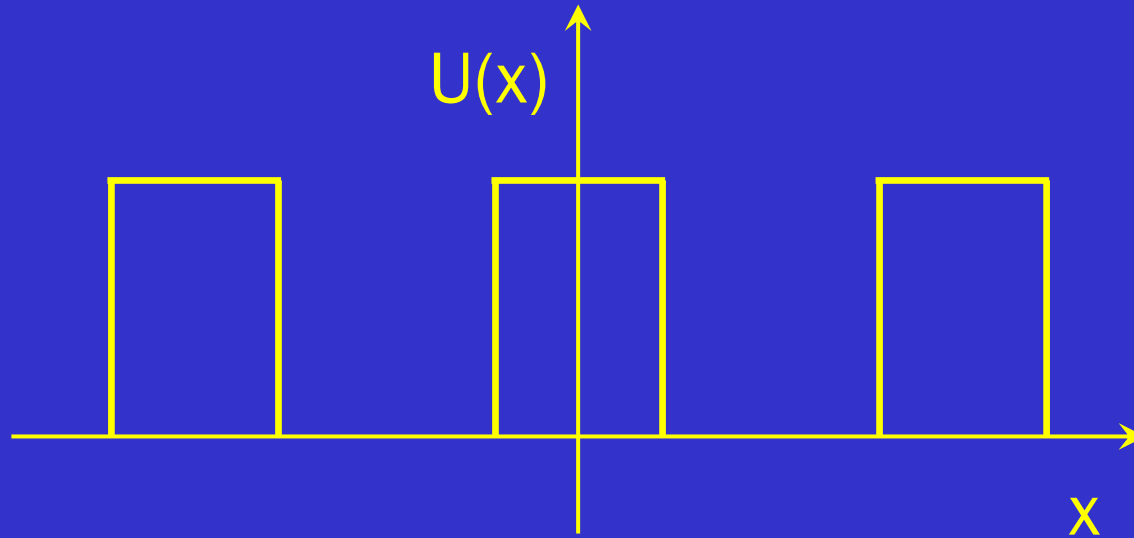


COURS III

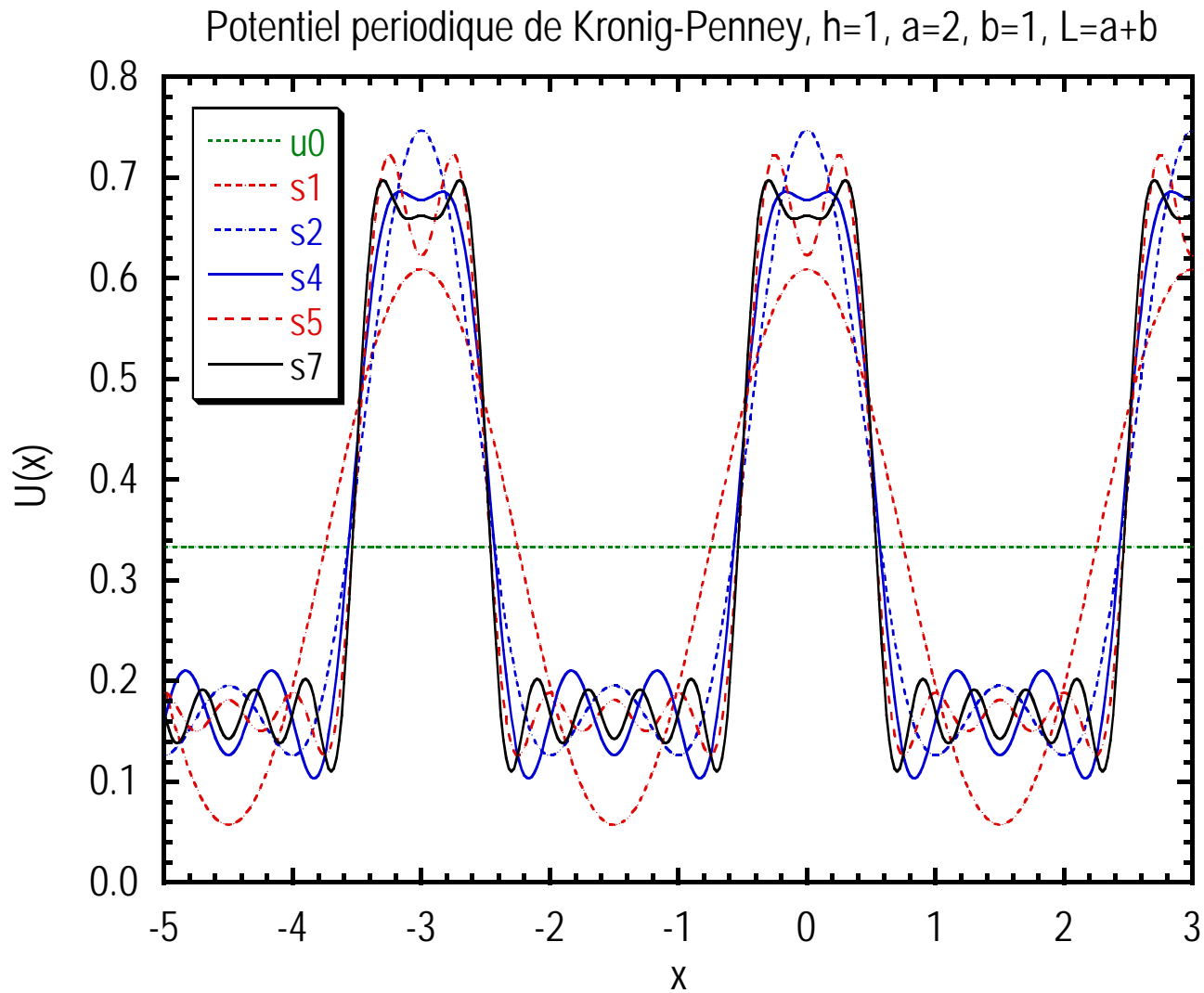
1. Approximation des électrons fortement liés
2. Limite de validité de l'approximation des électrons quasi-libres
3. Fonctions d'onde localisées, $\phi_n(x)$
4. Fonction de Bloch comme superposition des fonctions $\phi_n(x)$
5. Relation de dispersion dans l'approximation des électrons fortement liés
6. Etats liants et anti-liants. Cas marquants: les orbitales hybridées ss , $pp\sigma$, $pp\pi$, etc.

CAS OU L'APPROXIMATION DES ELECTRONS QUASI-LIBRES N'EST PAS VALABLE : POTENTIEL DE KRONIG-PENNEY



- Le développement en série de Fourier de ce potentiel contient plusieurs termes U_n qui ne peuvent pas être négligés (voir transparent suivant). En effet, les états électroniques à basse énergie qui correspondent à ce potentiel sont fortement liés aux puits de potentiel.

SERIES PARTIELLES DE FOURIER S_n D'ORDRE n POUR APPROXIMER LE POTENTIEL DE KRONIG-PENNEY



LA FONCTION DE BLOCH DANS L'APPROXIMATION DES ELECTRONS FORTEMENT LIES

- Dans une telle situation, les fonctions de base à utiliser pour construire la fonction de Bloch doivent plutôt être des fonctions localisées, $\phi_n(x) = \phi_0(x - x_n)$, sur le site atomique n . Typiquement, les fonctions atomiques seront utilisées.
- La forme explicite de la fonction de Bloch est la suivante:

$$\psi_k(x) = \sum_n \phi_0(x - x_n) \exp(ikna) \quad \text{où: } x_n = na$$

est la position de l'atome n .

- On vérifie immédiatement que cette fonction est effectivement une fonction de Bloch. En particulier:

$$\psi_k(x + a) = \psi_k(x) \exp(ika)$$

LA RELATION DE DISPERSION DANS L'APPROXIMATION DES ELECTRONS FORTEMENT LIES

- La résolution de l'équation séculaire en utilisant la fonction précédente comme fonction de Bloch conduit à la relation de dispersion suivante:

$$\varepsilon_k = \varepsilon_0 + \gamma + 2\beta \cos(ka)$$

où ε_0 est le niveau d'énergie de l'état atomique ϕ_0 non perturbé

$$\gamma = \sum_{n' \neq 0} \langle \phi_0 | V_{n'} | \phi_0 \rangle < 0$$

est le gain d'énergie de cohésion due au potentiel atomique attractif $V_{n'}$ des sites n' adjacents au site $n=0$.

$$\beta = \langle \phi_0 | V_0 | \phi_1 \rangle$$

est l'élément de matrice hors diagonale correspondant à la perturbation du site 0 sur l'état non perturbé du site adjacent ($n=1$ ou $n=-1$).

- **NB:** on néglige le recouvrement entre fonctions atomiques de sites adjacents :

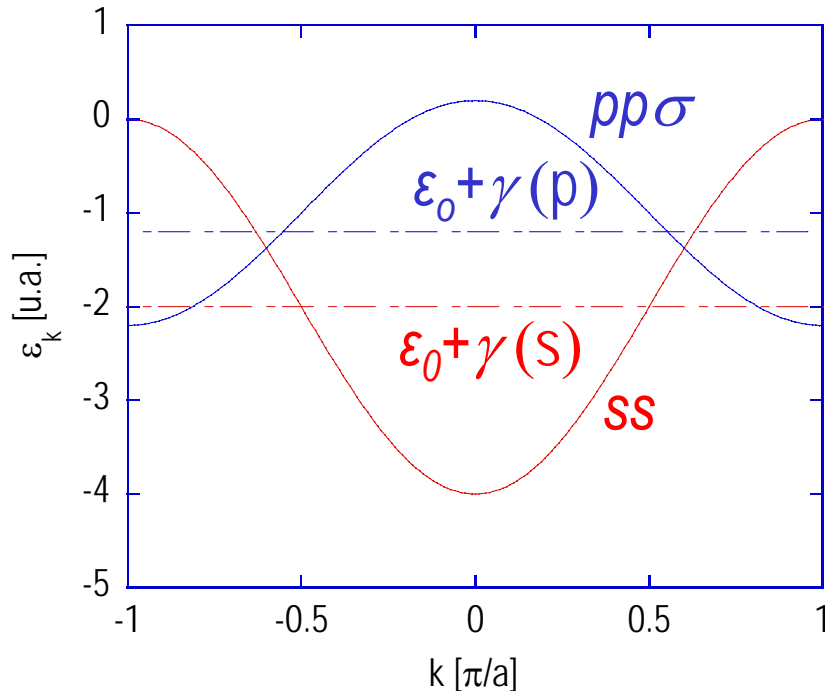
$$\alpha = \langle \phi_n | \phi_m \rangle \approx \delta_{nm}$$

ainsi que les éléments de matrice des sites qui ne sont pas premiers voisins :

$$\langle \phi_n | V_n | \phi_m \rangle \approx 0 \quad \text{si } |n-m| > 1$$

LE SIGNE DE β : ETATS LIANTS ET ANTI-LIANTS

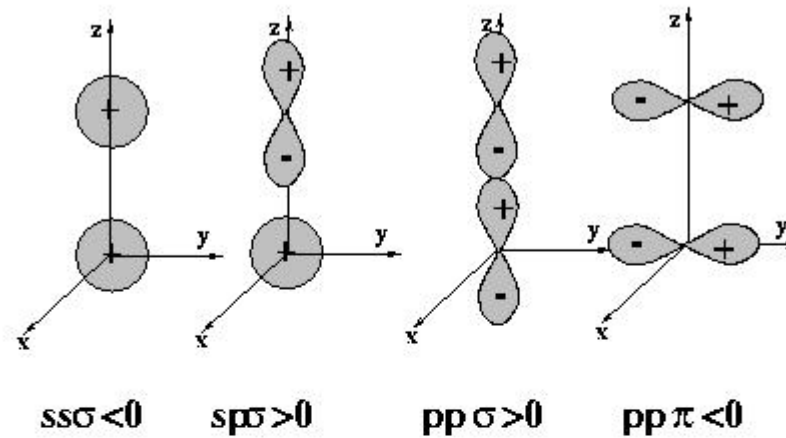
- Le signe de β est toujours négatif si les deux fonctions d'onde ϕ_0 et ϕ_1 ont le même signe dans la zone de superposition, car le potentiel V est toujours attractif ($V < 0$).
- On en déduit que $\beta < 0$ dans le cas, par exemple, des fonctions d'onde atomiques de type s ou p avec hybridation de type $pp\pi$.
- En revanche, β est toujours positif pour les orbitales de type p avec hybridation $pp\sigma$ (cf transparent suivant).



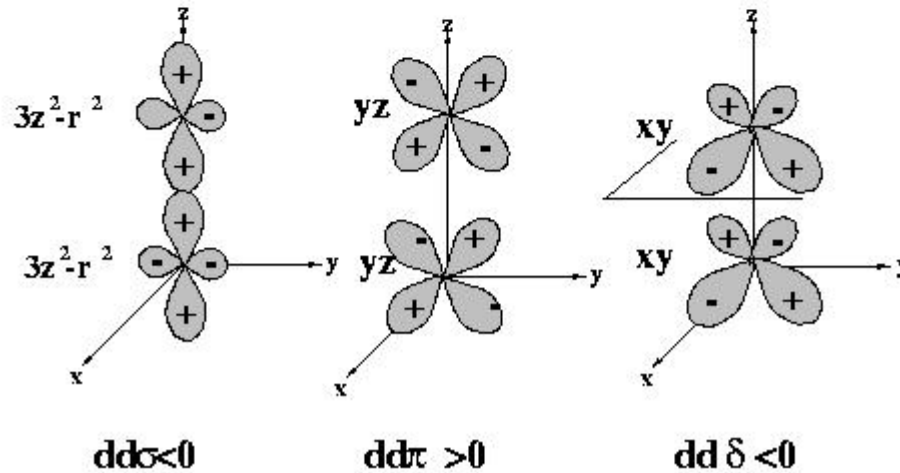
- Si $\beta < 0$, les états sont dits liants (anti-liants) pour $k=0$ ($=\pi/a$), car l'énergie de l'état est réduite (augmentée) de 2β par rapport au niveau $\epsilon_0 + \gamma$ de l'état en absence de dispersion.
- La situation est opposée pour $\beta > 0$.
- Pour chaque combinaison d'orbitales hybridées, le signe de β est facilement prévisible à partir de la symétrie des orbitales (cf. transparent suivant).

APPROXIMATION DES LIAISONS FORTES: ORBITALES LIANTES ET ANTILIANTES

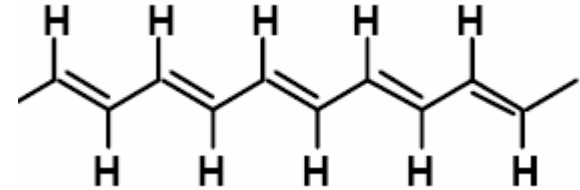
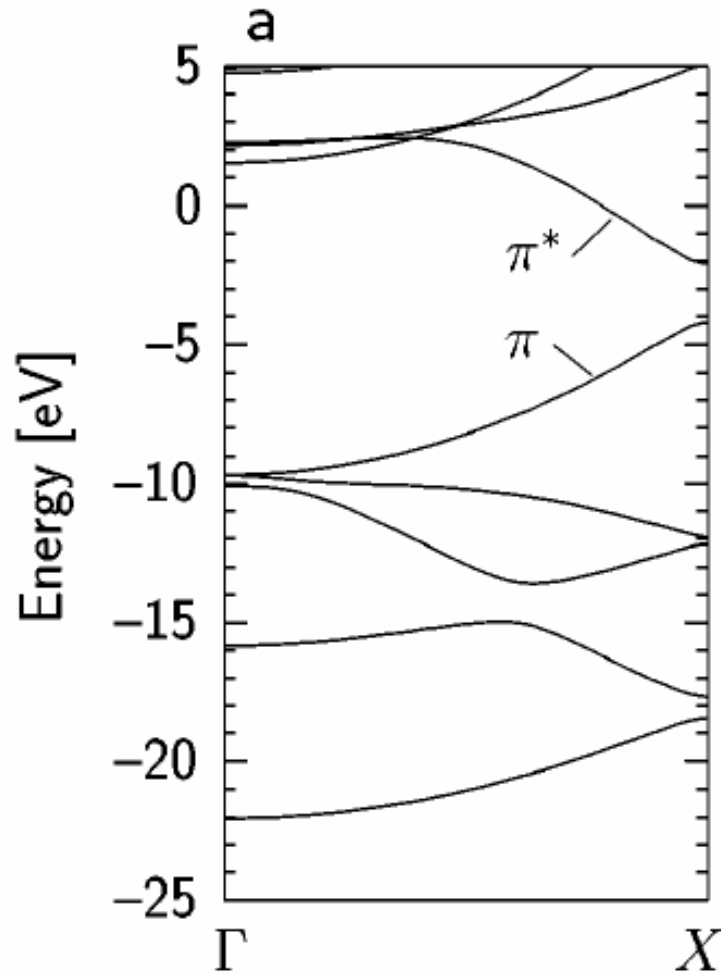
sp SK parameters



d SK parameters



Une structure de bandes réelle en 1 dimension : polyacétylène



Rohlfing and Louie (1999)