

PHY6505: Physique de la matière condensée

Cours 4 Liaisons fortes

François Schiettekatte
Université de Montréal
Automne 2009

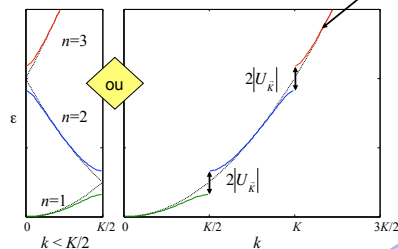
1

Sommaire

- Retour sur le potentiel périodique faible
 - Bandes en 1D
 - Bandes en 3D
 - Zones de Brillouin
 - Facteur de structure
- Méthodes de calcul:
 - Liaisons fortes

2

Bandes en 1D



- dégén. max = 2
- dispersion ϵ libre $\epsilon \sim k^2$
- splitting selon

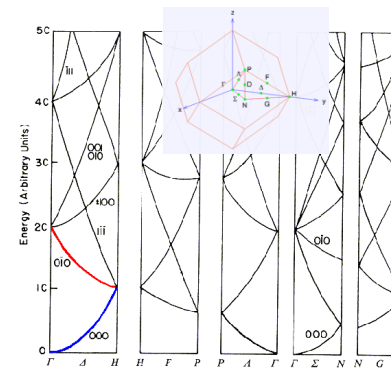
$$\epsilon = \frac{\epsilon_k^0 + \epsilon_{k-K}^0}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\epsilon_k^0 - \epsilon_{k-K}^0}{2}\right)^2 + |U_k|^2}$$

- bande réduite
 - décalage $k' = k - K$ tel que $|k| < K/2$ puisque $\Psi_{n, k+K}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i(k+K)\vec{r}} \Psi_{n, k}(\vec{r}) = e^{iK\vec{r}} \Psi_{n, k}(\vec{r}) = \Psi_{n, k}(\vec{r} + \vec{R})$
 - utilisation de n
 - permettra e.g. absorption de photons
 - Re: *splitting en général*

Rem. 4) $\epsilon_{n, k+K} = \epsilon_{n, k}$ car solution qui ont même k mais ϵ différent à cause de $e^{iK\vec{r}}$. On pourra noter $\Psi_{n, k} = \Psi_{n, k+K}$.

3

Bandes en 3D: BCC

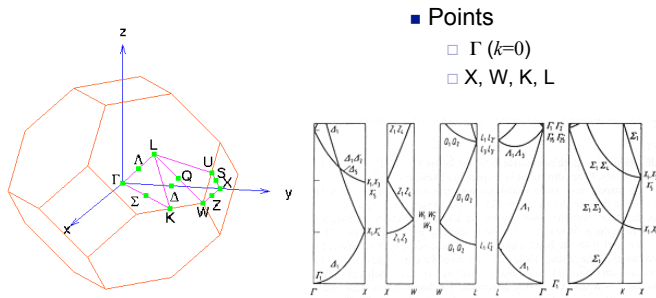


- Points
 - Γ ($k=0$)
 - H, P, N
- $\epsilon(k)$ le long des axes entre chaque points
- Dégénérescences nombreuses et multiples dues aux symétries

Sources:
- www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/semi_en/
- cst-www.nrl.navy.mil

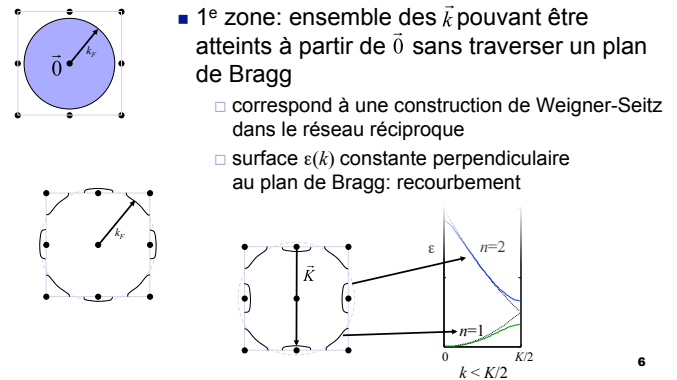
4

Bandes en 3D: FCC



Sources:
 - www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/semi_en/ "from Hummel's book"
 - cst-www.nrl.navy.mil

Zones de Brillouin



- 1^e zone: ensemble des \vec{k} pouvant être atteints à partir de $\vec{0}$ sans traverser un plan de Bragg
- correspond à une construction de Weigner-Seitz dans le réseau réciproque
- surface $\epsilon(k)$ constante perpendiculaire au plan de Bragg: recourbement

Zones de Brillouin: FCC

Walter A. Harrison, Phys. Rev. 118, 1190 (1960)

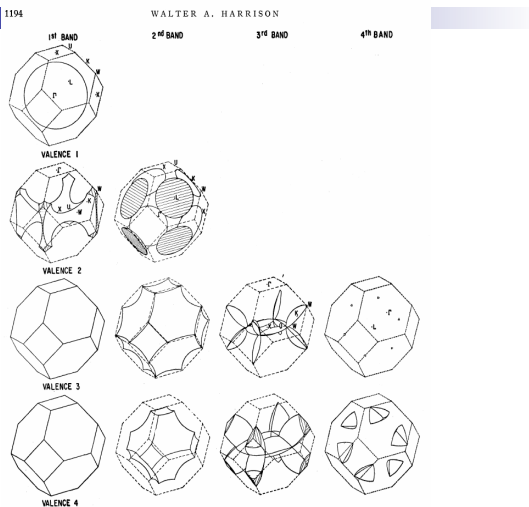


FIG. 1. Fermi surfaces of face-centered-cubic metals according to the single-OPW approximation. Note that several reduced zones are centered on positions other than Γ . Regions with concave surfaces are occupied; those with concave surfaces, unoccupied. Valence 3 and 4 correspond to aluminum and lead, respectively. Construction by F. W. Wigner, III.

Facteur de structure

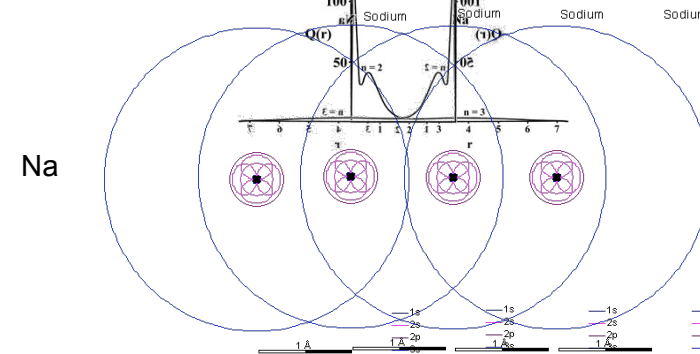
- Si $S_{\vec{K}} = 0$
 - pas de pic XRD
 - pas de gap (pot. périodique faible)

Liaisons fortes

- Approche opposée au potentiel périodique
 - On considère des atomes neutres qui interagissent faiblement
 - On évalue l'effet du recouvrement des orbitales
 - $\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle \approx 0$ pour la plupart des e^-
 - Exemple: Na

9

Liaisons fortes



Sources:
 - miranda.chemistry.mcmaster.ca/esam/Chapter_5/section_1.html
 - www.uwgb.edu/dutchs/PETROLOGY/ScaleAtomsHeKr.HTM

10

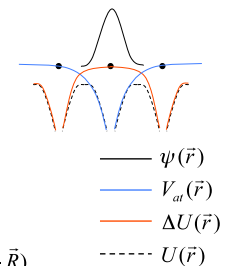
Liaisons fortes

- Approche
 - Représenter des fonctions d'onde par une combinaison linéaire d'orbitales atomiques
 - LCAO
 - Orthogonales entre elles
 - On considère aussi le théorème de Bloch
 - En principe facile car $\psi(\vec{r} + \vec{R}) = \psi(\vec{r})$

11

Liaisons fortes

- Soit $H = H_{at} + \Delta U(\vec{r})$
 - si $H_{at}\psi = \epsilon\psi$
 - que $\psi \rightarrow 0$ quand $|\Delta U(\vec{r})| \gg 0$
 - ou que $|\Delta U(\vec{r})| \rightarrow 0$ quand $\psi \gg 0$
 - alors ψ est aussi solution de H
- Bloch: $\psi(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}\psi(\vec{r})$
- Pour N atomes $\psi_{n,\vec{k}} = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}\psi_n(\vec{r} - \vec{R})$



12

Liaisons fortes

- Si $\psi(\vec{r})$ est petit quand $\Delta U(\vec{r})$ devient appréciable on peut écrire
 - (a) $\psi_{n,\vec{k}} = \sum_{\vec{r}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \phi(\vec{r}-\vec{R}), \quad \phi \approx \psi$
- Si $\phi \approx \psi$, on peut le calculer comme une expansion de fonctions orthogonales qui convergent rapidement
 - (b) $\phi(\vec{r}) = \sum_n b_n \psi_n(\vec{r})$ (LCAO, fonction Wannier)
- ...tableau

13

Liaisons fortes

- Donc $\varepsilon_{\vec{k}} - \varepsilon_m$ petit si b_m ne l'est pas et vice versa
 - Soit E_0 un niveau atomique
 - $\varepsilon_{\vec{k}} \approx E_0$ et $b_m \approx 0$ sauf ceux pour lesquels $E_m \approx E_0$
 - Pour les termes à droite de (c), on peut donc n'inclure que les niveaux avec $E_m \approx E_0$
 - Méthode de solution:
 - On part d'une certaine fonction $\phi(\vec{r}) = \sum_n b_n \psi_n(\vec{r})$
 - (c) donne une équation par niveau s, 3 par niveau p
 - On solutionne pour trouver les b_m
 - On remet dans $\phi(\vec{r}) = \sum_n b_n \psi_n(\vec{r})$
 - ... jusqu'à ce que ça converge

14

Liaisons fortes

- Exemple: bande s venant d'un niveau atomique s

- Tous les b_m nuls sauf ceux du niveau s d'un atome

$$(c) \rightarrow \varepsilon_{\vec{k}} = E_s - \frac{\overbrace{-\int d\vec{r} \Delta U(\vec{r}) |\phi(\vec{r})|^2}^{\beta} + \sum_{\vec{R} \neq 0} \overbrace{\left(-\int d\vec{r} \phi^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \phi(\vec{r}-\vec{R})\right) e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}}^{\gamma}}{1 + \sum_{\vec{R} \neq 0} \underbrace{\int d\vec{r} \phi^*(\vec{r}) \phi(\vec{r}-\vec{R}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}}_{\alpha}}$$

- Orbitales s:

- symétrie $\phi(\vec{r}) = \phi(r)$ et réel
- $\Delta U(\vec{r}) = \Delta U(-\vec{r})$
- $\alpha(\vec{R}) = \alpha(-\vec{R}), \quad \gamma(\vec{R}) = \gamma(-\vec{R})$

15

Liaisons fortes

- $\alpha \ll 1$ et sommation sur premiers voisins seulement
- Tous les b_m nuls sauf ceux du niveau s d'un atome

$$\varepsilon_{\vec{k}} = E_s - \beta - \sum_{\vec{R}=\text{voisins}} \gamma(\vec{R}) \cos \vec{k} \cdot \vec{R}$$

- FCC

- 12 voisins: $\vec{R} = \frac{a}{2}(\pm 1, \pm 1, 0), \frac{a}{2}(\pm 1, 0, \pm 1), \frac{a}{2}(0, \pm 1, \pm 1)$
- soit $\vec{k} = (k_x \hat{x} + k_y \hat{y} + k_z \hat{z})$

$$\vec{k} \cdot \vec{R} = \frac{a}{2}(\pm k_x \pm k_y) \quad i, j = x, y, z; z, x$$

- $\Delta U(\vec{r})$ a la même symétrie que le réseau
- $\phi(r)$ dépend seulement de r , $\gamma(\vec{R})$ le même pour 12 voisins

16

Liaisons fortes

$$\Rightarrow \varepsilon_{\vec{k}} = E_s - \beta - 4\gamma \left(\cos \frac{k_x a}{2} \cos \frac{k_y a}{2} + \cos \frac{k_x a}{2} \cos \frac{k_z a}{2} + \cos \frac{k_y a}{2} \cos \frac{k_z a}{2} \right)$$

$$\gamma = -\int d\vec{r} \phi^*(x, y, z) \Delta U(x, y, z) \phi(x - \frac{a}{2}, y - \frac{a}{2}, z)$$

- γ : intégrale de recouvrement

- largeur de bande grande quand recouvrement grand
- associé à des électrons peu liés

- Soit ka petit, $\cos \frac{k_x a}{2} \approx 1 - \left(\frac{k_x a}{2}\right)^2$ et

- $\varepsilon_{\vec{k}} = E_s - \beta - 12\gamma + \gamma k^2 a^2$

- surface d'iso-énergie sphérique près de $k = 0$

- indépendant de la direction de \vec{k}

