

I	ELECTRONS DANS LES CRISTAUX:	2
I.1	RAPPEL SUR LA THEORIE DES BANDES:	2
II	ELECTRONS DANS UN POTENTIEL PERIODIQUE:	4
II.1	RAPPELS ET DEFINITIONS:	4
II.1.1	RESEAU DE BRAVAIS:	4
II.1.2	RESEAU RECIPROQUE.	4
II.2	THEOREME DE BLOCH:	5
II.3	DENSITE D'ETATS:	7
II.4	VITESSE MOYENNE DES ELECTRONS DE BLOCH:	7
III	ELECTRONS PRESQUE LIBRES:	8
IV	LIAISONS FORTES:	11
V	REMARQUE SUR LES APPROXIMATIONS EFFECTUEES:	13

Electrons et phonons dans les solides

I Electrons dans les cristaux:

La description complète d'un solide peut se faire grâce à l'hamiltonien de toutes les particules qui le composent:

$$(1) \quad H = \sum \frac{p_i^2}{2m_e} + \sum \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V(\vec{R}_i - \vec{R}_j) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} v(\vec{r}_i - \vec{R}_j) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

Dans cette expression:

- le premier terme correspond à l'énergie cinétique des électrons de valence
- le second terme correspond à l'énergie cinétique des ions (i.e. les atomes privés de leurs électrons de valence)
- le troisième terme correspond à l'interaction entre ions du réseau
- le quatrième terme correspond à l'interaction entre électrons libres et les ions
- le cinquième terme correspond à l'interaction électrons – électrons

La première approximation effectuée consiste à négliger les termes d'échange, ce qui permet d'écrire les interactions sous forme de potentiels scalaires et non d'opérateurs.

Ensuite on effectue l'approximation de Born – Oppenheimer: on suppose que les ions sont fixes, ce qui permet d'annuler le second terme et de rendre constant le troisième, ce qui l'exclut de l'hamiltonien. Par ailleurs, le quatrième terme ne dépend alors plus que de la position des électrons, ce qui donne:

$$(2) \quad H = \sum \frac{p_i^2}{2m_e} + \sum_i w(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

L'étape suivante consiste à faire l'hypothèse des électrons indépendants.

I.1 Rappel sur la théorie des bandes:

L'approximation des électrons indépendants a été proposée par Hartree. Il s'agit d'une théorie de champ moyen. On suppose formellement que la fonction d'onde totale s'écrit:

$$(3) \quad \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \psi(\vec{r}_1) \dots \psi(\vec{r}_N).$$

Il s'agit alors de minimiser la quantité $\frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$ pour déterminer la meilleure fonction

d'onde. On montre alors que ces "bonnes" fonctions d'ondes vérifient l'équation:

$$(4) \quad \left[\frac{p_i^2}{2m} + w(\vec{r}_i) + U(\vec{r}_i) \right] \psi_i(\vec{r}_i) = E_i \psi_i(\vec{r}_i) \text{ où}$$

$$U(\vec{r}_i) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{r}_i - \vec{r}|} d\vec{r}, \text{ et } \rho(\vec{r}) = \sum_{j \neq i} |\psi_j(\vec{r})|^2$$

Physiquement, ceci revient à remplacer le terme de couplage par un champ moyen U , qui représente l'action de l'ensemble des autres électrons, constituant une densité de charges ρ sur l'électron i .

Si on multiplie (1) par ψ_i^+ , on obtient:

$$(5) \quad \psi_i^+ \left[\frac{p_i^2}{2m} + w \right] \psi_i + \int \sum_{j \neq i} \frac{\psi_j^+ \psi_i^+ q^2 \psi_j \psi_i}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = E_i \psi_i^+ \psi_i(\vec{r}_i),$$

ce qui donne, en passant en formalisme braket:

$$(6) \quad E_i = \langle \psi_i | \frac{p_i^2}{2m} + w | \psi_i \rangle + \sum_{j \neq i} \langle \psi_i \psi_j | \frac{q^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} | \psi_i \psi_j \rangle, \text{ soit}$$

$$(7) \quad E = \sum_i E_i = \sum_i \langle \psi_i | \frac{p_i^2}{2m} + w | \psi_i \rangle + \sum_{i,j \neq i} \langle \psi_i \psi_j | \frac{q^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} | \psi_i \psi_j \rangle$$

Par contre, si on calcule l'énergie totale par:

$$(8) \quad E = \langle \psi_1 \dots \psi_N | H | \psi_1 \dots \psi_N \rangle = \sum_i \langle \psi_i | \frac{p_i^2}{2m} + w | \psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \langle \psi_i \psi_j | \frac{q^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} | \psi_i \psi_j \rangle.$$

En fait, l'énergie totale n'est donc pas égale à la somme des énergies individuelles. A celle-ci il faut retrancher la demi somme des énergies provenant du champ moyen. Ceci est uniquement dû au fait que dans le modèle du champ moyen, on compte deux fois l'énergie d'interaction de chaque paire électronique $i - i'$, une fois lorsqu'on le particularise l'électron i , et une autre fois lorsque celui-ci intervient dans le champ moyen de l'autre électron i' .

Cependant, on peut donner une interprétation des E_i . En effet, calculons ε_i , énergie (toute théorique), nécessaire pour enlever un électron sans toucher aux états des autres électrons. On a:

$$(9) \quad \varepsilon_i = \langle \psi_1 \dots \psi_N | H | \psi_1 \dots \psi_N \rangle - \langle \psi_2 \dots \psi_N | H | \psi_2 \dots \psi_N \rangle = -E_i$$

Les E_i peuvent donc être assimilés à une énergie d'ionisation. Cependant, ceci n'est pas vrai car les états des autres électrons dépendent de l'état de l'électron i , et donc cette valeur ne va pas correspondre à la valeur réelle de l'énergie d'ionisation, qui prendra en compte le réarrangement des états des autres électrons.

Cependant, étant donné le nombre très élevé d'électrons libres (typiquement 10^{23}), le potentiel indicé i ne va pas dépendre de l'électron i , puisque une disparition de celui-ci ne va que très peu influencer la répartition des autres électrons. On considérera donc, en physique du solide et pour des échantillons macroscopiques, un hamiltonien commun à tous les électrons

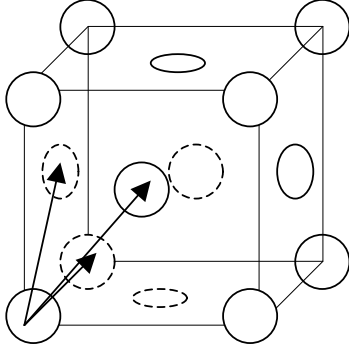
$$(10) \quad H = \left[\frac{p^2}{2m} + U(r) \right] \psi(r) = E \psi$$

II Electrons dans un potentiel périodique:

II.1 Rappels et définitions:

II.1.1 Réseau de Bravais:

On considère par exemple une structure cristalline cubique face centrée:



Les trois vecteurs de bases forment par définition les vecteurs de base d'un réseau de Bravais, défini comme suis:

- (1) un réseau de Bravais est un arrangement *infini* de points répartis et orientés selon un motif qui apparaît à l'identique, *quel que soit le point d'où l'on regarde le réseau*.
- (2) Il est constitué de l'ensemble des points générés par les trois vecteurs de base et une origine correspondant à

$$\vec{R} = m_1 \vec{a}_1 + m_2 \vec{a}_2 + m_3 \vec{a}_3, m_i \in \mathbb{Z}.$$

Ces deux définitions sont équivalentes. Par ailleurs, on doit choisir un motif, et le plus petit d'entre eux s'appelle la *maille élémentaire*. Cette maille est telle que, translatée par les vecteurs du réseau de Bravais, elle remplit tout l'espace sans chevauchement. Il existe une infinité de manière de choisir une maille élémentaire, aussi privilégie-t-on des cellules qui possèdent la symétrie du réseau, en particulier les cellules de Wigner – Seitz. Une telle cellule est définie, relativement à un point du réseau, par l'ensemble des points de *l'espace* (c'est donc un volume) qui se trouvent situés à une distance plus proche de ce point du réseau que de tout autre point du réseau.

Pour la construire, on utilise les plans médiateurs des segments reliant les divers nœuds entre eux, et l'intérieur du volume défini par ces plans constitue une cellule de Wigner-Seitz.

II.1.2 Réseau réciproque.

On définit le réseau réciproque par la donnée de ces vecteurs de bases tels que:

$$(11) \quad \vec{a}_i^* = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3)} \quad \& \quad p.c.$$

Quelques relations se déduisent aisément de (11):

- $\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j^* = 2\pi \delta_{ij}$
- soit $\vec{k} \in R.B.$ et $\vec{R} \in R.R$, alors $e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} = 1$

On définit alors la *première zone de Brillouin* comme la cellule de Wigner-Seitz du réseau réciproque.

II.2 Théorème de Bloch:

Si on dispose d'un hamiltonien de la forme (8):

$$\left[\frac{p^2}{2m} + U(r) \right] \psi = E \psi, \text{ avec } U(\vec{r} + \vec{R}) = U(\vec{r}) \quad \forall \vec{R} \in R.B., \text{ alors le théorème de Bloch}$$

indique que l'on peut chercher la fonction d'onde solution telle que:

$$(12) \quad \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}), \text{ où } u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}).$$

Ceci est équivalent à dire que l'on peut chercher la fonction d'onde telle que:

$$(13) \quad \psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi_{\vec{k}}(\vec{r})$$

Démonstration:

Considérons l'opérateur translation $T_{\vec{R}} = \psi(\vec{r}) \mapsto \psi(\vec{r} + \vec{R})$.

Comme l'hamiltonien est périodique, on a $[T, H] = 0$. Ceci implique que l'on peut chercher les vecteurs propres de H comme vecteurs propres de T .

Soit donc $t(\vec{R})$ une valeur propre de $T_{\vec{R}}$.

On a, puisque $T_{\vec{R} + \vec{R}'} = T_{\vec{R}} \cdot T_{\vec{R}'}$, $t(\vec{R} + \vec{R}') = t(\vec{R}) t(\vec{R}')$.

Considérons alors les trois vecteurs de base du réseau de Bravais. Soit x_i un nombre complexe tel que:

$$t(\vec{a}_i) = e^{2i\pi x_i}.$$

On a alors pour tout vecteur du réseau de Bravais $\vec{R} = \sum_i m_i \vec{a}_i$:

$$t(\vec{R}) = e^{2i\pi \sum_i m_i x_i}.$$

Si on définit alors le vecteur $\vec{k} = \sum_i x_i \vec{a}_i^*$, alors on a $t(\vec{R}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}$.

Comme $\psi(\vec{r})$ est également vecteur propre de l'opérateur translation, on aura $T(\vec{R})\psi(\vec{r}) = t(\vec{R})\psi(\vec{r})$.

On a donc bien $\psi(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi(\vec{r})$, CQFD.

On voit ici bien que ce théorème provient uniquement de la périodicité du réseau, et donc du potentiel moyen qui lui est associé.

Intérêt de ce théorème est qu'il montre que l'on a uniquement besoin de connaître ψ sur la maille élémentaire du cristal, les valeurs se reproduisant dans les autres mailles.

Au niveau du vocabulaire, les vecteurs \vec{k} sont appelés *vecteurs de Bloch*, et les fonctions d'ondes sont appelées *fonctions de Bloch*.

On suppose ensuite que les effets de bords sont négligeables, ce qui implique des conditions aux limites périodiques, i.e. des conditions aux limites de Born – Von Karman.

Ceci implique que $\psi_{\vec{k}}\left(\sum_i N_i \vec{a}_i\right) = \psi_{\vec{k}}(\vec{0})$ – ceci étant revenant à dire que ψ est nulle à l'extérieur – les N_i correspondant à l'extension spatiale du réseau, et donc que $e^{2i\pi x_i N_i} = 1$. Les

x_i sont donc réels, et $x_i = \frac{n_i}{N_i}$, $n_i \in \mathbb{Z}$.

Les vecteurs de Bloch s'écrivent donc

$$(14) \quad \vec{k} = \sum_{i=1}^3 \frac{n_i}{N_i} \vec{a}_i^*.$$

Ces vecteurs sont donc imposés par les conditions aux limites.

Le volume occupé par un état s'écrit alors:

$$(15) \quad \frac{\vec{a}_1^* \cdot (\vec{a}_2^* \wedge \vec{a}_3^*)}{N_1 N_2 N_3} = \frac{1}{N_1 N_2 N_3} \frac{8\pi^3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3)} = \frac{8\pi^3}{V}.$$

Remarques:

—¹→ cherchons à calculer la quantité de mouvement de l'électron par l'opérateur $-\hbar \vec{\text{grad}} \psi = \hbar \vec{k} \psi_{\vec{k}} - \hbar e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \vec{\text{grad}} u_{\vec{k}}(\vec{r})$.

On voit alors immédiatement que, contrairement au cas de l'électron libre, le vecteur \vec{k} **n'est pas la quantité de mouvement** de l'électron.

—²→ Si on injecte la forme $\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r})$ dans l'hamiltonien, on obtient un expression du type $h_{\vec{k}} u_{\vec{k}} = E_{\vec{k}} u_{\vec{k}}$, où l'hamiltonien effectif est:

$$(16) \quad h_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(-i \vec{\text{grad}} + \vec{k} \right)^2 + U(\vec{r}).$$

Les conditions aux limites vont imposer une discrétisation des énergies pour cette raison notées $E_{\vec{k}} = E_{n,\vec{k}}$, cet indice étant également rajouté aux fonctions ψ et u .

Par ailleurs, comme le solide est macroscopique, \vec{k} varie quasi – continûment et donc $E(\vec{k})$ est une fonction continue.

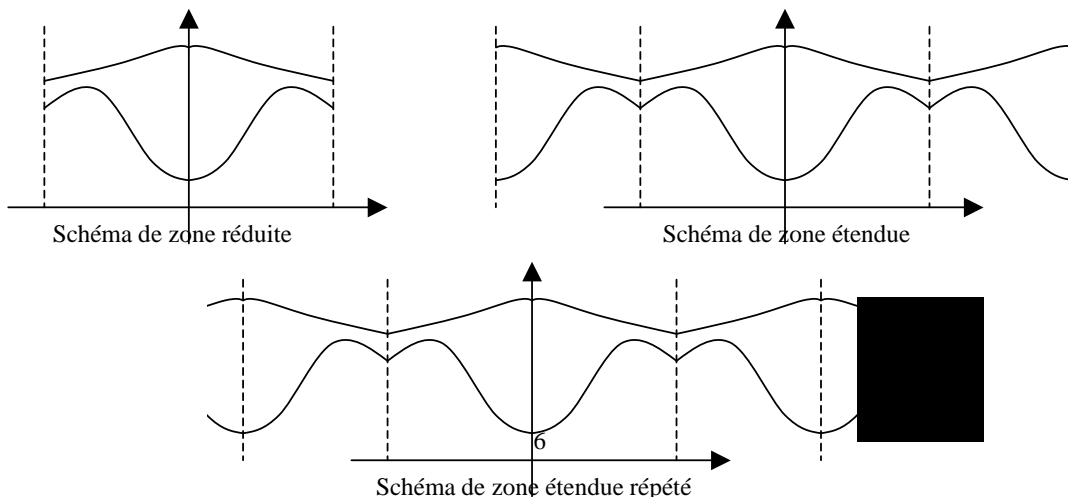
On a donc plusieurs courbes d'énergies en fonction du vecteur de Bloch, chaque courbe correspondant à un entier provenant des conditions aux limites.

—³→ Considérons un vecteur $\vec{k} \notin PZB$, et pouvant donc s'écrire $\vec{k} = \vec{k}' + \vec{K}$, où $\vec{k}' \in PZB$, $\vec{K} \in RR$.

On a alors $\psi_{n,\vec{k}} = e^{i\vec{k}' \cdot \vec{r}} e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}' \cdot \vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = u_{n\vec{k}}(\vec{r})$.

On peut donc se limiter à l'étude dans la PZB, car à toute solution avec $\vec{k} \in RR$ correspond une solution dans la PZB.

Il existe alors trois types de représentation des énergies:



—⁴→ On a vu que le volume d'un état valait $\frac{8\pi^3}{N_1 N_2 N_3 v} = \frac{V_{PZB}}{N_1 N_2 N_3}$. Ceci implique que,

pour une bande d'énergie donnée, il existe autant d'états dans la zone de Brillouin que de mailles dans l'échantillon.

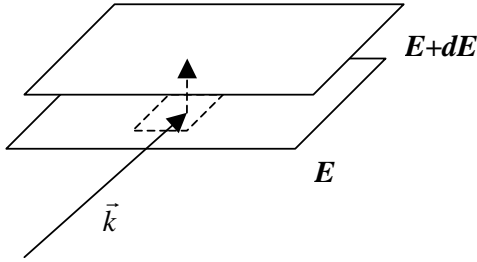
En fait il en existe plus exactement deux fois plus en raison des états de spin. Par exemple, pour une bande dans un métal:

- fournissant un électron de conduction par atome
- cristallisant avec un réseau cubique simple

il y aura N atomes par maille, et donc N états remplis pour une bande d'énergie donnée: elle sera donc à moitié pleine.

II.3 Densité d'états:

Il s'agit de calculer le nombre d'états dont l'énergie est comprise entre E et $E + dE$, pour une bande d'énergie donnée n .



On a $dE = \left| \vec{\text{grad}}_{\vec{k}} E \right| dk$, et donc

$$dk = \frac{dE}{\left| \vec{\nabla}_{\vec{k}} E \right|}.$$

Par ailleurs, le nombre d'états entre dans le volume $dS dk$ vaut $\frac{dS dk}{\frac{8\pi^3}{V}} \times 2$. Pour

obtenir le nombre d'état entre E et $E + dE$, il faut sommer sur toute la surface. On a donc

$$n(E) dE = \frac{V}{4\pi^3} \iint_{S_n(E)} dS dk = \frac{V}{4\pi^3} \iint_{S_n(E)} \frac{dS}{\left| \vec{\nabla}_{\vec{k}} E \right|} dE, \text{ ce qui nous permet de déduire la densité d'état:}$$

$$(17) \quad n(E) = \frac{V}{4\pi^3} \iint_{S_n(E)} \frac{dS}{\left| \vec{\nabla}_{\vec{k}} E \right|}.$$

Ceci permet de voir que, si le gradient s'annule, la densité d'état va présenter une singularité nommée *singularité de Van Hove*. $n(E)$ présentera donc des points anguleux.

II.4 Vitesse moyenne des électrons de Bloch:

Le comportement des électrons est décrit par une fonction d'onde de Bloch:

$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$. Leur vitesse moyenne est alors donnée par la formule classique:

$$(18) \quad \langle \vec{v} \rangle = \frac{\langle \psi_{n\vec{k}} | \vec{v} | \psi_{n\vec{k}} \rangle}{\langle \psi_{n\vec{k}} | \psi_{n\vec{k}} \rangle}.$$

Il faut alors trouver une condition de normalisation pour évaluer le dénominateur. On peut choisir de normaliser les fonctions de Bloch soit sur le volume du cristal, soit sur une maille élémentaire. Ici on choisit de le faire sur l'ensemble du cristal:

$$(19) \quad \langle \psi_{n\vec{k}} | \psi_{n\vec{k}} \rangle_V = \langle u_{n\vec{k}} | u_{n\vec{k}} \rangle_V = 1.$$

On en déduit que la vitesse moyenne s'écrit:

$$(20) \quad \langle \vec{v} \rangle = \langle \psi_{n\vec{k}} | \vec{v} | \psi_{n\vec{k}} \rangle_V$$

Par ailleurs, on sait que $u_{n\vec{k}}$ est fonction propre de l'hamiltonien effectif (14), avec la valeur propre $E_{n\vec{k}}$.

On a alors:

$$(21) \quad h_{\vec{k}+d\vec{k}} = h_{\vec{k}} + \frac{\hbar^2}{m} \left(-i \overrightarrow{\text{grad}} + \vec{k} \right) \cdot d\vec{k} + O(dk^2),$$

ce qui implique que

$$(22) \quad dE_{n,\vec{k}} = \frac{\hbar^2}{m} \langle u_{n\vec{k}} | -i \overrightarrow{\text{grad}} + \vec{k} | u_{n\vec{k}} \rangle \cdot d\vec{k}$$

Or, comme:

$$(23) \quad -i \overrightarrow{\text{grad}} \psi_{n\vec{k}} = \vec{k} \psi_{n\vec{k}} - i e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \overrightarrow{\text{grad}} u_{n\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \left(\vec{k} u_{n\vec{k}} - i \overrightarrow{\text{grad}} u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \right),$$

on a:

$$(24) \quad dE_{n,\vec{k}} = \frac{\hbar^2}{m} \langle \psi_{n\vec{k}} | -i \overrightarrow{\text{grad}} | \psi_{n\vec{k}} \rangle \cdot d\vec{k}.$$

Par ailleurs, on a $\vec{v} = \frac{\vec{p}}{m} = \frac{1}{m} \frac{\hbar \overrightarrow{\text{grad}}}{i}$, ce qui implique que $dE_{n,\vec{k}} = \hbar \langle \psi_{n\vec{k}} | \vec{v} | \psi_{n\vec{k}} \rangle \cdot d\vec{k}$, soit:

$$(25) \quad \boxed{\langle \vec{v} \rangle = \frac{1}{\hbar} \overrightarrow{\text{grad}}_{\vec{k}} E_{n\vec{k}}}$$

Ceci constitue un résultat très intéressant. En effet, il montre qu'il existe des états stationnaires pour lesquels un électron en interaction avec le réseau périodique se déplace avec une vitesse moyenne **non nulle et constante**. Ceci est en contradiction flagrante avec l'idée de Drude qui pensait que seules les collisions avec les ions du réseau étaient responsables des variations de vitesse des électrons de conduction.

III Electrons presque libres:

Il existe deux manières de voir les choses:

—¹→ on considère que le potentiel cristallin est suffisamment faible pour pouvoir le considérer comme une perturbation aux électrons libres.

—²→ on considère le cristal comme des atomes faiblement couplés, sans faire à priori la distinction entre électrons de valence et électrons de cœur.

Dans le premier cas, auquel nous allons nous intéresser maintenant, toute la difficulté vient du fait que les états d'énergie des ondes planes sont infiniment dégénérées. En effet, on a

$$E_{\vec{k}}^{(0)} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \text{ ce qui montre que l'énergie ne dépend que du module du vecteur d'onde.}$$

Notons tout d'abord:

- l'état d'un électron libre $|\vec{k}\rangle$
- l'énergie associée à cet état $E_{\vec{k}}^{(0)} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$
- la projection de cet état sur les variables spatiales $\langle \vec{r} | \vec{k} \rangle = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$

Si les états libres n'étaient pas dégénérés, la théorie des perturbations nous dit que:

- le nouveau vecteur propre s'écrit: $|\psi_{\vec{k}}\rangle = |\vec{k}\rangle + \sum_{\vec{k}' \neq \vec{k}} |\vec{k}'\rangle \frac{\langle \vec{k}' | U | \vec{k} \rangle}{E_{\vec{k}}^{(0)} - E_{\vec{k}'}^{(0)}}$
- la nouvelle énergie s'écrit: $E_{\vec{k}} = E_{\vec{k}}^{(0)} + \langle \vec{k} | U | \vec{k} \rangle + \sum_{\vec{k}' \neq \vec{k}} \frac{|\langle \vec{k}' | U | \vec{k} \rangle|^2}{E_{\vec{k}}^{(0)} - E_{\vec{k}'}^{(0)}}$

Or comme le potentiel est périodique, on peut l'écrire sous la forme:

$$(26) \quad U(\vec{r}) = \sum_{\vec{K} \in R.R.} u_{\vec{K}} e^{-i\vec{K} \cdot \vec{r}}, \text{ avec } u_{\vec{K}} = \frac{1}{V} \int U(\vec{r}) e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} d^3 \vec{r}.$$

Evaluons alors le terme perturbatif:

$$(27) \quad \langle \vec{k}' | U | \vec{k} \rangle = \sum_{\vec{K}} \frac{u_{\vec{K}}}{V} \int e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{r}} e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} d^3 \vec{r}.$$

Or l'intégrale n'est non nulle que si $\vec{K} = \vec{k}' - \vec{k}$, et elle vaut dans ce cas $u_{\vec{K}}$.

Le potentiel périodique ne peut donc coupler que des ondes planes telles que leurs vecteurs d'ondes vérifient $\vec{k}' = \vec{k} - \vec{K}$, où \vec{K} est un vecteur du réseau réciproque.

La dégénérescence n'est donc pas un problème, puisque la dégénérescence ne va plus intervenir que par des vecteurs vérifiant cette relation. On peut donc écrire que:

$$(28) \quad |\psi_{\vec{k}}\rangle = |\vec{k}\rangle + \sum_{\vec{K} \in R.R.} |\vec{k} - \vec{K}\rangle \frac{u_{\vec{K}}}{E_{\vec{k}}^{(0)} - E_{\vec{k}-\vec{K}}^{(0)}}$$

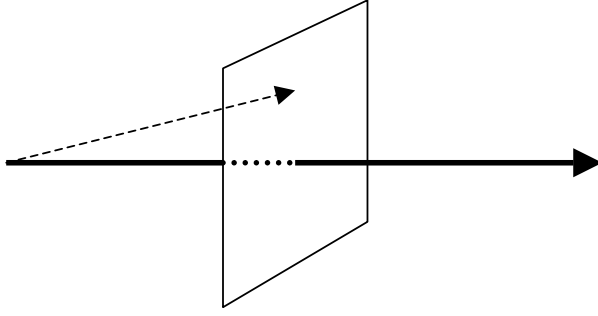
$$(29) \quad E_{\vec{k}} = E_{\vec{k}}^{(0)} + U_{\vec{0}} + \sum_{\vec{K} \in R.R.} \frac{|u_{\vec{K}}|^2}{E_{\vec{k}}^{(0)} - E_{\vec{k}-\vec{K}}^{(0)}}$$

Cependant, pour que ce résultat soit valable, il faut que les corrections restent des corrections perturbatives, autrement dit que $|u_{\vec{K}}| \ll |E_{\vec{k}}^{(0)} - E_{\vec{k}-\vec{K}}^{(0)}|$, et ceci pour tout vecteur du réseau réciproque.

Or :

$$(30) \quad E_{\vec{k}}^{(0)} - E_{\vec{k}-\vec{K}}^{(0)} = \frac{\hbar^2}{2m} [k^2 - (k^2 + K^2 - 2\vec{K} \cdot \vec{k})] = \frac{\hbar^2}{2m} [\vec{K} \cdot (\vec{K} - 2\vec{k})]$$

Considérons alors le vecteur \vec{K} , ainsi que son plan médiateur, appelé aussi *plan de Bragg*:



Si on considère un vecteur \vec{k} dont l'extrémité est située dans ce plan médiateur, alors il est évident que $\frac{\vec{K}}{2} - \vec{k}$ va être orthogonal à \vec{K} , et donc qu'au niveau du plan de Bragg on aura $E_{\vec{k}}^{(0)} - E_{\vec{k}-\vec{K}}^{(0)} = 0$.

Par ailleurs, en raison de sa définition même, le plan de Bragg va correspondre à la limite de la première zone de Brillouin, ou plus exactement à la limite de l'une des zones de Brillouin. En effet, la PZB correspond à la maille élémentaire du réseau réciproque, définie par \vec{K} .

Nous pouvons alors évaluer schématiquement ce qu'il se passe au voisinage d'un plan de Bragg. En effet, nous pouvons écrire $|\psi_{\vec{k}}\rangle = A_{\vec{k}}|\vec{k}\rangle + A_{\vec{k}-\vec{K}}|\vec{k}-\vec{K}\rangle$, puisque seuls ces deux fonctions d'ondes seront couplées à cet endroit (en fait il y a probablement plusieurs plans de Bragg à cet endroit, en particulier à 3D, et il faudra coupler toutes ces fonctions d'ondes, mais schématiquement, le résultat est le même).

Evaluons alors l'énergie de cet état en injectant la nouvelle fonction d'onde dans l'hamiltonien complet $H = \frac{p^2}{2m} + U(\vec{r})$:

$H|\psi_{\vec{k}}\rangle = E_{\vec{k}}|\psi_{\vec{k}}\rangle$, ce qui s'écrit:

$$(31) \quad A_{\vec{k}}[E_{\vec{k}}^{(0)} + U(\vec{r}) - E_{\vec{k}}]|\vec{k}\rangle + A_{\vec{k}-\vec{K}}[E_{\vec{k}-\vec{K}}^{(0)} + U(\vec{r}) - E_{\vec{k}}]|\vec{k}-\vec{K}\rangle = 0$$

En projection sur $|\vec{k}\rangle$ et sur $|\vec{k}-\vec{K}\rangle$, on obtient:

$$(32) \quad \begin{cases} A_{\vec{k}}[E_{\vec{k}}^{(0)} + U_{\vec{0}} - E_{\vec{k}}] + A_{\vec{k}-\vec{K}}\langle\vec{k}|U(\vec{r})|\vec{k}-\vec{K}\rangle = 0 \\ A_{\vec{k}}\langle\vec{k}-\vec{K}|U(\vec{r})|\vec{k}\rangle + A_{\vec{k}-\vec{K}}[E_{\vec{k}-\vec{K}}^{(0)} + U_{\vec{0}} - E_{\vec{k}}] = 0 \end{cases}$$

ce qui s'écrit encore:

$$(33) \quad \begin{cases} A_{\vec{k}}[E_{\vec{k}}^{(0)} + U_{\vec{0}} - E_{\vec{k}}] + A_{\vec{k}-\vec{K}}u_{-\vec{K}} = 0 \\ A_{\vec{k}}u_{\vec{K}} + A_{\vec{k}-\vec{K}}[E_{\vec{k}-\vec{K}}^{(0)} + U_{\vec{0}} - E_{\vec{k}}] = 0 \end{cases}$$

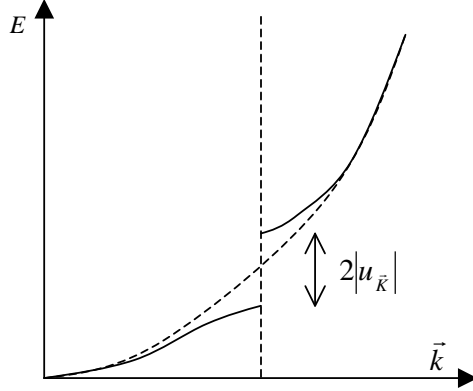
Ce système, pour avoir une solution non triviale, doit avoir un déterminant nul, ce qui donne deux valeurs de l'énergie:

$$(34) \quad E_{\vec{k}}^{\pm} = U_{\vec{0}} + \frac{1}{2}\{E_{\vec{k}}^{(0)} + E_{\vec{k}-\vec{K}}^{(0)}\} \pm \frac{1}{2}\sqrt{\{E_{\vec{k}}^{(0)} - E_{\vec{k}-\vec{K}}^{(0)}\}^2 + 4|u_{\vec{K}}|^2}$$

Sur le plan de Bragg, où, comme on l'a vu $E_{\vec{k}}^{(0)} - E_{\vec{k}-\vec{K}}^{(0)} = 0$, on observe une discontinuité de l'énergie donnée par:

$$(35) \quad E_{\vec{k}}^{\pm} = U_{\vec{0}} + E_{\vec{k}}^{(0)} \pm |u_{\vec{K}}|.$$

On peut donc à présent tracer les modifications apportées par le réseau cristallin au modèle des électrons libres.



Ceci permet d'introduire:

- comment on passe d'un schéma de zone étendue à un schéma de zone réduite (poly 1)
- une nouvelle définition de la $n^{\text{ième}}$ zone de Brillouin (poly 2)
- à 3D (poly 3)

IV Liaisons fortes:

Ce modèle constitue une approche complètement différente de celle des électrons presque libres. En effet, dans ce dernier modèle, on considèrerait les électrons de valence, le réseau étant constitué par des ions.

Dans le modèle des liaisons fortes, on considère les atomes dans leur ensemble, en interaction, et on va regarder comment les diverses orbitales atomiques de ces atomes interagissent entre elles.

On va donc considérer un hamiltonien qui va s'écrire:

$$(36) \quad H = \frac{p^2}{2m} + \sum_{\vec{R} \in R.B.} v(\vec{r} - \vec{R}),$$

c'est-à-dire que l'on considère les contributions de tous les atomes du réseau sur l'électron situé en \vec{r} .

On cherche alors les fonctions d'ondes sous la forme

$$(37) \quad |\psi_{\vec{k}}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N_B}} \sum_{\vec{R} \in R.B.} |\vec{R}\rangle e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}},$$

où $|\vec{R}\rangle$ représente l'ensemble des orbitales atomiques de l'atome situé à la position \vec{R} .

Avec cette définition, $|\psi_{\vec{k}}\rangle$ est une fonction de Bloch.

En effet, on a $\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N_B}} \sum_{\vec{R} \in R.B.} \langle \vec{r} | \vec{R} \rangle e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}$, et donc:

$$(38) \quad T_{\vec{R}_0} \psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r} + \vec{R}_0) = \frac{1}{\sqrt{N_B}} \sum_{\vec{R} \in R.B.} \langle \vec{r} + \vec{R}_0 | \vec{R} \rangle e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}$$

Or la périodicité du réseau montre que la valeur de l'orbitale atomique \vec{R} en $\vec{r} + \vec{R}_0$ est exactement la valeur en \vec{r} de l'orbitale atomique $|\vec{R} - \vec{R}_0\rangle$. La relation s'écrit alors, via un changement de variable en $\vec{R}' = \vec{R} - \vec{R}_0$:

$$(39) \quad T_{\vec{R}_0} \psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r} + \vec{R}_0) = \frac{1}{\sqrt{N_B}} \sum_{\vec{R} \in R.B.} \langle \vec{r} | \vec{R}' \rangle e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_0} = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_0} \psi(\vec{r}). \text{ CQFD.}$$

On fait à présent l'hypothèse simplificatrice que l'on a un seul atome par maille et une seule orbitale atomique par atome (c'est-à-dire une seule orbitale dont le recouvrement avec ses voisins sera suffisant pour être pris en compte), soit $\langle \vec{r} | \vec{R} \rangle = \chi(\vec{r} - \vec{R})$. On suppose par ailleurs que cette fonction d'onde est normée.

On écrit alors que $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ est fonction propre de H avec une énergie $E_{\vec{k}}$. Par ailleurs, on sait que $|\vec{R}\rangle$ est fonction propre de $\frac{p^2}{2m} + v(\vec{r} - \vec{R})$ avec l'énergie $E^{(0)}$. En projection sur $\langle \vec{R} |$, l'équation aux valeurs propres de H s'écrit :

$$(40) \quad \langle \vec{R} | H - E_{\vec{k}} | \psi_{\vec{k}} \rangle = 0,$$

soit :

$$(41) \quad \langle \vec{R} | H - E_{\vec{k}} | \vec{R} \rangle e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} + \sum_{\vec{R}' \neq \vec{R}} \langle \vec{R} | H - E_{\vec{k}} | \vec{R}' \rangle e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}'} = 0$$

Jusqu'ici, on n'a rien écrit d'approché. Le modèle des liaisons fortes consiste alors en deux approximations :

- ¹→ on ne considère que les interactions entre plus proches voisins
- ²→ On ne conserve que les intégrales à deux centres.

L'équation aux valeurs propres s'écrit alors :

$$(42) \quad \langle \vec{R} | H - E_{\vec{k}} | \vec{R} \rangle e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} + \sum_{\vec{\Delta} \in p.p.v.} \langle \vec{R} | H - E_{\vec{k}} | \vec{R} + \vec{\Delta} \rangle e^{i\vec{k} \cdot \vec{\Delta}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} = 0$$

On simplifie alors par $e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}$ et on examine les deux termes.

—¹→ Le premier terme s'écrit :

$$(43) \quad \begin{aligned} \langle \vec{R} | H - E_{\vec{k}} | \vec{R} \rangle &= \langle \vec{R} | \frac{p^2}{2m} + v(\vec{r} - \vec{R}) - E_{\vec{k}} | \vec{R} \rangle + \langle \vec{R} | \sum_{\vec{R}' \neq \vec{R}} v(\vec{r} - \vec{R}') | \vec{R} \rangle \\ &= (E^{(0)} - E_{\vec{k}}) + \alpha \end{aligned}$$

où α représente le déplacement en énergie de l'orbitale atomique due à l'ensemble des autres atomes, et est appelé *terme de champ cristallin*.

—²→ Le second terme s'explicitte comme suit :

$$(44) \quad \begin{aligned} \sum_{\vec{\Delta} \in p.p.v.} \langle \vec{R} | H - E_{\vec{k}} | \vec{R} + \vec{\Delta} \rangle e^{i\vec{k} \cdot \vec{\Delta}} &= \sum_{\vec{\Delta} \in p.p.v.} \langle \vec{R} | \frac{p^2}{2m} + v(\vec{r} - \vec{R}) v(\vec{r} - (\vec{R} + \vec{\Delta})) - E_{\vec{k}} | \vec{R} + \vec{\Delta} \rangle e^{i\vec{k} \cdot \vec{\Delta}} \\ &= \sum_{\vec{\Delta}} (E^{(0)} - E_{\vec{k}}) \langle \vec{R} | \vec{R} + \vec{\Delta} \rangle e^{i\vec{k} \cdot \vec{\Delta}} + \sum_{\vec{\Delta}} \langle \vec{R} | v(\vec{r} - \vec{R}) | \vec{R} + \vec{\Delta} \rangle e^{i\vec{k} \cdot \vec{\Delta}} \end{aligned}$$

La simplification du second terme provenant du fait que l'on ne considère que des intégrales à deux centres (en l'occurrence \vec{R} et $\vec{R} + \vec{\Delta}$).

Le premier terme, divisé par $(E^{(0)} - E_{\vec{k}})$ représente le recouvrement entre les orbitales des plus proches voisins. On l'appelle donc *terme de recouvrement* et on le note $S_{\vec{\Delta}}$. Le second terme, quand à lui, est responsable de la conduction électrique et représente la valeur moyenne du champ cristallin entre les deux états. On l'appelle donc *intégrale de transfert* et on le note $\beta_{\vec{\Delta}}$.

L'équation aux valeurs propres s'écrit alors:

$$(45) \quad (E^{(0)} - E_{\vec{k}}) + \alpha + (E^{(0)} - E_{\vec{k}})S_{\vec{\Delta}} + \beta_{\vec{\Delta}} = 0,$$

ce qui donne accès aux niveaux d'énergie:

$$(46) \quad E_{\vec{k}} = E^{(0)} + \frac{\alpha + \sum_{\vec{\Delta}} \beta_{\vec{\Delta}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{\Delta}}}{1 + \sum_{\vec{\Delta}} S_{\vec{\Delta}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{\Delta}}}$$

Si le recouvrement est faible, en utilisant la parité du terme de transfert:

$$(47) \quad E_{\vec{k}} = E^{(0)} + \alpha + \sum_{\vec{\Delta}} \beta_{\vec{\Delta}} \cos \vec{k} \cdot \vec{\Delta}.$$

On obtient donc des bandes d'énergies de largeur $\beta_{\vec{\Delta}}$.

Remarque: on peut toujours écrire une fonction de Bloch sous la forme:

$$\psi_{n,\vec{k}} = \frac{1}{\sqrt{N_B}} \sum_{\vec{R} \in R.B.} f_n(\vec{r} - \vec{R}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}, \text{ puisque toute fonction de Bloch est une fonction}$$

périodique du réseau cristallin. Les fonctions f_n sont appelées *fonction de Wannier*.

Le problème qui se pose par rapport aux modèles des liaisons fortes est la localisation de ces fonctions sur les sites atomiques.

V Remarque sur les approximations effectuées:

On a considéré deux modèles et deux approches différentes:

—¹→ les électrons presque libres

—²→ le modèle des liaisons fortes

Nous allons essayer de comprendre pourquoi le modèle des électrons presque libres fonctionne aussi bien avec les alcalins et les métaux nobles (entre autres).

Si on considère le potentiel créé par un ion $U = \frac{Ze^2}{r}$ et que l'on en fait la transformée de

Fourier, on obtient $U_k = \frac{4\pi}{k^2} \frac{Ze^2}{V}$. Or ceci va être de l'ordre de grandeur de E_c . Il n'existe

donc à priori aucune raison de négliger ce potentiel. Par ailleurs, les états de valence sont orthogonaux aux états de cœur, très localisés et oscillant très rapidement, ce qui implique que les états de valence oscillent également très rapidement.

En terme de fonctions de Bloch, les fonctions d'ondes s'écrivent:

$$(48) \quad |\psi_{\vec{k}}\rangle = A_{\vec{k}} |\vec{k}\rangle + \sum_{\vec{K}} A_{\vec{k}-\vec{K}} |\vec{k} - \vec{K}\rangle$$

Pour comprendre la légitimité de ces approximations, on va développer non pas sur des ondes planes, mais sur des ondes planes orthogonalisées.

$$(49) \quad |OPO, \vec{k}\rangle = |\vec{k}\rangle - \sum_{n, \vec{R}} |n\vec{R}\rangle \langle n\vec{R} | \vec{k} \rangle : \text{on projette sur les états de cœur.}$$

On cherche alors la fonction d'onde sous la forme

$$(50) \quad \psi_{\vec{k}} = (1 - P)\phi_{\vec{k}},$$

où P est l'opérateur projection sur les états de cœur: $P = \sum_{n, \vec{R}} |n\vec{R}\rangle \langle n\vec{R}|$, et on a:

$$(51) \quad \left(\frac{p^2}{2m} + U \right) \psi_{\vec{k}} = E_{\vec{k}} \psi_{\vec{k}}$$

L'équation vérifiée par $\phi_{\vec{k}}$ va alors être $(T + W)\phi_{\vec{k}} = E_{\vec{k}}\phi_{\vec{k}}$, avec:

$$(52) \quad W = U + \sum_{n, \vec{R}} (E_{\vec{k}} - E_n) |n, \vec{R}\rangle \langle n, \vec{R}|,$$

où E_n est l'énergie de l'état atomique n tel que $(T + U)|n, \vec{R}\rangle = E_n|n, \vec{R}\rangle$.

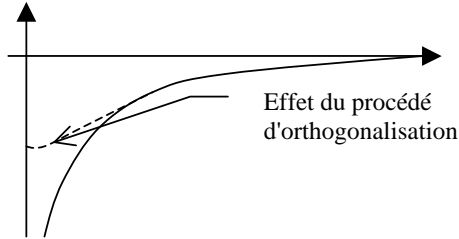
La valeur moyenne du potentiel effectif auquel sont soumis les électrons vaut:

$$(53) \quad \langle \phi | W | \phi \rangle = \langle \phi | U | \phi \rangle + \sum_{n, \vec{R}} (E_{\vec{k}} - E_n) \langle \phi | n, \vec{R} \rangle^2$$

Le premier terme étant négatif et le premier terme positif, cette valeur moyenne est constituée de deux potentiels qui se compensent.

$$(54) \quad \langle \vec{r} | W | \phi \rangle = \langle \vec{r} | U | \phi \rangle + \sum_{n, \vec{R}} (E_{\vec{k}} - E_n) \langle \vec{r} | n\vec{R} \rangle \langle n, \vec{R} | \phi \rangle$$

On a donc une correction importante au voisinage des sites atomiques.



On peut donc légitimement traiter ce nouveau potentiel en perturbation.