

# Fiche 1

## Modèle des bandes

### Ressources utilisées

- ATKINS, Chimie Physique, p. 418 (chap. 14, section 10) pour se concentrer sur le contenu de la leçon

**Remarque** Quelques illustrations, à reproduire, `theorie_bandes_atkins`.  
On peut trouver les mêmes dans le HOUSECROFT...

- Voir MARUCCO
- Voir BOTTIN-MALLET
- Cours de M. VÉROT, photocopié en ligne, pour aller plus loin et les questions
- Cours de T. LE BAHERS, photocopié et prise de notes
- (KETTEL, Physique-chimie inorganique, chapitre Introduction à la théorie de l'état solide)
- (SHRIVER, Chimie inorganique, p. 104 (chap. 3))

**Remarque** Serait-il possible d'utiliser HuLiS pour voir a multiplication des bandes ?

### Introduction

**Pédagogie** Il est bien sûr impossible de traiter cette leçon ou ce titre avec un niveau supérieur au niveau de L3. Ainsi, la plupart des calculs ne sont pas réalisables (relation de dispersion, même pour une chaîne d'hydrogène, densité d'états...).

L'idée est de faire le lien entre la théorie des orbitales moléculaires, connue des étudiant·es, et le principe des bandes, la théorie et leur utilisation.

Serait-il éventuellement possible de refaire, ou du moins reparler, du modèle de SOMMERFELD, pour montrer aux étudiant·es que les niveaux d'énergies deviennent « continus » ?

Les pré-requis, pour une leçon de niveau L3, seraient :

- Théorie des orbitales moléculaires (utilisation des symétries, recouvrement...) [L2/L3]
- Notion de conducteur, isolant (conductivité) [Physique, L2]
- Notion de physique statistique [L3]

La théorie des orbitales moléculaires s'est avérée très utile pour l'étude de molécules, d'abord simples puis allant en complexité, pour comprendre la délocalisation des électrons en leur sein. Aussi, elle a permis, par la théorie du champ de ligand, d'avoir une puissante description des complexes, notamment de métaux de transition.

Pourtant, ce n'est pas la seule force de cette théorie. Vous connaissez l'état solide de la matière, savez le décrire par certaines caractéristiques comme la température de fusion, les propriétés optiques (pour les métaux : un éclat métallique), les propriétés de conduction électrique. On se rappelle en effet qu'un solide métallique voit sa conductivité électrique diminuer avec l'augmentation de la température, là ou un isolant (ou un semi-conducteur, dont vous connaissez au moins le nom !) voit sa conductivité augmenter !

Cette dernière observation pour les solides métalliques avait été imputée à l'augmentation de l'agitation thermique et son effet sur la probabilité de choc des électrons, discutée dans le modèle, qu'on sait faux, de DRÜDE. Aujourd'hui, nous allons nous intéresser à l'apport de la théorie des orbitales moléculaires à une nouvelle théorie : la théorie dite des bandes.

**Objectifs** Proposer une nouvelle description des solides conducteurs et isolants, et savoir retrouver le lien avec les orbitales moléculaires.

## 1.1 Des orbitales moléculaires vers la théorie des bandes

Commençons par donner un certain cadre d'étude : nous allons commencer par travailler avec un solide « à une dimension » composé d'un alignement long d'atomes possédant chacun une orbitale s – par exemple des atomes d'hydrogène.

### 1.1.1 Recouvrement des orbitales

On peut reprendre le diagramme d'orbitales d'abord du dihydrogène,  $H_2$ . On sait bien que les niveaux initialement dégénérés sont séparés lors du recouvrement des orbitales s, par formation d'une orbitale liante et d'une orbitale antiliante.

Si l'on ajoute un atome d'hydrogène, dans l'axe de liaison de ce même  $H_2$ , on peut raisonner comme par les fragments : on obtient alors trois niveaux différents d'énergie : un correspondant à une orbitale totalement antiliante, une à une orbitale non liante, et enfin une orbitale totalement liante.

Le processus est tout à fait généralisable, comme on peut le voir (reproduire diagramme et formation d'une bande de N orbitales du ATKINS, fig. 14.46.)

La multiplication des niveaux (d'énergie très proche!) forme une *bande* de N orbitales moléculaires (pour N atomes). Par ailleurs, la bande garde une largeur finie.

### 1.1.2 Les bandes et le remplissage électronique

#### Présentation et description d'une bande

**Remarque** Justification de la continuité dessinée, par la proximité des niveaux d'énergie dans les métaux par exemple : modèle de SOMMERFELD.

**Remarque** On peut aussi décider de présenter, très succinctement, le résultat du calcul en utilisant la théorie de HÜCKEL, en représentant les coefficients  $\alpha$  et  $\beta$  (d'échange).

On arrive à une *relation de dispersion* pour chaque bande :

$$E_k = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{k\pi}{N+1}\right), \text{ où } k \text{ varie entre } 1 \text{ et } N. \quad (1.1)$$

Le résultat peut être appliqué de même pour d'autres types d'orbitales : par exemple, les orbitales p (ce qui permet d'étendre le résultat à autre chose que le solide  $H_n$ !).

Pour chaque bande, la partie basse et la partie haute correspondent respectivement au recouvrement le plus liant et le plus antiant de la famille d'orbitales considérée. (reproduire le schéma présenté fig. 14.47 du ATKINS.)

**Remarque** La largeur de la bande est essentiellement contrôlé par le coefficient d'échange,  $\beta$ , qui est caractéristique des orbitales considérées.

Ainsi, pour la famille d'orbitales p, la bande sera plus large que pour la famille d'orbitales s.

### Remplissage d'une bande, distribution de FERMÍ-DIRAC

Comme on le sait dans la théorie des orbitales moléculaires, chaque orbitale peut contenir deux électrons (principe de PAULI). Dans le cadre fixé initialement, chaque atome apporte une orbitale et un électron ; on peut donc effectuer le remplissage électronique de la bande s formée ci-avant, et voir que seule la moitié des orbitales moléculaires sont remplies.

C'est ce qu'on appelle le remplissage des orbitales à 0 K. Le niveau qui correspond l'orbitale haute occupée (HO dans la théorie des orbitales moléculaires) est appelé niveau de FERMÍ. Le niveau de FERMÍ est ainsi le dernier niveau occupé par un électron, à 0 K !

En réalité, comme on l'a vu, les niveaux d'énergie sont très rapprochés les uns des autres, il y a donc (au sein d'une bande...) un faible écart entre le niveau de FERMÍ et le niveau d'orbitales vides au-dessus d'icelui, à un tel point que l'agitation thermique suffit à promouvoir des électrons dans ces orbitales.

On parle alors d'un remplissage des orbitales à température non nulle. La population des orbitales est alors donnée par la distribution de FERMÍ-DIRAC :

$$P = \frac{1}{\exp\left(\frac{E-\mu}{k_B T}\right) + 1} \quad (1.2)$$

Plus la température est élevée, plus la courbe (que l'on montre) est étalée (et donc plus il y a d'orbitales censées être vides à température nulle qui ne le sont pas) : cela a un effet différent sur la conductivité suivant le solide considéré !

## 1.2 Conducteurs et isolants

Élargissons maintenant le cadre de l'étude, pour étendre la description à celle des isolants par exemple.

On suppose toujours avoir des atomes amenant une orbitale chacun, mais ils peuvent posséder un ou deux électrons. (soit tous un, soit tous deux).

### 1.2.1 Utilisation des bandes pour catégoriser

On pourra qualifier les bandes, en fonction du remplissage électronique à 0 K, de :

**bande de valence** c'est la dernière bande partiellement ou totalement remplie ;

**bande de conduction** c'est la première bande totalement vide.

Enfin, si le niveau de FERMÍ se situe au sein d'une bande, on parle d'un matériau conducteur\* ; s'il se situe entre deux bandes, on parle d'un matériau isolant (ou semi-conducteur).

**Remarque** C'est d'ailleurs l'une des définition de métal : matériau dont le niveau de FERMÍ se situe au milieu d'une bande de valence.

**Solide conducteur** Dans le cas où l'on a un électron, c'est le cas précédent, la bande est partiellement remplie : on a un conducteur métallique (possibilité de promotion d'un électron au sein de la bande). Alors, si la température augmente, on commence déjà à peupler le reste de la bande avant de pouvoir observer de la conduction électrique ! La conductivité diminue...

**Solide isolant** Dans le cas où l'on a deux électrons, la bande est totalement remplie. On dit qu'on a un isolant, puisque la promotion d'un électron ne peut pas se faire au sein de la bande ! Dans ce dernier cas, si l'on reprend le raisonnement précédent, en augmentant la température, on promeut des électrons vers une autre bande ! Ils peuvent alors conduire de l'électricité : la conductivité est faible, mais elle augmente... (reproduire et montrer la fig. 14.50)

### 1.2.2 Semi-conducteurs et dopage

Définition, gap... Reproduire et montrer la fig. 14.51 du ATKINS.

## Conclusion

Reprendre les définitions et interprétations de métal/isolant ; point sur les semi-conducteurs. On pourra voir en M1 comment caractériser par le calcul et expérimentalement ces bandes !

**Remarque** Penser à trouver des exemples à donner pour chaque type de solide!