

Vincent Robert : vrobert@unistra.fr

*Avertissement* : Ce cours propose une approche de la structure électronique des solides. Même si aucune présentation détaillée des structures cristallines n'est donnée, ces dernières sont implicitement présentes à travers la notion d'invariance translationnelle (i.e. périodicité spatiale). Les vecteurs sont indiqués en gras (e.g.  $\mathbf{T}$ ,  $\mathbf{r}$ ...).

Références bibliographiques utiles :

- C. Kittel : *Introduction to Solid State Physics*
- C. Iung et E. Canadell : *Description Orbitale de la Structure Electronique des Solides. De la molécules aux composés 1D*
- T. Albright, J. K. Burdett, M. Whangbo : *Orbital Interaction in Chemistry*
- J. K. Burdett : *Chemical Bonding in Solids*

*Introduction* : Deux approches sont proposées pour décrire les solides, partant d'observations et de considérations physiques, puis des diagrammes d'orbitales moléculaires. L'objectif est de définir, construire et utiliser les bandes d'énergie pour interpréter les observations expérimentales dans les solides.

## I. Périodicité

Cette notion est essentielle dans la mise en place d'une structure de bandes. Nous allons en expliciter les origines et les conséquences sur la structure électronique.

### 1.- Observations expérimentales

La célèbre expérience des fentes d'Young montre que la caractéristique de l'image de diffraction est directement liée à l'inverse de la dimension de la pupille diffractante. Plus généralement, un peigne diffractant de caractéristique  $a$  révèle une figure de diffraction dont l'inter-frange varie comme  $\frac{1}{a}$ . Cette caractéristique spatiale est bien évidemment liée à la longueur d'onde  $\lambda$  de l'onde monochromatique incidente.

*Remarque* : mathématiquement, la notion de transformée de Fourier est sous-jacente à ce constat et une pupille diffractante opère une transformation mathématique, l'entrée et la sortie étant reliées simplement par une relation de conjugaison.

La notion d'ordre (peigne de diffraction de dimension  $a$  souvent appelé "réseau de diffraction") est essentielle dans la mise en place d'une figure de diffraction. Pour preuve, un composé amorphe, dénué d'ordre à grande distance, ne peut donner de figure de diffraction et l'analyse par diffraction des rayons X s'avère inutile.

## 2.- Particules libres à une dimension

Revenons sur un problème classique de mécanique quantique, celui d'une particule de masse  $m$  évoluant dans un potentiel identiquement nul. On parle usuellement de "particule libre". Pour simplifier la présentation, nous examinerons le cas d'une particule libre à une dimension (notée  $x$ ). L'équation de Schrödinger dont l'hamiltonien est réduit à la composante cinétique (potentiel identiquement nul) s'écrit simplement :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \phi(x) = \epsilon \phi(x)$$

où  $x \rightarrow \phi(x)$  est appelée *fonction propre* associée à la *valeur propre*  $\epsilon$ .

Rappel : Cette notion algébrique de fonction propre renvoie à la notation de Dirac qui établit une équivalence entre une fonction mathématique  $x \rightarrow \phi(x)$  de carré sommable (*i.e.*,  $\int |\phi|^2 < \infty$ ) et un vecteur  $|\phi\rangle$  (appelé "ket") dont les coordonnées sont précisément les valeurs de cette fonction, soit  $\langle x|\phi\rangle = \phi(x)$ .

La résolution de cette équation ne pose aucune difficulté mathématiquement. Les solutions  $x \rightarrow \phi_k(x) = e^{\pm ikx}$  avec  $\epsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$  sont appelées *ondes planes*.

Remarque : avec pour seule contribution un terme d'origine cinétique, l'énergie est nécessairement positive ou nulle. D'autre part, aucune quantification n'apparaît ( $E$  varie continuellement), en accord avec l'absence de confinement de la particule (potentiel identiquement nul). Une onde plane associée à  $k > 0$  est une onde qui progresse vers les valeurs de  $x$  croissante ("vers la droite").

D'un point de vue physique, on voit immédiatement que la condition de normalisation impose quelques restrictions à la forme des solutions. Rappelons que cette condition s'écrit en notation de Dirac :

$$\langle \phi|\phi\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \phi^*(x)\phi(x)dx = \int_{-\infty}^{+\infty} |\phi(x)|^2 dx = 1$$

Pour l'onde plane  $x \rightarrow \phi_k(x) = e^{\pm ikx}$ , cette condition ne peut être satisfaite puisque  $|\phi_k(x)|^2 = 1$ , et la fonction ne peut pas être normalisée. Cependant les ondes planes jouent un rôle central dans le contexte de l'état solide. En pratique, on construira un état physique (normalisable) comme une combinaison linéaire d'ondes planes :

$$\phi(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(k)\phi_k(x)dk$$

On parle usuellement de *paquet d'onde*.

Remarque : Notez l'analogie avec la décomposition d'une orbitale moléculaire (OM) sur une base d'orbitales atomiques (OA). Les coefficients  $g(k)$  sont les projections du paquet d'onde sur chacune des ondes planes. Rappelons ici que la linéarité des équations de la mécanique quantique est déterminante. En résumé, il est possible de travailler sur chaque composante indépendamment (chaque OA, ou chaque onde plane) pour reconstituer ensuite la structure de la fonction d'onde. La situation est très différente sitôt que des conditions sont imposées à la fonction, telles que  $\phi(0) = \phi(L) = 0$ . Il suffit pour cela que le potentiel existant en dehors du segment  $[0, L]$  soit infini pour réaliser un confinement de l'électron à l'intérieur de ce même segment. Les solutions peuvent être cherchées sous forme de combinaisons linéaires d'ondes planes  $\phi_{\pm k}$ , et on trouve sans difficulté des solutions :

$$\Psi_n(x) = A \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda_n}x\right) \quad \text{et} \quad \frac{1}{2}n\lambda_n = L$$

où  $A$  est la constante de normalisation qui peut être déterminée sans peine alors que  $n$  entier naturel non nul,  $n = 1, 2, \dots$ . On définit ainsi une *orbitale*, fonction décrivant un unique électron.

L'énergie propre associée cette fonction propre est quantifiée suivant :

$$\epsilon_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{L}\right)^2$$

Considérons alors un système à  $N$  électrons susceptibles d'occuper ce domaine  $[0, L]$ . En l'absence d'interaction électronique, hypothèse discutable bien évidemment, l'état électronique se construit en plaçant deux électrons par niveau indexé  $n$ .

Définition : le niveau de Fermi  $\epsilon_F$  est défini par l'énergie du niveau le plus haut dans l'état fondamental du système à  $N$  électrons :

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n_F\pi}{L}\right)^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{N\pi}{2L}\right)^2$$

A ce stade du remplissage électronique d'un système comportant  $N$  électrons, la question de la température n'a pas été posée. L'énergie cinétique augmente avec la température  $T$ , certains niveaux devenant occupés et d'autres devenant alors vacants. Pour un gaz parfait d'électrons (aucune interaction !), la distribution de Fermi-Dirac donne la probabilité d'occupation d'une orbitale d'énergie  $\epsilon$  en fonction de la température :

$$f(\epsilon) = \frac{1}{\exp[(\epsilon - \mu)/k_B T] + 1}$$

$\mu$  est appelé potentiel chimique et sa valeur est déterminée en écrivant que le nombre d'électrons reste égal à  $N$ . Par conséquent,  $\mu$  dépend de la température

et  $\mu = \epsilon_F$  à température nulle avec une distribution de Fermi-Dirac qui présente alors une discontinuité ( $f(\epsilon_F^-) = 1$  et  $f(\epsilon_F^+) = 0$ ).

### 3.- Loi de Bragg

Le phénomène de diffraction est observé sitôt la longueur d'onde de la radiation est comparable à la dimension caractéristique du réseau. Considérons que les plans diffractant sont séparés d'une distance  $d$ . Un simple calcul donne une différence de marche entre les rayons issus de deux plans adjacents  $2d \sin \theta$ . L'interférence des ondes émises par réflexion spéculaire est constructive à la condition suivante :

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad \text{où } n \text{ est entier}$$

C'est la loi de Bragg qui jouera un rôle central dans l'énoncé qui suit. Un premier résultat important est que la longueur d'onde  $\lambda$  est nécessairement inférieure ou égale à la distance inter-réticulaire. Retenons que pour sonder un système caractérisé par une longueur  $d$ , il est nécessaire d'utiliser un rayonnement de longueur d'onde  $\lambda \approx d$ .

### 4.- Réseau périodique: espace direct, espace réciproque

Un réseau périodique est caractérisé par une invariance translationnelle de sa constitution chimique. Désignons par  $\mathbf{R}$  un vecteur caractérisant cette invariance et notons  $n(\mathbf{r})$  et  $U(\mathbf{r})$  la densité électronique et le potentiel générés par les noyaux au point de l'espace  $\mathbf{r}$ . Il vient naturellement :

$$n(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = n(\mathbf{r}) \quad \text{et} \quad U(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = U(\mathbf{r})$$

Rappelons ici qu'une structure cristalline se définit à partir d'une *maille* et d'un *réseau* de points traduisant l'invariance translationnelle. Usuellement, les trois vecteurs de translation sont notés  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$ ,  $\mathbf{a}_3$  et  $\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$ , où  $n_1$ ,  $n_2$  et  $n_3$  sont des entiers relatifs ( $n_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ). Notez bien évidemment le lien avec le cas monodimensionnel.

Examinons plus en détail le cas de la densité pour un système monodimensionnel. On sait que toute fonction périodique de période  $a$  peut être décomposée en série de Fourier :

$$n(x) = n_0 + \sum_{p>0} [a_p \cos(2\pi px/a) + b_p \sin(2\pi px/a)]$$

On vérifiera sans peine que  $n(x+a) = n(x)$ .

Définition : Les valeurs  $2\pi p/a$  forment l'*espace réciproque*, ou espace de Fourier. Cette décomposition peut s'écrire de manière plus compacte sous la forme,

$$n(x) = \sum_p n_p \exp(i2\pi px/a)$$

pour finalement être généralisée en :

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} n_{\mathbf{K}} \exp(i\mathbf{K}\mathbf{r})$$

où les vecteurs  $\mathbf{K}$  doivent être tels que  $n(\mathbf{r})$  reste invariant par les translations  $\mathbf{K} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$ .

Remarque : Dans la notation précédente,  $p$  est un entier relatif et le caractère réel de  $n(\mathbf{r})$  impose  $n_{-p} = n_p^*$  (complexe conjugué).

De même que nous avons introduit l'espace réciproque pour un système à une dimension, à partir  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  et  $\mathbf{a}_3$  nous pouvons construire les vecteurs suivants :

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{V_c} ; \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{V_c} ; \quad \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{V_c}$$

où  $V_c$  est le volume construit sur les trois vecteurs, soit  $V_c = \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)$ .

Définition : Les vecteurs  $\mathbf{K} = n_1\mathbf{b}_1 + n_2\mathbf{b}_2 + n_3\mathbf{b}_3$  définissent l'espace réciproque ( $n_i$  entiers relatifs).

On vérifie sans difficulté la propriété suivante :

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$$

Tous ces éléments forment les bases de l'analyse mathématique des systèmes périodiques. On se rappellera que la périodicité se traduit mathématiquement par l'analyse de Fourier et la notion d'espace réciproque.

## II. Approche physique

### 1.- Retour sur la loi de Bragg : zone de Brillouin

Munis de la notion d'espace réciproque, revenons sur l'expérience de diffraction en notant  $\mathbf{k}$  et  $\mathbf{k}'$  les vecteurs d'onde incident et diffracté. Nous nous limiterons au phénomène de diffusion élastique, caractérisée par la conservation de l'énergie cinétique, soit  $\|\mathbf{k}\| = \|\mathbf{k}'\|$ .

L'amplitude de diffraction est proportionnelle à la charge électronique locale  $dVn(\mathbf{r})$ . Le facteur de phase entre l'onde diffractée à l'origine et celle diffractée au point  $\mathbf{r}$  est aisément calculé pour donner l'amplitude de diffraction  $F$  :

$$F = \int n(\mathbf{r}) \exp[i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}] \cdot d\mathbf{r}$$

$F$  est appelé *facteur de structure*.

Recherchons alors la condition de diffraction en notant  $\Delta\mathbf{k} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$ . La décomposition de la densité en série de Fourier est particulièrement utile. Reprenons alors l'expression de  $F$  :

$$F = \sum_{\mathbf{K}} \int n_{\mathbf{K}} \exp [i (\mathbf{K} - \Delta\mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}] \cdot d\mathbf{r}$$

Rappel : L'intensité diffractée est proportionnelle à  $FF^*$ . On montre simplement que celle-ci prend des valeurs appréciables sitôt que  $\Delta\mathbf{k} = \mathbf{K}$ . Retrouvez ce résultat à partir de la figure de diffraction d'un peigne formé de  $N$  sites diffractants. L'intensité fait intervenir la fonction mathématique en *sinus cardinal* ( $u \rightarrow \frac{\sin(u)}{u}$ ). Les maxima sont proportionnels à  $N^2$  alors que la largeur des pics est proportionnelle à  $1/N$ .

La condition de diffraction, non nullité du facteur de structure, implique directement les vecteurs du réseau réciproque sous la forme :

$$\Delta\mathbf{k} = \mathbf{K}$$

On retrouve bien évidemment la condition de Bragg énoncée pour un réseau à une dimension. Sur le plan expérimental, la diffraction des rayons X renseignent sur la position des atomes (condition de diffraction) mais aussi sur leur nature chimique (dépendance de  $F$  en  $n_{\mathbf{K}}$ ).

## 2.- Origine et évaluation du fossé énergétique : cas monodimensionnel

La notion de fossé (souvent désigné "gap") est essentielle en physique du solide puisqu'elle permet de distinguer un isolant d'un conducteur. La quantification de cette grandeur est donc utile et nous allons chercher à l'appréhender sur un réseau unidimensionnel de paramètre  $a$ . Partons d'un modèle d'électrons libres (ondes planes  $\exp [\pm ikx]$  d'énergies  $\epsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ ) qu'un potentiel nucléaire vient perturber. Ce potentiel étant périodique, écrivons alors :

$$U(x) = U \cos \left( \frac{2\pi x}{a} \right)$$

A une dimension, la condition de diffraction s'écrit  $2k = \pm \frac{2n\pi}{a}$ , soit  $k = \pm \frac{n\pi}{a}$ . On retrouve les points du réseau réciproque défini précédemment.

Rappel : L'intervalle  $[-\pi/a, \pi/a]$  définit la première zone de Brillouin.

Quel phénomène se produit-il en bordure de la première zone de Brillouin ? L'onde incidente est réfléchiée, la condition de Bragg étant satisfaite et une onde stationnaire se met en place. En effet, une onde se propageant, par exemple, vers la droite ( $\exp [+i\pi x/a]$ ) est réfléchiée et se propage alors ensuite vers la gauche ( $\exp [-i\pi x/a]$ ). Il en résulte donc deux ondes *stationnaires*, combinaisons linéaires en phase et en opposition de phase des deux ondes planes :

$$\Psi_+(x) = \sqrt{\frac{2\pi}{a}} \cos \left( \frac{\pi x}{a} \right)$$

$$\Psi_-(x) = \sqrt{\frac{2\pi}{a}} \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right)$$

en normalisant ces fonctions sur une longueur de maille. Les extrema de  $\Psi_+$  (accumulation de charges) sont localisés sur les nœuds du réseau alors qu'en ces positions,  $\Psi_-$  s'annule. On comprend qu'en présence du réseau, les énergies de  $\Psi_+$  et  $\Psi_-$  diffèrent nécessairement.

Rappelons ici un résultat important de la théorie des perturbations en mécanique quantique. La correction à l'énergie d'un état sous l'effet d'une perturbation  $\hat{P}$  est donnée au premier ordre par la valeur moyenne de la perturbation dans l'état non perturbé  $\Psi^{(0)}$ ,  $E^{(1)} = \langle \Psi^{(0)} | \hat{P} | \Psi^{(0)} \rangle$ . Par conséquent, la différence d'énergie aux points  $k = \pm\pi/a$ , générée par la présence du réseau périodique est simplement :

$$\Delta E = \int_0^a U(x) [|\Psi_+(x)|^2 - |\Psi_-(x)|^2] dx = U$$

Remarque : Le calcul ne pose pas de difficulté technique.

Le résultat important est que partant d'une description d'électrons libres, la présence d'un réseau périodique de cations fait apparaître un fossé énergétique d'amplitude lié à la composante de Fourier du potentiel périodique. L'énergie d'un électron décrit par  $\Psi_+$  est inférieure à celle de celui décrit par l'onde plane, alors que l'énergie associée à  $\Psi_-$  est supérieure.

Remarque : Dans la description d'électron libre, la notion de quantification avait provisoirement disparu. En effet, aucun confinement n'est imposé, et l'énergie varie donc continument. Nous voyons que la mise en place d'un potentiel périodique (ici de forme sinusoïdale) se traduit immédiatement par des manifestations propres à la mécanique quantique.

### 3.- Conditions Born-von Kármán : cyclisation

En pratique, l'invariance translationnelle n'est pas strictement respectée puisque tout cristal est de taille finie. Les extrémités de celui-ci sont sensibles *aux effets de bord*, l'environnement des atomes de surface étant différent de celui des atomes de la masse.

Considérons encore une fois un système monodimensionnel de longueur  $L$  et de paramètre de maille  $a$ , tel que  $L \gg a$ . En pratique, la condition est réalisée pour un cristal visible au microscope ( $L \sim 1\mu\text{m}$  et  $a \sim 1\text{Å}$ ). Les conditions de *Born-von Kármán* consistent à négliger ces effets de bord en donnant une structure cyclique. La périodicité est alors parfaitement respectée et se traduit pour la fonction d'onde  $\Psi$  par les conditions suivantes :

$$\Psi\left(-\frac{L}{2}\right) = \Psi\left(\frac{L}{2}\right) \quad \text{et} \quad \left.\frac{d\Psi}{dx}\right|_{x=-L/2} = \left.\frac{d\Psi}{dx}\right|_{x=L/2}$$

Voyons dans cette formulation la mise en place d'une équivalence entre un système linéaire et un système cyclique.

Remarque : Pour un système tri-dimensionnel défini par les vecteurs de l'espace direct  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  et  $\mathbf{a}_3$ , les conditions de *Born-von Kármán* prennent la forme généralisée :

$$\Psi(\mathbf{r} + N_i \mathbf{a}_i) = \Psi(\mathbf{r}) \quad \text{où les } N_i \text{ définissent la taille du cristal}$$

En conséquence, le nombre de cellules dans le cristal considéré est simplement  $N_1 N_2 N_3$ .

#### 4.- Théorème de Bloch

L'allumage d'un potentiel périodique sur un électron libre (onde plane) en modifie profondément les caractéristiques en des points remarquables que sont les bords des zones de Brillouin. Comprenons que la structure d'onde plane doit cependant en partie survivre à l'immersion dans un potentiel périodique.

Partons d'un électron soumis à un tel potentiel et supposons que l'état associé soit non-dégénéré. Cette situation est un peu singulière mais nous permettra de mettre en forme le théorème de Bloch. Du fait de la périodicité,  $U(x + na) = U(x)$ . Cherchons par conséquent une solution satisfaisant la relation  $\Psi(x + a) = C\Psi(x)$ . Utilisant les conditions de Born-von Kármán en parcourant le cycle formé de  $N$  mailles, il vient immédiatement :

$$\Psi(x + Na) = C^N \Psi(x) = \Psi(x)$$

du fait de la non-dégénérescence de  $\Psi$ . Nous pouvons donc écrire que  $C^N = 1$ , soit

$$C = \exp(i2\pi u/N) \quad \text{avec } u = 0, 1, 2, \dots, N - 1$$

Du coup, la fonction

$$\Psi_k(x) = u_k(x) \exp(ikx) \quad \text{avec } k = \frac{2\pi u}{Na}$$

satisfait bien la condition de périodicité pour autant que  $x \rightarrow u_k(x)$  soit elle-même périodique de période  $a$  (*i.e.*,  $u_k(x + a) = u_k(x)$ ).

Ce résultat constitue le théorème de Bloch.

Remarque : Signalons encore une fois l'importance des ondes planes. Elles restent présentes dans l'expression mathématique des fonctions de Bloch.

Propriété importante : le volume de la première zone de Brillouin  $[-\pi/a, \pi/a]$  étant  $2\pi/a$ , remarquons que le nombre de points  $k$  dans l'espace réciproque est précisément égal au nombre de cellules de l'espace direct  $N$ .

Reprenons cette démonstration de manière plus générale, offrant une ré-écriture de l'équation de Schrödinger dans l'espace réciproque (ou espace de Fourier). En



utilisant pleinement la périodicité et les conditions de *Born-von Kármán*, toute fonction  $\Psi$  peut être décomposée sur la base d'ondes planes  $e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}}$  :

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}}$$

où

$$\mathbf{q} = \sum_{i=1}^3 \frac{m_i}{N_i} \mathbf{b}_i \quad \text{avec } m_i \in \mathbf{Z}$$

est un vecteur du réseau réciproque satisfaisant les conditions de Born-von Kármán. Le potentiel  $U$  agissant sur les électrons peut également être développé par transformée de Fourier :

$$U(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} U_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}}$$

En écrivant que  $\Psi$  satisfait l'équation de Schrödinger et que les ondes planes satisfaisant les conditions de Born-von Kármán forment une base orthogonale, les amplitudes  $c_{\mathbf{q}}$  satisfont les équations suivantes :

$$\left( \frac{\hbar^2 \mathbf{q}^2}{2m} - \epsilon \right) c_{\mathbf{q}} + \sum_{\mathbf{K}} U_{\mathbf{K}} c_{\mathbf{q}-\mathbf{K}} = 0$$

Ces équations sont la traduction dans l'espace réciproque de l'équation de Schrödinger. Nous constatons que pour une valeur de  $\mathbf{q}$  dans la zone de Brillouin, seules les amplitudes  $c_{\mathbf{q}}$ ,  $c_{\mathbf{q}-\mathbf{K}}$ ,  $c_{\mathbf{q}-\mathbf{K}'}$  ... sont couplées, celles-là mêmes qui diffèrent de  $\mathbf{q}$  par un vecteur du réseau réciproque. En conséquence, nous pouvons reprendre l'expansion de la fonction propre  $\Psi_{\mathbf{k}}$  tirant profit de cette propriété importante :

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{K})\mathbf{r}} = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{K}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} e^{-i\mathbf{K}\mathbf{r}}$$

En notant :

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} e^{-i\mathbf{K}\mathbf{r}}$$

cette fonction est périodique de période  $\mathbf{R}$ , le théorème de Bloch est vérifié et la fonction d'onde prend finalement la forme attendue :

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

A nouveau, ce théorème est central dans l'approche des solides. Nous voyons qu'un "déplacement" dans le cristal introduit dans la fonction d'onde un facteur de phase lié à la valeur de  $\mathbf{k}$ .

### III. Approche chimique

#### 1.- Orbitales moléculaires : cas de $H_2$

Rappelons brièvement la description de la formation de la molécule de dihydrogène à partir des atomes. En travaillant dans une base dite minimale (une orbitale 1s par atome d'hydrogène), on forme par combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (CLOA) des orbitales moléculaires (OM) délocalisées. Ces orbitales liante  $g$  et antiliante  $u$  offrent un point de départ à une description de la structure électronique de  $H_2$ .

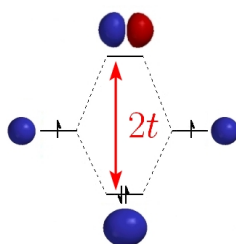


FIG. 1: Diagramme d'orbitales moléculaires de  $H_2$  partant des orbitales atomiques en base minimale.  $t$  mesure la délocalisation électronique.

La double occupation de l'orbitale liante  $g$  donne une représentation très réaliste de la structure électronique de  $H_2$ . Rappelons que les OM ainsi construites sont des bases de représentations irréductibles du groupe de symétrie  $C_i$  dont nous avons utilisé les étiquettes usuelles  $g$  et  $u$ .

#### 2.- Systèmes monodimensionnels

##### (a) Caractères et réduction de représentations

Rappelons ici succinctement la démarche de réduction d'une représentation d'un groupe en ses représentations irréductibles. Pour ce faire, considérons un nombre  $N = 2n$  d'orbitales atomiques  $\{\varphi_0, \varphi_{\pm 1}, \dots, \varphi_n\}$  régulièrement installées sur un cercle (conditions de Born-von Kármán). Ces OA réalisent une représentation  $\Gamma_{2n}$  du groupe  $C_{2n}$  dont les opérations de symétrie (rotations d'angles  $\frac{\pm 2\pi l}{n}$ ,  $l = 0, 1, \dots, n$ ), les caractères et les représentations irréductibles sont données dans le tableau.

Cette représentation  $\Gamma_{2n}$  est réductible. La théorie des groupes nous permet de réduire cette représentation :

$$\Gamma_{2n} = \bigoplus_{l=-n+1}^n \Gamma_l$$

TABLE I: Caractères du groupe  $C_{2n}$ . Par souci de simplicité, on impose une parité au nombre de cellules unités. On rappelle que  $i^2 = -1$ .

$C_{2n}$	$E$	$C_2$	$C_n$	$C_n^{-1}$	...
$\Gamma_l, l = 0, \pm 1, \dots, \pm(n-1), n$	1	$(-1)^l$	$\exp\left(\frac{-2i\pi l}{n}\right)$	$\exp\left(\frac{2i\pi l}{n}\right)$	...

(b) Orbitales de Bloch

Dans le cadre de la théorie des groupes, il est possible de construire des bases de représentations irréductibles :

$$\Phi_l = \frac{1}{\sqrt{2n}} \sum_{m=-n+1}^n \exp\left(\frac{2i\pi ml}{2n}\right) \varphi_m$$

Le coefficient  $1/\sqrt{2n}$  assure la normalisation des fonctions  $\Phi_l$ , partant d'une base orthonormée. Cette hypothèse n'est pas indispensable mais simplifie l'écriture de la condition de normalisation.

Remarque : Signalons que chaque représentation irréductible est de dimension unité. Par conséquent, une unique fonction  $\Phi_l$  est nécessaire pour construire l'espace associé.

La sommation s'effectue sur précisément le nombre de mailles dans le système. En repérant la position de la maille  $m$  par le vecteur  $\mathbf{r}_m = m\mathbf{a}$ , et en posant

$$k = \frac{2\pi}{Na} l \quad \text{avec } l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, n \quad \text{soit } N = 2n \text{ valeurs}$$

alors on peut ré-écrire les fonctions sous la forme suivante :

$$\Phi_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{2n}} \sum_{m=-n+1}^n \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_m) \varphi_m$$

Remarque : Rappelons que  $N = 2n$ .  $Na$  correspond à la longueur de la chaîne.

Définition : Les orbitales  $\Phi_{\mathbf{k}}$  sont appelées *orbitales de Bloch*.

Rappelons ici qu'il existe précisément  $2n$  valeurs de  $\mathbf{k}$  régulièrement espacées dans l'intervalle  $\left]-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right]$ .

Définition : L'intervalle  $\left]-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right]$  est appelée *zone de Brillouin* dans laquelle  $\mathbf{k}$  peut prendre exactement  $2n$  valeurs régulièrement espacées. Comme  $n \gg 1$ ,  $\mathbf{k}$  varie quasiment continûment dans cet intervalle.

(c) Orbitales cristallines

Le théorème qui suit joue un rôle essentiel. Pour le solide, il est l'analogie du théorème indiquant que deux fonctions base de deux représentations irréductibles d'un groupe ponctuel sont sans interaction.

Théorème : On montre sans difficulté que l'élément de matrice couplant deux orbitales de Bloch  $\Phi_{\mathbf{k}}$  et  $\Phi_{\mathbf{k}'}$  telles que  $\mathbf{k} \neq \mathbf{k}'$  est nul :

$$\langle \Phi_{\mathbf{k}} | \hat{h} | \Phi_{\mathbf{k}'} \rangle = 0$$

Imaginons alors que chaque maille contienne  $M$  orbitales atomiques. Il est alors possible de construire  $M$  fonctions de Bloch  $\{\Phi_{\mathbf{k},j}\}_{j=1,M}$ . Elles sont les équivalents des bases de représentations irréductibles pour un système de taille finie (*i.e.* molécule). Pour chaque valeur de  $k$ , nous utiliserons les fonctions de Bloch comme base pour développer les orbitales sous la forme :

$$\Psi_{\mathbf{k}} = \sum_{j=1}^M c_{\mathbf{k},j} \Phi_{\mathbf{k},j}$$

Ces orbitales combinaisons linéaires des fonction de Bloch sont appelées *orbitales cristallines*.

En pratique, il nous faut déterminer les coefficients  $c_{\mathbf{k},j}$  ce qui revient à l'annulation d'un déterminant séculaire. Pour chaque valeur de  $\mathbf{k}$ , il en résulte  $M$  énergies propres (fonctions de  $\mathbf{k}$ ) associées à  $M$  fonctions propres *orbitales cristallines*  $\{\Psi_{\mathbf{k},j}\}_{j=1,M}$ .

Nous allons mettre en pratique la procédure en utilisant l'hamiltonien de Hückel.

### 3.- Méthode de Hückel : liaisons fortes

Dans cette méthode, l'hamiltonien est mono-électronique :

$$\hat{H} = \sum_a \hat{h}(a)$$

où la sommation s'effectue sur les électrons. Evidemment, la réalité est toute autre, mais la force de cette description réside dans le maintien d'un schéma orbitalaire.

La construction exige un paramétrage dont les exigences sont la reproduction de données expérimentales, et la transférabilité d'un système à l'autre. Dans cette méthode, les intégrales de recouvrement entre orbitales atomiques sont mises à zéro, alors que ces même orbitales atomiques sont normées. Autrement dit, la base d'orbitales atomiques est orthonormée, ce qui se traduit par :

$$\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$$

D'autre part, seules les intégrales  $h_{ij} = \langle \varphi_i | \hat{h} | \varphi_j \rangle$  associant deux atomes plus proches voisins sont non nulles,

$$h_{ij} = \langle \varphi_i | \hat{h} | \varphi_j \rangle = t \text{ avec } i \text{ et } j \text{ voisins}$$

alors que  $h_{ii}$  représente l'énergie d'un électron placé dans l'orbitale atomique  $\varphi_i$ ,

$$h_{ii} = \langle \varphi_i | \hat{h} | \varphi_i \rangle = \alpha$$

Définition : Les paramètres  $\alpha$  et  $t$  sont appelés *intégrale Coulombienne* et *intégrale de résonance*, respectivement.  $t$  est strictement l'analogue de  $\beta$  dans la version moléculaire. N'y voyez qu'un changement de notation. En physique du solide, on parle d'approche de *liaisons fortes*, mais comme nous le constatons, il ne s'agit que de la transcription de la méthode de Hückel aux systèmes étendus. Rappelons que  $\alpha \sim -10$  eV, alors que  $t \sim -1$  eV.

Par analogie avec le cas moléculaire, l'écriture d'un déterminant séculaire permet d'évaluer les niveaux d'énergie et les orbitales associées décomposées sur la base des orbitales atomiques  $\varphi_l$  :

$$\begin{vmatrix} \ddots & \ddots & 0 & 0 \\ \ddots & \alpha - \epsilon & t & 0 \\ 0 & t & \alpha - \epsilon & \ddots \\ 0 & 0 & \ddots & \ddots \end{vmatrix} = 0.$$

Cette stratégie cependant ne profite pas d'une propriété que possèdent les orbitales de Bloch introduites précédemment. On construit alors des orbitales cristallines, combinaisons linéaires d'orbitales de Bloch.

Étude d'un cas simple : imaginons une chaîne d'atomes d'hydrogène caractérisée par un paramètre de maille  $a$ . Chaque atome porte une unique orbitale atomique de type  $1s$ . Notons  $z$  la direction de la chaîne de sorte que  $\mathbf{k} = k\mathbf{e}_z$ , avec  $k \in \mathbf{R}$ . Comme précédemment,  $\varphi_m$  est l'orbitale atomique  $1s$  localisée sur l'atome en position  $ma$ .

Les orbitales cristallines s'identifient aux orbitales de Bloch. Les énergies propres  $\epsilon(k)$  peuvent donc être évaluées sans difficulté :

$$\begin{aligned} \epsilon(k) &= \langle \Phi_k | \hat{h} | \Phi_k \rangle \\ &= \left\langle \frac{1}{\sqrt{2n}} \sum_m \exp(ikma) \varphi_m \middle| \hat{h} \middle| \frac{1}{\sqrt{2n}} \sum_{m'} \exp(ikm'a) \varphi_{m'} \right\rangle \\ &= \frac{1}{2n} \sum_{m,m'} \exp[ik(m' - m)a] \langle \varphi_m | \hat{h} | \varphi_{m'} \rangle \end{aligned}$$

Si  $m = m'$ , alors  $\langle \varphi_m | \hat{h} | \varphi_{m'} \rangle = \alpha$ , et ce terme apparaît exactement  $2n$  fois.

Si  $m \neq m'$ , seuls les termes pour lesquels  $m' = m \pm 1$  sont non nuls, et les deux termes se somment en  $2t \cos(ka)$ . Finalement, nous obtenons :

$$\epsilon(k) = \alpha + 2t \cos(ka)$$

Cette relation est appelée *courbe de dispersion* (voir Figure 2).

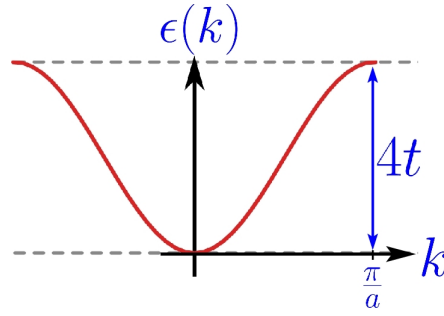


FIG. 2: Courbe de dispersion pour une chaîne de paramètre  $a$ . La bande est de largeur  $4|t|$ .

La largeur de la bande  $4|t|$  est donc directement liée à l'intensité de l'intégrale de résonance. Rappelons à nouveau qu'il y a exactement  $N = 2n$  valeurs de  $k$  régulièrement réparties dans la zone de Brillouin  $]-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}[$ . Dans le cas étudié (1 électron par site), en occupant doublement les orbitales par niveau croissant (2 électrons par orbitale) et du fait de la relation  $\epsilon(k) = \epsilon(-k)$ , les deux dernières orbitales occupées correspondent à  $k = \pm \frac{\pi}{2a} = \pm k_F$ .

Définition : l'énergie de l'orbitale haute occupée est appelée niveau de Fermi.

La position de ce niveau est bien évidemment modulée par le remplissage (*e.g.* dopage), donc le nombre d'électrons présents dans le système. Dans le cas présent, on parle usuellement de système à *demi rempli*.

Dans ce cas, l'énergie requise pour passer de l'orbitale haute occupée vers la basse vacante est infiniment petite. Cette transition est associée à une augmentation du nombre d'onde  $k$ , que l'on relie à une modification de l'énergie cinétique et donc de la conduction. On parle de comportement métallique.

Enfin, l'énergie par maille s'exprime en sommant les énergies orbitalaires dans la limite asymptotique  $N = 2n \rightarrow \infty$  soit :

$$E = \frac{1}{N} \sum_{j=-n/2+1}^{n/2} 2 \left( \alpha + 2t \cos \frac{2\pi j}{N} \right) = \frac{a}{2\pi} \int_{-\pi/2a}^{\pi/2a} 2 (\alpha + 2t \cos ka) dk = \alpha + \frac{4t}{\pi}$$

Remarque : comme  $n \rightarrow \infty$ ,  $n - 1 \sim n$  et la première sommation peut inclure le terme  $-n/2$  !. D'autre part, comme  $\alpha$  est une référence énergétique que l'on peut prendre à zéro, on retiendra que l'énergie par maille pour une système unidimensionnel à demi-rempli est  $\frac{4t}{\pi} \approx 1,273t$ .

#### 4.- Transition métal-isolant : distortion de Peierls

Imaginons à présent que les atomes d'hydrogène soient disposés de manière alternante, réalisant des liaisons "courtes" et des liaisons "longues". Il y a deux conséquences à cette alternance :

- le paramètre de maille est doublé :  $a \rightarrow 2a$ ,

- l'alternance est mesurée géométriquement par un paramètre  $x$  de sorte que les distances sont successivement  $2ax$  et  $2a(1-x)$ ,
- deux intégrales de résonance  $t_1$  et  $t_2$  doivent être prises en compte. Il est possible de définir deux groupes d'atomes, repérables par des indices pairs, ou impairs.

En pratique, la chaîne d'atomes  $\{H\}_{2n}$  peut être vue comme une chaîne de dimères  $\{H_2\}_n$ . Pour clarifier la présentation, supposons  $0 < x < 1/2$  et que les liaisons courtes caractérisées par  $t_1$  sont localisées entre les sites  $2m$  et  $2m+1$  (voir Figure 3).

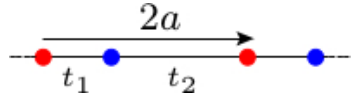


FIG. 3: Chaîne dimérisée de paramètre de maille  $2a$ . Les sites pairs  $2m$  sont indiqués en rouge.

Il est naturel de construire deux orbitales de Bloch, l'une sur les atomes pairs, l'autre sur les atomes impairs :

$$\Phi_{k,pair} = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{m=-n/2}^{n/2} \exp[ikm(2a)] \varphi_{2m}$$

$$\Phi_{k,impair} = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{m=-n/2}^{n/2} \exp[ikm(2a) + ik(2ax)] \varphi_{2m+1}$$

La zone de Brillouin est à présent réduite à l'intervalle  $]-\frac{\pi}{2a}, \frac{\pi}{2a}]$ , l'espace direct et l'espace réciproque étant liés par une relation de conjugaison.

Pour une même valeur de  $k$ , ces deux fonctions interagissent et il nous faut résoudre un déterminant séculaire  $2 \times 2$  dont les éléments de matrice sont les suivants :

$$\langle \Phi_{k,pair} | \hat{h} | \Phi_{k,pair} \rangle = \langle \Phi_{k,impair} | \hat{h} | \Phi_{k,impair} \rangle = \alpha$$

et l'élément extra-diagonal s'écrit :

$$\langle \Phi_{k,pair} | \hat{h} | \Phi_{k,impair} \rangle = t_1 e^{ik[2ax]} + t_2 e^{-ik[2a(1-x)]}$$

La résolution ne pose pas de difficulté et permet de construire la courbe de dispersion :

$$\epsilon(k) = \alpha \pm \sqrt{t_1^2 + t_2^2 + 2t_1 t_2 \cos[k(2a)]} \quad \text{avec } k \in \left] -\frac{\pi}{2a}, \frac{\pi}{2a} \right]$$

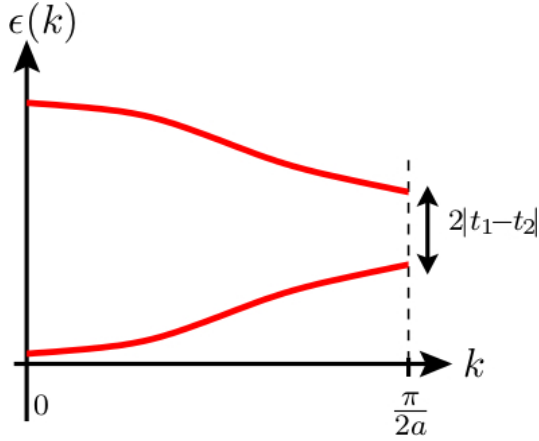


FIG. 4: Dispersion de l'énergie pour une chaîne alternante  $\{t_1, t_2\}$ . Ouverture d'un "gap" en bordure de zone de Brillouin  $\frac{\pi}{2a}$ .

Immédiatement, on voit apparaître une bande d'énergie interdite dont la largeur est réglée par l'alternance des intégrales de résonance, soit  $2|t_1 - t_2|$ .

Une conséquence importante de l'ouverture du "gap" est que le système à demi-rempli (*i.e.* 1 électron par site) est plus stable dans la forme alternante que dans la forme régulière. Cette distorsion qui conduit à une diminution de l'énergie électronique est appelée *distorsion de Peierls*. Elle est l'analogue de l'effet Jahn-Teller pour les molécules. Signalons que la distorsion conduit à une déformation du réseau qui peut être décrite par un terme élastique quadratique  $x^2$ . L'amplitude de la modulation est donc dictée par la compétition entre le gain électronique et la "pénalité" élastique.

La chaîne *a priori* conductrice révèle finalement un comportement de semi-conducteur. La variation de la conductivité avec la température est radicalement modifiée. Cet effet peut être couplé à une étude de diffraction des rayons X en fonction de la température.

A ce niveau de description, rappelons que la répulsion électron-électron n'a pas été explicitement prise en compte (description orbitale, fonction mono-électronique). Physiquement, on comprend que si cette répulsion est comparable à la délocalisation électronique, le remplissage des niveaux se trouve modifié. Il est préférable alors d'occuper chaque niveau par un unique électron. Quantitativement, si  $U$  désigne la répulsion électron-électron, alors la largeur de bande  $4|t|$  doit être naturellement comparée à  $U$ . Le comportement physique (conduction en particulier) du système étendu peut être saisi par ces deux grandeurs, qui rappellent respectivement l'amplitude du champ cristallin ( $\Delta_0$ ) et l'énergie d'appariement ( $P$ ) rencontrées dans les composés des métaux de transition.