

PHY6505: Physique de la matière condensée

Cours 4

Conséquences du
potentiel périodique faible
et Liaisons fortes

François Schiettekatte
Université de Montréal
Automne 2010

1

Sommaire

- Conséquences du potentiel périodique faible
 - Équivalence $n, \vec{k} + \vec{K} \Leftrightarrow n', \vec{k}$
 - Bandes en 1D
 - Bandes en 3D
 - Zones de Brillouin
 - Facteur de structure
- Méthodes de calcul:
 - Liaisons fortes

2

Équivalence $n, \vec{k} + \vec{K} \Leftrightarrow n', \vec{k}$

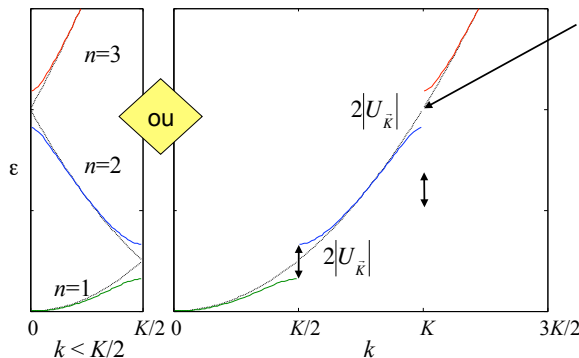
Remarque 2) k peut être n'importe quoi mais peut toujours être ramené à la première zone de Brillouin

$$\begin{aligned} \Psi_{n, \vec{k} + \vec{K}}(\vec{r}) &= e^{i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}} u_{n, \vec{k} + \vec{K}}(\vec{r}) \\ &= e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \underbrace{e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}}}_{\text{périodique avec } \vec{R}} \underbrace{u_{n, \vec{k} + \vec{K}}(\vec{r})}_{\text{périodique avec } \vec{R}} \\ &= e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{n', \vec{k}}(\vec{r}) = \Psi_{n', \vec{k}}(\vec{r}) \end{aligned}$$

Exemple en 1D: $u_{0, k+K}(x) = 1, K = 2\pi/a$

$$\begin{aligned} \Psi_{0, k+2\pi/a}(x) &= e^{i(k+2\pi/a)x} \cdot 1 \\ &= e^{ikx} e^{i2\pi x/a} \cdot 1 \\ &= e^{ikx} u_{1,k}(x), \quad u_{1,k}(x) = e^{i2\pi x/a} \\ &= \Psi_{1,k}(x) \end{aligned} \quad \varepsilon_{0, k+K} = \frac{\hbar^2}{2m} (k+K)^2 = \varepsilon_{1,k}$$

Bandes en 1D



- dégénérescence = 2
- dispersion e- libre $\varepsilon \sim k^2$
- splitting selon

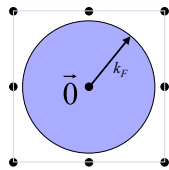
$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_k^0 + \varepsilon_{k-K}^0}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_k^0 - \varepsilon_{k-K}^0}{2} \right)^2 + |U_k|^2}$$

- bande réduite
 - Décalage $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{K}$ tel que $|k| < K/2$
 - utilisation de n
 - permettra e.g. absorption de photons

Remarque 4) $\varepsilon_{n, \vec{k} + \vec{K}} = \varepsilon_{n', \vec{k}}$ car solution qui ont même k mais ε différente

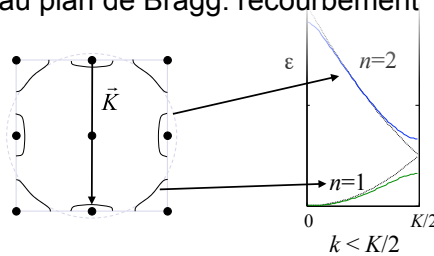
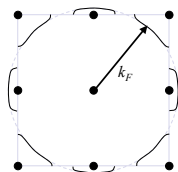
On pourrait noter $\Psi_{n, \vec{k}} = \Psi_{\vec{k} + \vec{K}_n}$

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
- http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/brillouin_zones/printall.php
- surface $\epsilon(k)$ constante perpendiculaire au plan de Bragg: recourbement



7

Zones de Brillouin: FCC

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

1194

WALTER A. HARRISON

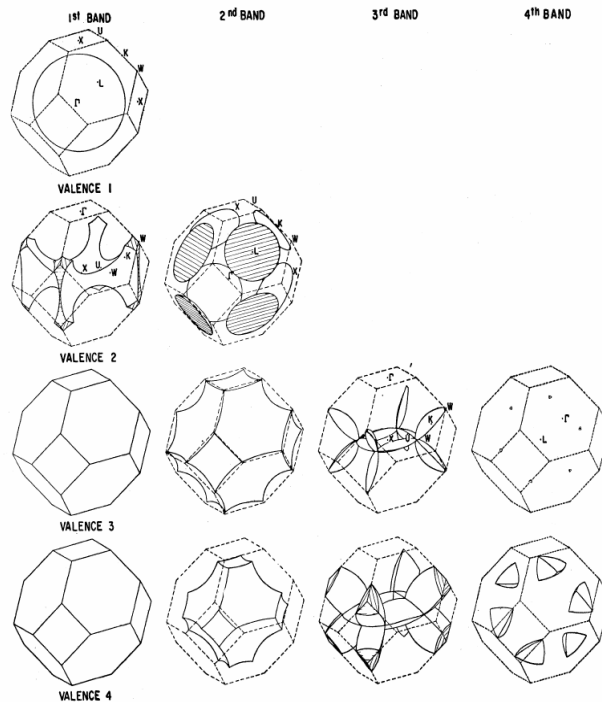


FIG. 1. Fermi surfaces of face-centered-cubic metals according to the single-OPW approximation. Note that several reduced zones are centered on positions other than Γ . Regions with convex surfaces are occupied; those with concave surfaces, unoccupied. Valence 3 and 4 correspond to aluminum and lead,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

8

Facteur de structure

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

9

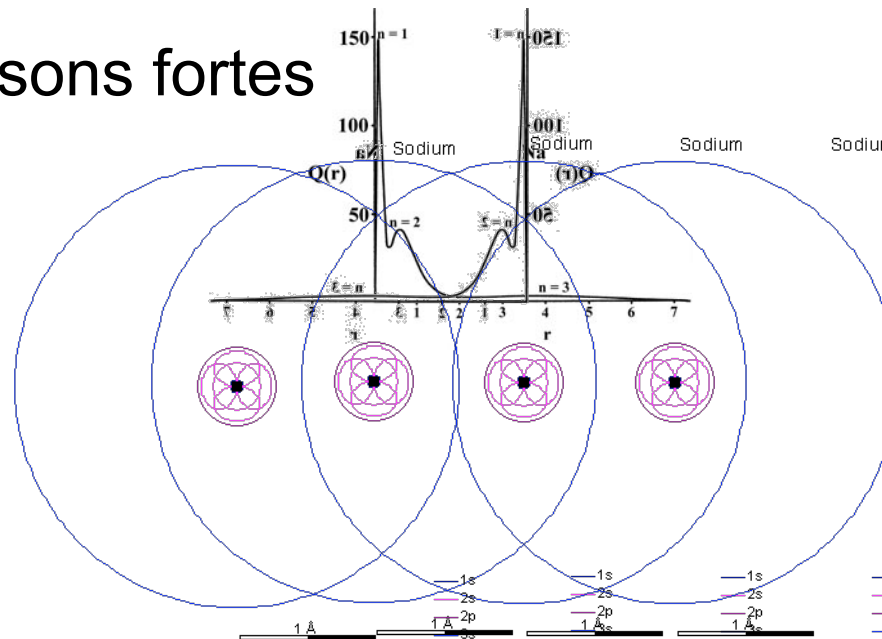
Liaisons fortes

- 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

10

Liaisons fortes

Na



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

11

Liaisons fortes

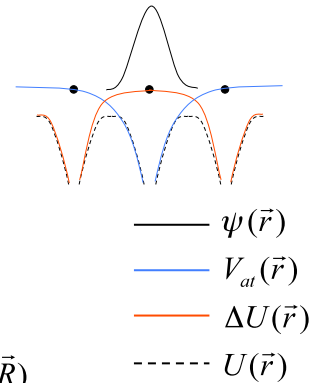
■ Approche

- 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 $\psi(\vec{r} + \vec{R}) = \psi(\vec{r})$

12

Liaisons fortes

- Soit $H = H_{at} + \Delta U(\vec{r})$
 - si $H_{at}\psi = \varepsilon\psi$
 - 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 $\psi_{n,\vec{k}} = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}\psi_n(\vec{r} - \vec{R})$

13

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

14

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 $\phi(\vec{r}) = \sum b_n \psi_n(\vec{r})$
 - (c) donne une équation par niveau s, 3 par niveau p
 - On solutionne pour trouver les b_m
 - On remet dans $\phi(\vec{r}) = \sum b_n \psi_n(\vec{r})$
 - ... jusqu'à ce que ça converge

15

Liaisons fortes

- Exemple: bande s venant d'un niveau atomique s
 - Tous les b_m nuls sauf ceux du niveau s d'un atome
- $$(c) \rightarrow \varepsilon_{\vec{k}} = E_s - \frac{\overbrace{-\int d\vec{r} \Delta U(\vec{r}) |\phi(\vec{r})|^2}^{\beta} + \sum_{\vec{R} \neq 0} \overbrace{\left(-\int d\vec{r} \phi^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \phi(\vec{r} - \vec{R})\right)}^{\gamma} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}}{1 + \sum_{\vec{R} \neq 0} \underbrace{\int d\vec{r} \phi^*(\vec{r}) \phi(\vec{r} - \vec{R})}_{\alpha} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}}$$
- Orbitales s:
 - symétrie $\phi(\vec{r}) = \phi(r)$ et réel
 - $\Delta U(\vec{r}) = \Delta U(-\vec{r})$
 - $\alpha(\vec{R}) = \alpha(-\vec{R}), \quad \gamma(\vec{R}) = \gamma(-\vec{R})$

16

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 $\vec{k} = (k_x \hat{x} + k_y \hat{y} + k_z \hat{z})$

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

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

17

Liaisons fortes

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

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

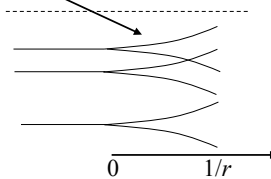
- γ : intégrale de recouvrement

- 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}



18