

3) Les électrons dans le solide

3.4 Méthode des Liaisons fortes

3.4.1 Rappel: la molécule H_2

Hamiltonien à un électron $H = T + V_a + V_b$

LCAO $|\Psi\rangle = C_a |\Psi_a\rangle + C_b |\Psi_b\rangle$

$$|\Psi_a\rangle, |\Psi_b\rangle$$

Base orthonormée

$$\langle \Psi_a | \Psi_b \rangle = 0$$

(hypothèse simplificatrice)

$|\Psi_{a(b)}\rangle$ Solution de l'équation de Schrödinger de l'atome a (b)

$$(T + V_a) |\Psi_a\rangle = E_0 |\Psi_a\rangle \quad (T + V_b) |\Psi_b\rangle = E_0 |\Psi_b\rangle$$

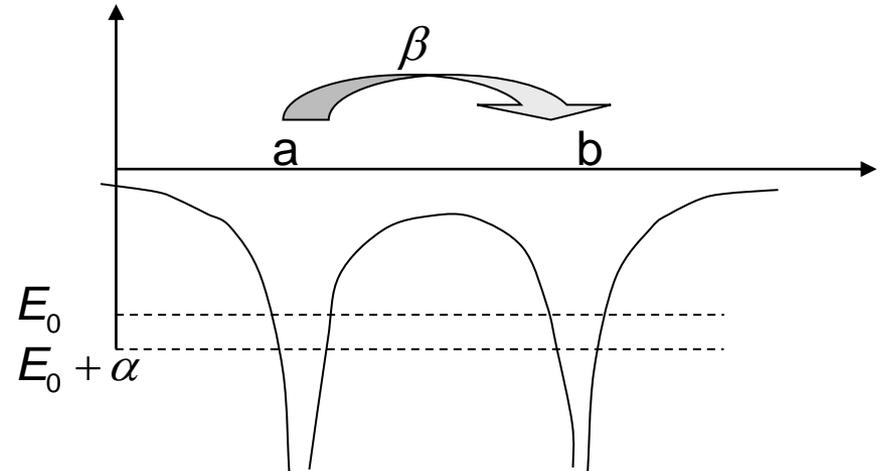
3) Les électrons dans le solide

- Intégrale de dérive

$$\alpha = \langle \Psi_a | V_b | \Psi_a \rangle < 0$$

- Intégrale de « saut »

$$\beta = \langle \Psi_a | V_a | \Psi_b \rangle < 0$$



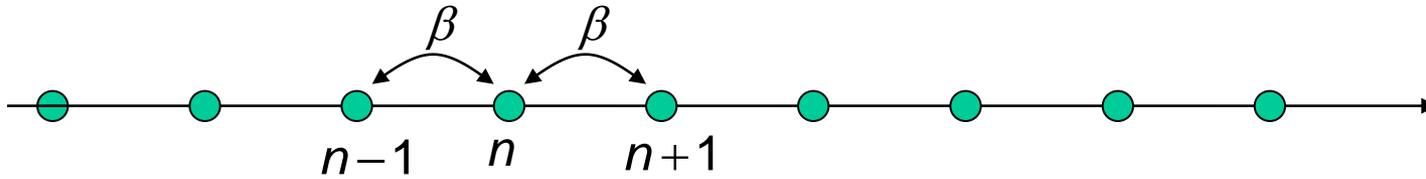
- Matrice Hamiltonienne $H = \langle \Psi_{a,b} | H | \Psi_{a,b} \rangle$

$$H = \begin{pmatrix} E_0 + \alpha & \beta \\ \beta & E_0 + \alpha \end{pmatrix} \xrightarrow{\text{diagonalisation}}$$

The diagram shows the energy levels of the system. The energy levels are E_0 , $E_0 + \alpha$, $E_0 + \alpha - \beta$, and $E_0 + \alpha + \beta$. The energy levels $E_0 + \alpha - \beta$ and $E_0 + \alpha + \beta$ are split by a distance of $2|\beta|$.

3) Les électrons dans le solide

3.4.2 La chaîne linéaire monoatomique en bande s: du fini à l'infini



$$H = T + \sum_{n=1}^N V_n \quad (T + V_n)|n\rangle = E_0|n\rangle$$

Matrice Hamiltonienne $H_{n,m} = \langle n|H|m\rangle$

$$H_{n,n} = \langle n|H|n\rangle = \underbrace{\langle n|T + V_n|n\rangle}_{E_0} + \underbrace{\langle n|\sum_{p \neq n} V_p|n\rangle}_{\alpha} = E_0 + \alpha$$

$$\begin{aligned} H_{n,m} &= \langle n|H|m\rangle = \underbrace{\langle n|T + V_n|m\rangle}_0 + \langle n|\sum_{p \neq n} V_p|m\rangle \\ &= \langle n|V_m|m\rangle + \underbrace{\langle n|\sum_{\substack{p \neq n \\ p \neq m}} V_p|m\rangle}_{\text{intégrale à 3 centres}} = \beta \end{aligned}$$

$$H_{n,m} \approx 0 \quad (\text{sauf si } m = n \pm 1)$$

3) Les électrons dans le solide

$$H = \begin{pmatrix} E_0 + \alpha & \beta & 0 & \dots & 0 \\ \beta & E_0 + \alpha & \ddots & 0 & \vdots \\ 0 & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ \vdots & 0 & \ddots & E_0 + \alpha & \beta \\ 0 & \dots & 0 & \beta & E_0 + \alpha \end{pmatrix} \quad \text{Matrice tridiagonale}$$

Equation de Shrodinger $H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$ avec $|\Psi\rangle = \sum_{n=1}^N c_n |n\rangle$

$$E_0 + \alpha = 0 \quad \begin{pmatrix} 0 & \beta & 0 & \dots & 0 \\ \beta & 0 & \ddots & 0 & \vdots \\ 0 & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ \vdots & 0 & \ddots & 0 & \beta \\ 0 & \dots & 0 & \beta & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ \vdots \\ c_N \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ \vdots \\ c_N \end{pmatrix}$$

Référence d'énergie

3) Les électrons dans le solide

Système d'équations linéaires

$$\left\{ \begin{array}{l} \beta c_0 + \beta c_2 = E c_1 \\ \beta c_1 + \beta c_3 = E c_2 \\ \vdots \\ \beta c_{n-1} + \beta c_{n+1} = E c_n \\ \vdots \\ \beta c_{N-1} + \beta c_{N+1} = E c_N \end{array} \right.$$

Équation générique

$$c_{n-1} - x c_n + c_{n+1} = 0$$

$$x = \frac{E}{\beta}$$

•Cas fini

$$c_0 = c_{N+1} = 0$$

•Cas périodique (BVK)

$$c_0 = c_N \quad ; \quad c_{N+1} = c_1$$

$$\begin{pmatrix} 0 & \beta & 0 & \dots & \beta \\ \beta & 0 & \ddots & 0 & \vdots \\ 0 & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ \vdots & 0 & \ddots & 0 & \beta \\ \beta & \dots & 0 & \beta & 0 \end{pmatrix}$$

Solutions sous la forme

$$c_n = A e^{in\theta} + B e^{-in\theta}$$

$$c_{n-1} - x c_n + c_{n+1} = 0$$

$$\left\{ \begin{array}{l} x = 2 \cos \theta \\ E = 2 \beta \cos \theta \end{array} \right.$$

3) Les électrons dans le solide

Conditions aux limites → valeurs possibles pour θ

•Cas fini
(segment)

$$c_0 = c_{N+1} = 0$$

$$c_0 = A + B \Rightarrow A = -B \Rightarrow c_n = 2iA \sin n\theta$$

$$c_{N+1} = 0 \Rightarrow \sin(N+1)\theta = 0 \Rightarrow \theta = \frac{j\pi}{N+1} \quad j = 1, 2, \dots, N$$

$$c_n^j = \frac{2iA \sin\left(\frac{nj\pi}{N+1}\right)}{D} \xrightarrow{\sum_{n=1}^N |c_n^j|^2 = 1} c_n^j = \sqrt{\frac{2}{N+1}} \sin\left(\frac{nj\pi}{N+1}\right)$$

•Cas périodique
(cycle)

$$c_0 = c_N \quad ; \quad c_{N+1} = c_1$$

$$c_n = Ae^{in\theta}$$

$$c_0 = c_N \Rightarrow e^{iN\theta} = 1 \Rightarrow \theta = \frac{2j\pi}{N} \quad j = 0, 1, \dots, N-1$$

$$c_n = Ae^{\frac{2i\pi nj}{N}} \xrightarrow{\sum_{n=1}^N |c_n^j|^2 = 1} c_n^j = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{\frac{2i\pi nj}{N}}$$

3) Les électrons dans le solide

segment

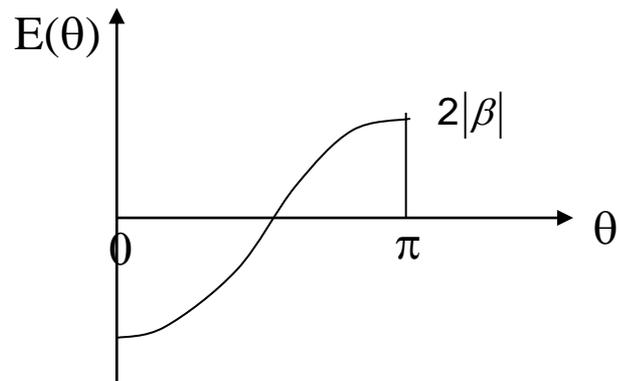
$$\theta_j = \frac{j\pi}{N+1} \quad j = 1, 2, \dots, N$$

$$0 < \theta < \pi$$

$$c_n^j = \sqrt{\frac{2}{N+1}} \sin(n\theta_j)$$

(θ et $-\theta$ même solution)

$$E_j = 2\beta \cos \theta_j$$



cycle

$$\theta_j = \frac{2j\pi}{N} \quad j = 0, 2, \dots, N-1$$

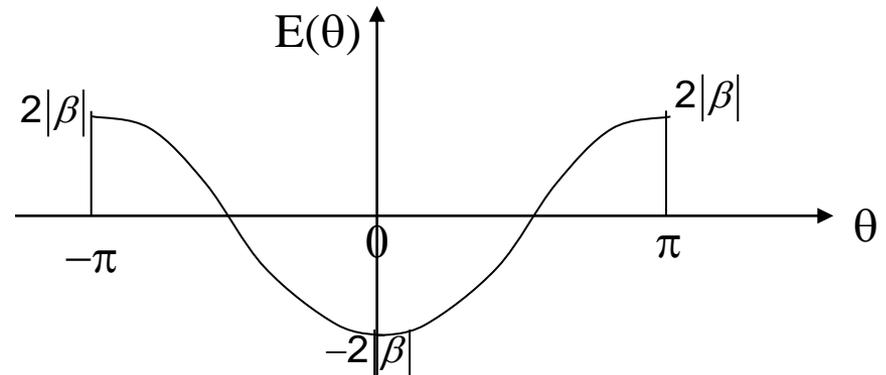
ou $j = -N/2, \dots, 0, N/2$

$$-\pi < \theta < \pi$$

$$c_n^j = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{in\theta_j}$$

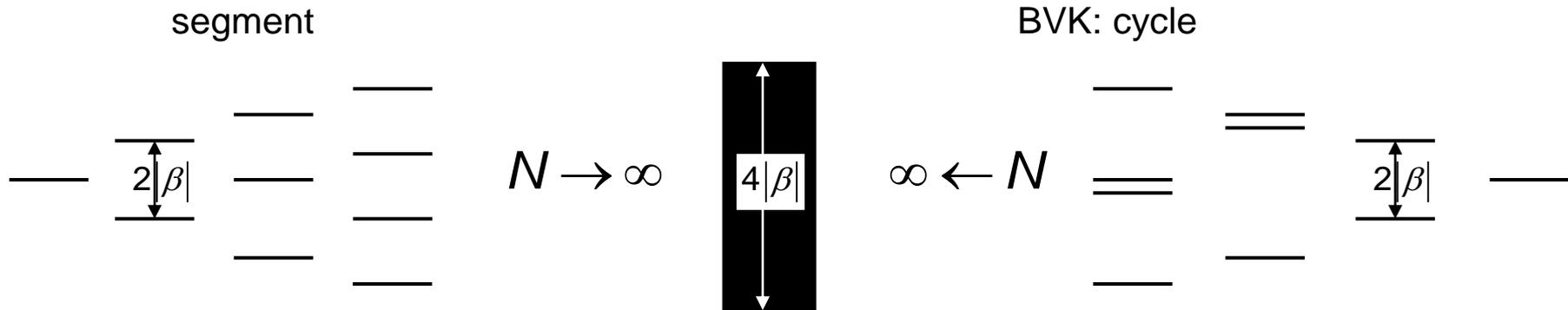
(θ et $-\theta$ solutions différentes mais même énergie)
symétrie $k \leftrightarrow -k$

$$E_j = 2\beta \cos \theta_j$$

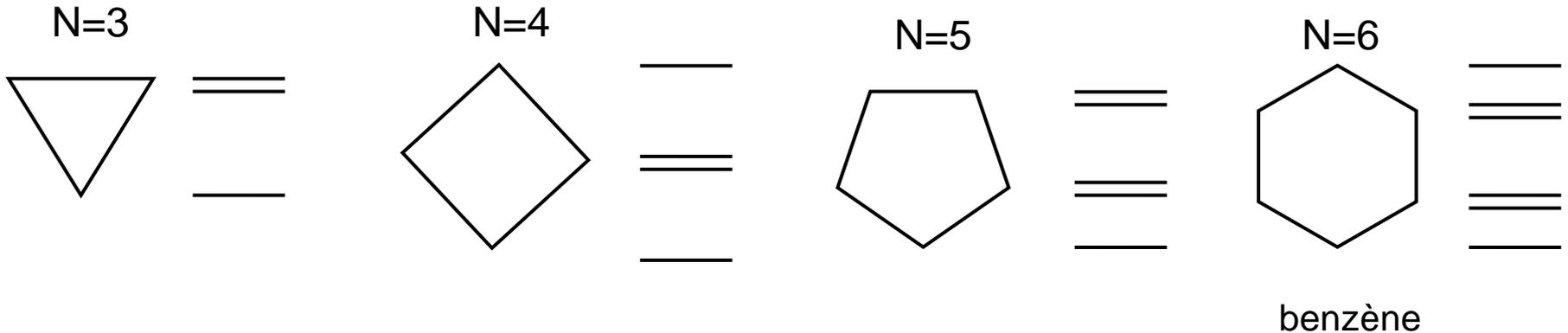


3) Les électrons dans le solide

du fini à l'infini



Moyen mnémotechnique pour obtenir le spectre des « cycles »



3) Les électrons dans le solide

Comment construire des solutions « réelles » dans le cas cyclique?

Hamiltonien réel

$$\begin{pmatrix} 0 & \beta & 0 & \dots & \beta \\ \beta & 0 & \ddots & 0 & \vdots \\ 0 & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ \vdots & 0 & \ddots & 0 & \beta \\ \beta & \dots & 0 & \beta & 0 \end{pmatrix}$$

Il doit exister des vecteurs propres réels!

$$c_n^j = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{in\theta_j}$$

$$c_n^{-j} = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{in\theta_{-j}} = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{-in\theta_j}$$

Deux solutions distinctes mais de même énergie
 $E_j = 2\beta \cos \theta_j = 2\beta \cos(-\theta_j)$

$$a_n^j = \frac{1}{\sqrt{2N}} \left(e^{in\theta_j} + e^{-in\theta_j} \right) = \sqrt{\frac{2}{N}} \cos \theta_j$$

$$b_n^j = \frac{1}{\sqrt{2N}} \left(\frac{e^{in\theta_j} - e^{-in\theta_j}}{i} \right) = \sqrt{\frac{2}{N}} \sin \theta_j$$

Deux solutions distinctes de même énergie
MAIS PAS DES FONCTIONS DE BLOCH

Sauf si $\theta_j = 0$

3) Les électrons dans le solide

3.4.3 Le retour des fonctions de Bloch

système périodique: Théorème de Bloch

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

La chaîne linéaire avec une orbitale par site

$$|\Psi\rangle = \sum_n c_n |n\rangle \quad \Psi(\vec{r}) = \langle \vec{r} | \Psi \rangle = \sum_n c_n \underbrace{\varphi(\vec{r} - n\vec{a})}_{\langle \vec{r} | n \rangle}$$

$$\left. \begin{aligned} \Psi(\vec{r} + \vec{a}) &= \sum_n c_n \varphi(\vec{r} - (n-1)\vec{a}) = \sum_n c_{n+1} \varphi(\vec{r} - n\vec{a}) \\ \Psi(\vec{r} + \vec{a}) &= e^{i\vec{k}\cdot\vec{a}} \Psi(\vec{r}) = \sum_n e^{ika} c_n \varphi(\vec{r} - n\vec{a}) \end{aligned} \right\} \Rightarrow c_{n+1} = e^{ika} c_n$$

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

$$c_n = A e^{ikna}$$

$$\text{BVK} \quad \Psi(\vec{r} + N\vec{a}) = \Psi(\vec{r})$$

$$e^{ikNa} = 1 \Rightarrow k = \frac{2j\pi}{Na} = \theta_j \quad j = 0, 1, \dots, N-1$$

3) Les électrons dans le solide

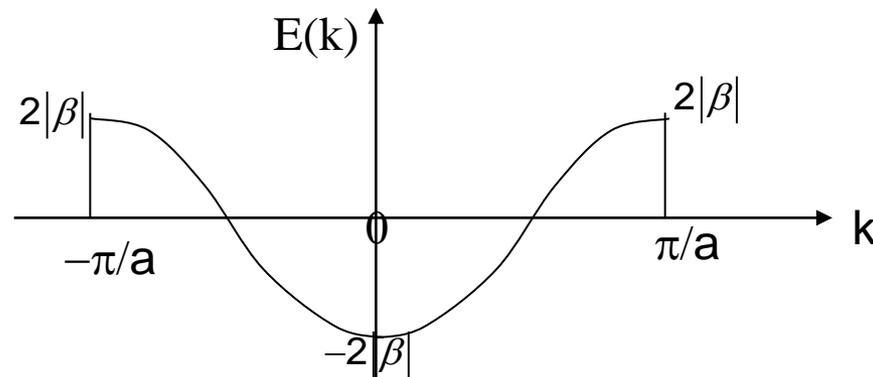
Diagonalisation du Hamiltonien dans la base des fonctions de Bloch

fonction de Bloch $|k\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{ikna} |n\rangle$

$$H|k\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{ikna} H|n\rangle \quad \text{avec} \quad H|n\rangle = \beta(|n-1\rangle + |n+1\rangle)$$

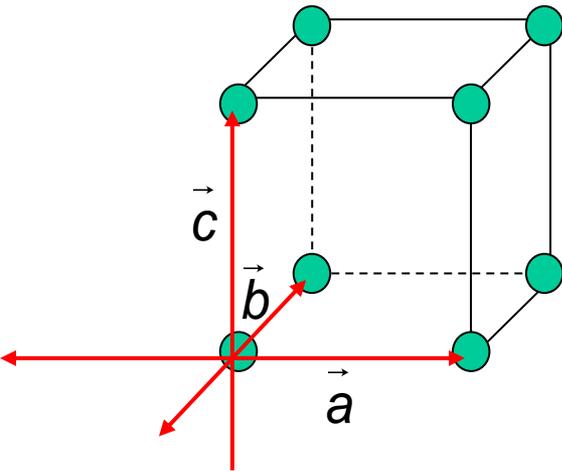
$$H|k\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \beta \sum_n e^{ikna} (|n-1\rangle + |n+1\rangle) = \beta(e^{ika} + e^{-ika}) \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{ikna} |n\rangle$$

$$H|k\rangle = 2\beta \cos ka |k\rangle$$



3) Les électrons dans le solide

Réseau cubique



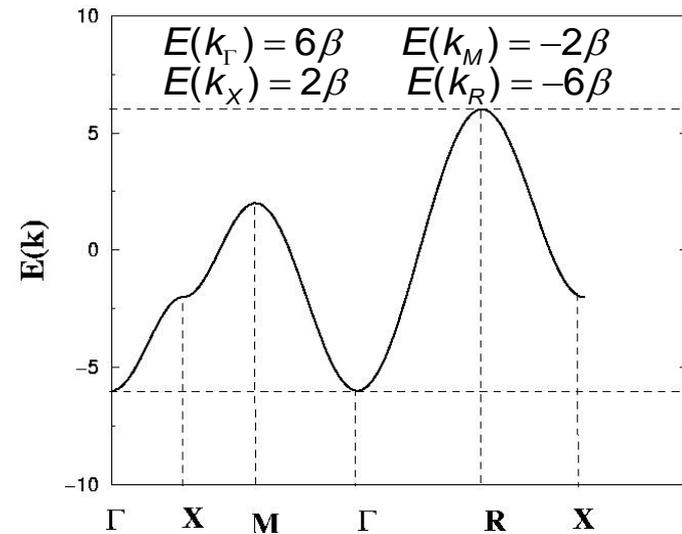
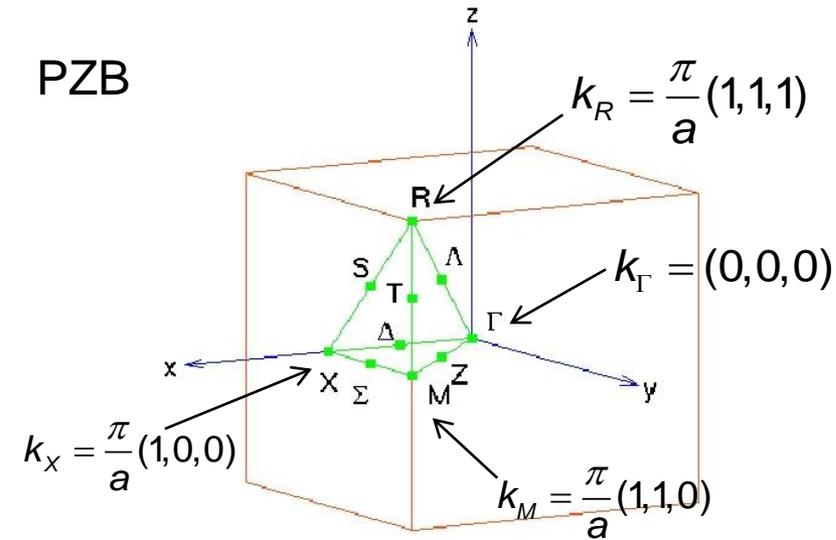
$$|\vec{k}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{i\vec{k}\cdot\vec{t}_n} |\vec{t}_n\rangle$$

$$H|\vec{k}\rangle = E(k)|\vec{k}\rangle$$

$$H|\vec{t}\rangle = \beta(|\vec{t}+\vec{a}\rangle + |\vec{t}-\vec{a}\rangle + |\vec{t}+\vec{b}\rangle + |\vec{t}-\vec{b}\rangle + |\vec{t}+\vec{c}\rangle + |\vec{t}-\vec{c}\rangle)$$

$$E(k) = 2\beta [\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a]$$

PZB



3) Les électrons dans le solide

Liaisons fortes (LF) dans une base d'orbitales atomiques $\lambda=(s,p,d,\dots)$

$$\text{Base: } |n, \lambda\rangle \quad \begin{cases} \lambda = 1 \cdots n_{orb} & \text{Indice d'orbitale} \\ n = 1 \cdots N & \text{Indice de site du réseau de Bravais} \end{cases}$$

$$n_{orb} \text{ Fonctions de Bloch } |\vec{k}, \lambda\rangle = \sum_{n, \lambda} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} |n, \lambda\rangle$$

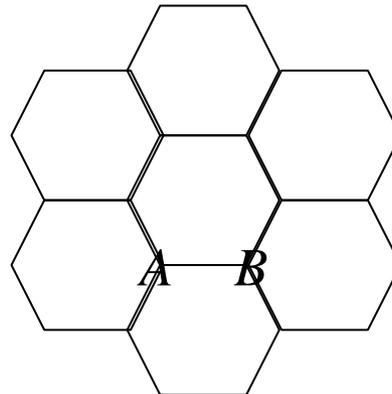
$$\text{Matrice Hamiltonienne } H(k) \quad \langle \vec{k}, \lambda | H | \vec{k}, \mu \rangle$$

Diagonalisation d'une matrice de taille $(n_{orb} \times n_{orb}) \Rightarrow n_{orb}$ bandes

Si il y a p atomes par maille $H : (pn_{orb} \times pn_{orb}) \Rightarrow p \times n_{orb}$ bandes

Voir TD sur le graphène

2 atomes par maille
1 orbitale par atome p_z



3) Les électrons dans le solide

$\lambda = s$ \longrightarrow 1 bande LF

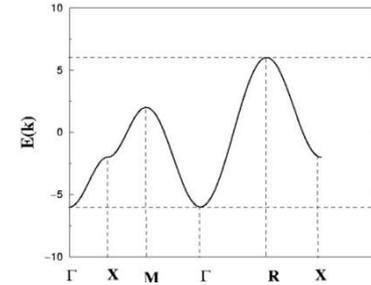
$\lambda = p$ \longrightarrow 3 bandes LF

$\lambda = s, p$ \longrightarrow 4 bandes LF

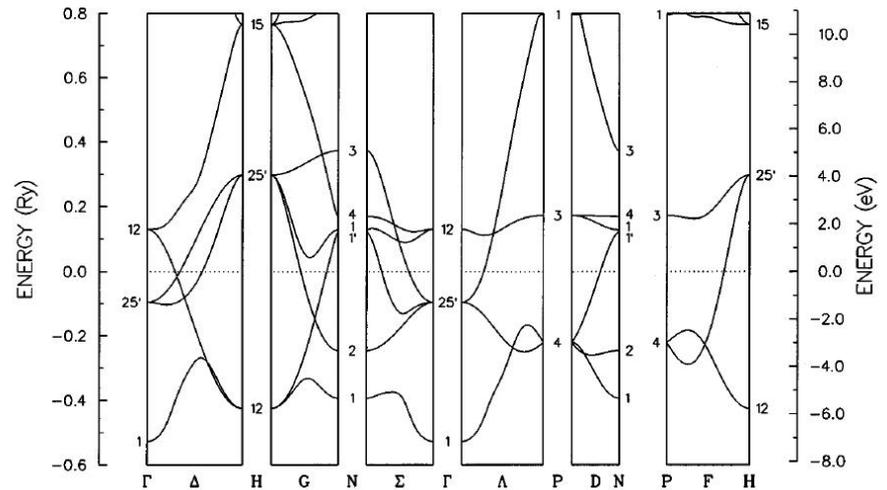
$\lambda = d$ \longrightarrow 5 bandes LF

$\lambda = s, p, d$ \longrightarrow 9 bandes LF

Structure de bandes
du « cubium »

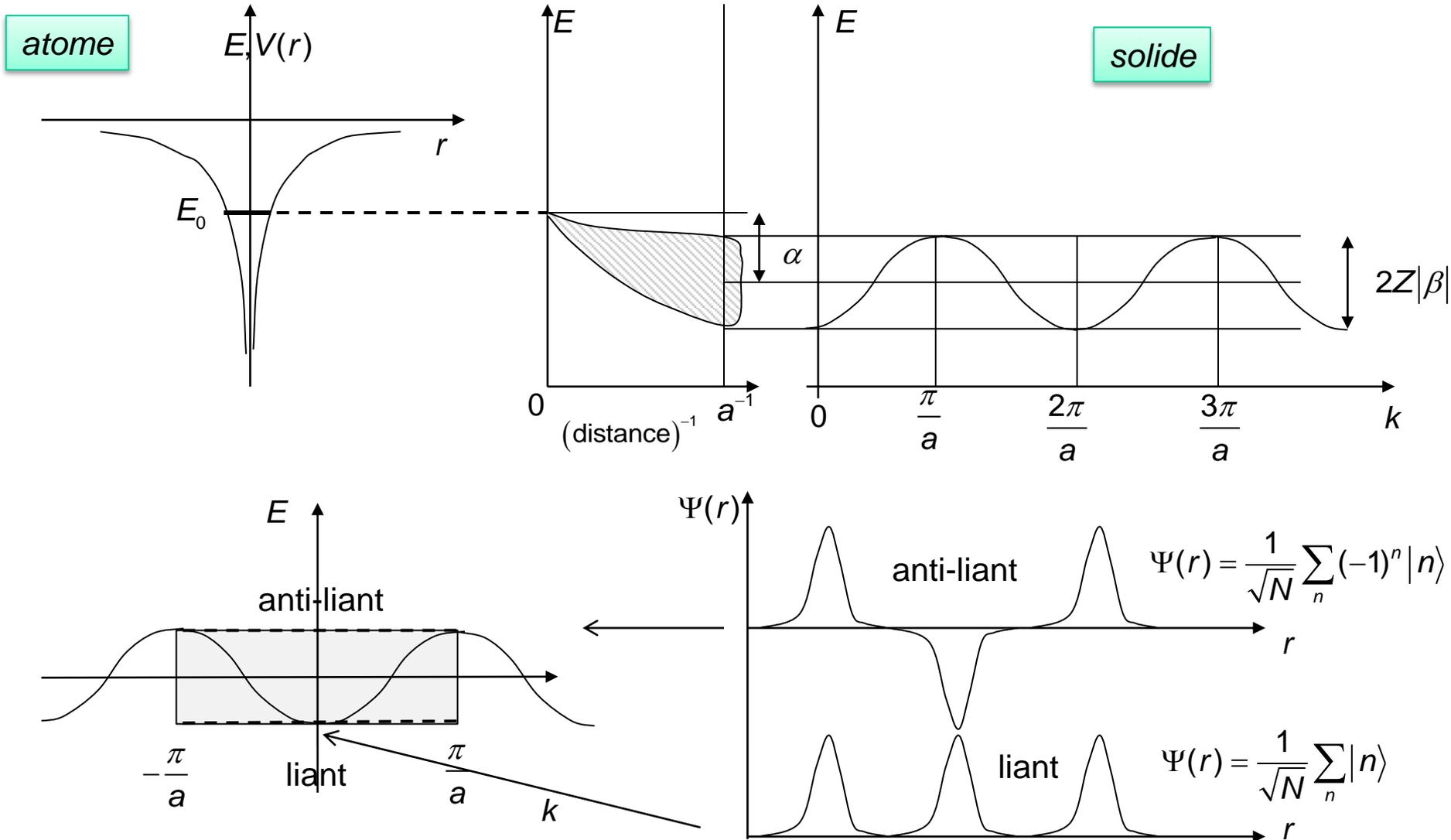


Structure de bandes de Mo bcc
Mo BCC SK

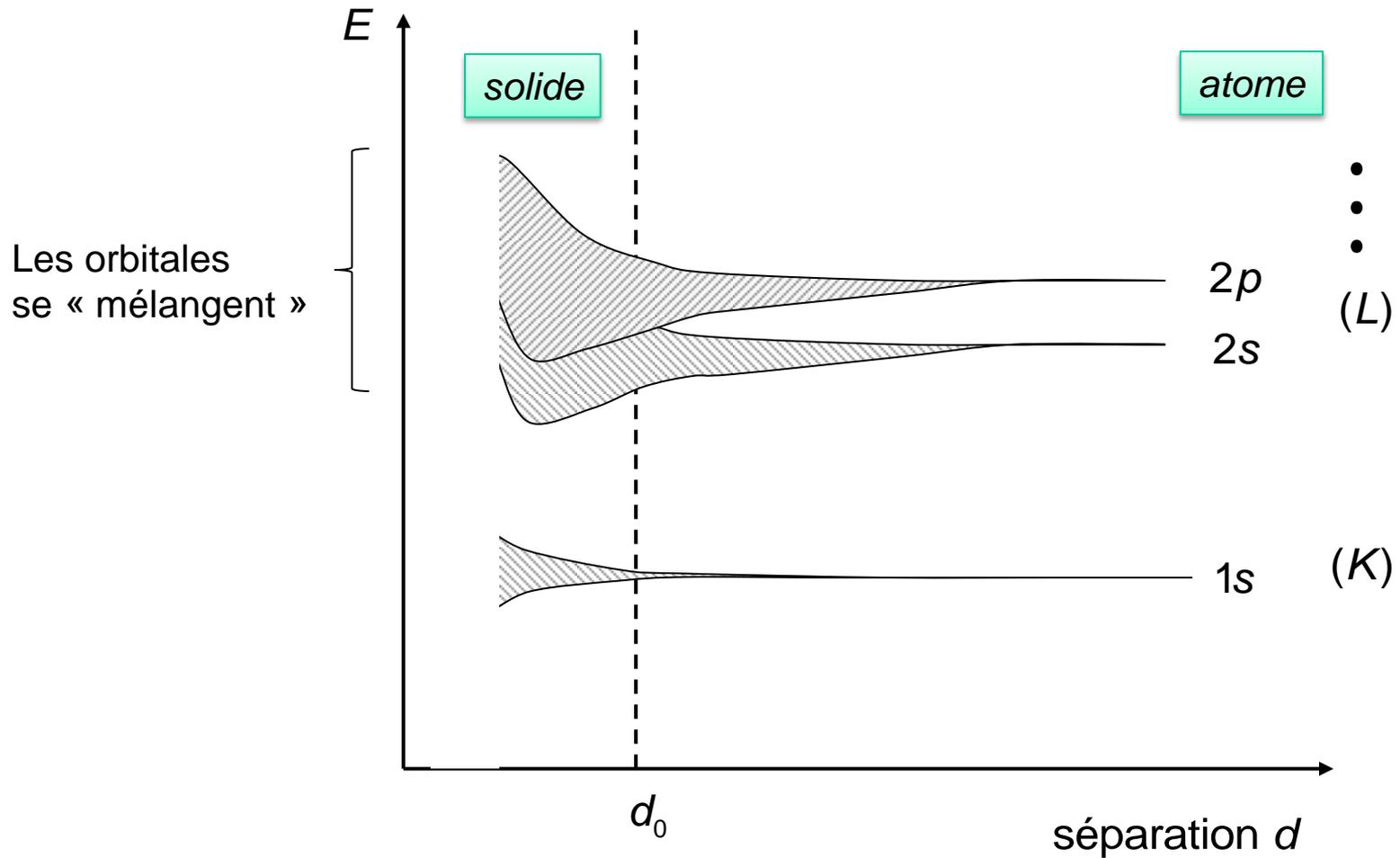


3) Les électrons dans le solide

3.4.4 De l'atome au solide



3) Les électrons dans le solide



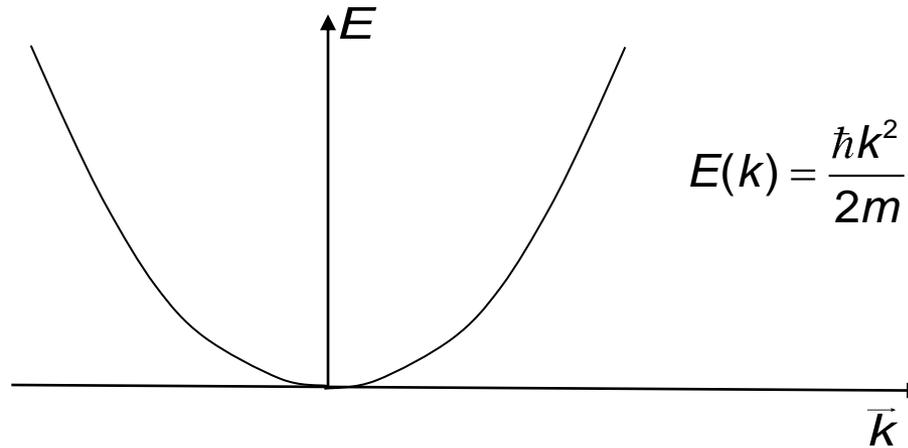
3) Les électrons dans le solide

3.5 Les électrons presque libres

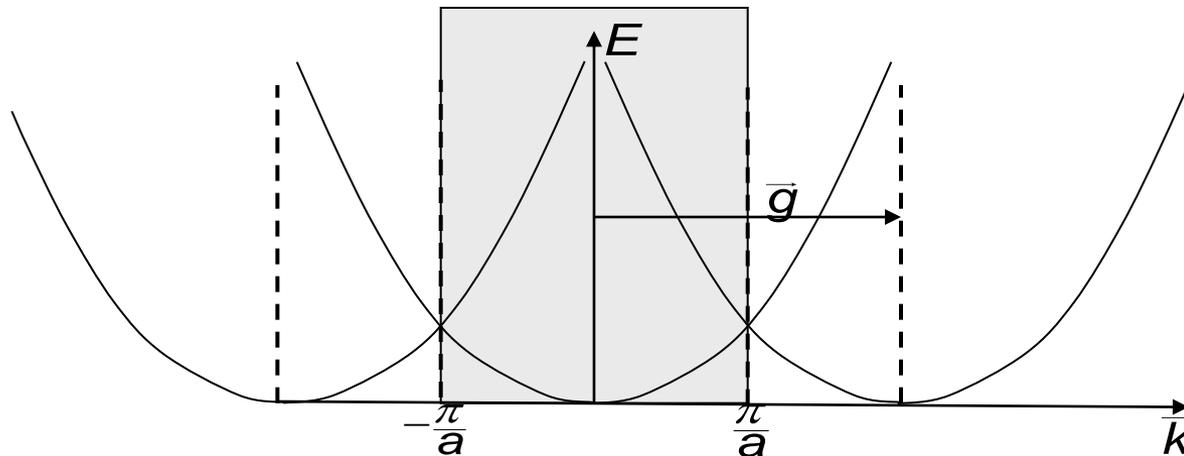
3.5.1 schéma de zone réduite et étendue

- Les électrons libres: zone étendue

$$H = T$$



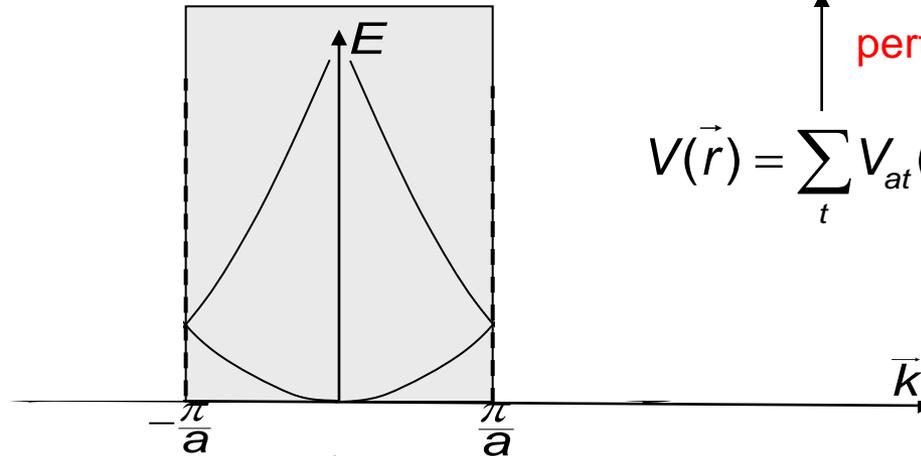
- Les électrons libres : zone réduite



3) Les électrons dans le solide

3.5.2 Effet d'un potentiel perturbateur périodique

$V = 0$

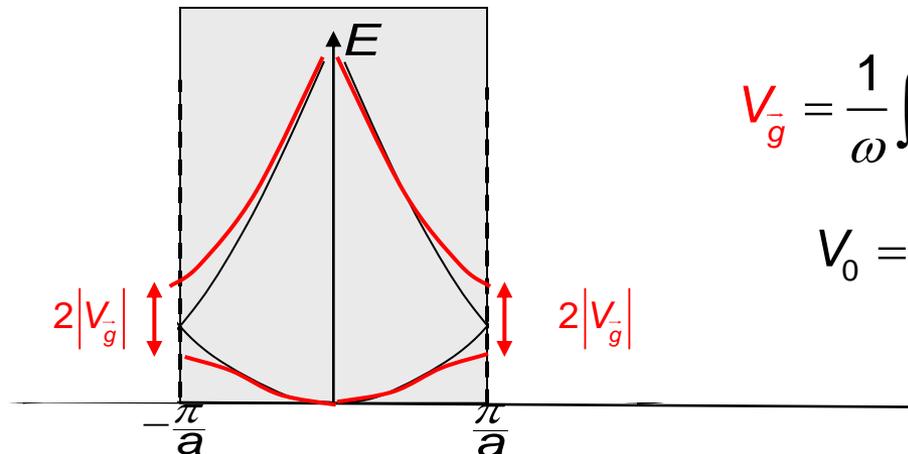


$$H = T + V$$

perturbation

$$V(\vec{r}) = \sum_t V_{at}(\vec{r} - \vec{t}) = \sum_{\vec{g}} V_{\vec{g}} e^{i\vec{g} \cdot \vec{r}}$$

$V \neq 0$

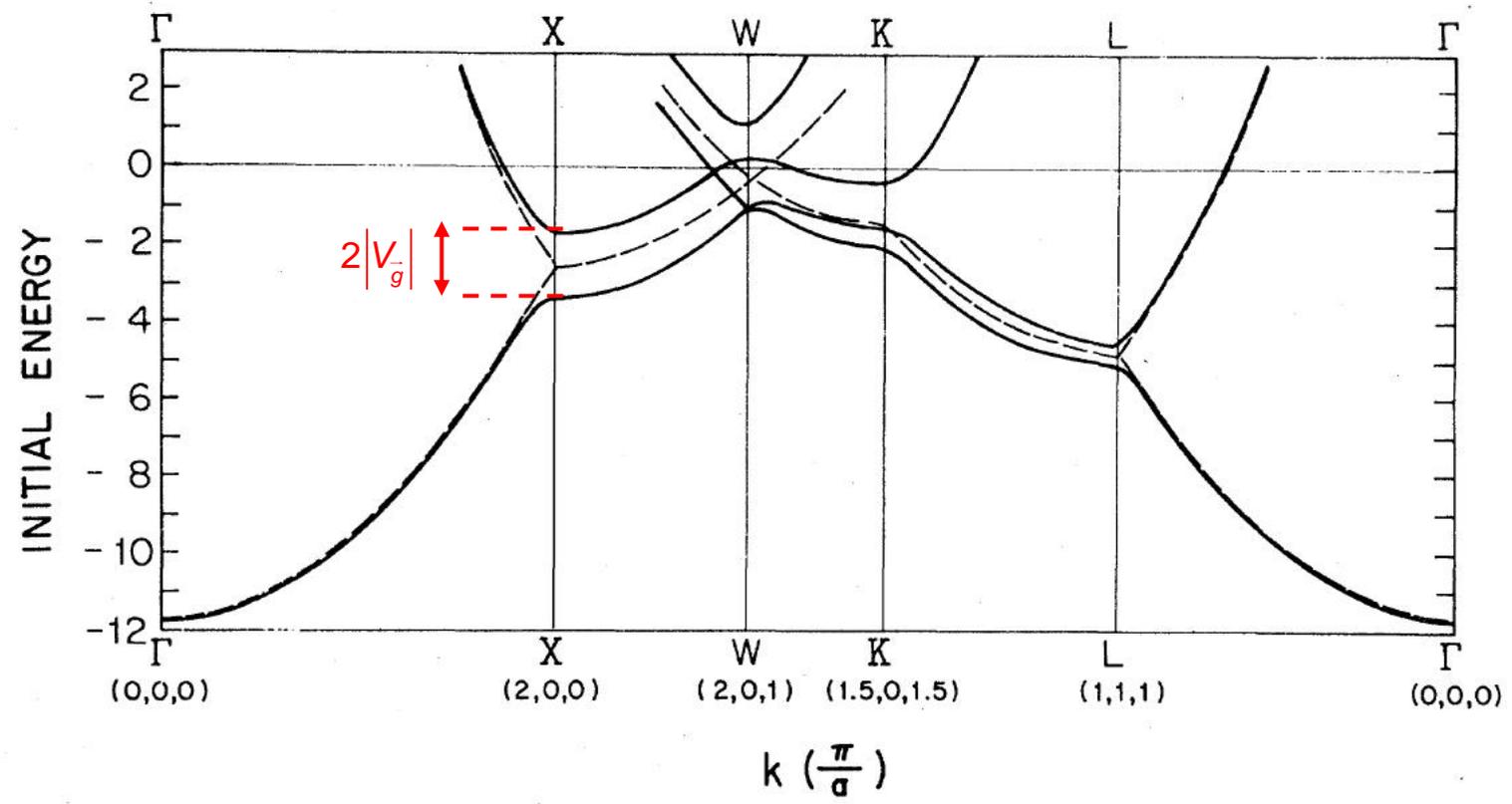


$$V_{\vec{g}} = \frac{1}{\omega} \int e^{-i\vec{g} \cdot \vec{r}} V_{at}(\vec{r}) d^3r$$

$$V_0 = \bar{V} = 0$$

3) Les électrons dans le solide

Structure de bandes de l'Aluminium



3) Les électrons dans le solide

3.6 Densité d'état et effet de Température

3.6.1 Définition

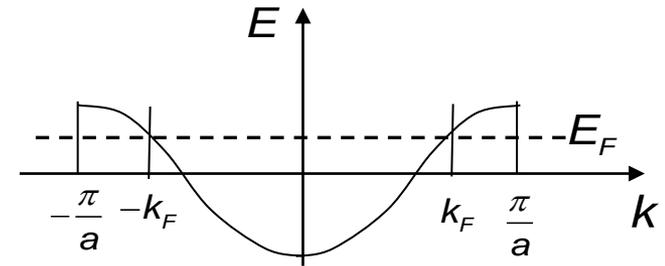
Du discret au continu (rappel)

$$\sum_{\vec{k}, \sigma} f(\vec{k}) \underset{L \rightarrow \infty}{=} (2) \frac{\Omega}{(2\pi)^d} \int f(\vec{k}) d\vec{k} = \Omega \int f(\vec{k}) \left[\frac{2}{(2\pi)^d} d\vec{k} \right]$$

Ω : volume
 d : dimensionalité
 σ : spin

Dépendance en énergie $f(\vec{k}) = f(E(\vec{k}))$

$$\int f(E(\vec{k})) \left[\frac{2}{(2\pi)^d} d\vec{k} \right] = \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} f(E) D(E) dE$$



Nombre d'électrons

$$N_e = \sum_{\substack{\vec{k}, \sigma \\ \text{occupés}}} \underbrace{f(E(\vec{k}))}_1 = \int_{E_{\min}}^{E_F} \Omega D(E) dE$$

$E(k) < E_F$

Rq: $\Omega D(E) = \sum_{\vec{k}} \delta(E - E(\vec{k}))$

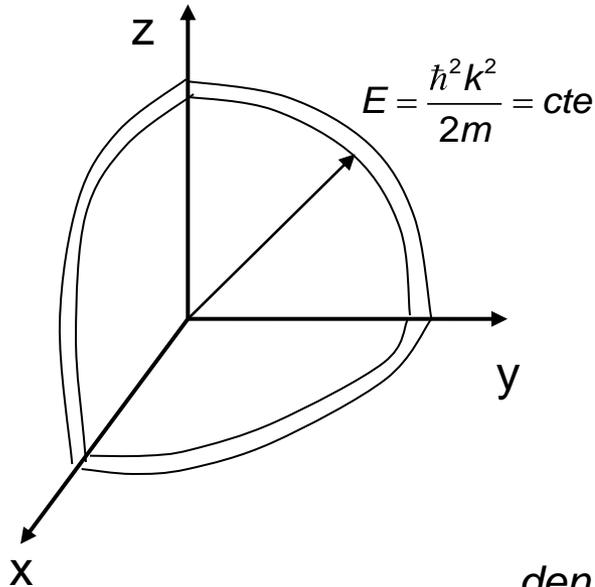
$\Omega D(E) dE$ Nombre d'états entre E et $E+dE$

$D(E) dE$ Nombre d'états par unité de volume entre E et $E+dE$

3) Les électrons dans le solide

3.6.2 Exemples

•Electrons libres 3D



$\Omega D(E)dE$: Nombre d'états entre E et E+dE

$$\Omega D(E)dE = \frac{4\pi k^2 dk}{\frac{1}{2} \frac{(2\pi)^3}{\Omega}}$$

$$D(E) = \frac{k^2}{\pi^2} \frac{1}{\frac{dE}{dk}}$$

$$D(E) = \frac{m}{\hbar^3 \pi^2} \sqrt{2mE}$$

densité électronique volumique

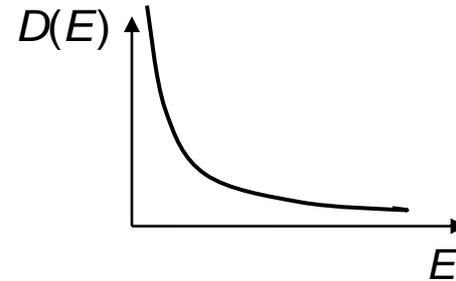
$$n = \frac{N_e}{\Omega} = \int_0^{E_F} D(E)dE = \frac{\sqrt{2m}^{3/2}}{\hbar^3 \pi^2} \int_0^{E_F} \sqrt{E}dE = \frac{k_F^3}{3\pi^2}$$

(On retrouve le résultat du cours précédent)

3) Les électrons dans le solide

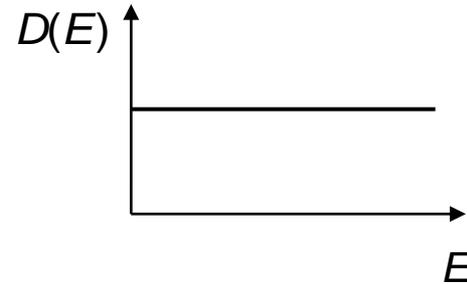
Electrons libres 1D

$$D(E) = \sqrt{\frac{2m}{\pi^2 \hbar^2}} \frac{1}{\sqrt{E}}$$



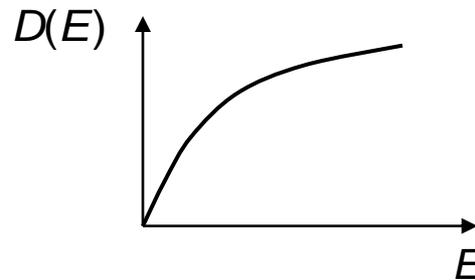
Electrons libres 2D

$$D(E) = \frac{m}{\pi \hbar^2}$$



Electrons libres 3D

$$D(E) = \frac{\sqrt{2m}^{3/2}}{\hbar^3 \pi^2} \sqrt{E}$$



3) Les électrons dans le solide

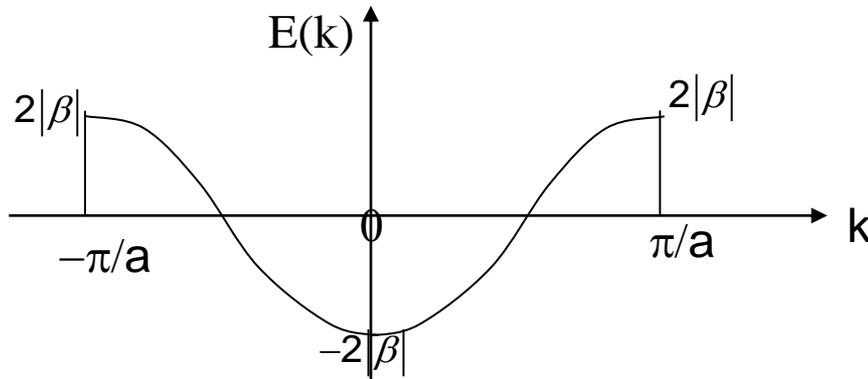
Densité d'état en 1D

$$LD(E)dE = \frac{2dk}{\frac{1}{2} \frac{2\pi}{L}} \Rightarrow D(E) = \frac{2}{\pi} \frac{1}{\left| \frac{dE}{dk} \right|}$$

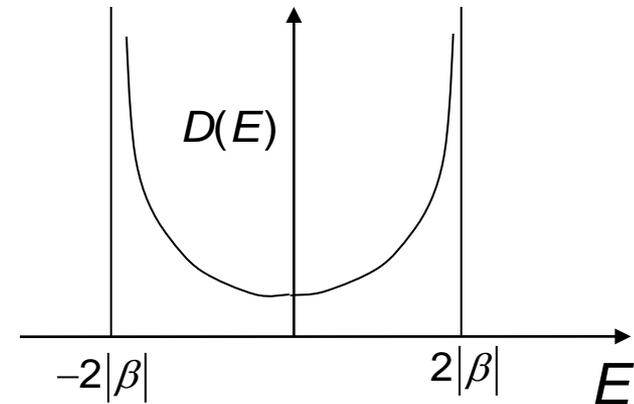
Singularité de Van Hove $\frac{dE}{dk} = 0$

chaîne linéaire en Liaisons fortes

$$E(k) = 2\beta \cos ka$$



$$D(E) = \frac{2}{\pi a \sqrt{4\beta^2 - E^2}}$$

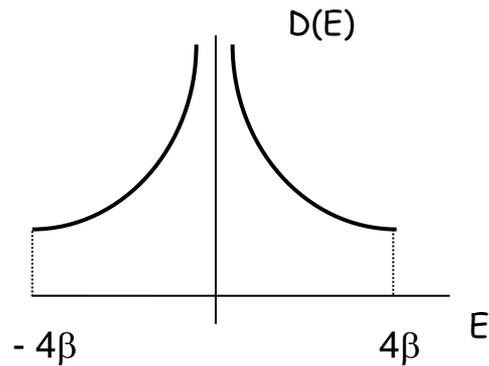


$$\int D(E)dE = \frac{2}{a} \quad (2 \text{ électrons par maille})$$

3) Les électrons dans le solide

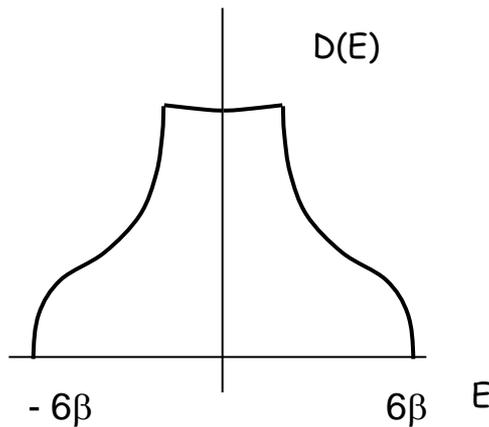
- Densité d'état du réseau carré et cubique simple

2D
carré



$$E(k) = 2\beta [\cos k_x a + \cos k_y a]$$

3D
cubique



$$E(k) = 2\beta [\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a]$$

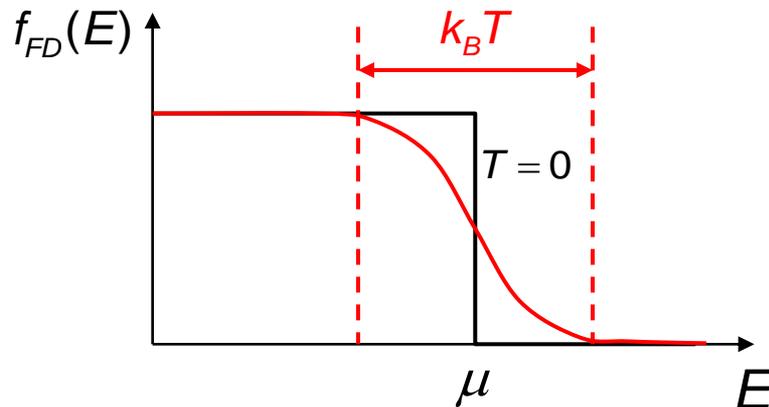
3) Les électrons dans le solide

3.6.3 Effets de Température

- Fermions \longrightarrow Statistique de Fermi-Dirac

$$f_{FD}(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{(E-\mu)}{k_B T}}}$$

$$f_{FD}(E) \xrightarrow{T \rightarrow 0} \begin{cases} 1 & \text{si } E < \mu \\ 0 & \text{si } E > \mu \end{cases}$$



Potentiel chimique $\mu(T)$

$$\lim_{T \rightarrow 0} \mu(T) = E_F$$

- Ordre de grandeur

$$k_B T \sim \frac{1}{40} \text{ eV}$$

$$E_F \sim \text{qqeV}$$

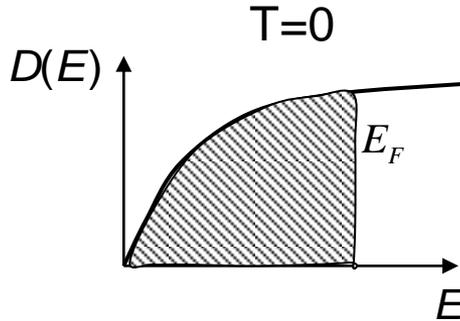
$$\frac{E_F}{k_B T} \sim 100$$

\longrightarrow La température ne fait qu'effleurer
Les électrons au niveau de Fermi

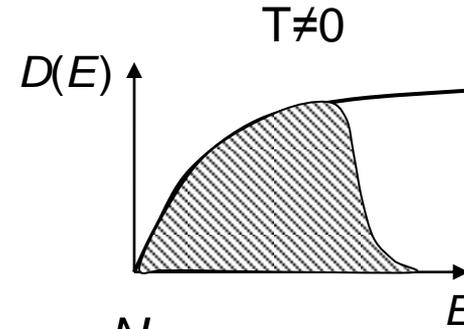
3) Les électrons dans le solide

3.6.4 Potentiel chimique

• Nombre d'électrons



$$n = \frac{N_e}{\Omega} = \int_{-\infty}^{E_F} D(E) dE$$



$$n = \frac{N_e}{\Omega} = \int D(E) f_{FD}(E) dE$$

(Fixe le potentiel chimique)

Cas des électrons libres

$$T=0 \quad \left. \begin{aligned} D(E) &= A\sqrt{E} \\ n &= \int_{-\infty}^{E_F} D(E) dE = \frac{2}{3} A(E_F)^{3/2} \end{aligned} \right\} \begin{aligned} A &= \frac{\sqrt{2}m^{3/2}}{\hbar^3\pi^2} \end{aligned}$$

⇒

$$\left\{ \begin{aligned} D(E_F) &= \frac{3}{2} \frac{n}{E_F} \\ E_F &= \frac{\hbar^2(3\pi^2 n)^{2/3}}{2m} \end{aligned} \right.$$

T≠0 Potentiel chimique

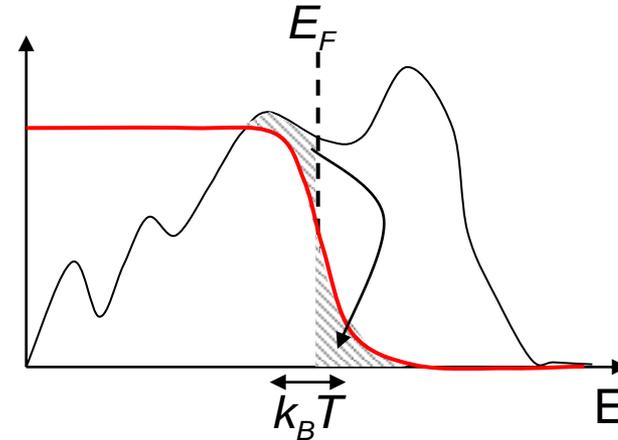
$$\mu(T) \approx E_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2 \right] \sim E_F$$

3) Les électrons dans le solide

3.6.5 Chaleur spécifique électronique

- Energie électronique

$$u_e = \frac{U_e}{\Omega} = \int ED(E)f_{FD}(E)dE$$



Nombre d'électrons affectés $D(E_F) \times k_B T$

Energie gagnée $D(E_F) \times (k_B T)^2$

$$\delta u_e \sim D(E_F)(k_B T)^2$$

Nombre d'électrons concernés $\frac{k_B T}{E_F} \sim 1\%$

3) Les électrons dans le solide

- Chaleur spécifique électronique des métaux

$$\delta U_e(T) = U_e(T) - U_e(0) \approx \frac{1}{2} \Omega D(E_F) (k_B T)^2$$

$$C_V = \frac{\delta U_e}{\delta T} \sim \Omega D(E_F) k_B^2 T$$

Le bon coefficient $C_V \approx \frac{\pi^2}{3} \Omega D(E_F) k_B^2 T$

Cas des électrons libres:

$$D(E_F) = \frac{3}{2} \frac{n}{E_F} \quad C_V = \frac{\pi^2}{2} \frac{\Omega n}{E_F} k_B^2 T = \frac{\pi^2}{2} (N_e k_B) \frac{T}{T_F}$$

Application Numérique: Cuivre à température ambiante

Cuivre $T_F = 82000K$ $C_V = 0,018R$
c.f. tableau du cours précédent
 $T = 300K$

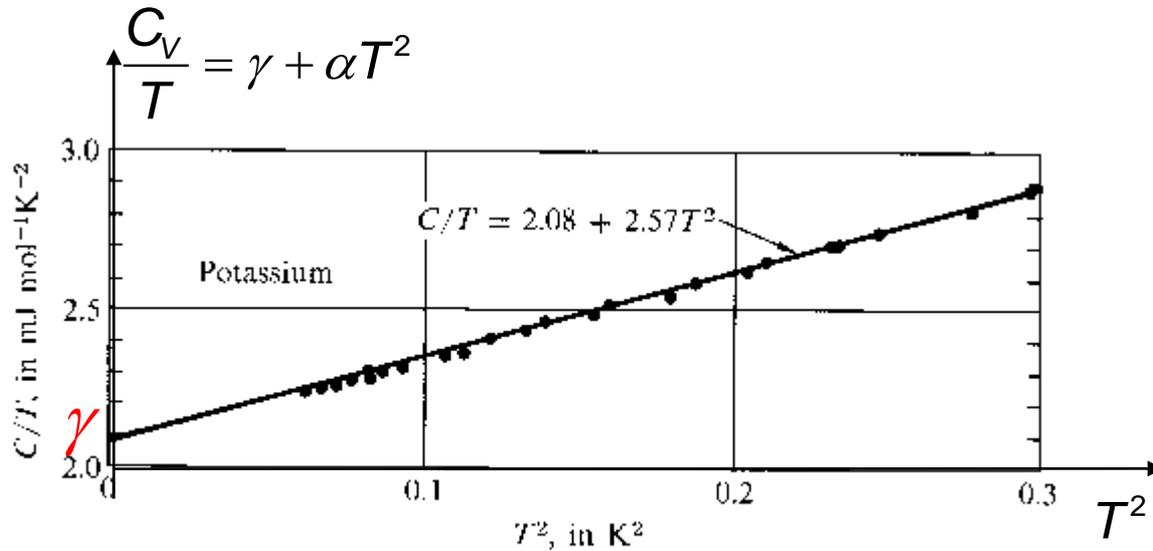
3) Les électrons dans le solide

- Chaleur spécifique électronique et vibrationnelle à basse température

$$C_V = \gamma T + \alpha T^3$$

↑ ↑
électrons vibrations

$$\gamma = \frac{\pi^2}{3} \Omega D(E_F) k_B^2$$



3) Les électrons dans le solide

Informations sur les propriétés électroniques

$$\gamma = \frac{\pi^2}{3} \Omega D(E_F) k_B^2 \quad \longrightarrow \quad \text{Densité d'état au niveau de Fermi} \quad D(E_F)$$

Electrons libres:

$$E_F = \frac{\hbar^2 (3\pi^2 n)^{2/3}}{2m}$$
$$C_V = \frac{\pi^2}{2} N k_B^2 \frac{T}{E_F} \quad \longrightarrow \quad C_V = \frac{\pi^2 N k_B^2}{\hbar} \times m \times (3\pi^2 n)^{-2/3} T \quad \longrightarrow \quad \gamma \propto m_e$$

Masse effective des électrons

Cas des semi-conducteurs $C_V^e \sim \exp\left[-\frac{E_g}{k_B T}\right]$