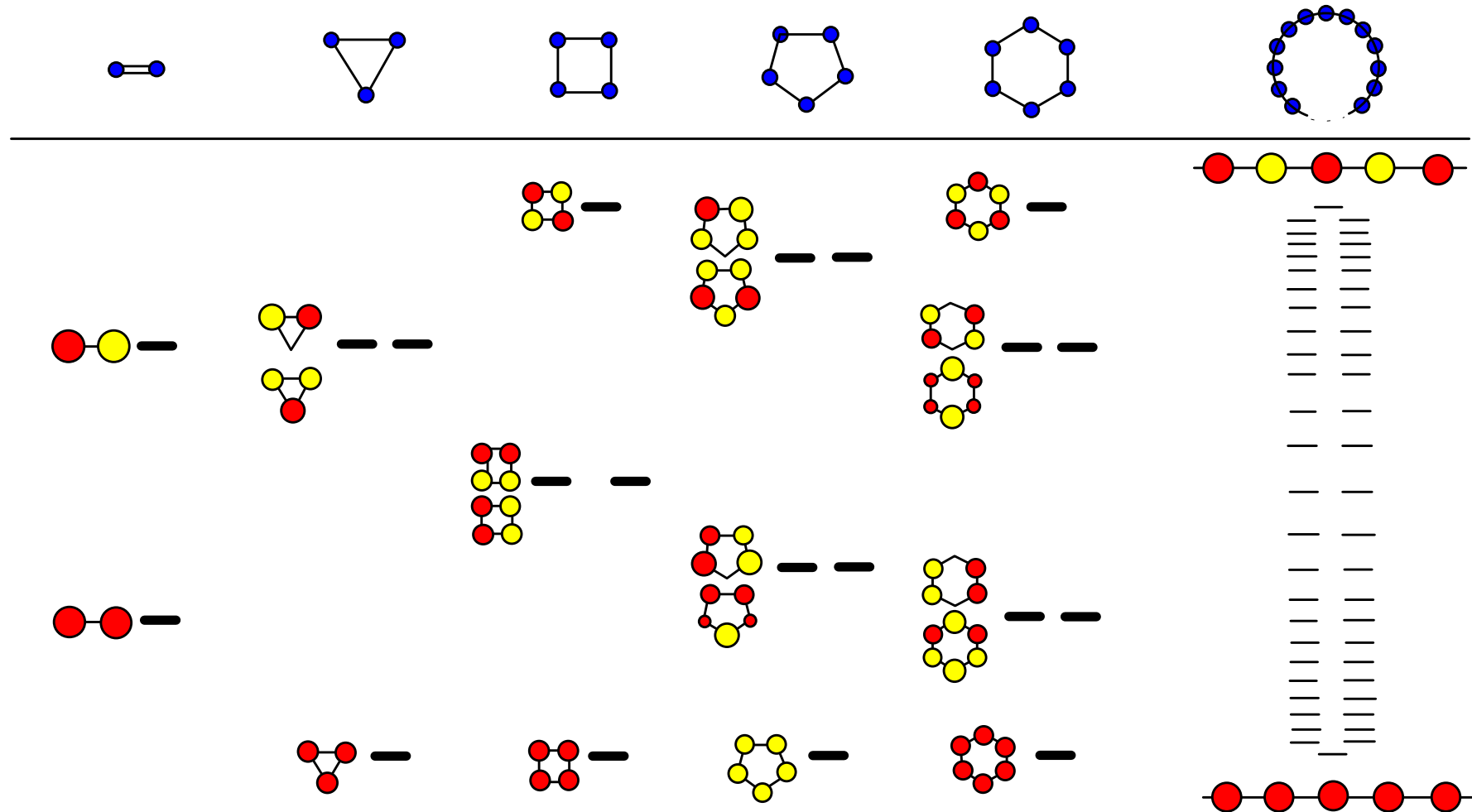


# Notion de bande d'énergie dans les solides



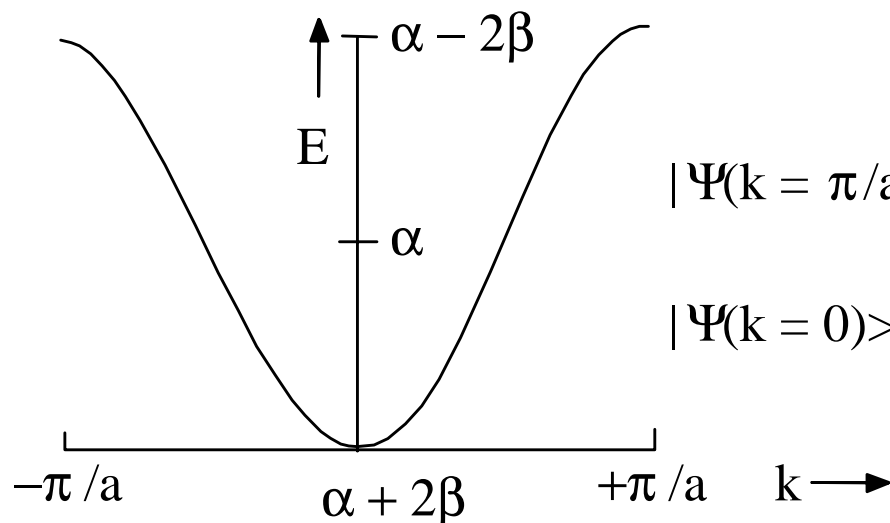
## Structure de bande et chaîne infinie d'orbitales

Cycle à  $n$  orbitales  $\Rightarrow n$  OM  $E_j = \alpha + 2\beta \times \cos\left(\frac{2j\pi}{n}\right) \quad j = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm n/2$

$n \rightarrow +\infty \Rightarrow$  translation  $a$  et vecteur d'onde  $k = \frac{2j\pi}{na}$   
 $\Leftrightarrow E(k) = \alpha + 2\beta \times \cos ka$

Fonctions de Bloch  $\equiv$  OM cristallines:  $|\Psi(k)\rangle = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{p=0}^n e^{ikpa} |\phi_p\rangle$

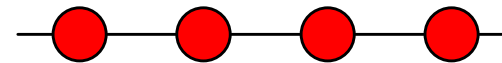
Première zone de Brillouin si  $|k| \leq \pi/a$  et largeur de bande  $W = 4\beta$



Bord de zone ( $k = \pm\pi/a$ )

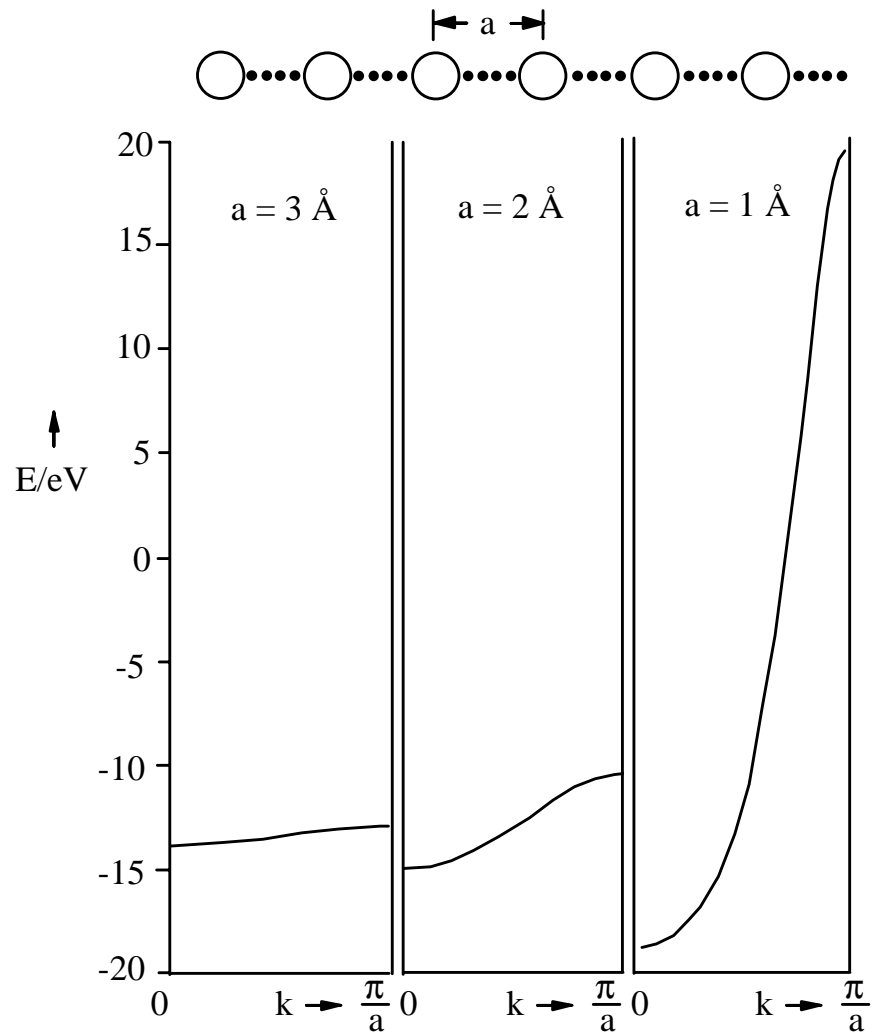
$$|\Psi(k = \pi/a)\rangle = \sum_n e^{i\pi n} \times |n\rangle = |0\rangle - |1\rangle + |2\rangle - |3\rangle + \dots$$

$$|\Psi(k = 0)\rangle = \sum_n e^{0} \times |n\rangle = |0\rangle + |1\rangle + |2\rangle + |3\rangle + \dots$$

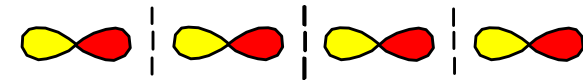


Centre de zone ( $k = 0$ )

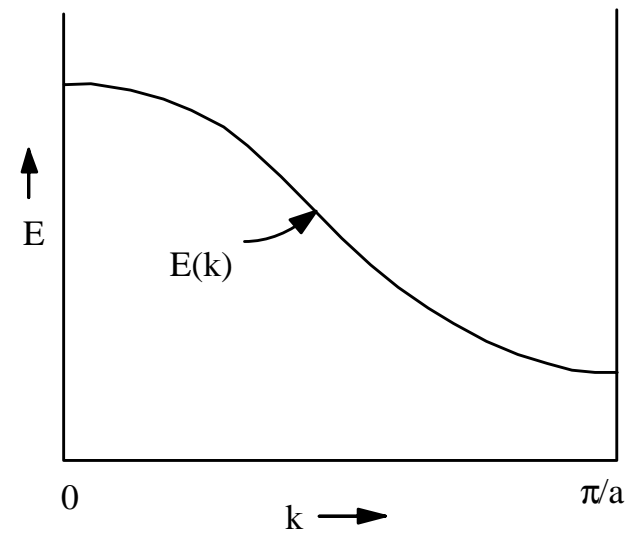
# Influence du recouvrement orbitalaire et de sa topologie



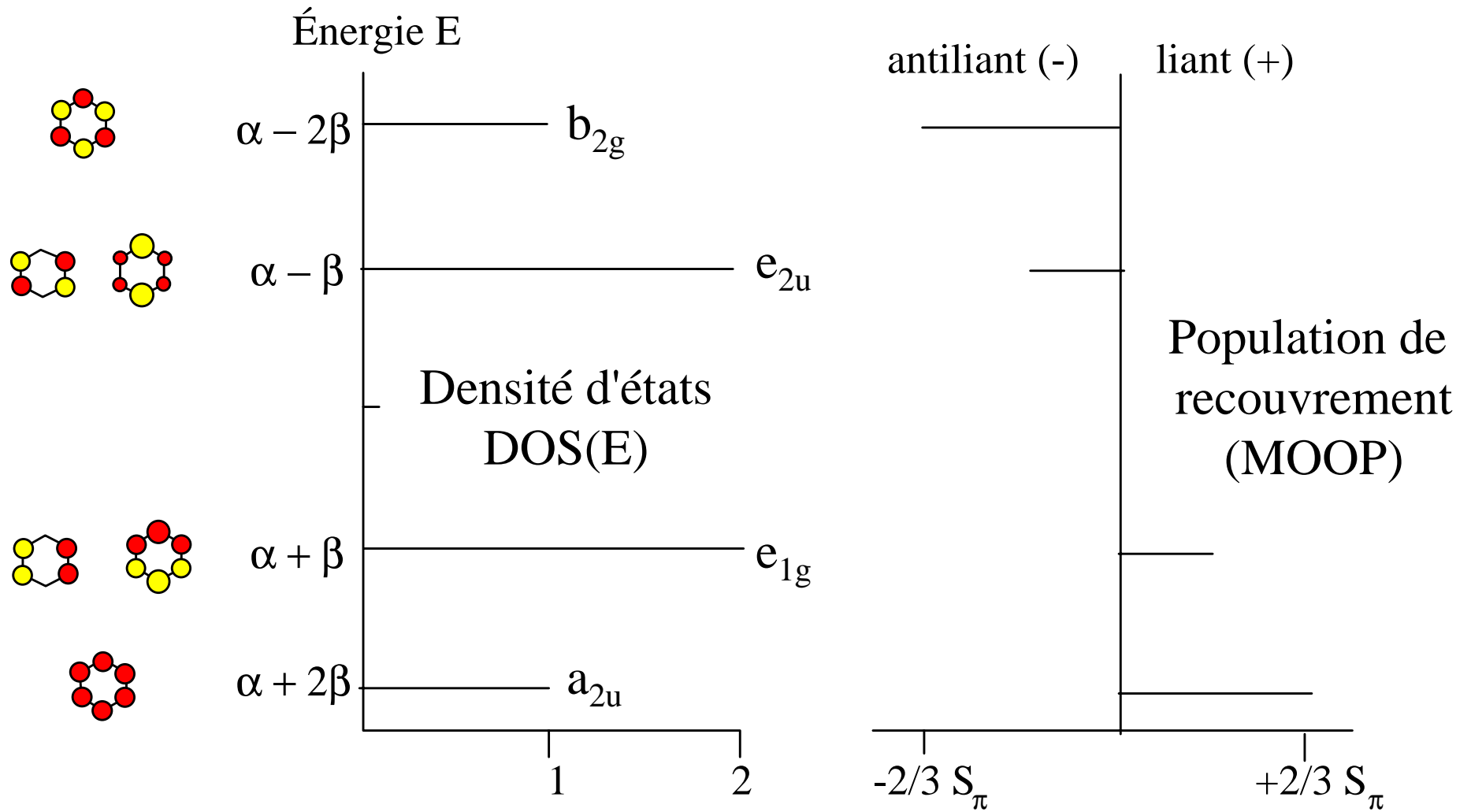
$$\Psi_0 = \phi_0 + \phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \dots$$



$$\Psi_{\frac{\pi}{a}} = \phi_0 - \phi_1 + \phi_2 - \phi_3 + \dots$$



$$S_{\sigma} \gg S_{\pi} \gg S_{\delta}$$



$$\psi(a_{2u}) = \frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6)$$

$$\psi_1(e_{1g}) = \frac{1}{\sqrt{12}}(2\phi_1 + \phi_2 - \phi_3 - 2\phi_4 - \phi_5 + \phi_6)$$

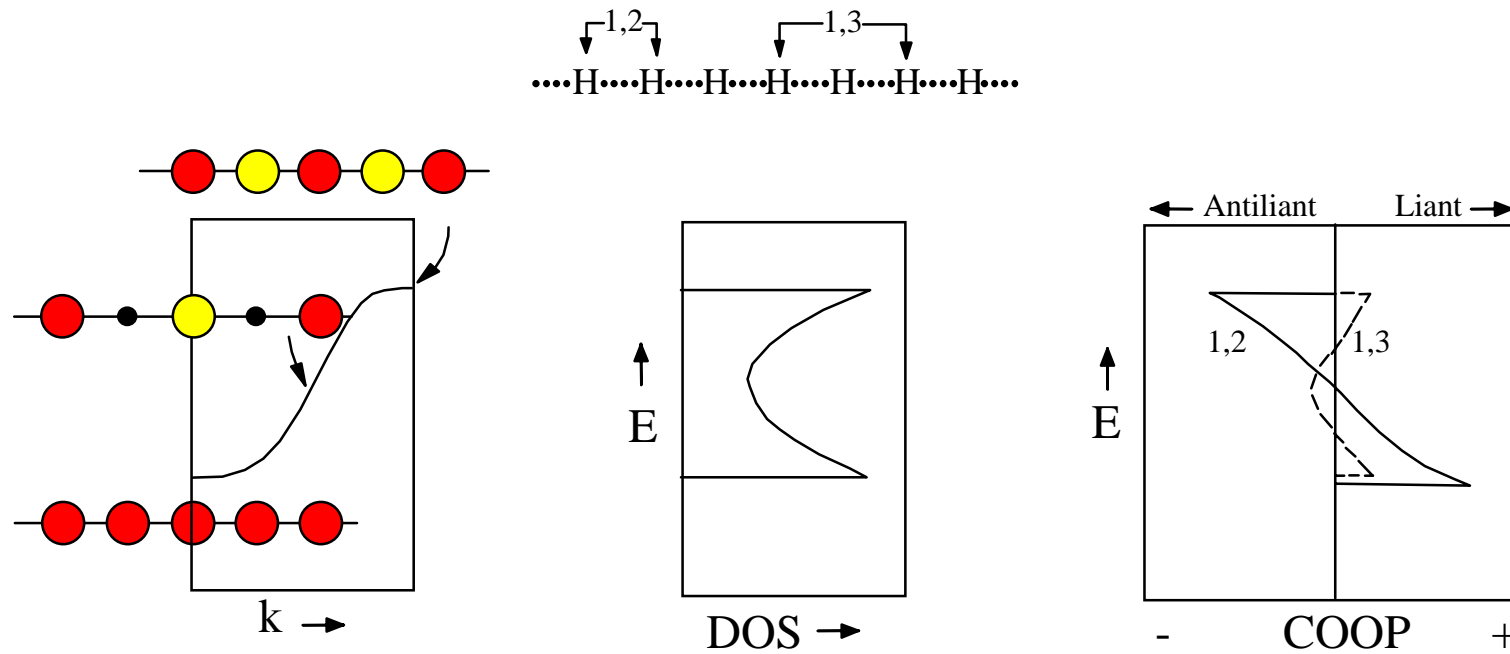
$$\psi_2(e_{1g}) = \frac{1}{2}(\phi_2 + \phi_3 - \phi_5 - \phi_6)$$

O.M. du benzène

$$P_{\text{recouv}} = 2 \times c_i \times c_j$$

# COOP (cristaux) et ordre de liaison (molécules)

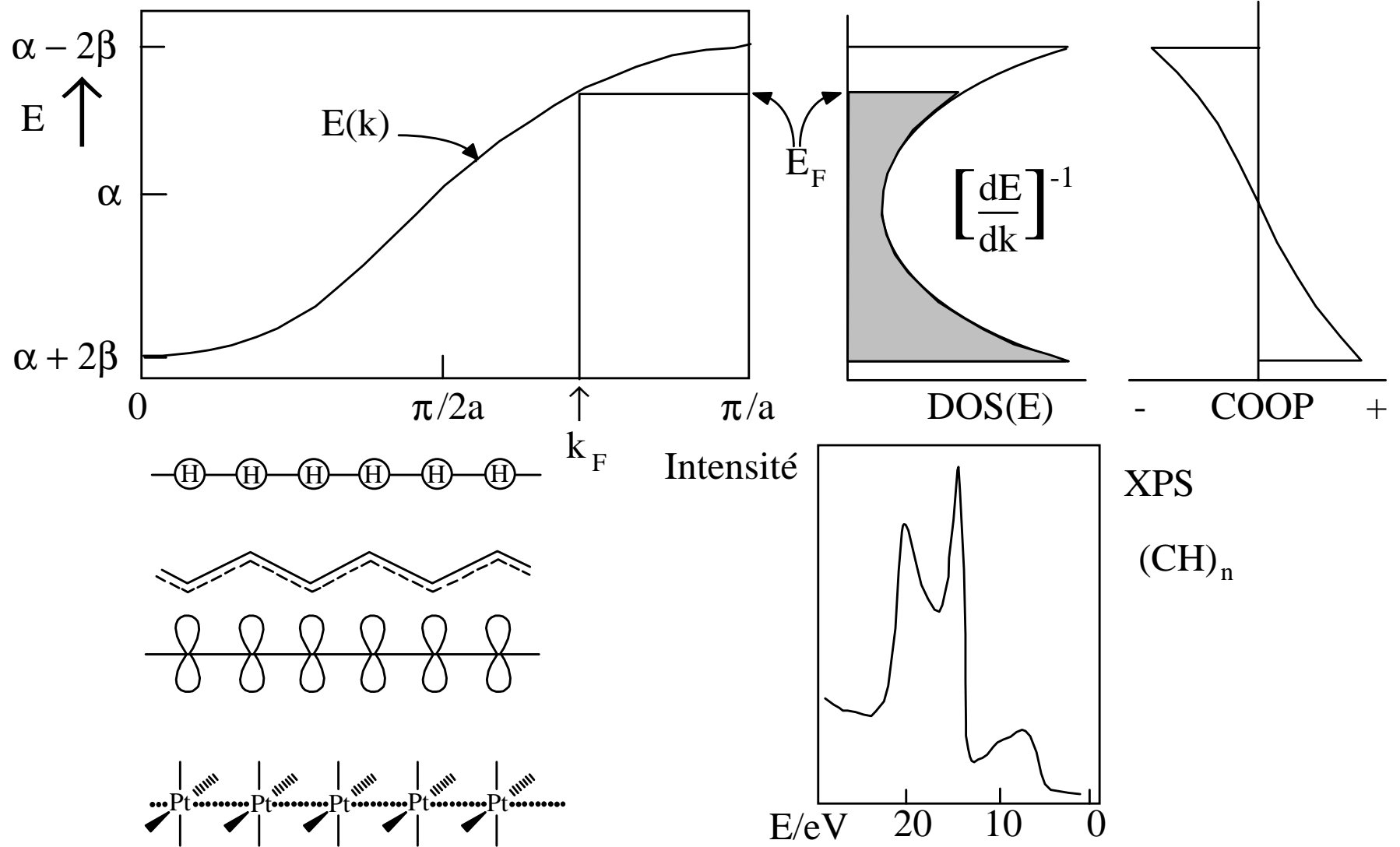
## Chaîne d'orbitales s



Nombre total d'électrons:  $\int_{-\infty}^{E_F} DOS(E) \times dE$

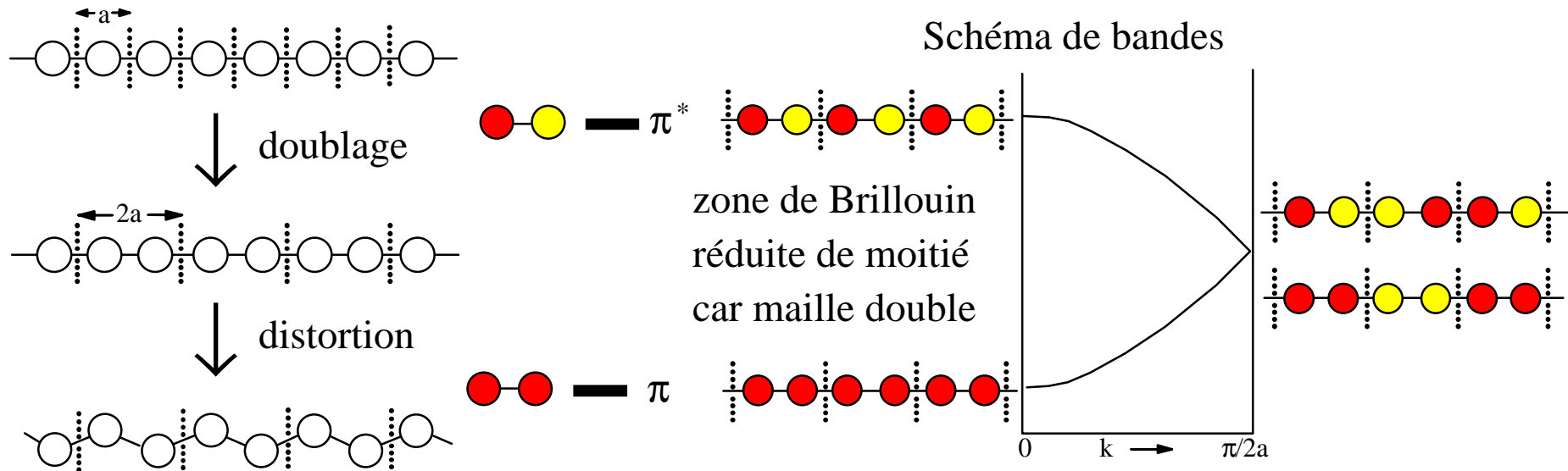
Population totale de recouvrement  $\propto \int_{-\infty}^{E_F} COOP(E) \times dE$

# Chaîne monodimensionnelle d'atomes

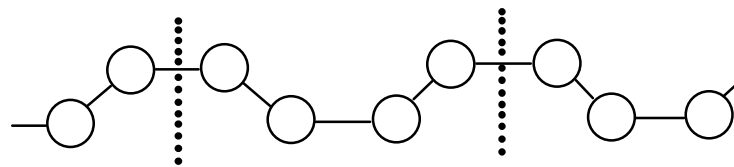


# Effet du doublage de la maille sur la structure de bandes

## Chaîne d'orbitales $p_z$ du polyacétylène $(CH)_n$



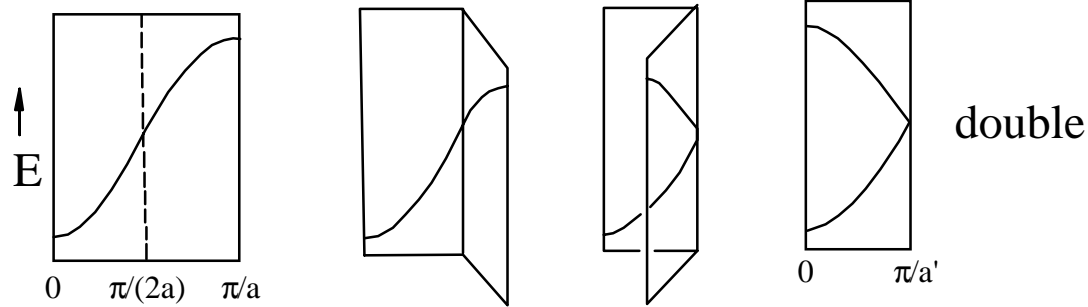
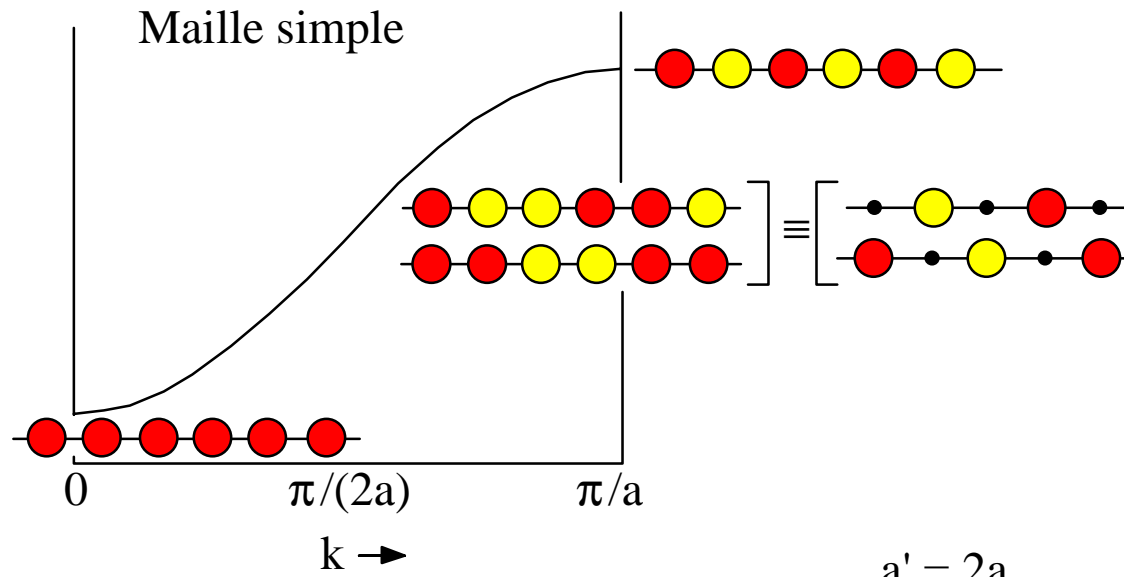
Nombre de bandes = nombre d'OM présentes dans la maille



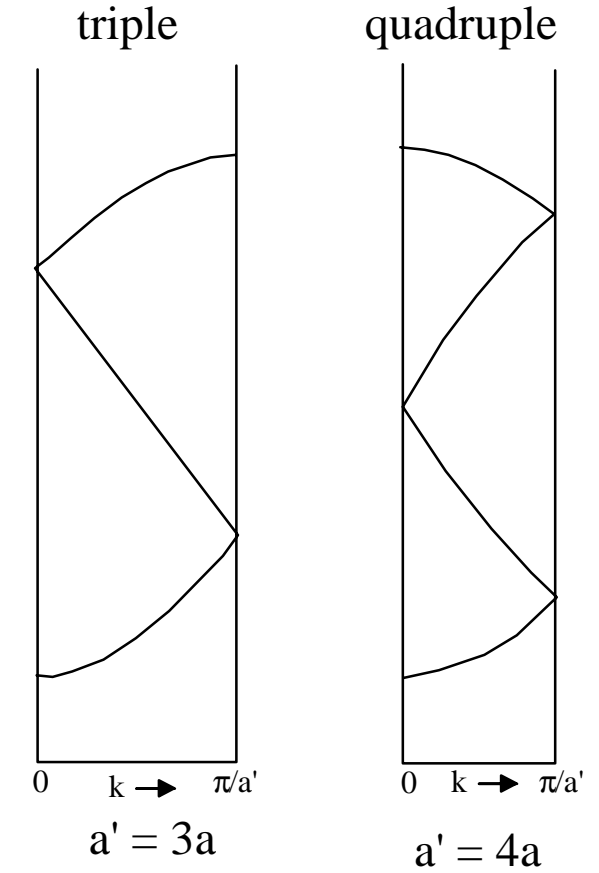
Quadruplage de la maille

$\Rightarrow$  4 OM  $\pi$  et 4 bandes

# Repliement des bandes sur elle-mêmes par augmentation de la maille

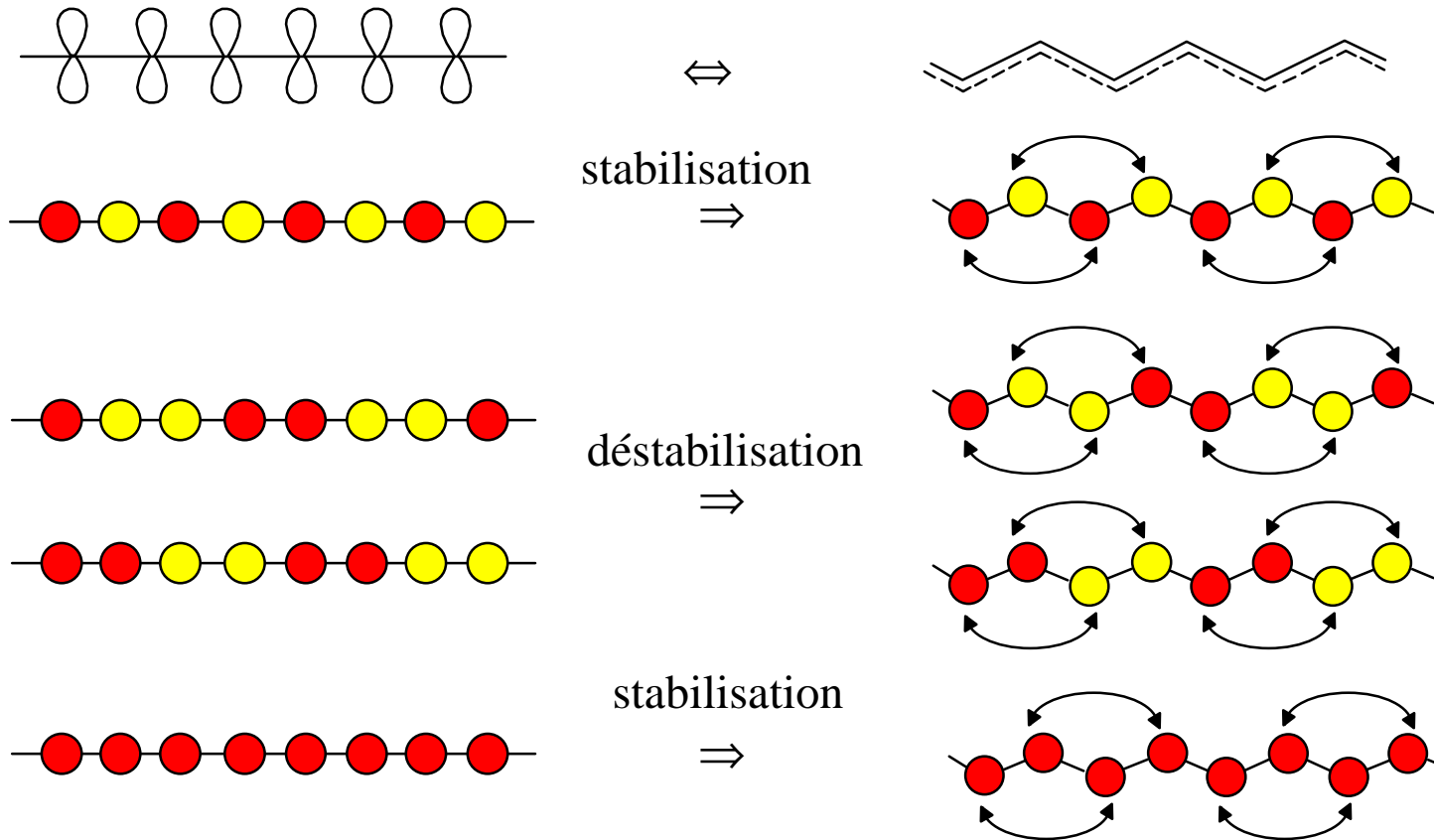


Repliement de la structure de bande



# Signification chimique de la distortion d'un polymère

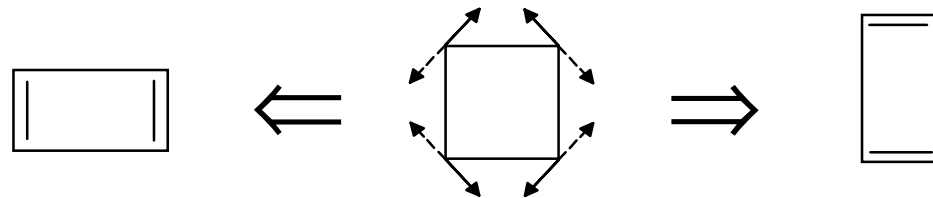
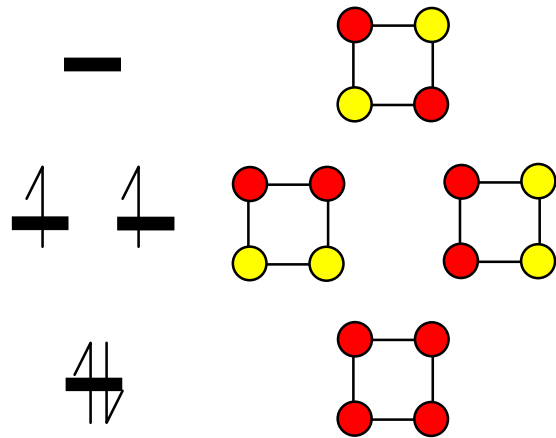
## Structure du polyacétylène $(CH)_n$ à l'état solide



1 seul électron par atome de carbone  $\Rightarrow$  interactions 1,3 dominantes

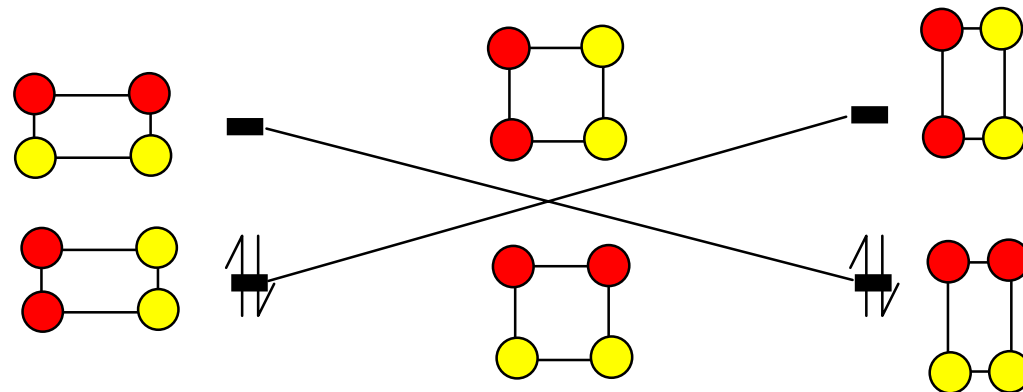
# Deux électrons dans une orbitale dégénérée $\Rightarrow$ distortion Jahn-Teller

Cyclobutadiène



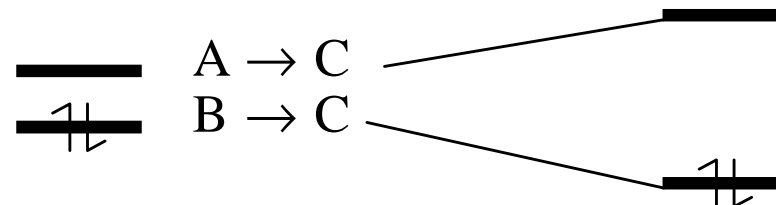
$D_{4h} \rightarrow D_{2h} \Leftrightarrow$  Localisation des doubles liaisons

Effet Jahn-Teller du premier ordre

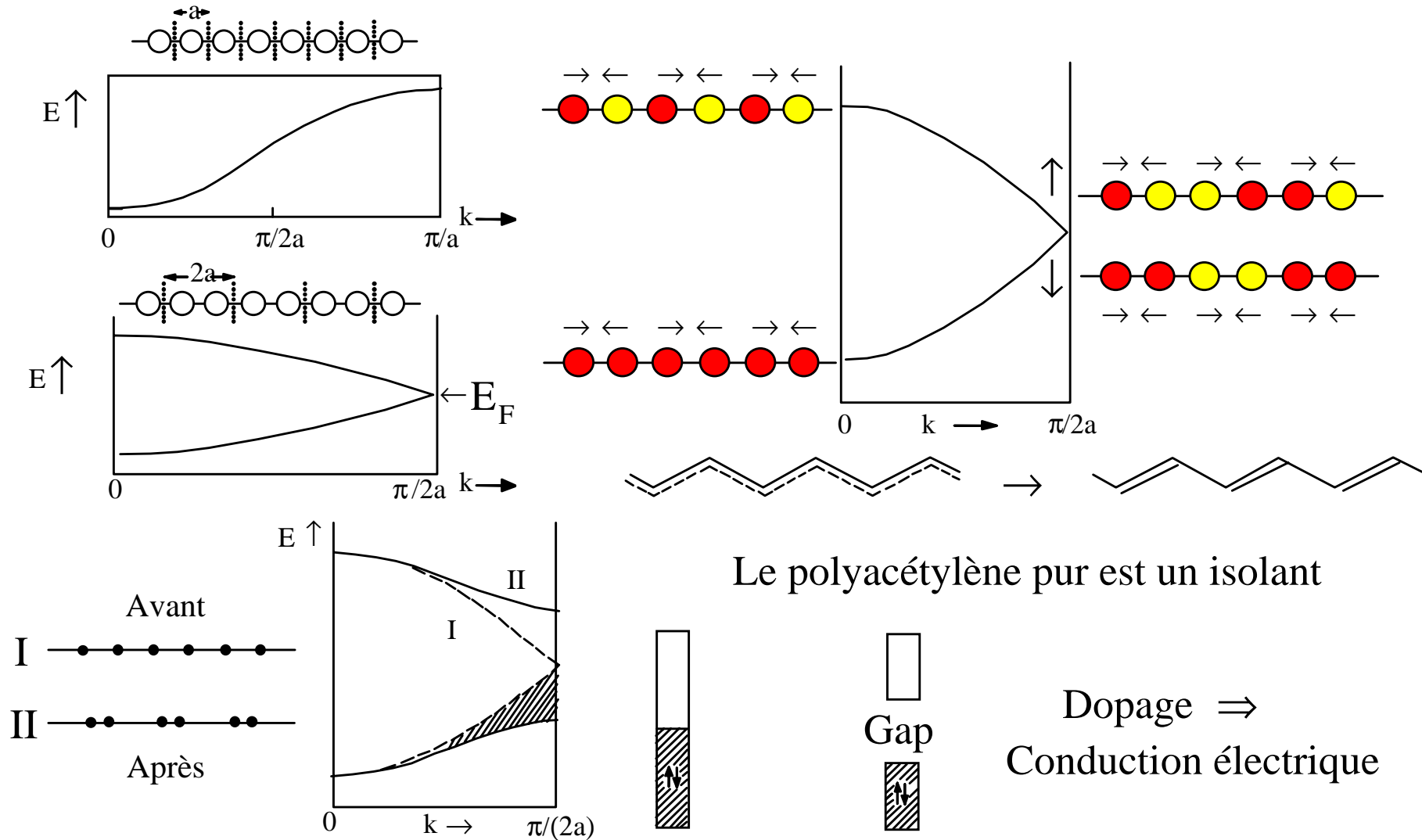


Deux niveaux de symétrie A et B avant distortion  
et de même symétrie C après distortion

Effet Jahn-Teller du deuxième ordre

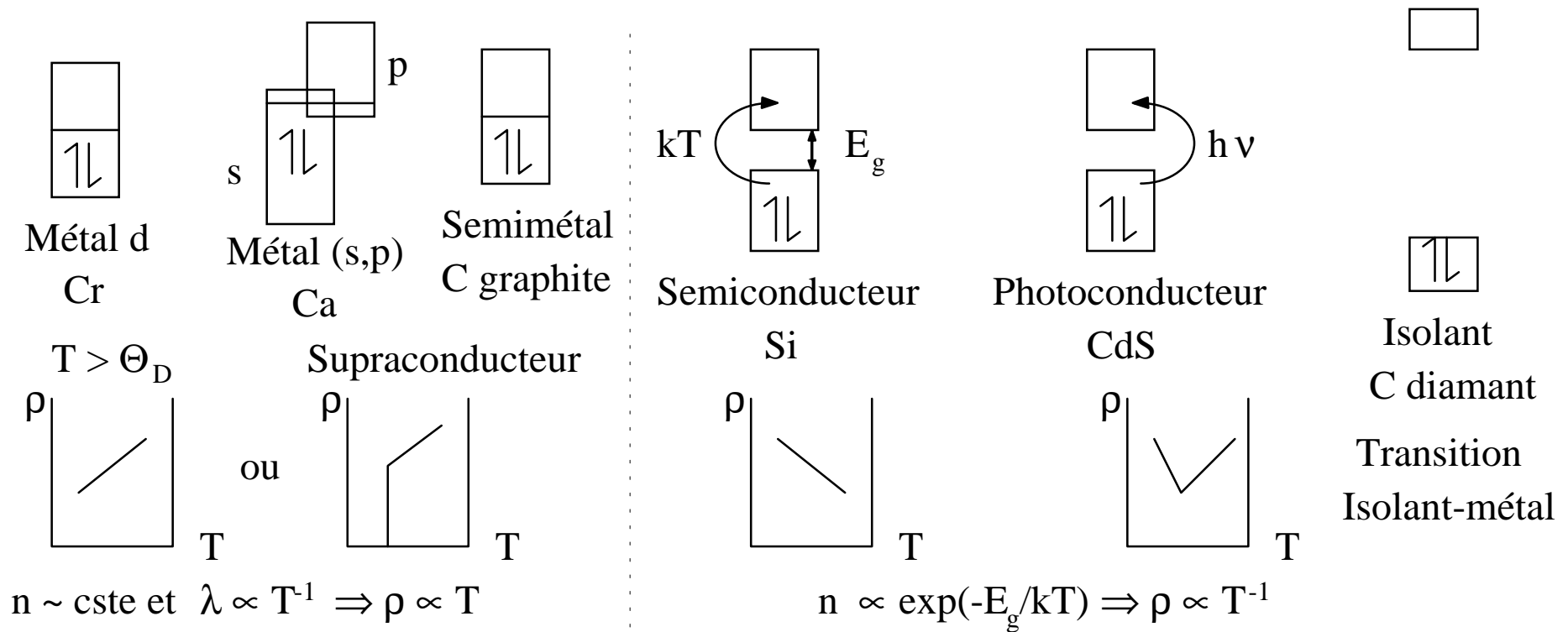


# Distortion de Peierls (cristaux) et effet Jahn-Teller (molécules)



Ouverture d'un gap au niveau de Fermi par couplage électron-phonon

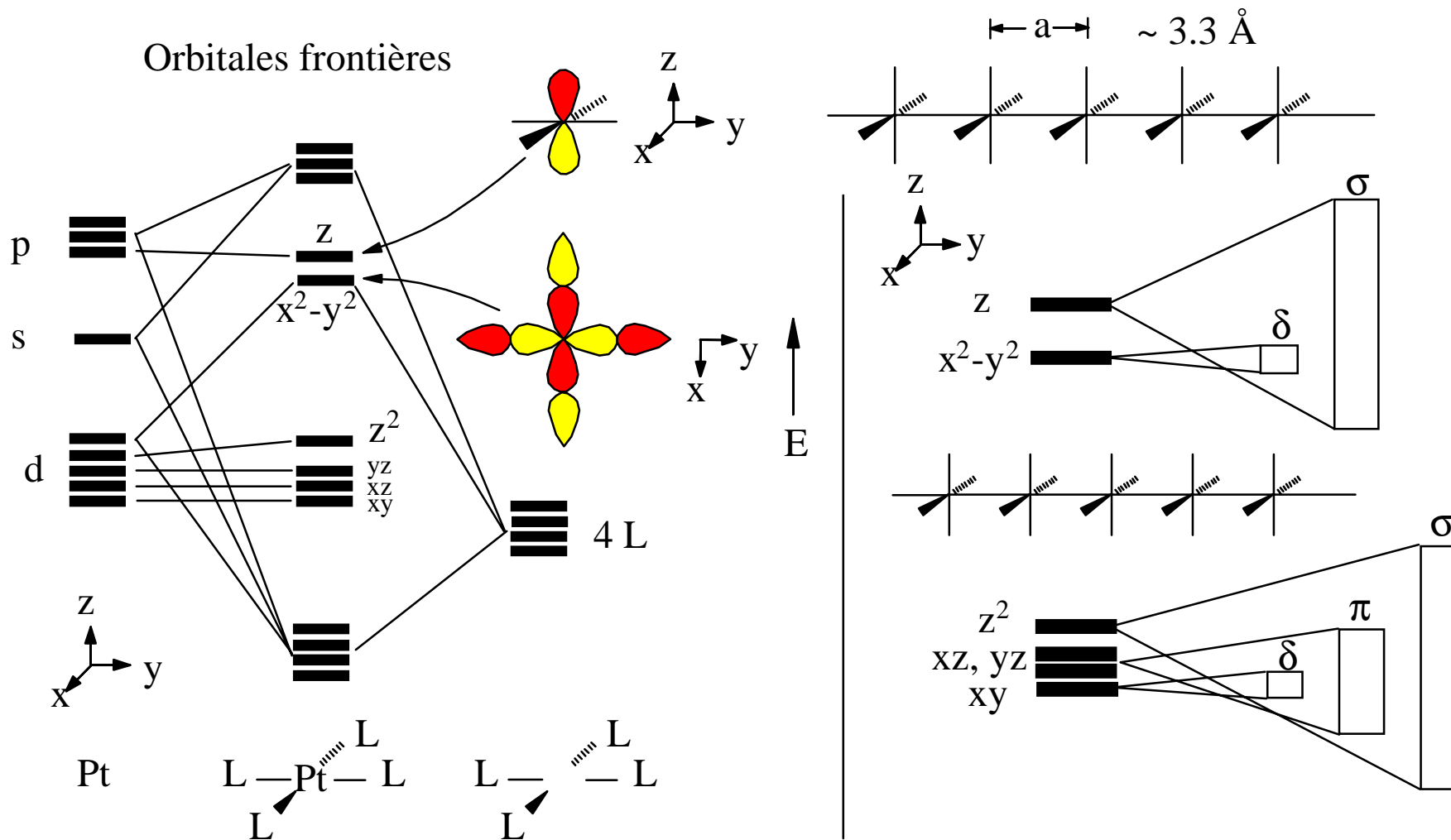
# Conductivité électrique $\sigma \Leftrightarrow$ déplacement des électrons sous l'action d'un champ électrique E



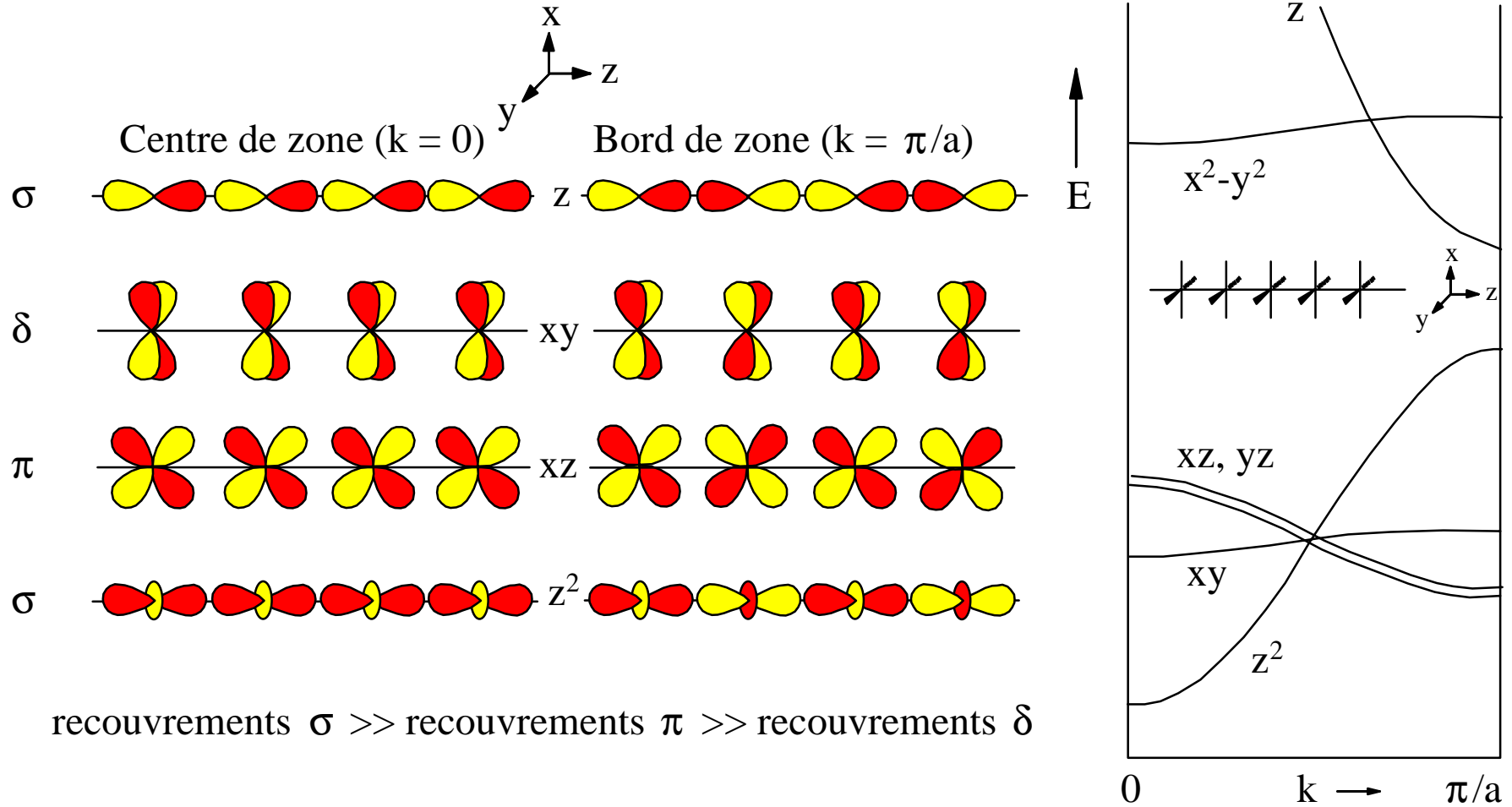
$$\langle v_d \rangle = -e \frac{E \times \tau}{m} = -u_d \times E \Rightarrow J = nq \langle v_d \rangle = \frac{ne^2 \tau}{m} E = \sigma E \Leftrightarrow \sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{ne^2 \tau}{m} = \frac{ne^2 \lambda}{mv_F}$$

Métal pur non supraconducteur et  $T < \Theta_D \Rightarrow \rho \propto T^5$

# Platinocyanures $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4 \equiv$ Chaîne linéaire de complexes SP-4

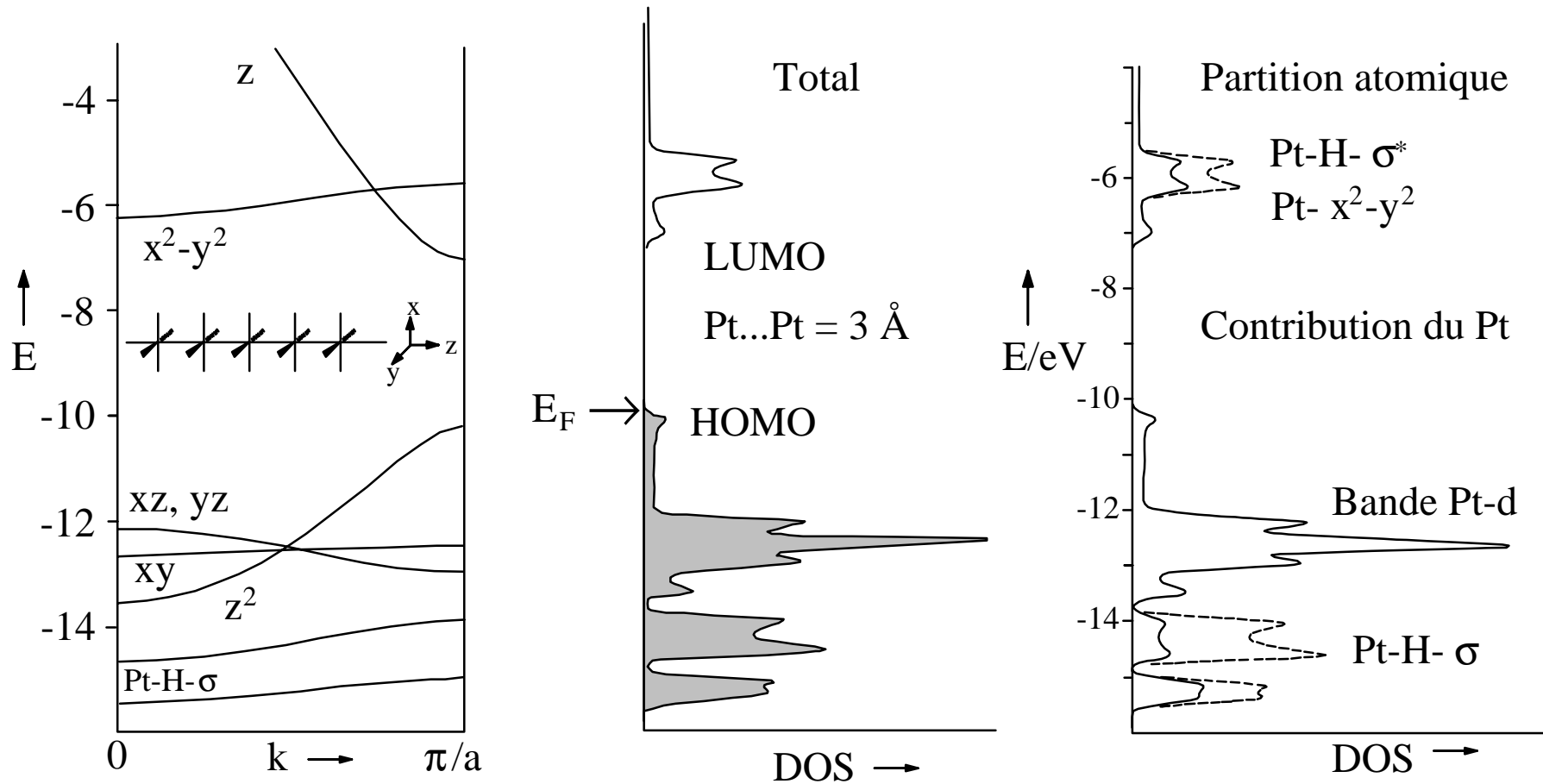


# Topologies des recouvrements orbitaux p et d des complexes SP-4



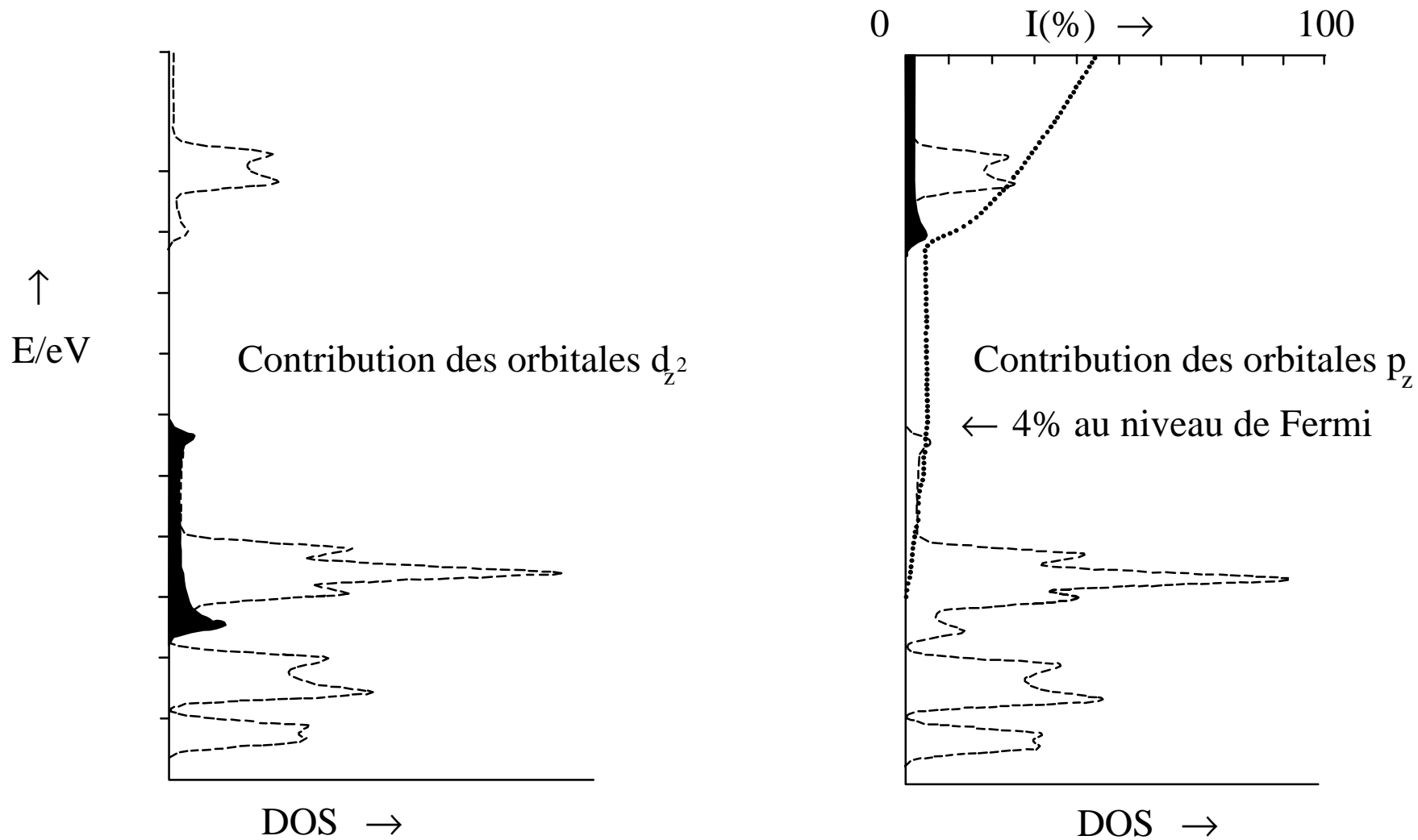
Pt  $5d^8 \Rightarrow$  Niveau de Fermi (HOMO) au sommet de la bande  $d_z^2$

# Structure de bande, DOS totale et partielle d'une chaîne éclipcée $[\text{PtH}_4]^{2-}$

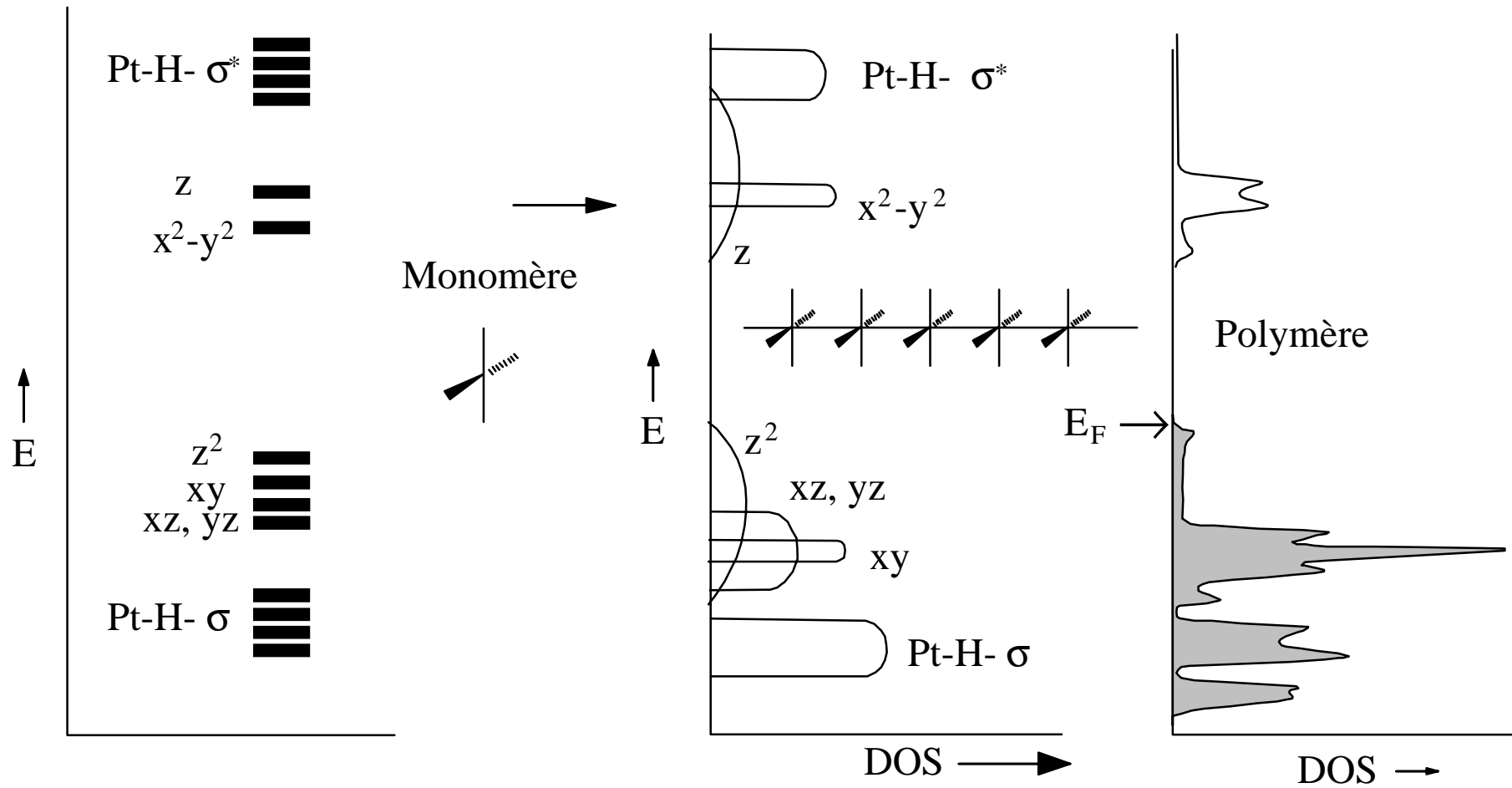


Bandes de basse énergie proviennent  
des atomes les plus électronégatifs (H)

# Partition orbitalaire de la DOS d'une chaîne éclipée de complexes $[\text{PtH}_4]^{2-}$

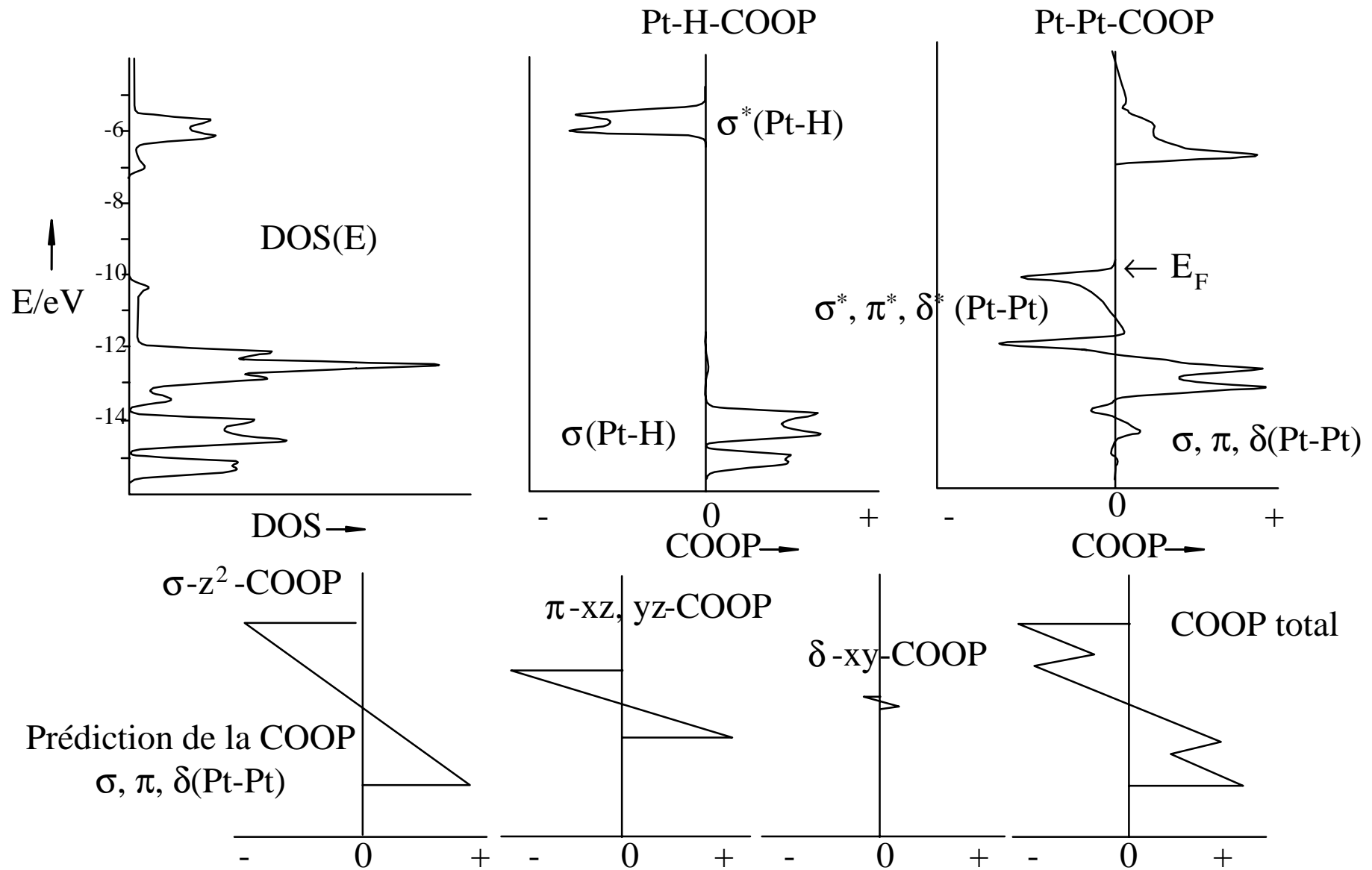


# Prédiction de la DOS au moyen du diagramme d'OM



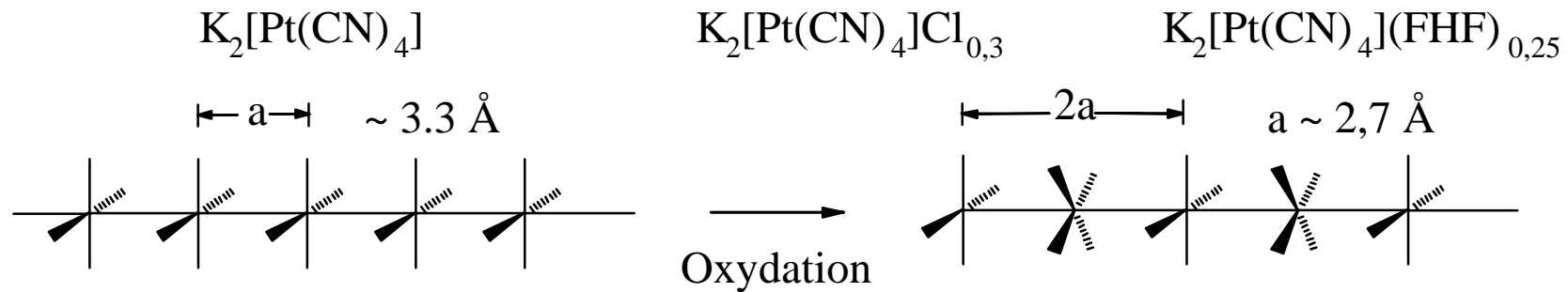
Le passage par le schéma de bandes  $E = f(k)$  n'est pas obligatoire

# Liaison chimique dans une chaîne $[\text{PtH}_4]^{2-}$

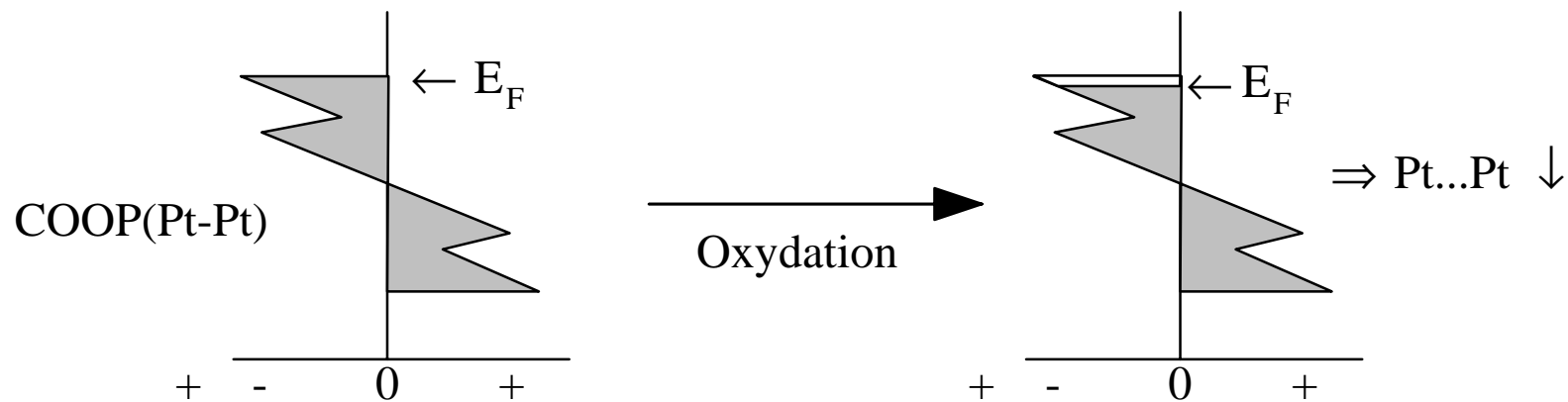


Analyse d'une propriété structurale au moyen du schéma de bandes

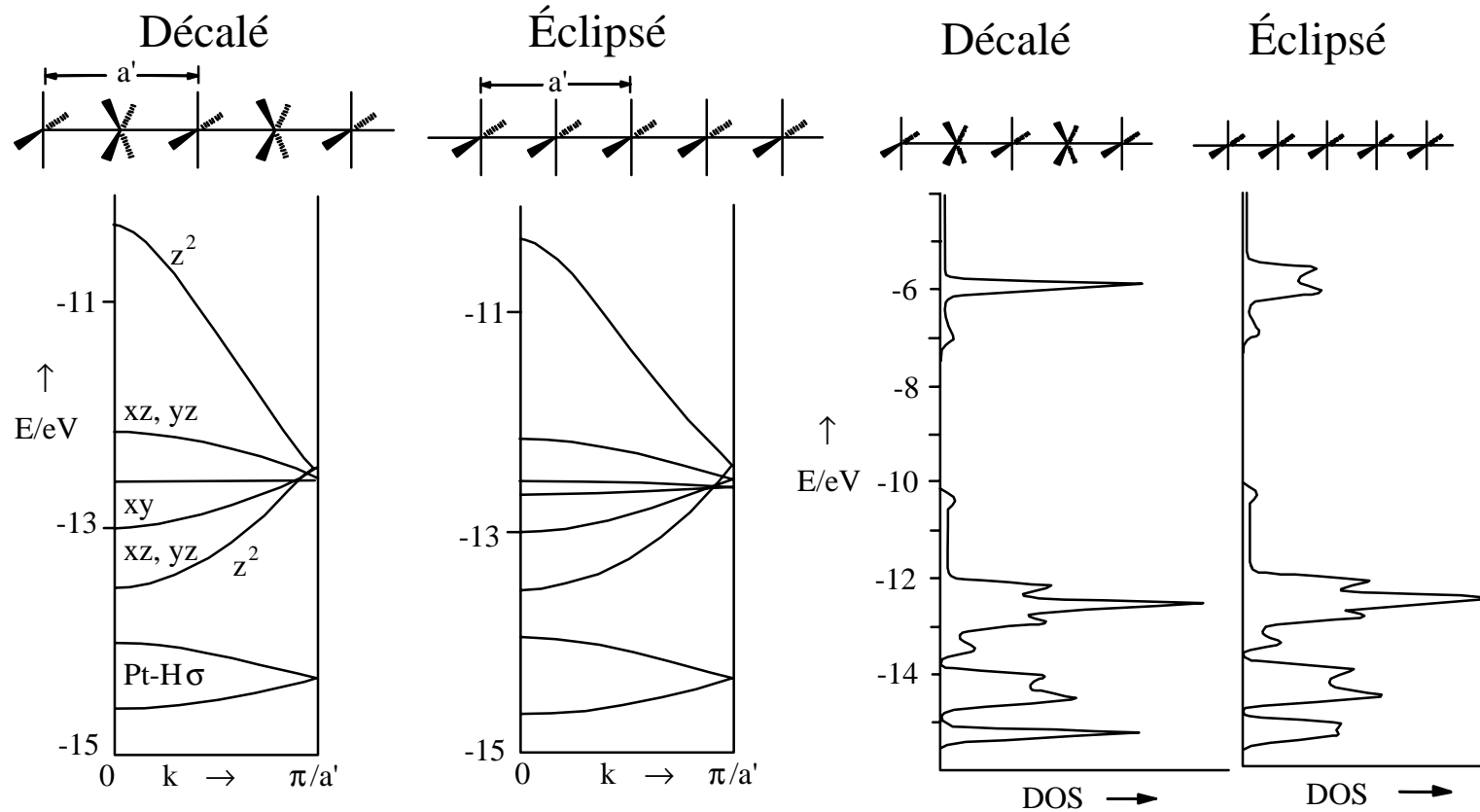
Distance Pt...Pt dans  $K_2[Pt(CN)_4]$  dépend du degré d'oxydation de Pt



Analyse au moyen de la COOP(Pt...Pt)

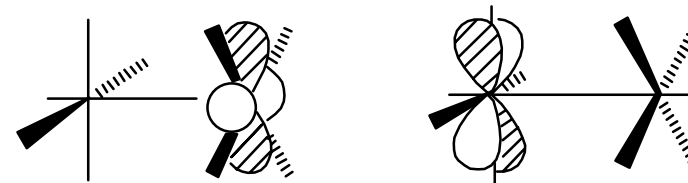


# Structure de bandes d'une chaîne $[\text{PtH}_4]^{2-}$ de conformation éclipsée ou décalée



Présence d'un axe  $S_8$

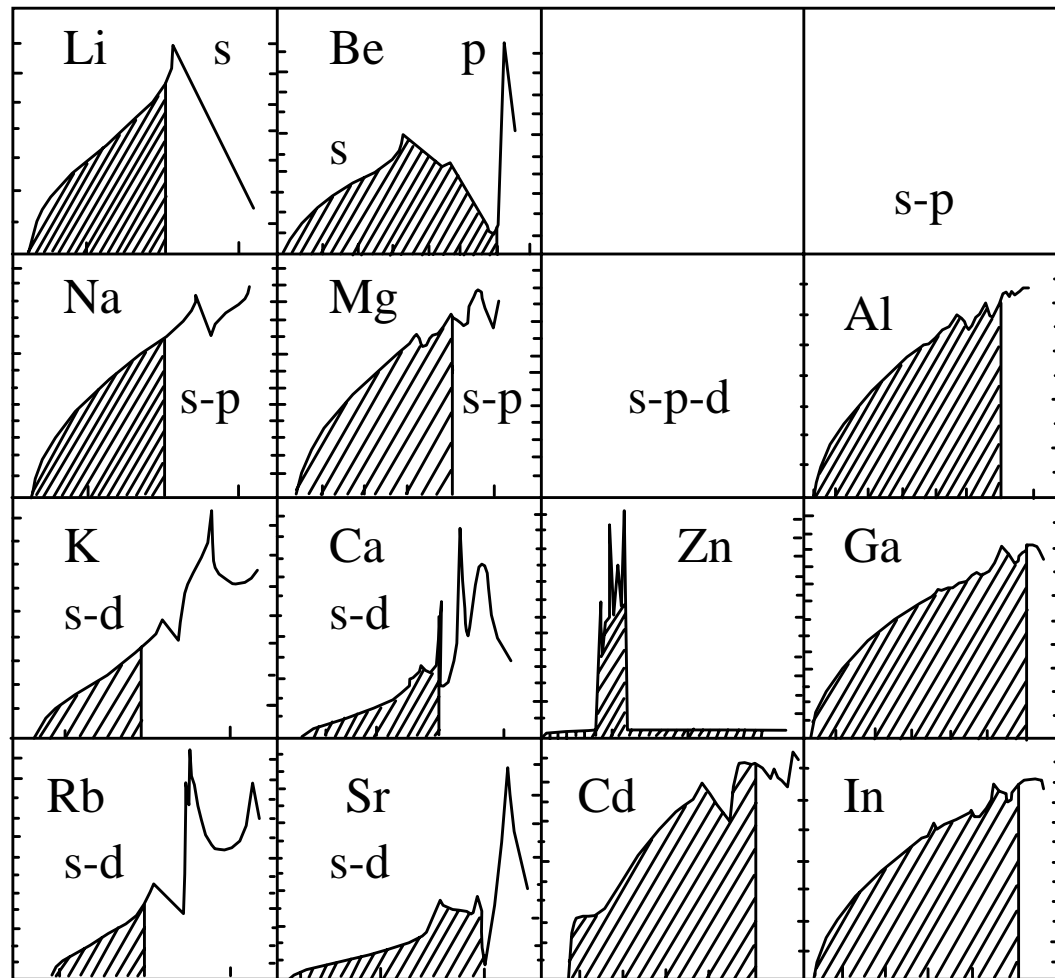
$\Rightarrow$  Dégénérescence



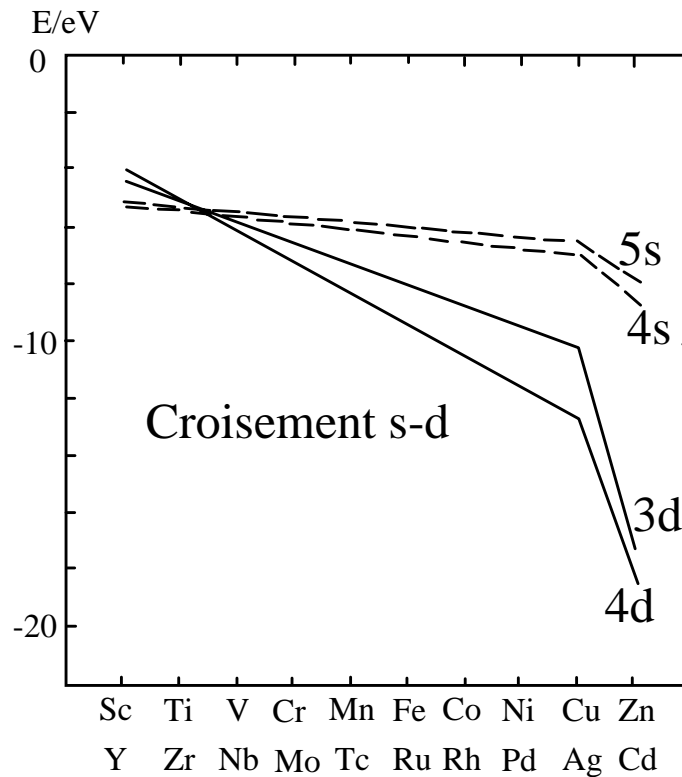
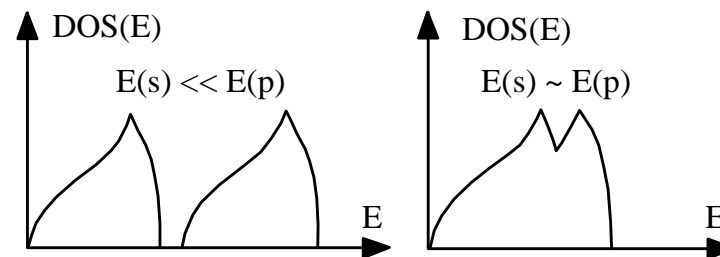
# Densité d'états pour quelques métaux s et p

DOS(E)

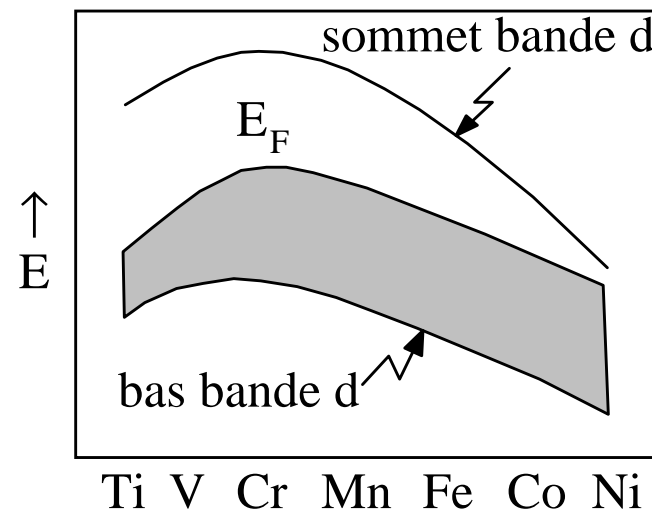
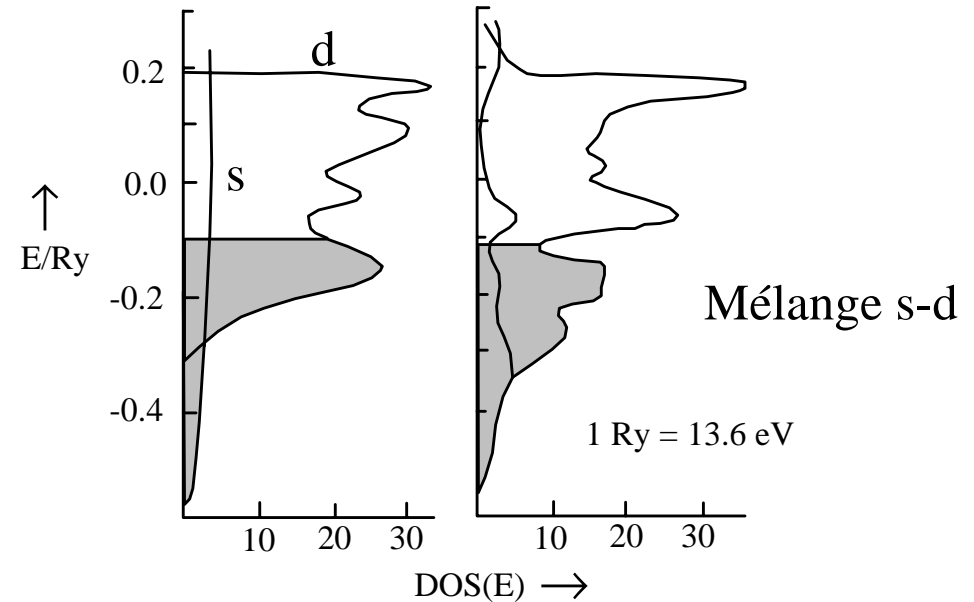
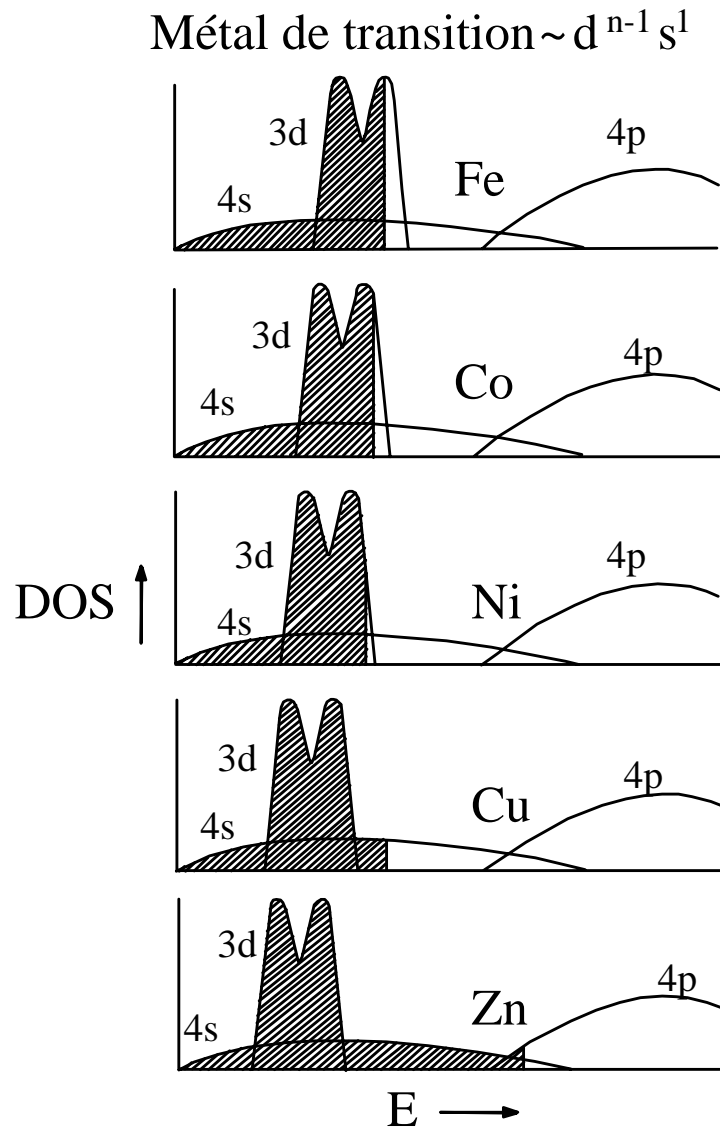
Électrons libres  $\Rightarrow$   $\text{DOS}(E) \propto \sqrt{E}$



E / eV

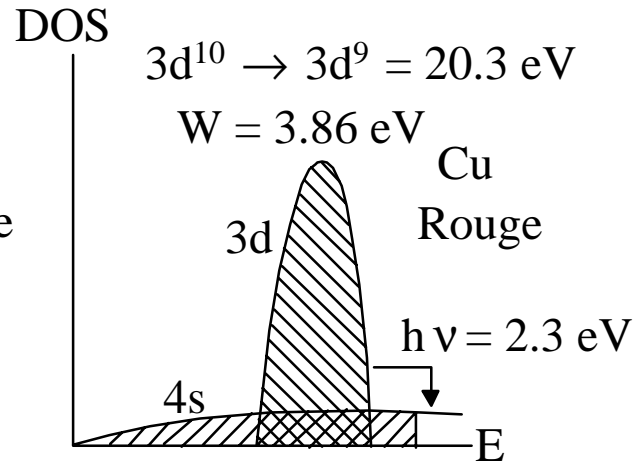
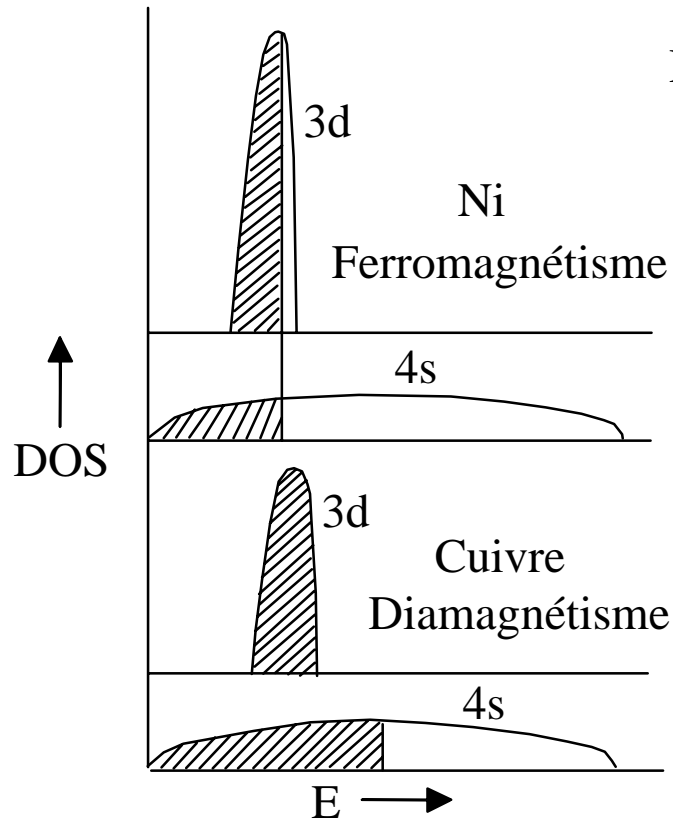


# Positions relatives des bandes 3d, 4s et 4p pour la première série des métaux de transition



# Magnétisme et couleur des métaux de transition

$n$  e<sup>-</sup> par unité de volume  $\Rightarrow$  fréquence de plasma  $\omega_p^2 = \frac{ne^2}{\epsilon_0 m_e}$

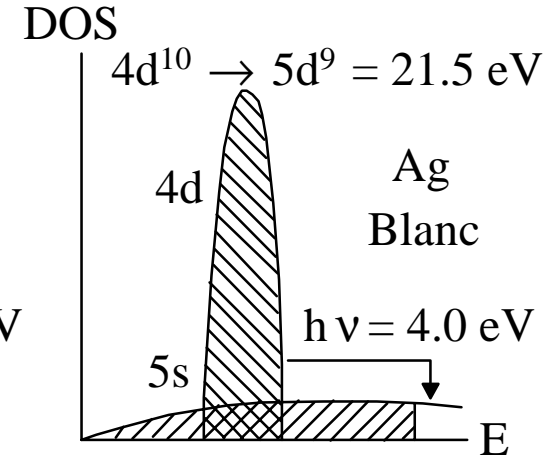


Vert, bleu et violet absorbés

Au:  $5d^{10} \rightarrow 5d^9 = 20.5 \text{ eV} \Rightarrow$  bleu et violet absorbés

Rouge + vert réfléchis  $\Rightarrow$  Or jaune

Laiton:  $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x$   $E_F \uparrow \Rightarrow$  Laiton jaune



U.V. absorbés

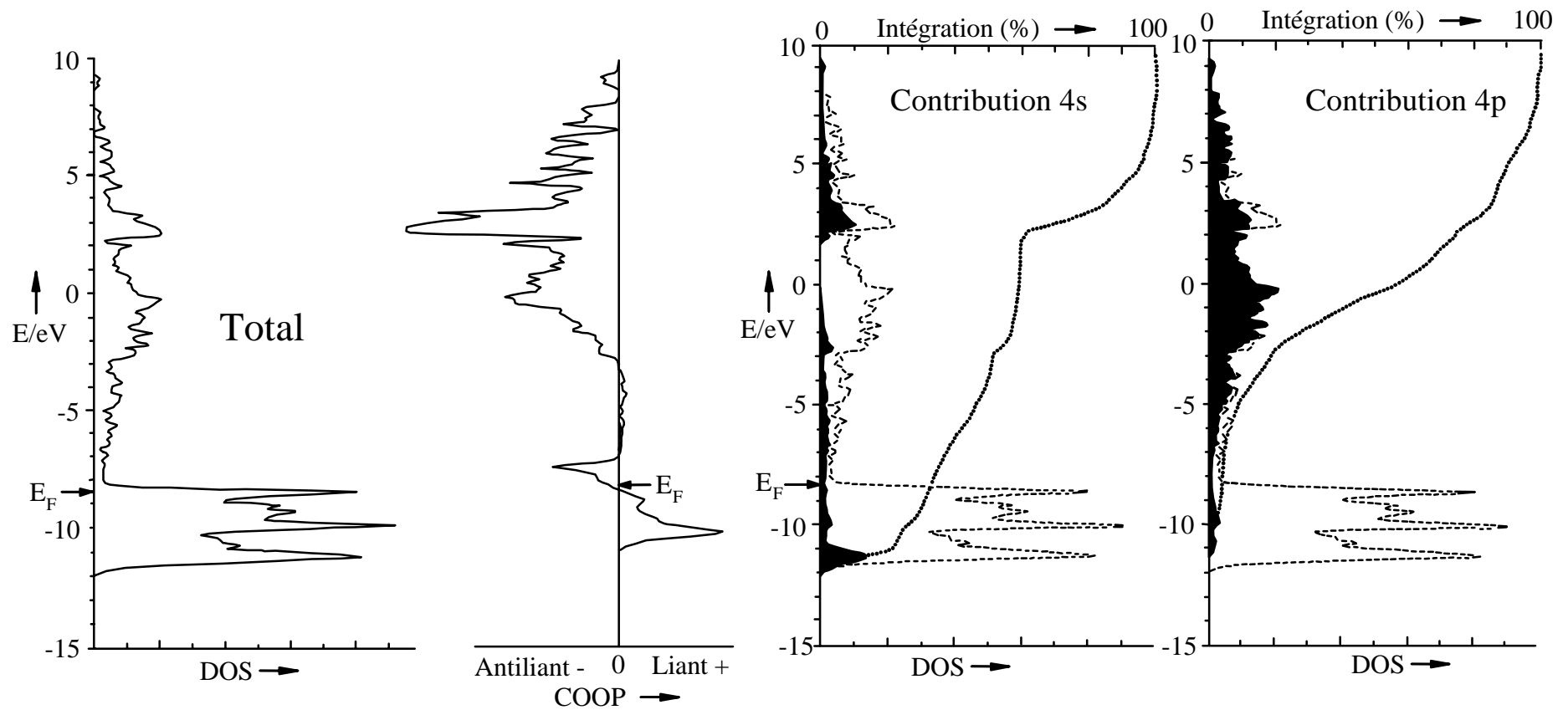
Métaux ( $n > 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ )  
réfléchissent la lumière visible

Transmission si  $\omega > \omega_p$

$$\lambda_p = \frac{2\pi c}{\omega_p} = \frac{10^8}{3\sqrt{n}} \approx 300 \text{ nm}$$

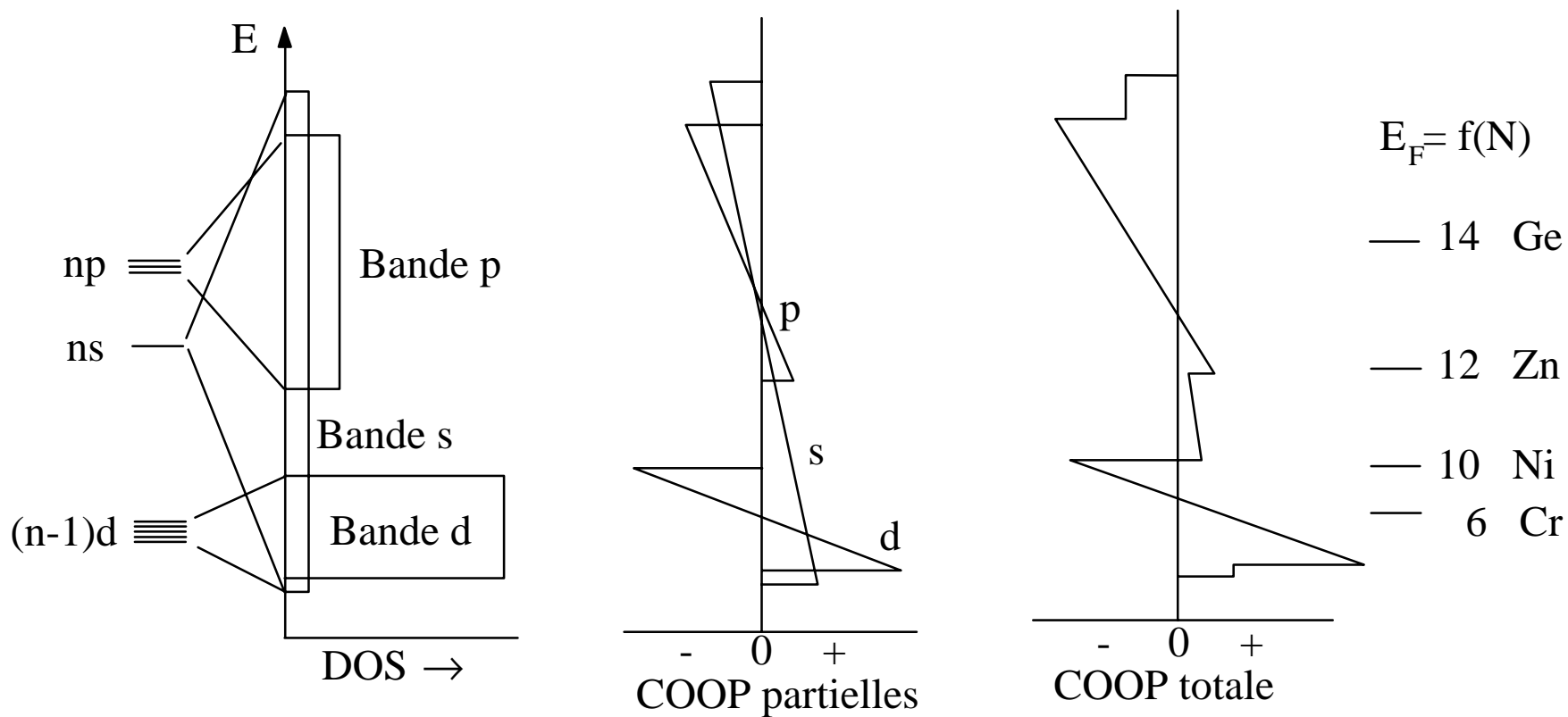
# DOS et COOP du nickel métallique

Nickel atomique: configuration  $3d^8 4s^2 4p^0$



Nickel métallique: configuration  $3d^{9.15} 4s^{0.62} 4p^{0.23}$

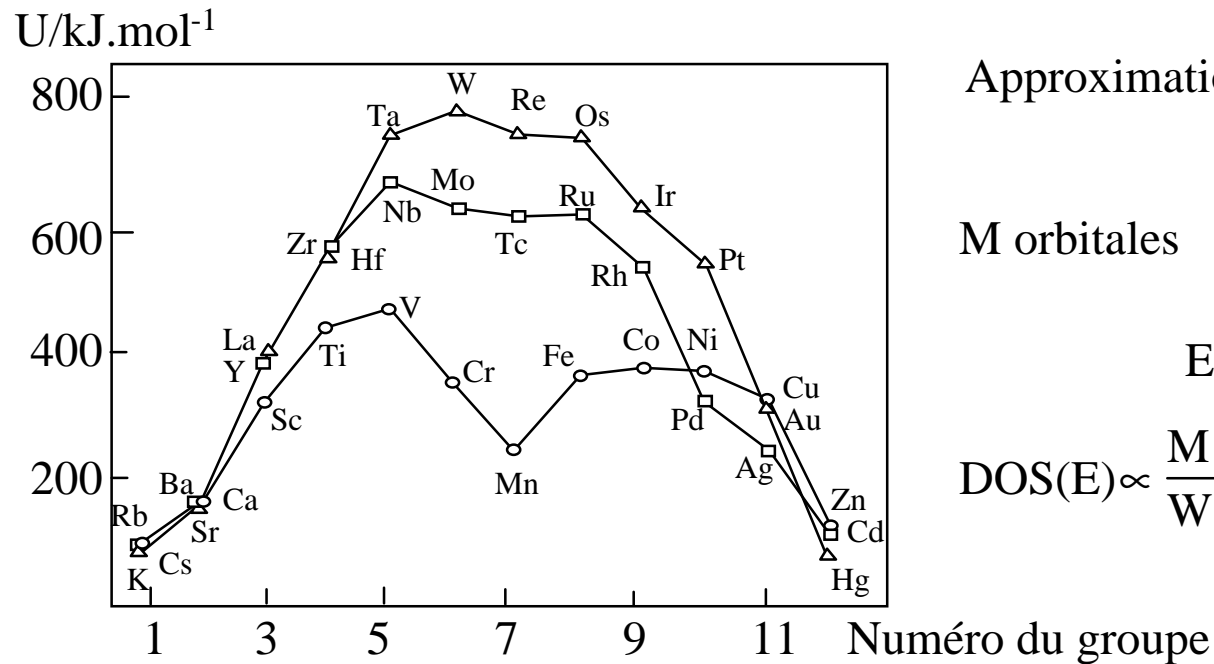
## Modélisation de la DOS et de la COOP d'un métal de transition



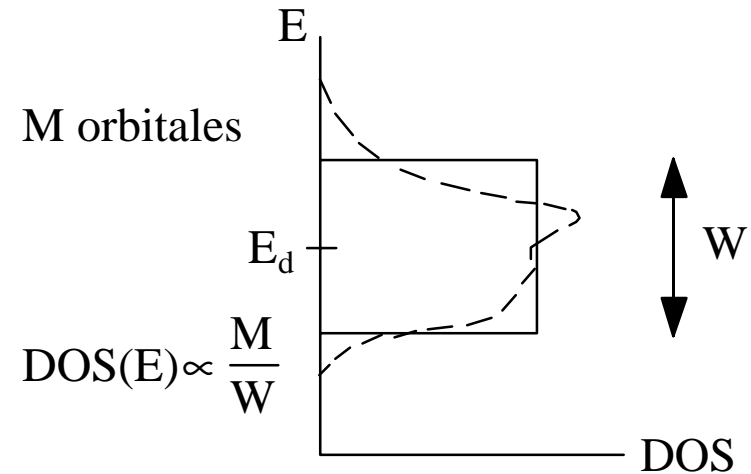
## Points de fusion des métaux de la première série de transition

K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
63	839	1539	1667	1915	1900	1244	1535	1495	1455	1083	420

# Énergie de cohésion des éléments s et d



Approximation rectangulaire de la DOS



Énergie totale: 
$$E_T(N) = \int_{-W/2}^{-W/2+NW/10} 2 \times \frac{5}{W} \times E dE = -\frac{1}{20} WN \times (10 - N)$$

Second moment de la DOS: 
$$\mu_2 = \int_{-W/2}^{+W/2} \frac{ME^2}{W} dE = M \times \frac{W^2}{12} = M \times \Gamma \beta^2 \Rightarrow W \propto \sqrt{\Gamma}$$

## Masse effective, largeur de bande et conductivité électrique

Électron libre:  $E(k) = V_0 + \frac{(\hbar k)^2}{2m}$

Théorie LCAO-MO:  $E(k) = \alpha + 2\beta \cos ka \sim (\alpha + 2\beta) - \beta(ka)^2$

Bas de bande:  $V_0 = \alpha + 2\beta$  et  $-\beta(ka)^2 = (\hbar k)^2/2m \Rightarrow -\beta = \hbar^2/2ma^2$

Masse effective de l'électron:  $m^* = -\hbar^2/2\beta a^2$  et  $\sigma \propto 1/m^*$

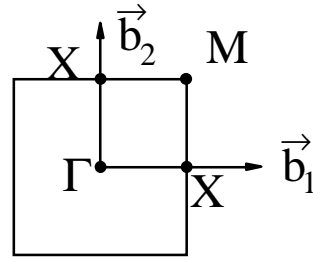
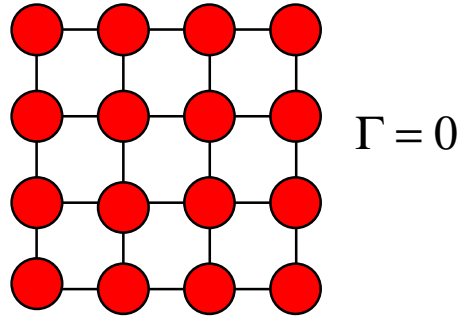
\* Bande large (a petit ou  $\beta$  grand)  $\Rightarrow$  masse effective faible

\* Bande étroite (a grand ou  $\beta$  petit)  $\Rightarrow$  grande masse effective

$\sigma(\text{Cu}) = 5,88 \times 10^5 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$      $\sigma(\text{Ti}) = 0,23 \times 10^5 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$      $\sigma(\text{Gd}) = 0,070 \times 10^5 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

Cristal	InSb	InAs	GaSb	GaAs	KCl
$E_g/eV$	0,23	0,36	0,81	1,52	-
$m_e/m^*$	0,0155	0,024	0,042	0,07	0,50

$$k_x = k_y = 0$$



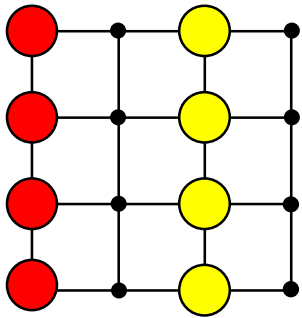
Réseau 2D d'orbitales s ( $\sigma$ ) ou  $p_z$

$$\Gamma = (0, 0)$$

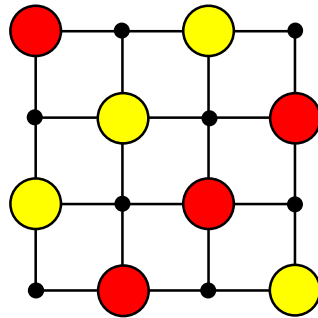
$$X = (\pi/a, 0) = (0, \pi/a)$$

$$M = (\pi/a, \pi/a)$$

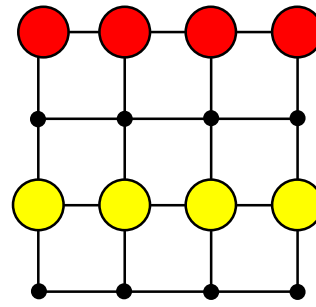
$$k_x = \pi/(2a), k_y = 0$$



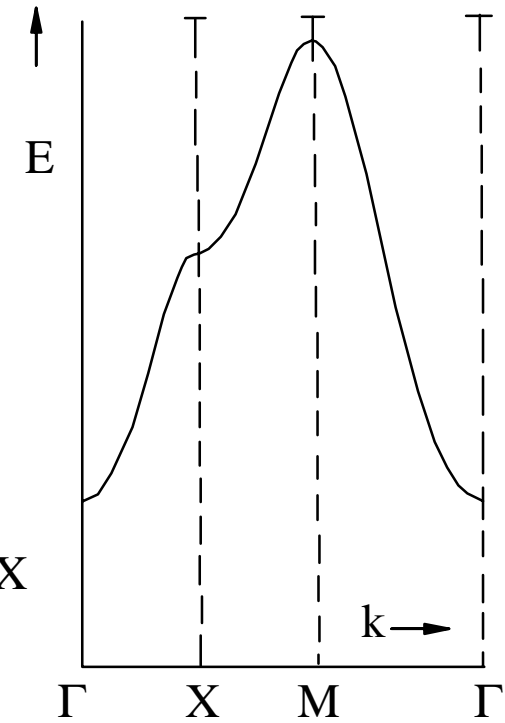
$$k_x = k_y = \pi/2a$$



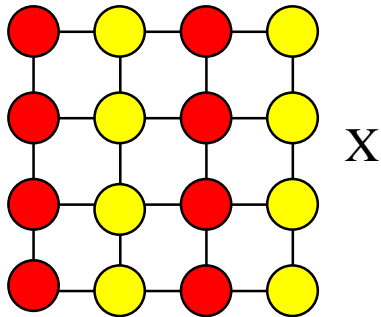
$$k_x = 0, k_y = \pi/(2a)$$



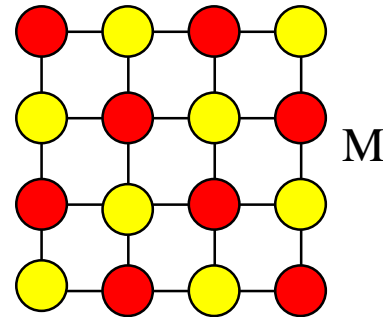
Structure de bande 2D



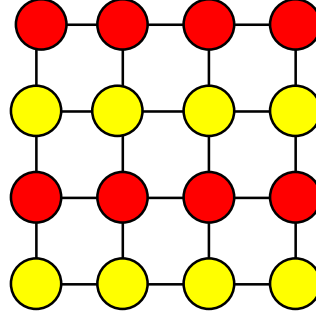
$$k_x = \pi/a, k_y = 0$$



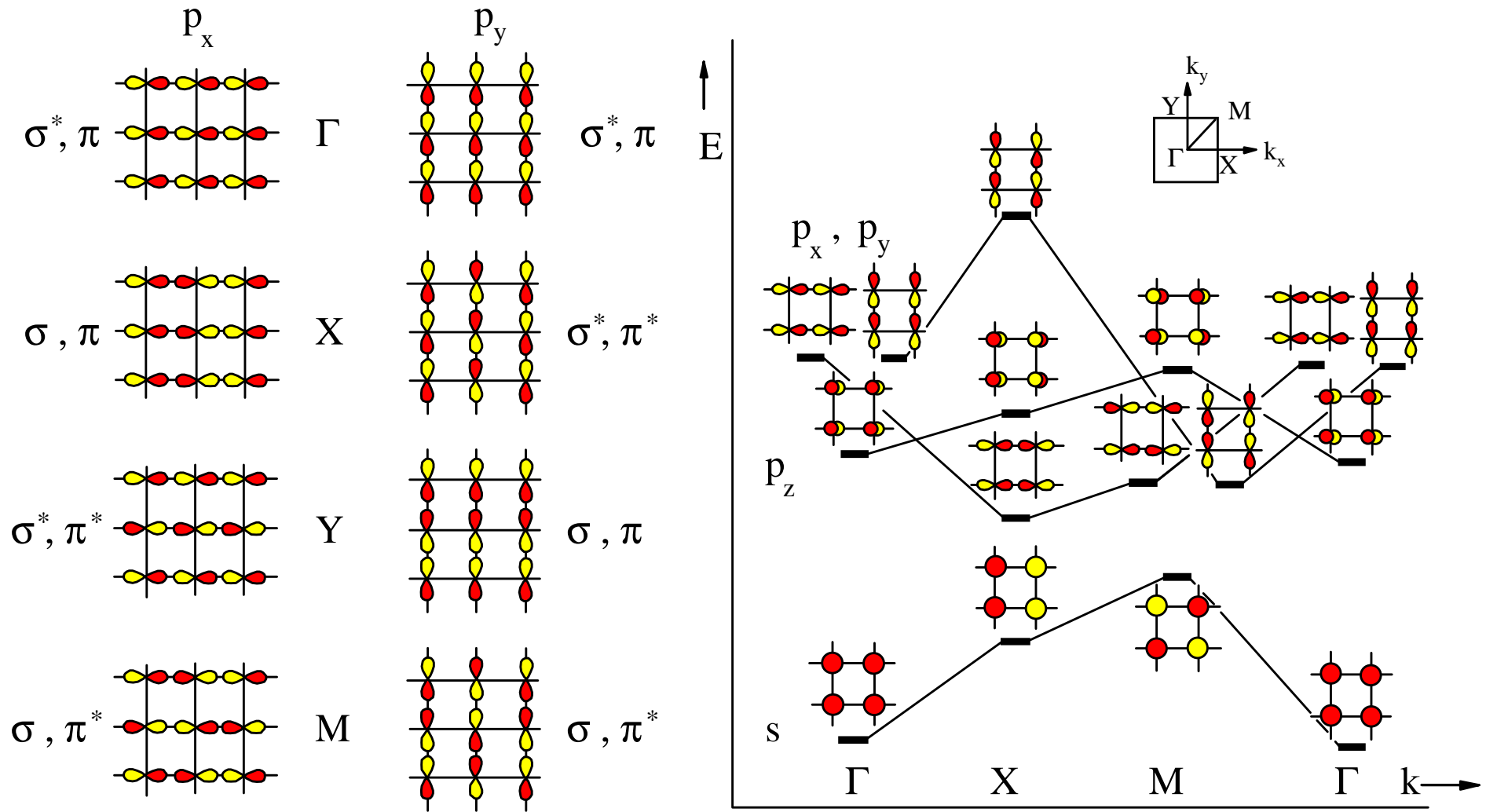
$$k_x = k_y = \pi/a$$



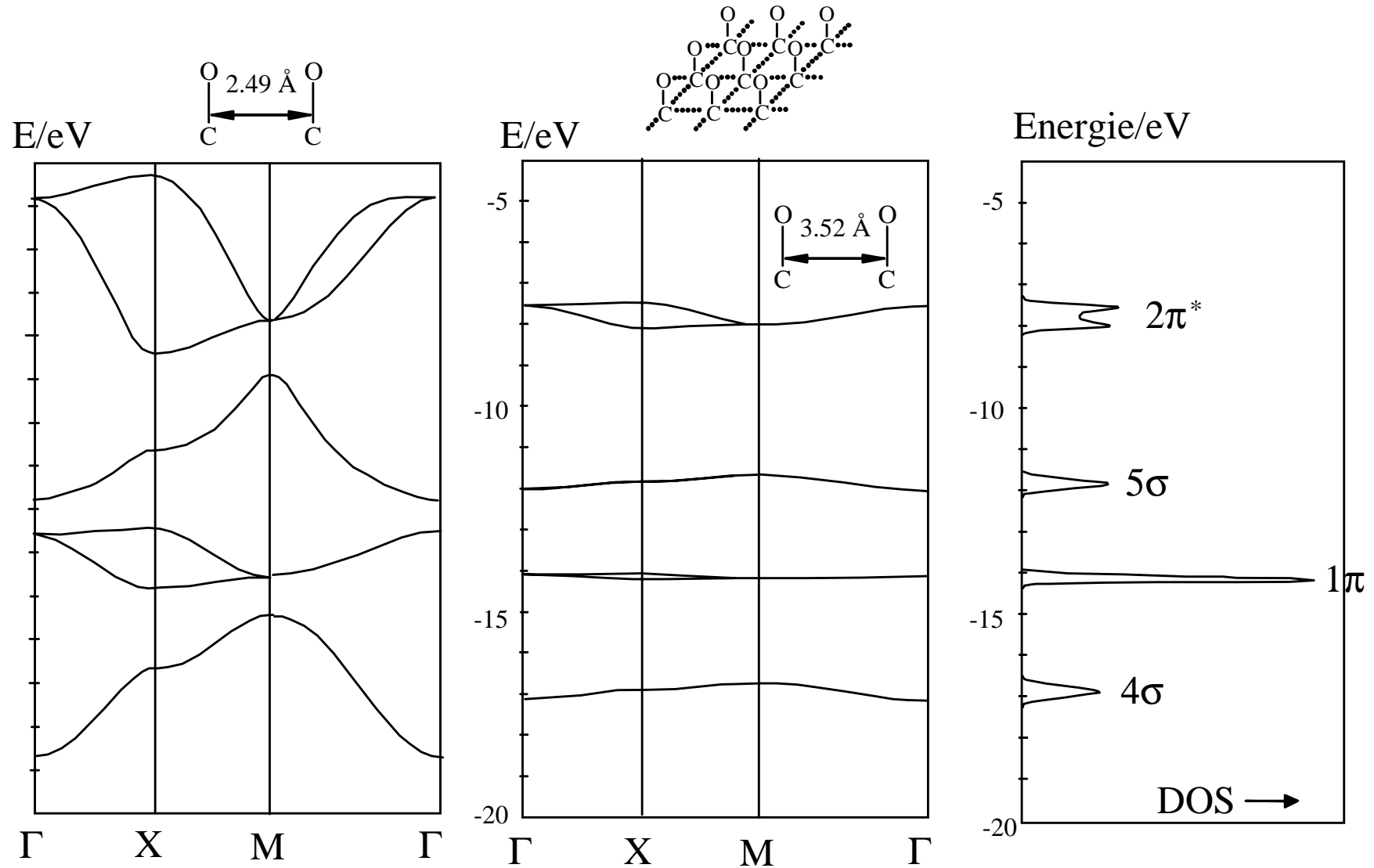
$$k_x = 0, k_y = \pi/a$$



# Réseau bidimensionnel d'orbitales s et p avec $E_{ns} \ll E_{np}$

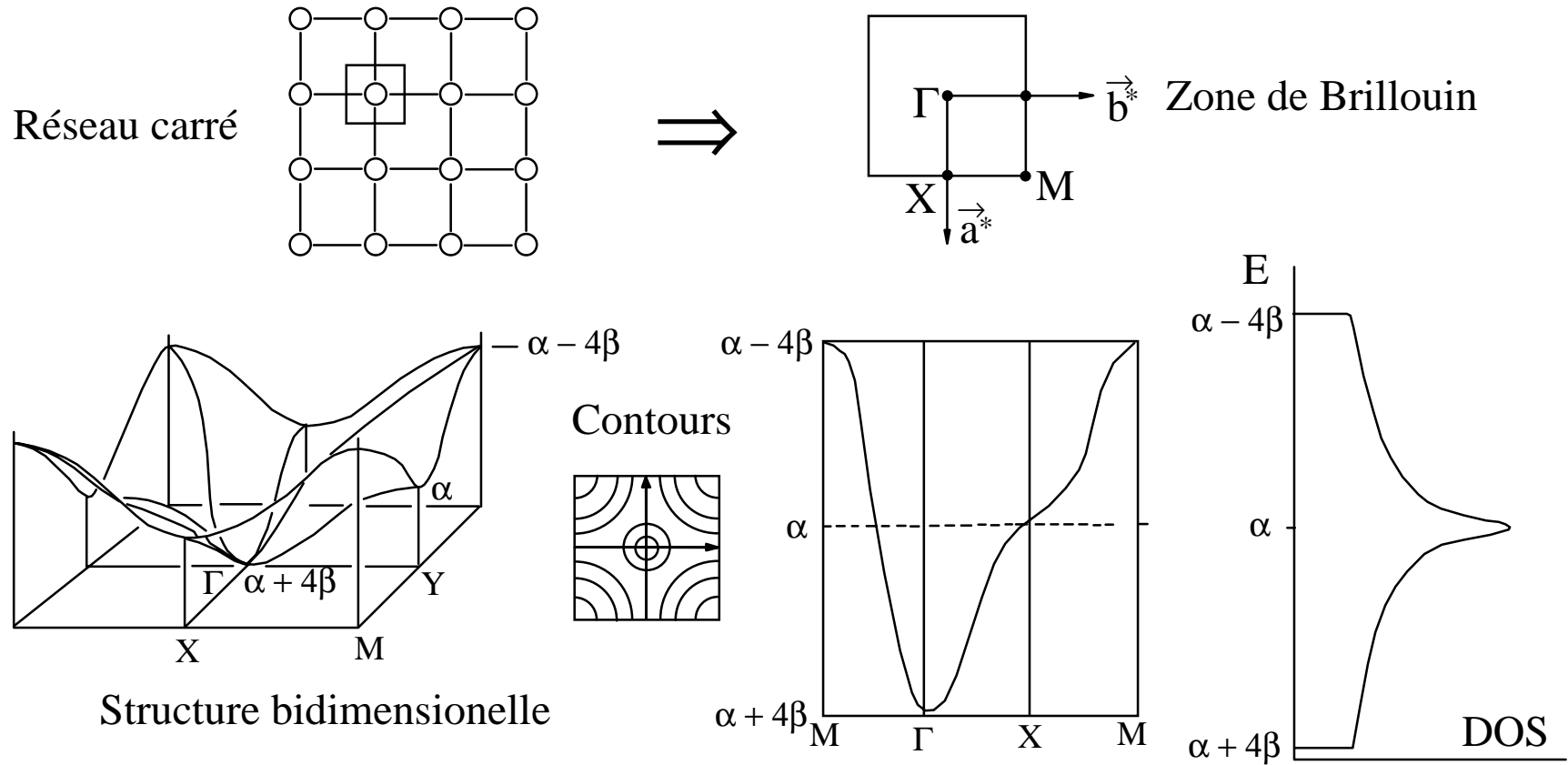


# Structure de bande d'un réseau carré de molécules CO



# Forme analytique pour un réseau carré d'orbitales s ou $p_z$

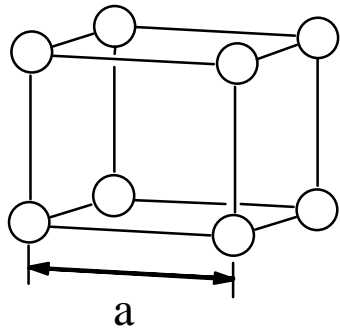
$$E(\vec{k}) = \alpha + 2\beta \cos(\vec{k} \cdot \vec{a}) + 2\beta \cos(\vec{k} \cdot \vec{b}) = \alpha + 2\beta \cos(k_x a) + 2\beta \cos(k_y a)$$



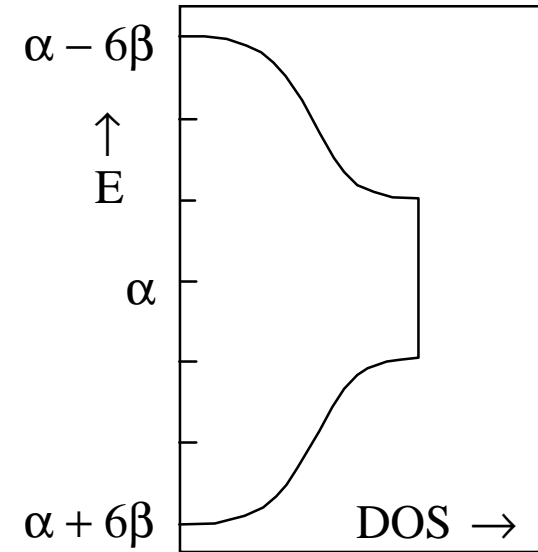
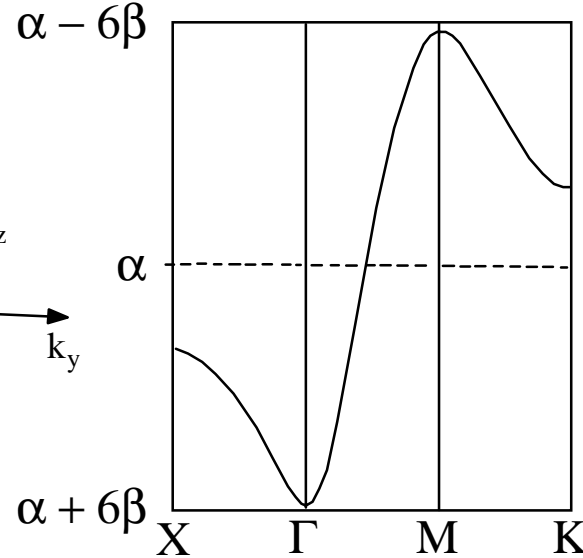
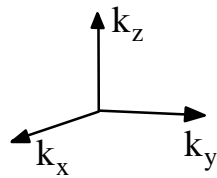
Largeur de bande  $W = 8\beta$  ( $\Gamma$  premiers voisins  $\Rightarrow W = 2\Gamma\beta$ )

# Réseau cubique simple d'orbitales s

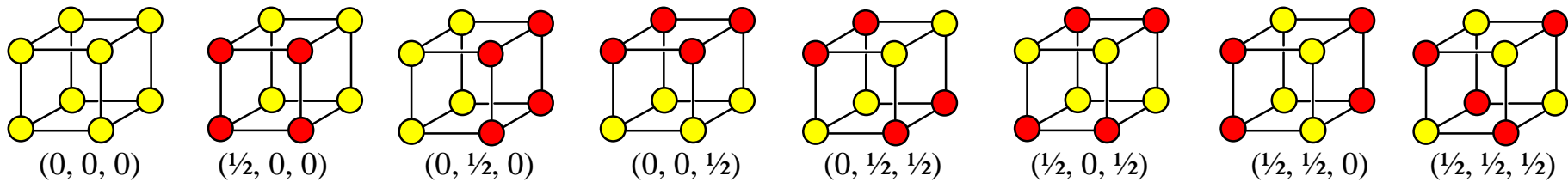
$$E(\vec{k}) = \alpha + 2\beta \left[ \cos(k_x a) + \cos(k_y a) + \cos(k_z a) \right]$$



- $\Gamma (0, 0, 0)2\pi/a$
- $M (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})2\pi/a$
- $K (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)2\pi/a$
- $X (0, 0, \frac{1}{2})2\pi/a$



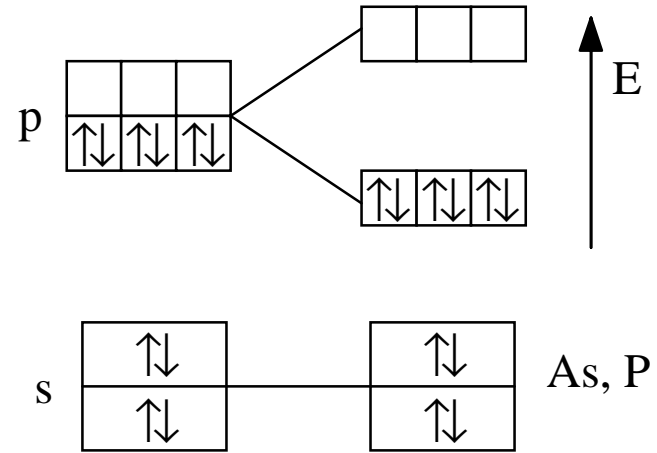
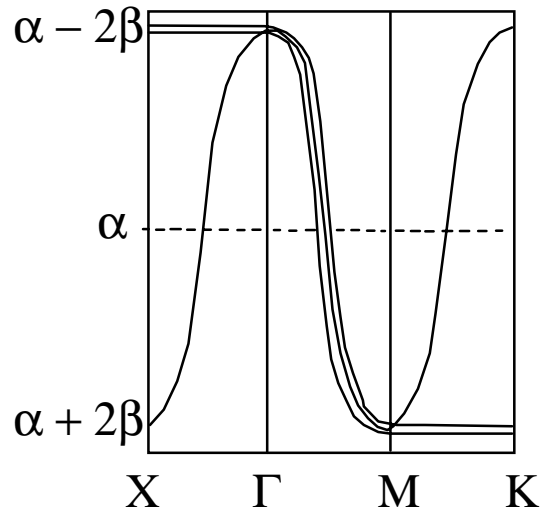
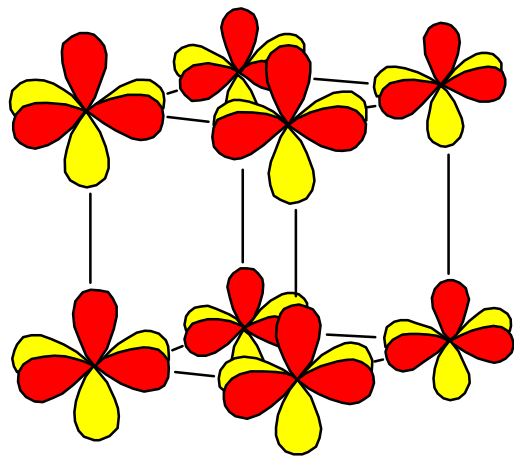
Fonctions de Bloch



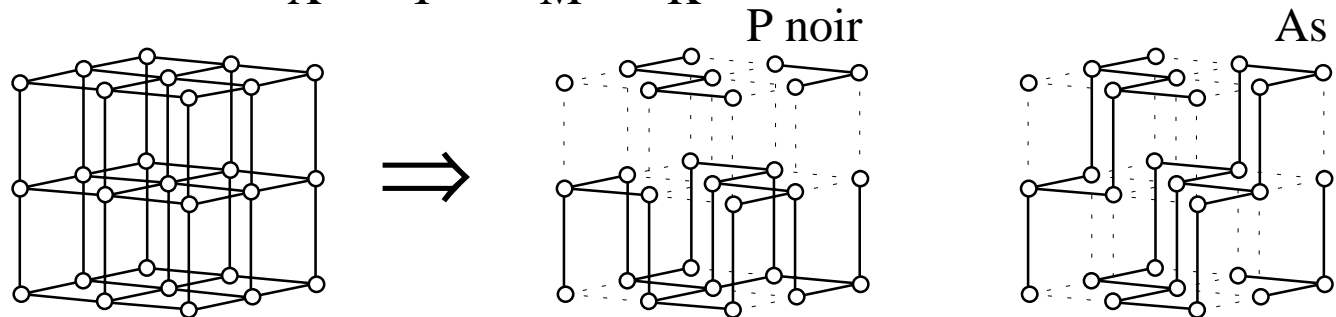
# Distortion de Peierls d'un réseau cubique simple d'orbitales p

Interactions  $\pi \ll$  interactions  $\sigma$ :

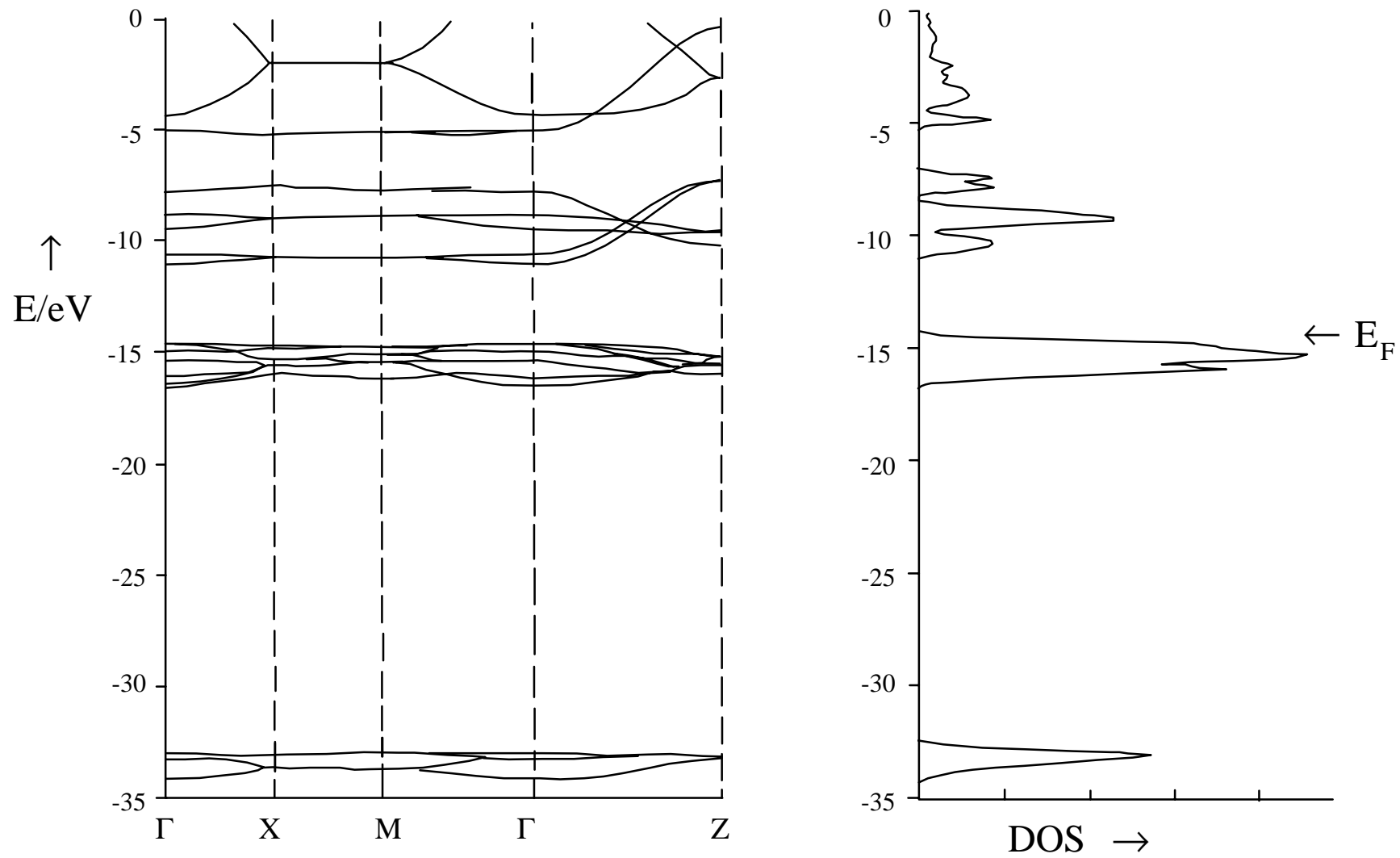
$$\begin{cases} p_x : E(\vec{k}) = \alpha - 2\beta \cos(k_x a) \\ p_y : E(\vec{k}) = \alpha - 2\beta \cos(k_y a) \\ p_z : E(\vec{k}) = \alpha - 2\beta \cos(k_z a) \end{cases}$$



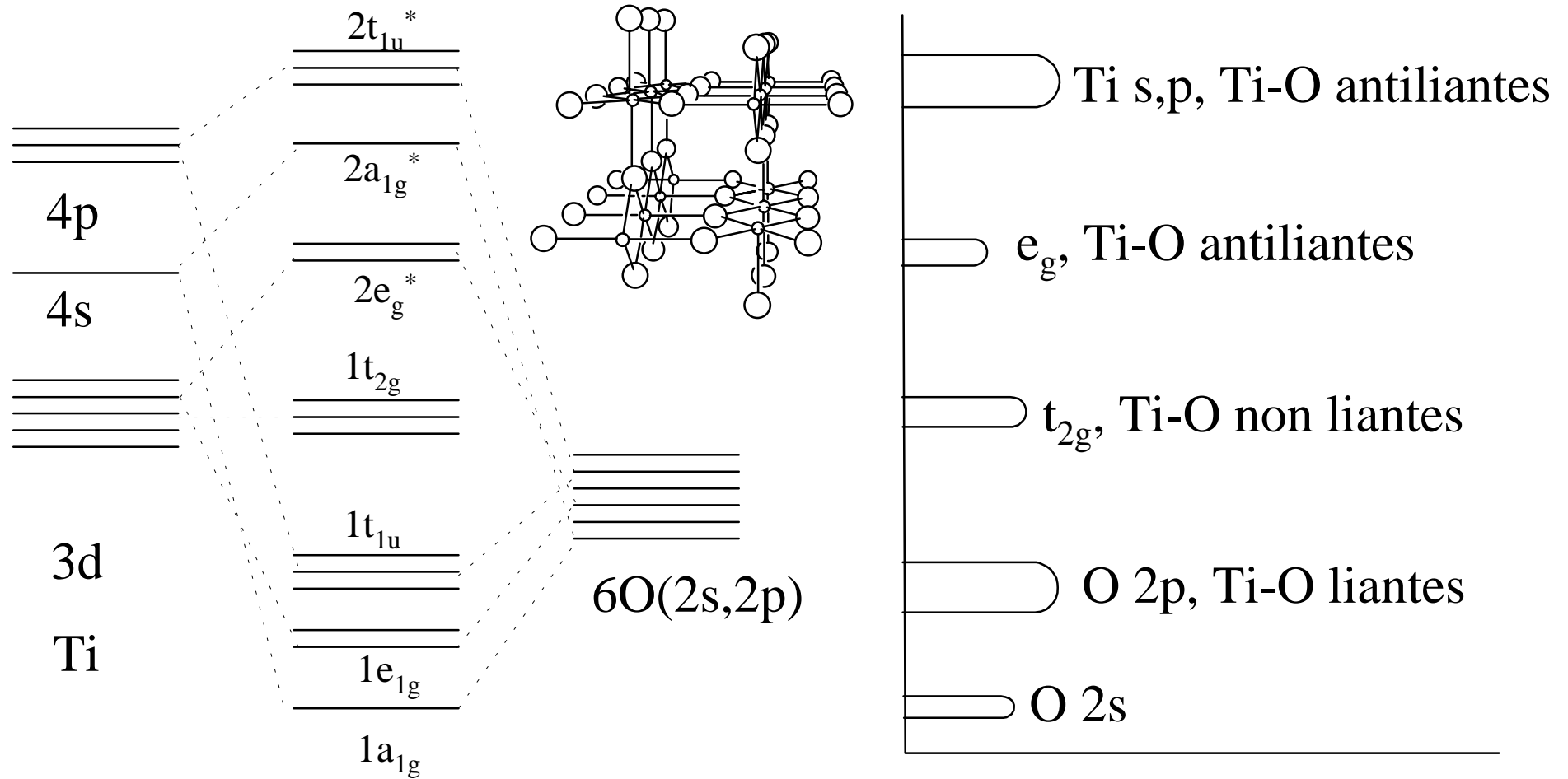
- $\Gamma (0, 0, 0)2\pi/a$
- $M (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})2\pi/a$
- $K (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)2\pi/a$
- $X (0, 0, \frac{1}{2})2\pi/a$



# Structure de bande et DOS du rutile $\text{TiO}_2$



# Interprétation de la structure de bande du rutile



OM octaèdre TiO<sub>6</sub>

Structure de bandes attendues

# DOS et COOP du rutile $\text{TiO}_2$

