

PC 21 – CORRIGÉ

Utilisation de la méthode LCAO

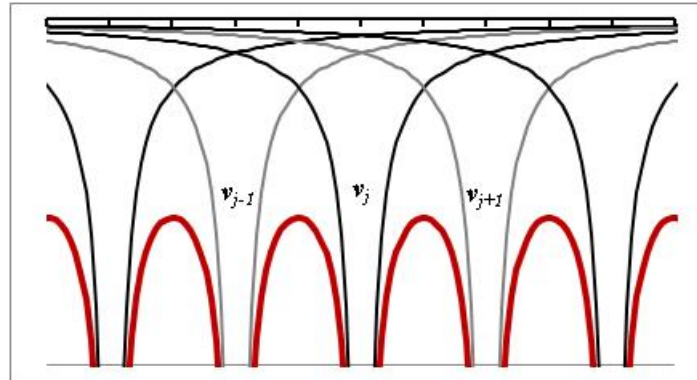


Figure 1: Somme des énergies potentielles de chaque noyau

1) L'équation de Schrödinger $H\psi = \varepsilon \psi$ s'écrit :

$$\sum_i c_i H |\phi_i\rangle = \varepsilon \sum_i c_i |\phi_i\rangle$$

$$\sum_i c_i (h_i + \sum_{j \neq i} v_j) |\phi_i\rangle = \varepsilon \sum_i c_i |\phi_i\rangle$$

$$\sum_i c_i (-E_0) |\phi_i\rangle + \sum_i c_i \sum_{j \neq i} v_j |\phi_i\rangle = \varepsilon \sum_i c_i |\phi_i\rangle$$

On projette cette équation sur une fonction d'onde atomique quelconque ϕ_n , et compte tenu de $\langle \phi_n | \phi_i \rangle \approx \delta_{ni}$ (voir figure 2) :

$$-c_n E_0 + \sum_i c_i \sum_{j \neq i} \langle \phi_n | v_j | \phi_i \rangle = \varepsilon c_n$$

Seuls quatre termes $\langle \phi_n | v_j | \phi_i \rangle$ sont non nuls :

$$-c_n E_0 - \gamma c_{n-1} - \gamma c_{n+1} - 2\beta c_n = \varepsilon c_n, \text{ soit finalement :}$$

$$(\varepsilon + E_0 + 2\beta) c_n = -\gamma(c_{n-1} + c_{n+1}) \quad (1)$$

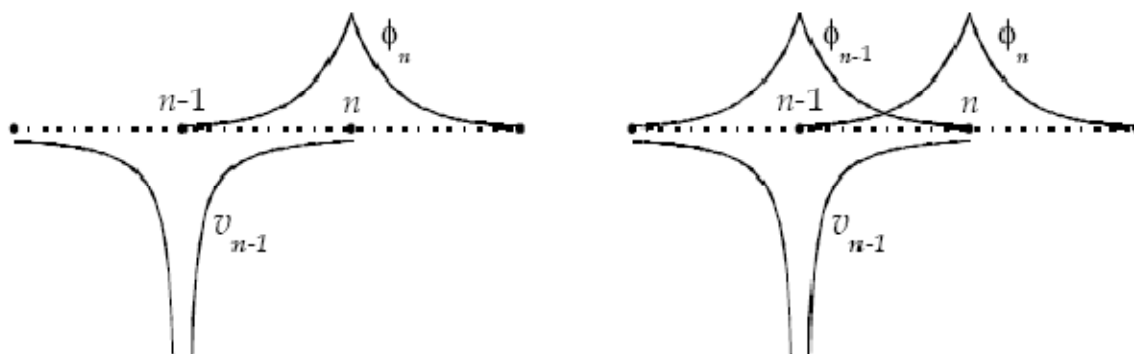


Figure 2: Fonctions mises en jeu dans le calcul de l'intégrale - β et l'intégrale de saut - γ .

2) L'équation (1) est analogue à celle obtenue pour décrire le mouvement de vibration u_n d'un atome de la chaîne, dans l'hypothèse de forces de rappel élastiques (constance de rappel C) entre plus proches voisins :

$$-m\omega^2 u_n = -C(2u_n - u_{n+1} - u_{n-1})$$

pour laquelle la solution générale s'écrit sous la forme $u_n = A e^{i k n a}$

On peut donc chercher les coefficients c_n sous la forme : $c_n = c_0 e^{i k n a}$

On obtient alors la relation de dispersion suivante

$$\varepsilon(k) = -E_0 - 2\beta - 2\gamma \cos ka \quad (2)$$

Et les fonctions d'onde propres sont : $|\psi_k\rangle = c_0 \sum_j e^{i k j a} |\phi_j\rangle$

3) Périodicité L pour ψ_k :

$$\psi_k(\vec{r} + \vec{L}) = \psi_k(\vec{r} + N\vec{a}) = c_0 \sum_j e^{i k j a} \phi_j(\vec{r} + N\vec{a})$$

En effectuant un glissement d'indice : $j' = j - N$:

$$\psi_k(\vec{r} + \vec{L}) = c_0 \sum_{j'} e^{i k j' a} e^{i k N a} \phi_{j'}(\vec{r}) = e^{i k N a} c_0 \sum_{j'} e^{i k j' a} \phi_{j'}(\vec{r}) = e^{i k N a} \psi_k(\vec{r})$$

Les k possibles vérifient donc : $e^{i k N a} = 1$, soit $k N a = 2p\pi$,

$$k = p \frac{2\pi}{Na}, \quad p \in \mathbb{Z} \quad (3)$$

Il est aisé de vérifier que $\varepsilon(k + 2\pi/a) = \varepsilon(k)$ et que $\psi_{k+2\pi/a} = \psi_k$

$k' = k + \frac{2\pi}{a}$ correspond donc au même état propre que k . L'ensemble des états propres peut être pris dans l'intervalle $k \in \left[-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right]$.

La relation (3) montre que dans l'espace des k , un état occupe l'extension $2\pi/Na$; le nombre d'états $g(k)dk$ occupant la tranche dk est donc $dk/(2\pi/Na)$, soit :

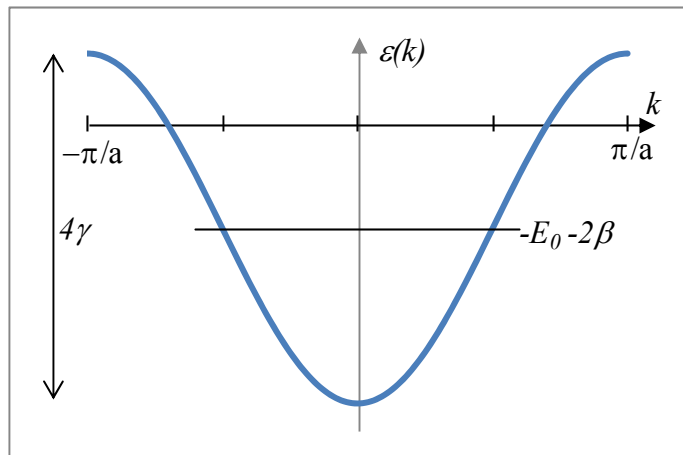
$$g(k) = \frac{Na}{2\pi} (= \text{cste})$$

A noter que le nombre total d'états disponibles est : $2 \int_{-\pi/a}^{+\pi/a} g(k)dk = 2N$, le facteur 2 étant dû au spin (+1/2 ou -1/2).

4)

Figure 3 : Courbe $\varepsilon(k)$: le recouvrement des orbitales s donne naissance à une bande s de largeur 4γ .

Le niveau de Fermi ε_F est le dernier niveau d'énergie occupé à 0 K, en remplissant les niveaux depuis le niveau le plus bas, à raison de deux électrons par état (principe de Pauli) ; on a donc, pour des atomes monovalents (N électrons au total) :



$$2 \int_{\varepsilon_{\min i}}^{\varepsilon_F} g(\varepsilon) d\varepsilon = N \quad (4)$$

$g(\varepsilon)$ étant défini par $g(\varepsilon)d\varepsilon = g(k)dk$. Ici, il n'est pas nécessaire de calculer la densité d'états $g(\varepsilon)$, puisque de façon évidente, la relation (4) peut être aussi écrite :

$$2 \int_{-k_F}^{+k_F} g(k) dk = N$$

On en tire $k_F = \pi/2a$, et en reportant dans (2) :

$$\varepsilon_F = -E_0 - 2\beta$$

Pour ce qui est de la contribution électronique à l'énergie de cohésion, il faut d'abord calculer l'énergie totale :

$$E_{\text{tot}} = \int_{\varepsilon_{\min i}}^{\varepsilon_F} \varepsilon 2g(\varepsilon) d\varepsilon = 4 \int_0^{k_F} \varepsilon(k) g(k) dk$$

$$E_{\text{tot}} = \frac{2Na}{\pi} \int_0^{\pi/2a} (-E_0 - 2\beta - 2\gamma \cos ka) dk$$

$$E_{\text{tot}} = -NE_0 - N \left(2\beta + \frac{4}{\pi} \gamma \right)$$

L'énergie de cohésion étant la différence entre l'énergie du solide et celle des atomes isolés, on en tire qu'elle vaut $-2\beta - \frac{4}{\pi} \gamma$ par atome. Le système est liant, cohésif, si cette quantité est négative.

5) Pour une bande presque vide, seuls les états de plus basses énergies sont peuplés. Ils correspondent à une région proche de $k \approx 0$. De ce fait, leur relation de dispersion prend la forme approximative :

$$\varepsilon(k) = -E_0 - 2\beta - 2\gamma[1 - (ka)^2/2]$$

Cette relation est de la même forme que celle des électrons libres : $\varepsilon(k) = cste + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$, avec une masse effective $m^* = \frac{\hbar^2}{2\gamma a^2}$. Celle-ci est donc inversement proportionnelle à γ . Puisque la masse donne le rapport entre la force appliquée et l'accélération engendrée, tout se passe donc comme si la mobilité de l'électron du bas de la bande était d'autant plus difficile à obtenir que l'intégrale de saut était faible. Pour une bande presque pleine, un calcul similaire au voisinage de la position $k = \pi/a$ donne une masse effective $m^* = -\frac{\hbar^2}{2\gamma a^2}$.

Rem : plus généralement, la masse effective est en fait définie par $\frac{1}{m^} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k^2}$, et même par : $\left[\frac{1}{m^*} \right]_{ij} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k_i \partial k_j}$, lorsque l'énergie dépend des composantes de k et pas simplement de son module.*