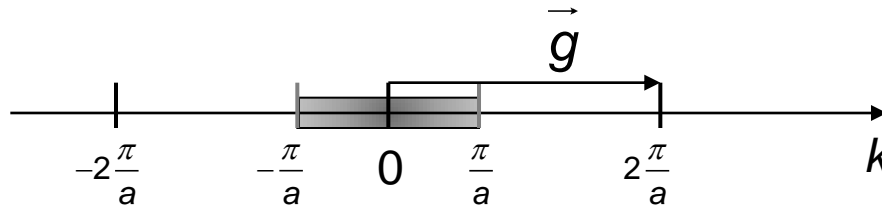
3) Les électrons dans le solide

3.3.2 Le retour de la zone de Brillouin

Th. de Bloch $\Psi(\vec{r} + \vec{t}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{t}}\Psi(\vec{r})$

$$\vec{k} \rightarrow \vec{k} + \vec{g} \xrightarrow{e^{i\vec{g}\cdot\vec{t}} = 1} \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \rightarrow \Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$$

On peut se restreindre à la première zone de Brillouin



$$\Psi(\vec{r}) = e^{i(\vec{k}-\vec{g})\cdot\vec{r}} [e^{i\vec{g}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r})]$$

•BVK

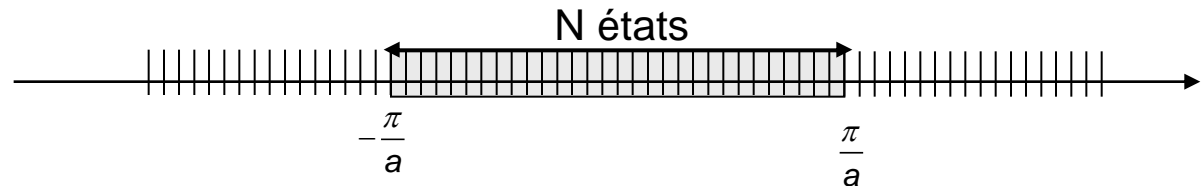
$$\begin{cases} \Psi(\vec{r} + \vec{L}_a) = \Psi(\vec{r}) \\ \Psi(\vec{r} + \vec{L}_b) = \Psi(\vec{r}) \\ \Psi(\vec{r} + \vec{L}_c) = \Psi(\vec{r}) \end{cases}$$

$$\begin{cases} \vec{L}_a = N_a \vec{a} \\ \vec{L}_b = N_b \vec{b} \\ \vec{L}_c = N_c \vec{c} \end{cases}$$

$$\vec{k} = \frac{n_a}{N_a} \vec{a}^* + \frac{n_b}{N_b} \vec{b}^* + \frac{n_c}{N_c} \vec{c}^*$$

$$n_i \in \left[-\frac{N_i}{2}, \frac{N_i}{2} \right]$$

$$\delta k = \frac{\|\vec{a}^*\|}{N_a} \sim \frac{2\pi}{L_a}$$



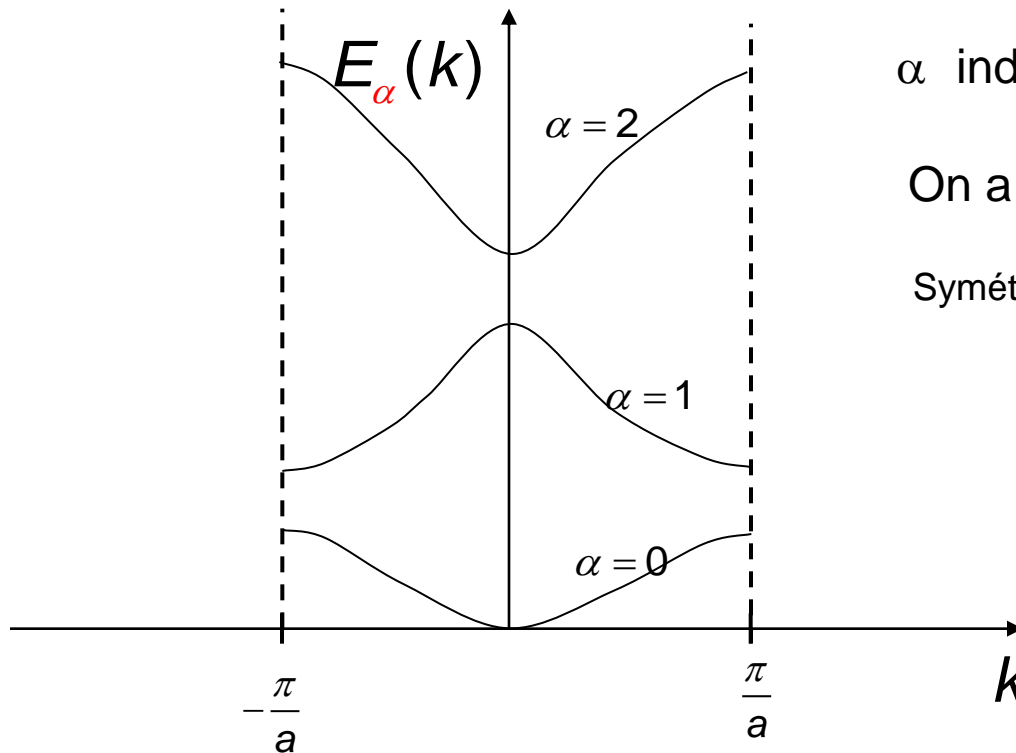
3) Les électrons dans le solide

3.3.3 Structure de bandes

$$\Psi_{\alpha, \vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{\alpha, \vec{k}}(\vec{r})$$

$$H\Psi_{\alpha, \vec{k}}(\vec{r}) = E_{\alpha}(k)\Psi_{\alpha, \vec{k}}(\vec{r})$$

Relation de dispersion = structure de bandes $E_{\alpha}(k)$



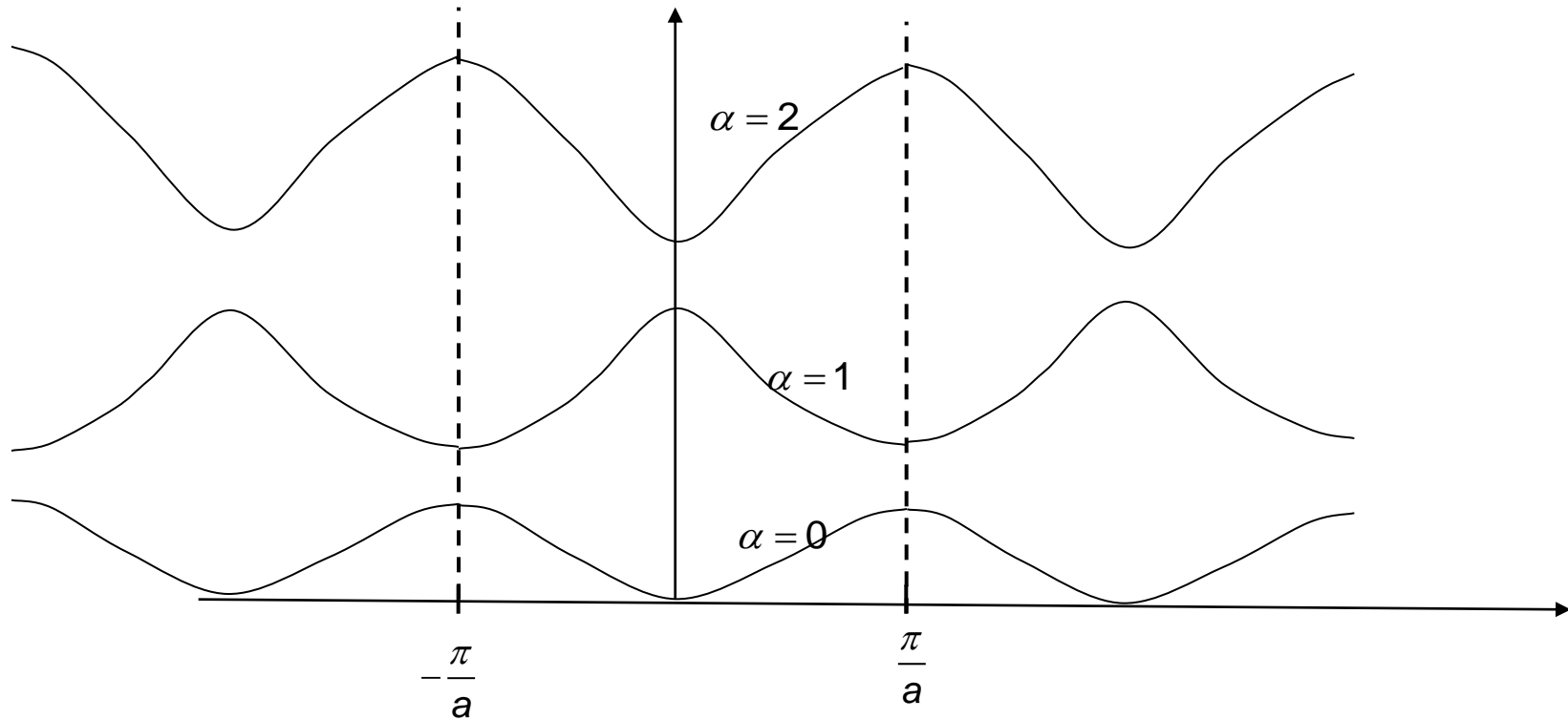
α indice (discret) de bande

On a souvent: $E(-k) = E(k)$

Symétrie par renversement du temps..

3) Les électrons dans le solide

- Schéma de zone étendue $E_{\alpha}(\vec{k} + \vec{g}) = E_{\alpha}(\vec{k})$

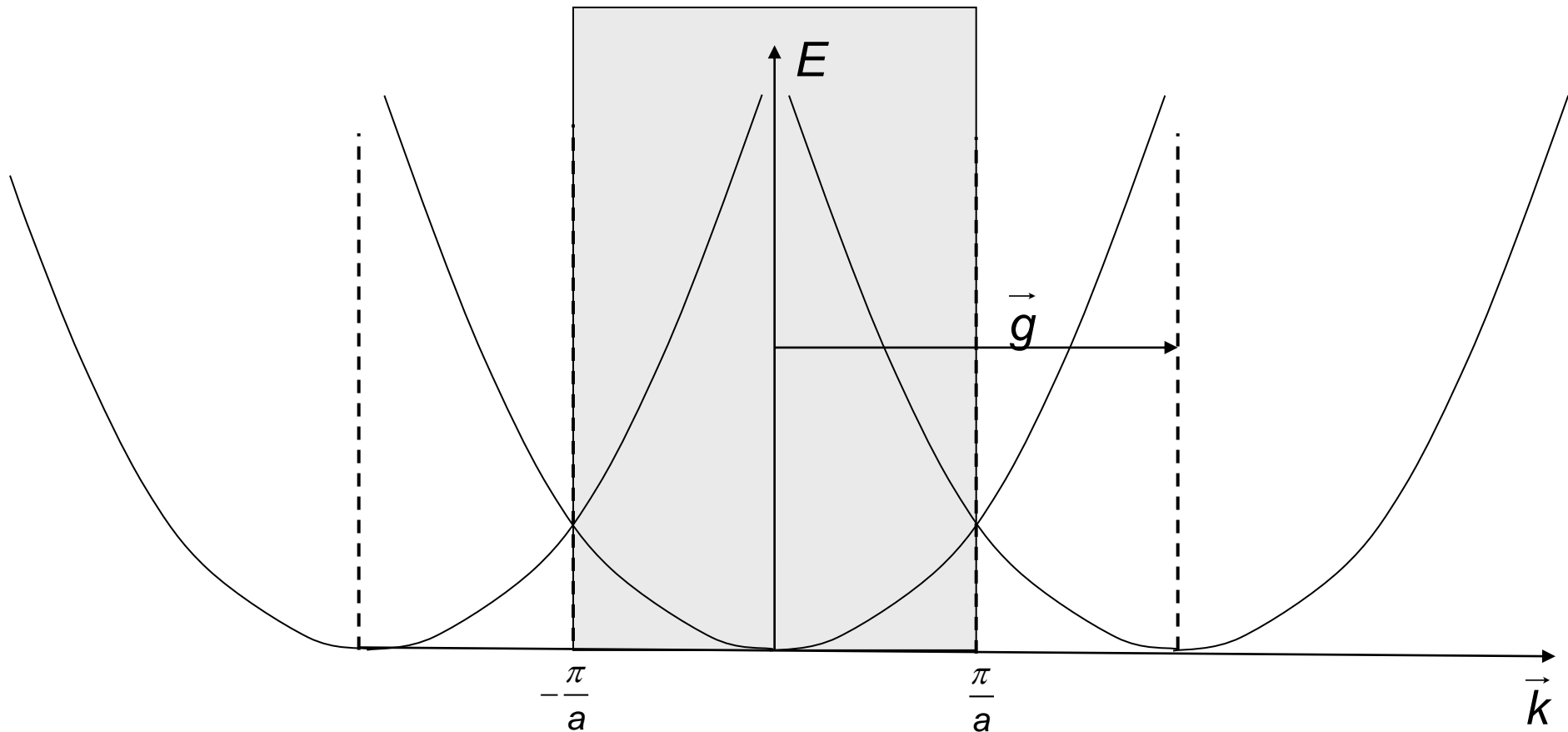


3) Les électrons dans le solide

- Les électrons libres et leur « repliement »

$$e^{ikx} = e^{i(k - \frac{2\pi}{a})x} e^{\frac{2i\pi}{a}x}$$

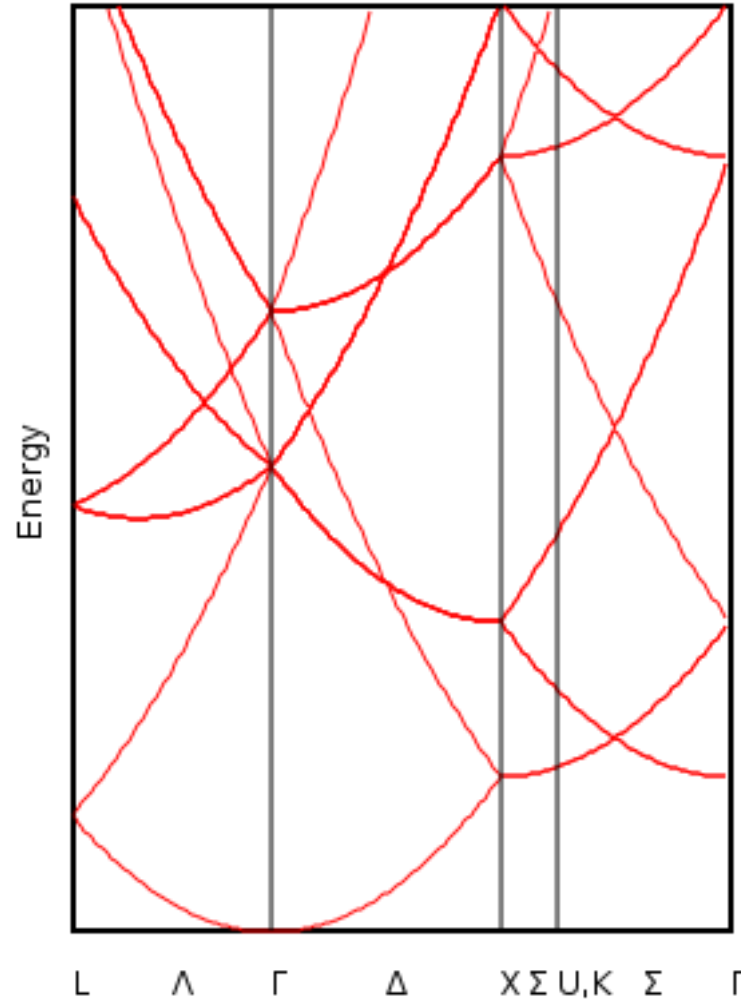
1D



3) Les électrons dans le solide

- Le repliement diabolique: les électrons libres sur un réseau CFC

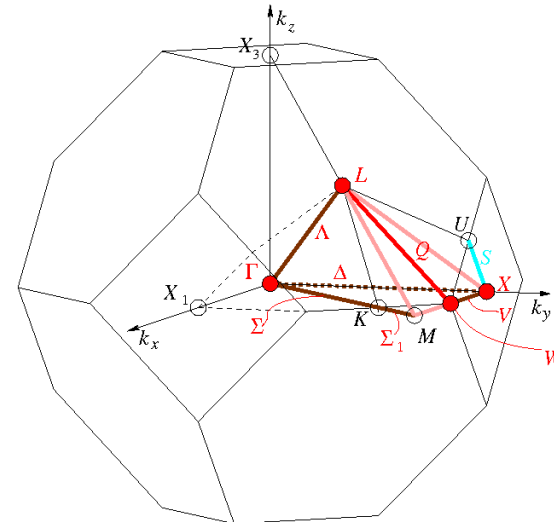
3D



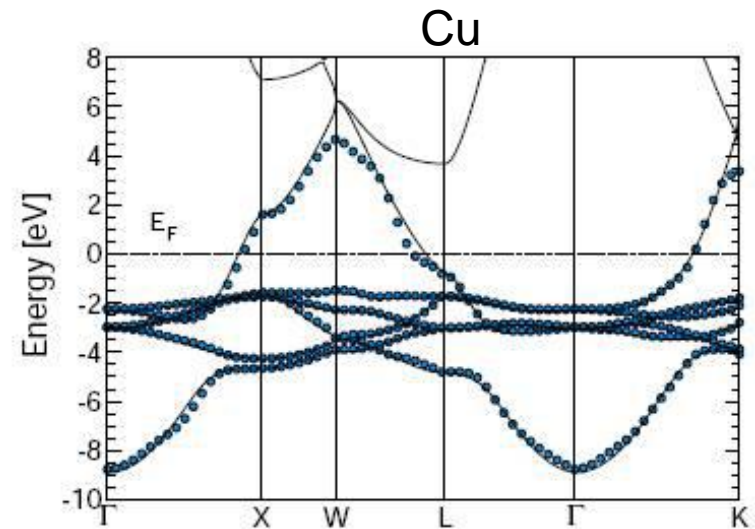
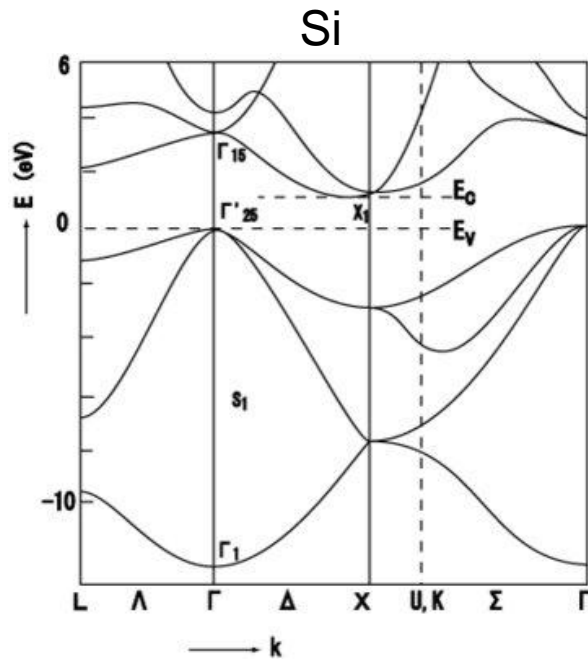
3) Les électrons dans le solide

- Se balader dans la zone de Brillouin

PZB CFC



© bilbao crystallographic server
<http://www.cryst.ehu.es>

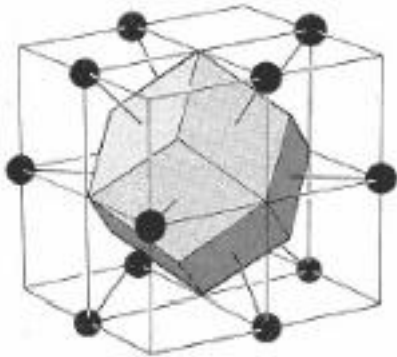


3) Les électrons dans le solide

3.3.4 Méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger

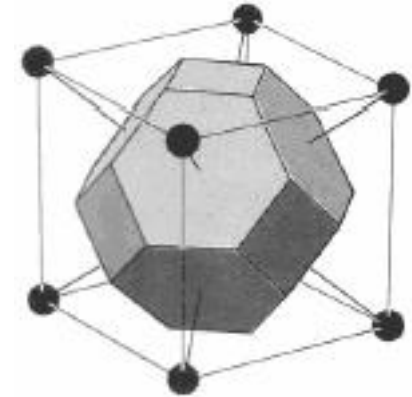
$$H\Psi_{\alpha, \vec{k}}(\vec{r}) = E_{\alpha}(k)\Psi_{\alpha, \vec{k}}(\vec{r})$$

- Résolution d'une équation aux dérivées partielles à l'intérieur de la cellule de Wigner Seitz



$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r})$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{\nabla} + i\vec{k})^2 + V(\vec{r}) \right] u_{\vec{k}}(\vec{r}) = E(\vec{k}) u_{\vec{k}}(\vec{r})$$



Pb: conditions aux « bord » et raccordement

3) Les électrons dans le solide

- Choix d'une bonne base → Diagonalisation d'une matrice

Base d'ondes planes

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{g}} c_{\vec{k}+\vec{g}} e^{i(\vec{k}+\vec{g})\cdot\vec{r}}$$

$$\rightarrow \text{base } |\vec{k} + \vec{g}\rangle \quad \langle \vec{r} | \vec{k} + \vec{g}\rangle = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\vec{k}+\vec{g})\cdot\vec{r}}$$

$$\rightarrow \text{Matrice Hamiltonienne } H_{\vec{g},\vec{g}'}(\vec{k}) = \langle \vec{k} + \vec{g} | H | \vec{k} + \vec{g}' \rangle = \langle \vec{k} + \vec{g} | T + V | \vec{k} + \vec{g}' \rangle$$

$$\langle \vec{k} + \vec{g} | T | \vec{k} + \vec{g}' \rangle = \frac{\hbar^2}{2m} \|\vec{k} + \vec{g}\|^2 \delta_{\vec{g},\vec{g}'}$$

$$\begin{aligned} \langle \vec{k} + \vec{g} | V | \vec{k} + \vec{g}' \rangle &= \langle \vec{k} + \vec{g} | \sum_{\vec{t}} V_{at}(\vec{r} - \vec{t}) | \vec{k} + \vec{g}' \rangle = \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{t}} \underbrace{e^{-i(\vec{g}-\vec{g}')\cdot\vec{t}}}_1 \int e^{-i(\vec{g}-\vec{g}')\cdot\vec{r}} V_{at}(\vec{r}) d^3r \\ &= \frac{1}{\omega} \int e^{-i(\vec{g}-\vec{g}')\cdot\vec{r}} V_{at}(\vec{r}) d^3r = V_{at}(\vec{g} - \vec{g}') \end{aligned}$$

3) Les électrons dans le solide

avantages:

- La base des ondes planes est complète
- Les expressions sont relativement simples (forces etc..)
- Utilisation massive de la transformée de Fourier rapide

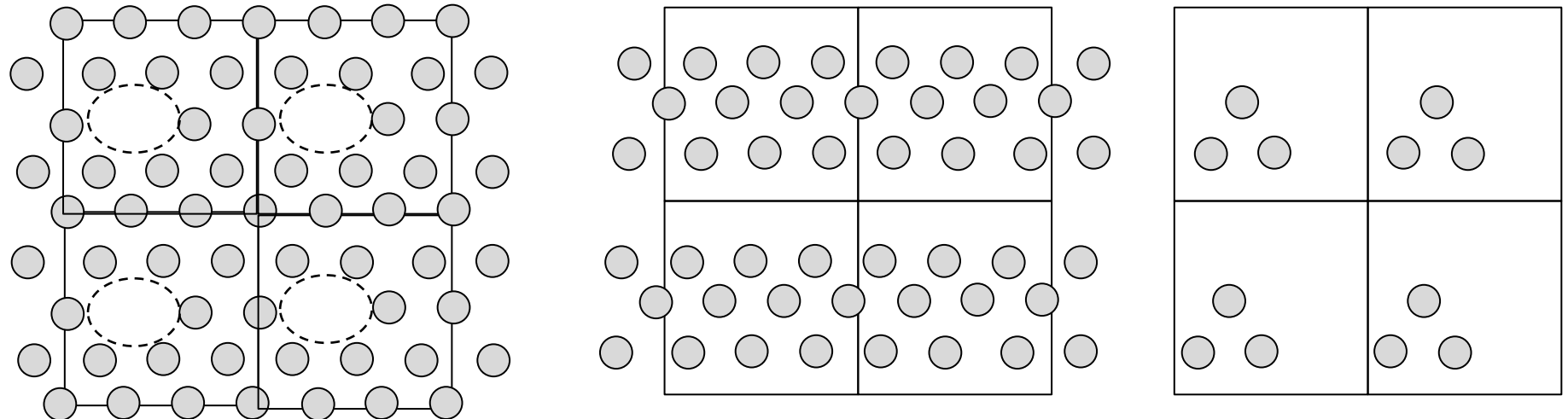
Problèmes

- H est en principe de taille infinie!!!



Rayon de coupure: inclure tous les vecteurs \mathbf{g} tels que $\frac{\hbar^2}{2m} \|\vec{k} + \vec{g}\|^2 \leq E_c$

- Conditions périodiques imposées: Problème pour les systèmes (semi) finis..



3) Les électrons dans le solide

Base localisée (orbitales (pseudo)atomiques)

Base du sous espace des fonctions de valences $|\varphi_{n,\lambda}\rangle$ $\left\{ \begin{array}{l} n = 1, \dots, N : \text{indice de site atomique} \\ \lambda = 1, \dots, n_{orb} : \text{indice d'orbital} \end{array} \right.$

$$H_{n\lambda, m\mu} = \langle n\lambda | H | m\mu \rangle$$

$$H_{n\lambda, m\mu} = 0 \quad \text{si} \quad |\vec{R}_n - \vec{R}_m| > R_c$$

Matrice tridiagonale

$$H = \begin{pmatrix} H_1 & \ddots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ & \ddots & & \ddots & 0 & 0 & 0 \\ \ddots & \dots & H_n & \dots & H_{n,m} & 0 & 0 \\ 0 & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & H_{m,n} & \dots & H_m & \ddots & \\ 0 & 0 & 0 & \ddots & & & \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \ddots & & H_N \end{pmatrix}$$

$H_{n,m}$ Matrice bloc de taille $n_{orb} \times n_{orb}$

$n = m$ Termes diagonaux

$n \neq m$ Termes de « sauts »

H Matrice de taille $(n_{orb} \times N) \times (n_{orb} \times N)$

3) Les électrons dans le solide

Application du théorème de Bloch

$$|\Psi_k\rangle = \sum_n e^{ik \cdot R_n} |\varphi_{n,\lambda}\rangle$$

$$H(k) = \sum_{n,m} e^{-ik \cdot (R_n - R_m)} H_{n\lambda, m\mu}$$

avantages:

- La base est de taille minimale et locale

Problèmes:

- La base n'est pas complète et parfois difficile à « optimiser »
- Les expressions sont parfois compliquées (forces etc..)

3) Les électrons dans le solide

→ Structure de bandes

Principe

Diagonalisation de $H(\vec{k})$ pour chaque k dans la PZB

$$H(\vec{k})C_{\alpha}(\vec{k}) = E_{\alpha}(\vec{k})C_{\alpha}(\vec{k})$$

