

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

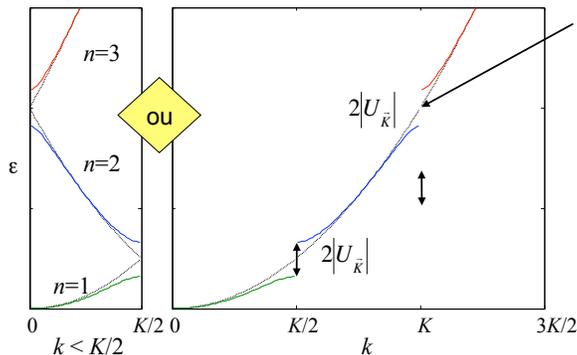
Remarque 2)  $k$  peut être n'importe quoi mais peut toujours être ramené à la première zone de Brillouin

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

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

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

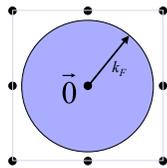
- bande réduite
  - Décalage  $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{K}$  tel que  $|k| < K/2$
  - utilisation de  $n$
  - permettra e.g. absorption de photons

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

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

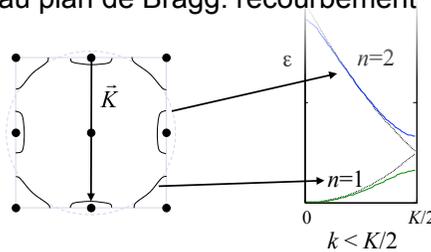
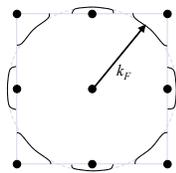


# Zones de Brillouin



- 1<sup>e</sup> 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](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

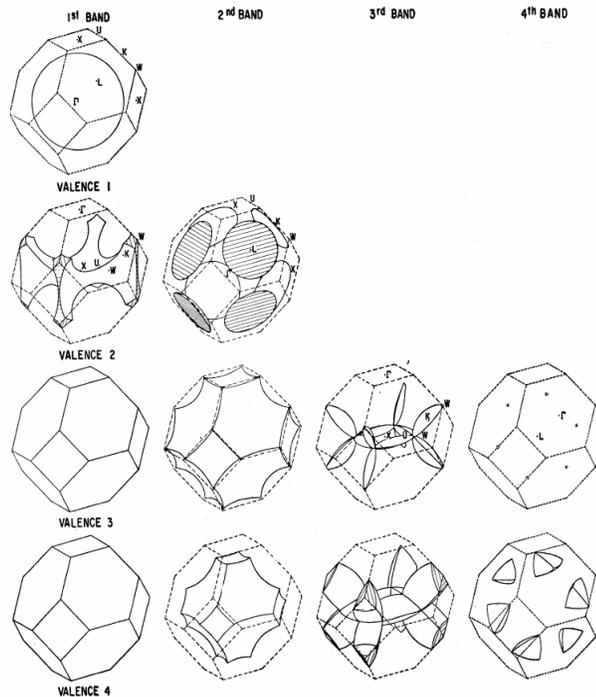


FIG. 1. Fermi surfaces of face-centered-cubic metals according to the single-OPW approximation. Note that several reduced zones are centered on positions other than  $\Gamma$ . Regions with convex surfaces are occupied; those with concave surfaces, unoccupied. Valence 3 and 4 correspond to aluminum and 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

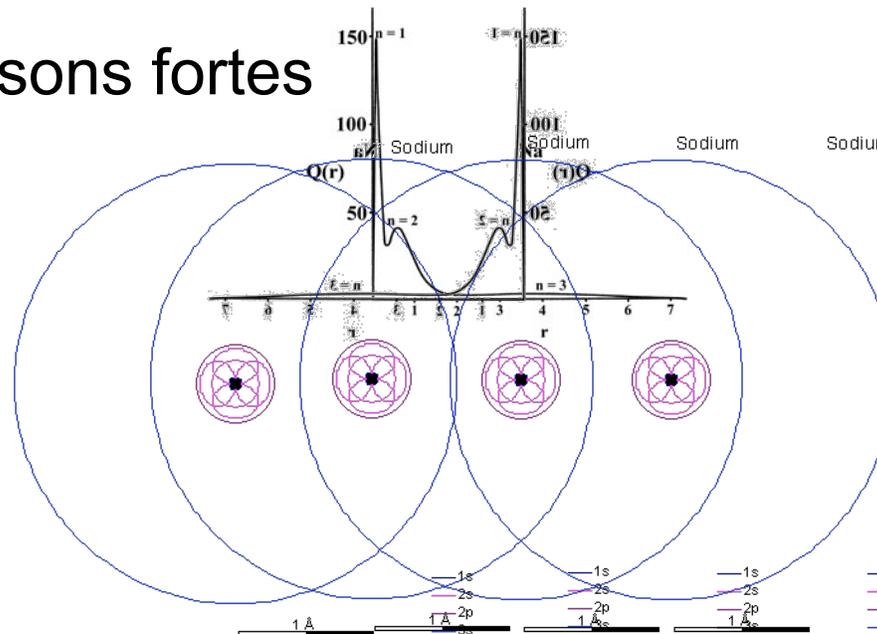
# Liaisons fortes

- 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

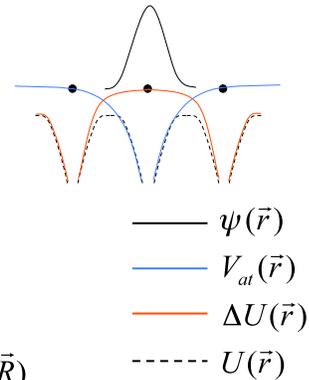
## ■ Approche

- 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  $\psi$  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

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

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

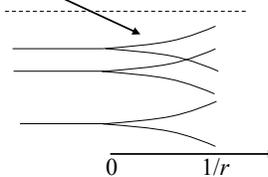
- $\gamma$ : intégrale de recouvrement

- 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