

8 Méthode des liaisons fortes

La méthode des liaisons fortes (connue aussi sous le nom de méthode de la combinaison linéaire d'orbitales atomiques, dont LCAO est l'acronyme anglais couramment utilisé) se base sur l'hypothèse que la fonction d'onde d'un électron dans le solide peut être décrite comme une combinaison linéaire de fonctions localisées sur les sites atomiques. En ce sens, la construction d'une fonction d'onde de Bloch se rapproche beaucoup de celle d'une orbitale moléculaire.

Dans cet exercice on utilisera la méthode afin d'étudier une chaîne monoatomique infinie. Avant de faire cela, on fera un petit rappel de Mécanique Quantique et on obtiendra deux résultats ayant un caractère général.

8.1 La méthode variationnelle

A l'exception de rares cas où on sait résoudre exactement l'équation de Schrödinger, les fonctions d'onde (approximées) d'un système sont calculées par la méthode variationnelle.

1. Énoncez le théorème qui est à la base de la méthode variationnelle. Distinguez deux cas : état fondamental et états excités.
2. Rappelez comment il faut procéder pour déterminer la fonction d'onde d'état fondamental d'un système en exploitant le théorème que vous venez d'énoncer.
3. Quelles sont les caractéristiques de la méthode variationnelle linéaire ?

8.2 Deux résultats ayant un caractère général

1. Montrez que deux fonctions de Bloch associées à deux vecteurs d'onde non équivalents (c'est-à-dire leur différence n'est pas égale à un vecteur du réseau réciproque) sont orthogonales.
2. Soit $\varphi(\mathbf{r})$ une fonction arbitraire. On peut supposer qu'il s'agit d'une orbitale atomique ou d'une fonction qui présente des caractéristiques similaires à celles des orbitales atomiques, même si cette hypothèse n'est pas nécessaire afin de prouver le résultat. Montrez que :

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R})$$

où les vecteurs \mathbf{R} sont les vecteurs d'un réseau de Bravais, est une fonction de Bloch.

8.3 Chaîne linéaire monoatomique

On considère un cristal unidimensionnel monoatomique. On associe une seule orbitale (réelle) $\varphi(\mathbf{r})$ à chaque atome.

- Déterminez la relation de dispersion $E(k)$ du cristal. A cette fin :
 - On utilisera la notation suivante :

$$\varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) = \varphi_n$$

où les \mathbf{R}_n sont les vecteurs du réseau de Bravais qui, dans le cas présent, se réduisent à $\mathbf{R}_n = n a \mathbf{i}$ si la chaîne est orientée selon l'axe x (n entier relatif ; a paramètre du réseau). On fera en outre l'hypothèse que les orbitales centrées sur des sites différents sont orthogonales :

$$\langle \varphi_n | \varphi_m \rangle = 0$$

si $n \neq m$.

- On tiendra compte du fait que le potentiel peut se décomposer dans la somme de deux termes :

$$v(\mathbf{r}) = v^{at}(\mathbf{r}) + v^{crist}(\mathbf{r})$$

Le premier terme est la contribution au potentiel due à l'atome situé à l'origine et le deuxième est la contribution de tous les autres atomes du cristal. Bien évidemment, le même type de décomposition peut se faire en considérant n'importe quel autre nœud du réseau au lieu de l'origine.

- On tiendra compte seulement des interactions entre les plus proches voisins. En d'autres termes, seulement les éléments de matrice suivants sont considérés non nuls :

$$\begin{aligned} \langle \varphi_n | -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + v_n^{at} | \varphi_n \rangle &= -E_0 \\ \langle \varphi_n | v_n^{crist} | \varphi_n \rangle &= -\beta \\ \langle \varphi_n | v_m^{crist} | \varphi_m \rangle &= -\gamma \end{aligned}$$

où $n - m = \pm 1$.

- En faisant l'hypothèse que les atomes sont des hydrogènes, calculez l'énergie de Fermi du système d'électrons. Estimez la contribution de cette bande à l'énergie de cohésion du cristal. Comment ces résultats changent si les atomes de la chaîne sont des atomes d'He au lieu que d'H ?
- Donnez l'expression de la vitesse moyenne d'un électron de Bloch de vecteur d'onde k . Interprétez physiquement son annulation en bord de zone de Brillouin. Ailleurs qu'en bord de zone, comment peut-on interpréter le mouvement d'un électron de Bloch, décrit dans le schéma "liaisons fortes", en termes de "transition tunnel" ?
- En supposant que l'approche "liaisons fortes" soit adaptée à la description de bandes presque vides, ou presque pleines, proposez une expression pour la masse effective des électrons en fonction de γ et de a . Donnez une interprétation qualitative de ces résultats.
- Comment feriez-vous le même type de calcul pour l'aluminium ? Et pour le cuivre ? Comment pourrait-on améliorer le calcul pour l'H et pour l'He ?
- En rapprochant cette méthode à celle des "électrons quasi-libres", expliquez quel est le modèle le mieux adapté aux cas suivants : solides ioniques, solides covalents, métaux, solides moléculaires, selon que l'on cherche à rendre compte des bandes de coeur ou de valence.