

INSTITUT DE PHYSIQUE DE L'UNIVERSITÉ
DE NEUCHÂTEL

STRUCTURE DE BANDES
DE L'HYDROGENE MOLECULAIRE SOLIDE
DANS LA PHASE CUBIQUE
A FACES CENTREES

THÈSE

présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Neuchâtel
pour l'obtention du grade de docteur ès sciences

par

RENÉ MONNIER

Physicien diplômé

Juin 1974

Lang Druck SA, Liebefeld/Berne

IMPRIMATUR POUR LA THÈSE

Structure de bandes de l'hydrogène
moléculaire solide dans la phase cubique
à faces centrées

de Monsieur René Monnier

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL FACULTÉ DES SCIENCES

La Faculté des sciences de l'Université de Neuchâtel,
sur le rapport des membres du jury,

Messieurs les professeurs M. Romerio,
J. Rossel et N. Ashcroft (Cambridge)

autorise l'impression de la présente thèse sans exprimer
d'opinion sur les propositions qui y sont contenues.

Neuchâtel, le 4 juillet 1974

Le doyen :



Willy Form

TABLE DES MATIERES

Introduction	page	1
Chapitre 1 : La méthode de KKR		2
Chapitre 2 : Symétries		11
Chapitre 3 : Le potentiel cristallin		17
3.1. Généralités		17
3.2. La théorie de Hohenberg-Kohn-Sham		18
3.3. Application à l'ortho-hydrogène solide		20
Chapitre 4 : Résultats et discussion		25
Appendice 1 : Les coefficients $B_{l m, l' m'}$		28
Appendice 2 : Les états du réseau vide		35
Références bibliographiques		37
Remerciements		39

INTRODUCTION

L'hydrogène solide est le plus simple des cristaux moléculaires : il est formé de molécules diatomiques ne contenant chacune que deux électrons. Malgré cette simplicité, il n'existe pas pour le moment de méthode directe pour calculer les états électroniques de ce cristal, à part la généralisation de la méthode de la liaison forte (molecular tight-binding) utilisée par Gómez et al. (1973). Celle-ci demande la connaissance, pour une bande donnée, des fonctions d'ondes des états moléculaires dont elle est issue et se prête de ce fait très mal au calcul des états excités.

Dans ce travail nous avons profité de la faible dépendance angulaire de la distribution de charge électronique dans la molécule - l'asphéricité est inférieure à 4 % - pour construire un modèle sphérique de cette dernière, ce qui permet d'aborder le calcul de bandes par les techniques conventionnelles. La méthode de KKR utilisée ici consiste à résoudre de façon approchée le problème de la diffusion d'un électron sur un ensemble de potentiels sphériques ne se recouvrant pas, l'hypothèse du cristal infini ayant pour effet de supprimer la solution asymptotique libre qui apparaît dans les calculs de diffusion habituels.

Le formalisme de KKR est décrit en détails dans le chapitre I.

Malgré les apparences, le problème à résoudre n'est pas un problème à un corps, la particule considérée étant corrélée aux autres électrons du solide par l'interaction de Coulomb et le principe d'exclusion. Un grand effort théorique a été investi dans la recherche d'un potentiel local qui permette de tenir compte de ces corrélations. La simplicité de notre modèle nous a permis de déterminer a priori la meilleure approximation pour ce potentiel parmi celles proposées par différents auteurs.

La construction du potentiel cristallin fait l'objet du chapitre III.

Le chapitre II est consacré à un bref rappel sur les groupes de symétrie.

Les résultats des calculs, ainsi qu'une comparaison avec le travail de Gómez et al. sont présentés dans le chapitre IV. Ces auteurs ayant étudié la phase ortho, dont on sait qu'elle possède un ordre d'orientation à basse température (ce qui peut être important pour le calcul d'intégrales de recouvrement), on retrouvera souvent cette dénomination dans le texte qui va suivre. Il est toutefois entendu que les résultats présentés ici sont indépendants de l'état de spin des protons de la molécule.

Chapitre 1 : La méthode de KKR

La méthode de Korringa (1947), Kohn et Restoker (1954) permet de trouver des solutions approchées de l'équation de Schrödinger pour un électron dans un potentiel périodique. Comme toutes les méthodes qui ne sont pas basées sur les pseudopotentiels, elle implique des calculs considérables, et il a fallu attendre l'avènement des ordinateurs pour trouver les premières applications systématiques à la détermination des bandes d'énergie électroniques dans les cristaux (Ham et Segall 1961). Dans ce chapitre nous répétons en détails la dérivation de Kohn et Restoker en nous restreignant aux solides à un ion par cellule unité. En principe il s'agit de résoudre l'équation intégrale

$$\Psi(\vec{r}) = \int G_0(\vec{r}, \vec{r}') V(\vec{r}') \Psi(\vec{r}') d^3r' \quad (1.1)$$

où V a la périodicité du réseau et où $G_0(\vec{r}, \vec{r}')$ est la fonction de Green libre* :

$$G_0(\vec{r}, \vec{r}') = G_0(\vec{r} - \vec{r}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{i\alpha|\vec{r} - \vec{r}'|}}{|\vec{r} - \vec{r}'|}, \quad \alpha^2 = E \quad (1.2)$$

En écrivant V comme une somme de potentiels élémentaires N centrés en chaque site et en exigeant que les fonctions d'ondes soient du type de Bloch, on obtient pour la solution associée au vecteur d'onde \vec{k}

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{l}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{\vec{l}}} \int G_0(\vec{r} - \vec{r}') N(\vec{r}' - \vec{R}_{\vec{l}}) \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}' - \vec{R}_{\vec{l}}) d^3r' \quad (1.3)$$

où \vec{l} numérote les points du réseau, repérés par $\vec{R}_{\vec{l}}$.

Ceci s'écrit sous forme condensée

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \int G_{\vec{k}}(E; \vec{r} - \vec{r}') N(\vec{r}') \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}') d^3r' \quad (1.4)$$

* les longueurs sont mesurées en unités de Bohr et les énergies en Rydbergs

avec:

$$G_{\vec{k}}(E; \vec{r}-\vec{r}') = -\frac{1}{4\pi} \sum_{\ell} \frac{e^{i\ell|\vec{r}-\vec{r}'-\vec{R}_{\ell}|}}{|\vec{r}-\vec{r}'-\vec{R}_{\ell}|} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_{\ell}} \quad (1.5a)$$

Cette dernière quantité est appelée la Greenienne du réseau ou fonction de Green structurale (Ziman 1969). Une forme équivalente est donnée par

$$G_{\vec{k}}(E; \vec{r}-\vec{r}') = -\frac{1}{N_c} \sum_{\vec{m}} \frac{\exp [i(\vec{K}_c + \vec{k}) \cdot (\vec{r}-\vec{r}')]]}{(\vec{K}_c + \vec{k})^2 - E} \quad (1.5b)$$

où la somme se fait sur tous les vecteurs du réseau réciproque et N_c est le volume de la cellule élémentaire.

Dans l'approche de Kohn et Rostoker, on remarque que (1.4) est équivalente à la condition d'extremum $\frac{\delta \Lambda}{\delta \Psi_{\vec{k}}} = 0$ pour la fonctionnelle

$$\Lambda = \int d^3r \Psi_{\vec{k}}^*(\vec{r}) V(\vec{r}) \left[\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) - \int d^3r' G_{\vec{k}}(E; \vec{r}-\vec{r}') V(\vec{r}') \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}') \right] \quad (1.6)$$

L'évaluation de cette dernière est considérablement simplifiée si V a la forme d'un "muffin-tin", i.e. si les $V(\vec{r}-\vec{R}_{\ell})$ sont pris de symétrie sphérique autour des ions correspondants et ne se recouvrent pas, le potentiel étant supposé égal à une constante V_0 dans la région entre les sphères. Les limitations introduites par ce type de potentiel ont été discutées en détails par Ham et Segall (1961, 1968). Elles apparaissent comme peu sérieuses, même pour les cristaux fortement anisotropiques comme Se et Te. En mesurant les énergies à partir de V_0 , on restreint le domaine d'intégration dans (1.4) et (1.6) à la "sphère atomique" de rayon R_0 , généralement pris égal à la moitié de la distance entre plus proches voisins. L'idée de Kohn et Rostoker est de réduire les intégrales

intervenant dans Λ à des intégrales sur la surface de la sphère, celles-ci pouvant se calculer en développant les intégrands en ondes partielles de façon appropriée. Afin d'éviter alors la singularité de $G_{\vec{k}}$ en $\vec{k} = \vec{k}'$, on prend la précaution d'écrire

$$\Lambda = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \Lambda_{\epsilon} \quad (1.7)$$

avec

$$\Lambda_{\epsilon} = \int_{\substack{\mathcal{R} \\ R < R_0 - 2\epsilon}} d\vec{r} \Psi_{\vec{k}}^*(\vec{r}) N(\vec{r}) \left[\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) - \int_{\substack{\mathcal{R}' \\ R' < R_0 - \epsilon}} d\vec{r}' G_{\vec{k}}(\vec{E}; \vec{r}, \vec{r}') N(\vec{r}') \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}') \right] \quad (1.8)$$

En sachant que $\Psi_{\vec{k}}$ est une solution de l'équation de Schrödinger

$$(\nabla^2 + E) \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = N(\vec{r}) \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (1.9)$$

pour $R < R_0$, l'expression pour Λ_{ϵ} devient

$$\Lambda_{\epsilon} = \int_{\substack{\mathcal{R} \\ R < R_0 - 2\epsilon}} d\vec{r} \Psi_{\vec{k}}^*(\vec{r}) N(\vec{r}) \left[\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) - \int_{\substack{\mathcal{R}' \\ R' < R_0 - \epsilon}} d\vec{r}' G_{\vec{k}}(\vec{E}; \vec{r}, \vec{r}') (\nabla'^2 + E) \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}') \right] \quad (1.10)$$

En appliquant le théorème de Green, on obtient pour l'intégrale sur \mathcal{R}'

$$\int_{n < n_0 - \epsilon} d^3 n \frac{\Psi_{\vec{k}}(\vec{n}')}{\vec{k}} (\nabla'^2 + E) G_{\vec{k}}(E; \vec{n} - \vec{n}') + \int_{n = n_0 - \epsilon} dS' \left[G_{\vec{k}}(E; \vec{n} - \vec{n}') \frac{\partial \Psi_{\vec{k}}(\vec{n}')}{\partial n'} - \frac{\Psi_{\vec{k}}(\vec{n}')}{\vec{k}} \frac{\partial G_{\vec{k}}(E; \vec{n} - \vec{n}')}{\partial n'} \right] \quad (1.11)$$

A l'aide de la propriété $(n, n' < n_0)$:

$$\left(\nabla'^2 + E \right) G_{\vec{k}}(E; \vec{n} - \vec{n}') = \delta(\vec{n} - \vec{n}') \quad (1.12)$$

le premier terme de (1.11) se réduit à $\Psi_{\vec{k}}(\vec{n})$, et Λ_{ϵ} s'écrit alors

$$\Lambda_{\epsilon} = \int_{n < n_0 - 2\epsilon} d^3 n \left\{ \frac{\Psi_{\vec{k}}^*(\vec{n})}{\vec{k}} N(\vec{n}) + \int dS' \left[\frac{\Psi_{\vec{k}}(\vec{n})}{\vec{k}} \frac{\partial G_{\vec{k}}(E; \vec{n} - \vec{n}')}{\partial n'} - G_{\vec{k}}(E; \vec{n} - \vec{n}') \frac{\partial \Psi_{\vec{k}}(\vec{n}')}{\partial n'} \right] \right\} \quad (1.13)$$

Au moyen de l'équation (1.9) on a $\Lambda_{\epsilon} = \Lambda_{\epsilon}^I + \Lambda_{\epsilon}^{II}$ avec

$$\Lambda_{\epsilon}^I = - \int_{n < n_0 - 2\epsilon} d^3 n \left[(\nabla^2 + E) \frac{\Psi_{\vec{k}}^*(\vec{n})}{\vec{k}} \right] \int_{n = n_0 - \epsilon} dS' G_{\vec{k}}(E; \vec{n} - \vec{n}') \frac{\partial \Psi_{\vec{k}}(\vec{n}')}{\partial n'} \quad (1.14a)$$

$$\Lambda_{\epsilon}^{\text{II}} = \int_{N < N_0 - 2\epsilon} d^3 n \left[(\nabla^2 + E) \Psi_{\vec{k}}^*(\vec{n}) \right] \int_{N' = N_0 - \epsilon} dS' \Psi_{\vec{k}}(\vec{n}') \frac{\partial G_{\vec{k}}(E; \vec{n} - \vec{n}')}{\partial n'} \quad (1.14b)$$

Une nouvelle application du théorème de Green donne

$$\begin{aligned} \Lambda_{\epsilon}^{\text{I}} = & - \int_{N < N_0 - 2\epsilon} d^3 n \Psi_{\vec{k}}^*(\vec{n}) \int_{N' = N_0 - \epsilon} dS' \left[(\nabla^2 + E) G_{\vec{k}}(E; \vec{n} - \vec{n}') \right] \frac{\partial \Psi_{\vec{k}}(\vec{n}')}{\partial n'} \\ & + \int_{N < N_0 - 2\epsilon} dS \Psi_{\vec{k}}^*(\vec{n}) \int_{N' = N_0 - \epsilon} dS' \frac{\partial G_{\vec{k}}(E; \vec{n} - \vec{n}')}{\partial n} \frac{\partial \Psi_{\vec{k}}(\vec{n}')}{\partial n'} \end{aligned} \quad (1.15a)$$

$$- \int_{N < N_0 - 2\epsilon} dS \frac{\partial \Psi_{\vec{k}}^*(\vec{n})}{\partial n} \int_{N' = N_0 - \epsilon} dS' G_{\vec{k}}(E; \vec{n} - \vec{n}') \frac{\partial \Psi_{\vec{k}}(\vec{n}')}{\partial n'}$$

$$\Lambda_{\epsilon}^{\text{II}} = \int_{N' = N_0 - \epsilon} dS' \Psi_{\vec{k}}(\vec{n}') \frac{\partial}{\partial n'} \int_{N < N_0 - 2\epsilon} d^3 n \Psi_{\vec{k}}^*(\vec{n}) \left[(\nabla^2 + E) G_{\vec{k}}(E; \vec{n} - \vec{n}') \right] \quad (1.15b)$$

$$+ \int_{N' = N_0 - \epsilon} dS' \Psi_{\vec{k}}(\vec{n}') \frac{\partial}{\partial n'} \int_{N < N_0 - 2\epsilon} dS \left\{ \frac{\partial \Psi_{\vec{k}}^*(\vec{n})}{\partial n} G_{\vec{k}}(E; \vec{n} - \vec{n}') - \Psi_{\vec{k}}^*(\vec{n}) \frac{\partial G_{\vec{k}}(E; \vec{n} - \vec{n}')}{\partial n} \right\}$$

Une première simplification est obtenue en développant $\Psi_{\vec{k}}$ en ondes partielles*

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{l=0}^{l_m} \sum_{m=-l}^l i^l c_{lm} R_l(r) Y_{lm}(\hat{r}) \quad (1.16)$$

Les c_{lm} sont des coefficients à déterminer de façon variationnelle, les R_l sont les solutions de l'équation de Schrödinger radiale avec le potentiel $V(r)$ et pour l'énergie E , et les Y_{lm} sont des combinaisons linéaires réelles et orthonormées d'harmoniques sphériques de moment orbital l , qui se transforment selon les représentations irréductibles du groupe d'isotropie de \vec{k} . Avec cette forme de la fonction d'onde il est facile de voir qu'à la limite $\epsilon = 0$ le premier terme de (1.15a) compense exactement celui de (1.15b), si bien que Λ_{ϵ} devient

$$\Lambda_{\epsilon} = \int_{\Lambda_0 - \epsilon} ds' \int_{\Lambda_0 - 2\epsilon} ds \left[\frac{\partial \Psi_{\vec{k}}^*(\vec{r})}{\partial r} - \Psi_{\vec{k}}^*(\vec{r}) \frac{\partial}{\partial r} \right] \quad (1.17)$$

$$\left[\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}') \frac{\partial G_{\vec{k}}(E; \vec{r}, \vec{r}')}{\partial r'} - G_{\vec{k}}(E; \vec{r}, \vec{r}') \frac{\partial \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}')}{\partial r'} \right]$$

Il reste à développer la Greenienne en ondes partielles pour pouvoir effectuer les intégrales de surface. Pour ce faire on écrit

$$G_{\vec{k}}(E; \vec{r}, \vec{r}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{\cos(\alpha|\vec{r}-\vec{r}'|)}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + D_{\vec{k}}(E; \vec{r}, \vec{r}') \quad (1.18)$$

Pour $r < r'$, le développement du premier terme prend la forme

$$-\frac{1}{4\pi} \frac{\cos(\alpha|\vec{r}-\vec{r}'|)}{|\vec{r}-\vec{r}'|} = \alpha \sum_{l,m} j_l(\alpha r) m_l(\alpha r') Y_{lm}(\hat{r}) Y_{lm}(\hat{r}') \quad (1.19)$$

* La convention de phases est celle de Ham et Segall (1961)

Pour le second terme, régulier en $\pi = \pi'$ on aura

$$D_{\vec{k}}(\varepsilon; \pi - \pi') = \sum_{\substack{\ell, \ell' \\ m, m'}} i^{\ell \ell'} B_{\ell m, \ell' m'}(\varepsilon; \vec{k}) j_{\ell}(\alpha \pi) j_{\ell'}(\alpha \pi') Y_{\ell m}(\hat{n}) Y_{\ell' m'}(\hat{n}') \quad (1.20)$$

Les j_{ℓ} et m_{ℓ} sont respectivement les fonctions de Bessel et de Neumann sphériques d'ordre ℓ . Les coefficients $B_{\ell m, \ell' m'}$ sont calculés dans l'appendice 1. En introduisant (1.16), (1.19) et (1.20) dans l'expression pour Λ_{ε} , et en utilisant l'orthonormalité des $Y_{\ell m}$ on obtient

$$\Lambda = \sum_{\ell, \ell'=0}^{\ell_m} \sum_{m, m'} \Lambda_{\ell m, \ell' m'} C_{\ell m}^* C_{\ell' m'} \quad (1.21)$$

avec

$$\begin{aligned} \Lambda_{\ell m, \ell' m'} &= \lim_{\pi' \rightarrow \pi = \pi_0} [R_{\ell'}'(\pi) - R_{\ell'}(\pi) \frac{\partial}{\partial \pi}] \left[R_{\ell'}(\pi') \left\{ B_{\ell m, \ell' m'}(\varepsilon; \vec{k}) \right. \right. \\ &+ \alpha \sum_{\ell \ell'} \sum_{m m'} \left. \frac{m_{\ell}(\alpha \pi')}{j_{\ell}(\alpha \pi')} \right\} j_{\ell}(\alpha \pi) j_{\ell'}(\alpha \pi') \\ &+ \alpha \sum_{\ell \ell'} \sum_{m m'} \left\{ m_{\ell'}'(\alpha \pi') - \frac{m_{\ell}(\alpha \pi') j_{\ell'}(\alpha \pi')}{j_{\ell}(\alpha \pi')} \right\} j_{\ell}(\alpha \pi) \\ &\left. - \left\{ B_{\ell m, \ell' m'}(\varepsilon; \vec{k}) + \alpha \sum_{\ell \ell'} \sum_{m m'} \frac{m_{\ell}(\alpha \pi')}{j_{\ell}(\alpha \pi')} \right\} j_{\ell}(\alpha \pi) j_{\ell'}(\alpha \pi') R_{\ell'}(\pi') \right] \end{aligned} \quad (1.22)$$

Ce qui donne après quelques calculs

$$\Lambda_{l_m, l'_m} = R_l(n_0) R_{l'}(n_0) \left[L_l(n_0) j_{l'}(\alpha n_0) - j_l'(\alpha n_0) \right] \left[j_{l'}'(\alpha n_0) - j_{l'}(\alpha n_0) L_{l'}(n_0) \right] \quad (1.23)$$

$$\times \left[B(E; \vec{k}) + \alpha \sum_{l, l'} \sum_{m, m'} \frac{n_l'(\alpha n_0) - n_l(\alpha n_0) L_l(n_0)}{j_l'(\alpha n_0) - j_l(\alpha n_0) L_l(n_0)} \right]$$

où $L_l(n_0)$ est la dérivée logarithmique de R_l en n_0 .

La condition d'extremum $\frac{\delta \Lambda}{\delta n_0} = 0$ implique que

$$\sum_{l=0}^{l_m} \sum_{m'} \Lambda_{l_m, l'_m} C_{l'_m} = 0 \quad (1.24)$$

Ce système d'équations aura une solution non triviale si $\det \Lambda = 0$, ce qui s'écrit, après division par les facteurs communs à une même ligne ou une même colonne et ne dépendant pas de \vec{k}

$$\det \left| B(E; \vec{k}) + \sum_{l, l'} \sum_{m, m'} \alpha \cot \delta_l \right| = 0 \quad (1.25)$$

où δ_l est le déphasage, dû à N^* , de la l^e onde partielle, défini par

$$\cot \delta_l = \frac{n_l'(\alpha n_0) - n_l(\alpha n_0) L_l(n_0)}{j_l'(\alpha n_0) - j_l(\alpha n_0) L_l(n_0)} \quad (1.26)$$

L'équation (1.25) constitue le point de départ pour les calculs de bandes. L'effet du potentiel est entièrement contenu dans les déphasages δ_l , alors que les B_{l_m, l'_m} sont des coefficients purement géométriques ne dépendant que de la structure du cristal.

La précision obtenue pour les fonctions d'ondes $\Psi_{\vec{k}}$ et les valeurs propres $E(\vec{k})$ dépend évidemment du nombre de termes considérés dans (1.16). L'expérience montre que pour tous les éléments ne contenant pas d'électrons f on peut arrêter le développement à $l_m = 2$, les déphasages subis par les ondes partielles d'ordre plus élevé étant négligeables (Ham et Segall 1968). Ainsi, une fois les coefficients B_{e_m, l_m} connus, le problème est ramené à l'évaluation d'un déterminant d'ordre 9. Pour des points \vec{k} de haute symétrie dans la zone de Brillouin, ce déterminant se décompose en blocs, chaque bloc correspondant à des états qui se transforment selon une représentation irréductible donnée du groupe d'isotropie de \vec{k} . Dans la pratique, on fixe le vecteur d'onde \vec{k} et on calcule le déterminant pour un certain nombre de valeurs de E entre lesquelles on interpole pour trouver les zéros cherchés. L'effort numérique considérable annoncé en début de chapitre provient du fait que pour chaque valeur de E et de \vec{k} il faut déterminer les coefficients B_{e_m, l_m} .

Chapitre 2 : Symétries

A basse température ($T < 2.8^{\circ}\text{K}$) l'ortho-hydrogène solide est décrit par le groupe spatial $\text{Pa}\bar{3}$ (James et Raich 1967). Les centres des molécules sont distribués sur un réseau cubique à faces centrées (FCC) qui peut être considéré comme composé de quatre sous-réseaux cubiques simples. Sur chaque sous-réseau, les molécules ont une orientation commune, parallèle à l'une des quatre diagonales principales du cube. Cet arrangement correspond à la configuration d'équilibre pour un ensemble de quadrupôles électriques classiques (Fehlsteiner 1965) ou quantiques (James et Raich 1967) répartis sur un réseau FCC. La cellule unité est illustrée dans la figure 1.

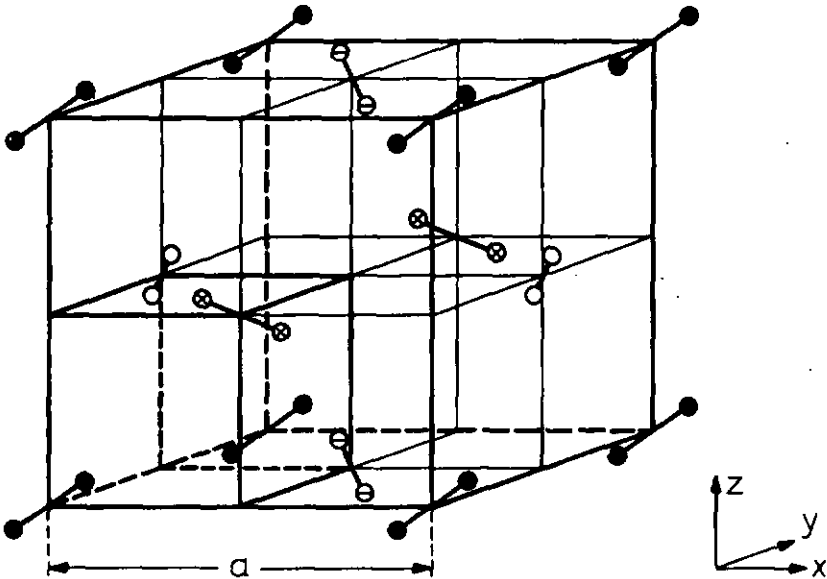


figure 1 : cellule unité pour le groupe spatial $\text{Pa}\bar{3}$. Les quatre symboles différents à l'extrémité des molécules se réfèrent aux quatre sous-réseaux cités dans le texte. Les orientations sont données par :

- | | |
|---|---------------------------|
| ● | (1 1 1) |
| ⊖ | ($\bar{1}$ 1 1) |
| ⊗ | ($\bar{1}$ $\bar{1}$ 1) |
| ○ | (1 $\bar{1}$ 1) |

L'approximation sphérique pour la molécule d'hydrogène permet de remplacer le groupe spatial Pa3 par le groupe Fm3m décrivant un réseau FCC à un "ion" par cellule unité. Les zones de Brillouin correspondant à ces deux structures sont données dans la figure 2.

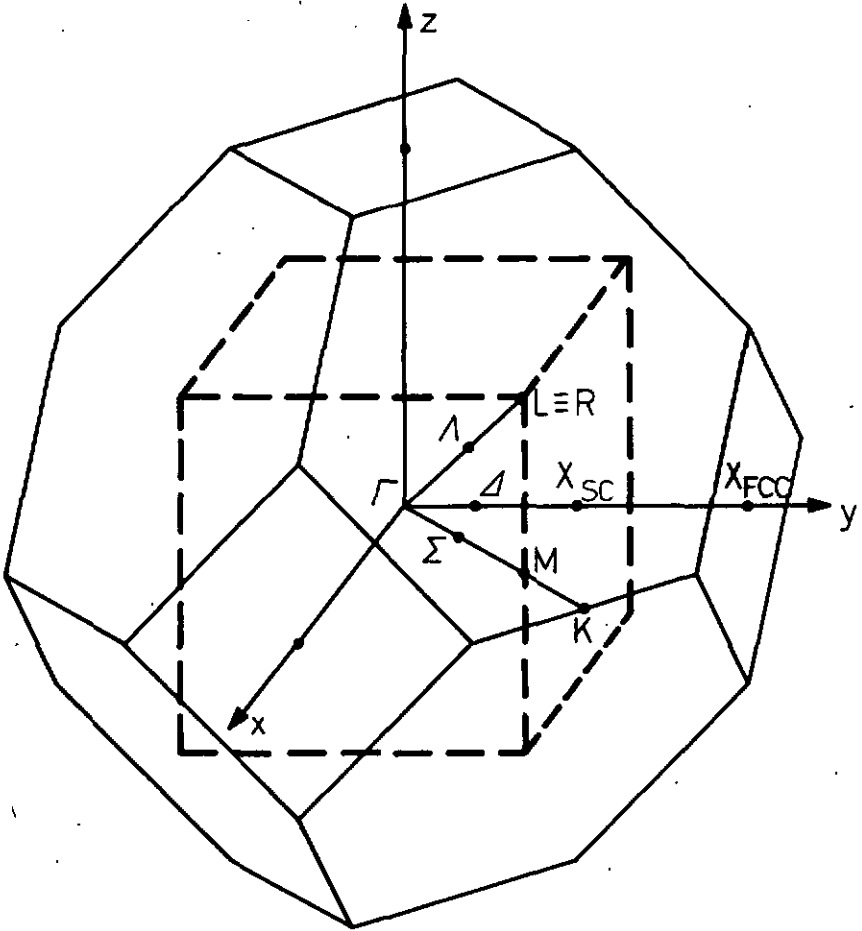


figure 2 : zones de Brillouin pour les réseaux cubiques à faces centrées et cubiques simples (en traitillé). Les notations sont celles de Bouckaert, Smoluchowski et Wigner (1936).

Les groupes de symétrie pour les points Γ , X , L , Δ , Λ , Σ , ainsi que leurs représentations irréductibles sont décrits en détails par Lendi (1972) (voir aussi Bradley & Cracknell (1972) et Slater (1972)).

Le seul point où le potentiel intervient dans la méthode de KKR est la résolution de l'équation radiale dans la "sphère atomique". Pour un atome isolé, les états d'énergie ainsi obtenus sont numérotés par le nombre quantique orbital ℓ , et la partie angulaire de la fonction d'onde se transforme selon une représentation irréductible D^ℓ de dimension $(2\ell + 1)$ du groupe des rotations. Dans un cristal cubique à faces centrées, le groupe d'invariance de l'hamiltonien n'est plus $SO(3)$, mais $Fm\bar{3}m$, le produit semi-direct du groupe du cube (O_h) avec celui des translations discrètes générant le réseau. Ce dernier est un sous-groupe abélien de $Fm\bar{3}m$, et à chacune de ses représentations irréductibles on peut faire correspondre, à équivalence près, un vecteur \vec{k} unique de la zone de Brillouin. L'ensemble des opérations ponctuelles qui laissent ce vecteur invariant forme un sous-groupe de O_h appelé le groupe d'isotropie de \vec{k} , $G_{\vec{k}}$. Les représentations irréductibles de $Fm\bar{3}m$ associées au vecteur d'onde \vec{k} sont égales à celles de $G_{\vec{k}}$ multipliées par une phase $\exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}_m)$ dépendant de la translation primitive \vec{R}_m considérée. De ce fait, la dégénérescence d'ordre $(2\ell + 1)$ qui apparaît dans l'atome libre est en général levée, et chaque niveau se sépare en une série de sous-niveaux reliés aux différentes représentations irréductibles $\Gamma^i(G_{\vec{k}})$ qui interviennent dans la décomposition de D^ℓ . Ceci se reflète dans le déterminant séculaire, qui prend la forme d'un produit de sous-déterminants correspondant chacun à une représentation Γ^i donnée.

Pour effectuer la décomposition on calcule d'abord, dans D^ℓ , les caractères de tous les éléments communs aux deux groupes $G_{\vec{k}}$ et $SO(3)$ à l'aide de la relation de Bethe

$$\chi^\ell(\alpha) = \frac{\rho \sin\left([2\ell+1] \frac{\alpha}{2}\right)}{\sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)} \quad (2.1)$$

où α spécifie l'angle de rotation. Le nombre de fois qu'une représentation Γ^i intervient dans la décomposition est alors égal à

$$n^i = \frac{1}{g} \sum_{t=1}^n n_t \chi^\ell(c_t) \chi^{i*}(c_t) \quad (2.2)$$

où g est l'ordre de G_k , π est le nombre de classes d'éléments conjugués contenues dans G_k et π_k est le nombre d'éléments dans la classe C_k . A titre d'exemple, étudions la séparation des niveaux pour un état d ($l = 2$) dans un champ de symétrie C_{4v} ($\cong G_\Delta$). La table I donne les caractères de D^2 restreint à G_Δ ainsi que ceux des Γ^k dans la notation de BSW.

$G_\Delta \cong C_{4v}$	E	$C_{4 }^2$	$2 C_{4 }$	$2 \mathcal{J}C_{4\perp}^2$	$2 \mathcal{J}C_2$
D^2	5	1	-1	1	1
Δ_1	1	1	1	1	1
Δ_2	1	1	-1	1	-1
$\Delta_{2'}$	1	1	-1	-1	1
$\Delta_{1'}$	1	1	1	-1	-1
Δ_5	2	-2	0	0	0

table I : caractères des représentations irréductibles de G_Δ , et de D^2 restreint à G_Δ .

L'équation (2.2) fournit la relation de compatibilité suivante

$$D^2 \Big|_{G_\Delta} = \Delta_1 \oplus \Delta_2 \oplus \Delta_{2'} \oplus \Delta_5 \quad (2.3)$$

Les relations de compatibilité entre les D^l pour $l = 0, 1, 2$ et les représentations irréductibles des groupes de symétrie des points $\Gamma, X, L, \Delta, A, \Sigma$ sont données dans la table II.

ℓ	Γ	X	L	Δ	Λ	Σ
0	$\Gamma_1^{(4)}$	$X_1^{(4)}$	$L_1^{(4)}$	$\Delta_1^{(4)}$	$\Lambda_1^{(4)}$	$\Sigma_1^{(4)}$
1	$\Gamma_{15}^{(3)}$	$X_{4'}^{(4)} \oplus X_{5'}^{(2)}$	$L_{2'}^{(4)} \oplus L_{3'}^{(2)}$	$\Delta_1^{(4)} \oplus \Delta_5^{(2)}$	$\Lambda_1^{(4)} \oplus \Lambda_3^{(2)}$	$\Sigma_1^{(2)} \oplus \Sigma_3^{(2)} \oplus \Sigma_4^{(2)}$
2	$\Gamma_{12}^{(2)} \oplus \Gamma_{25'}^{(3)}$	$X_1^{(4)} \oplus X_2^{(4)} \oplus X_3^{(4)} \oplus X_5^{(2)}$	$L_1^{(2)} \oplus L_3^{(2)} \oplus L_3^{(2)}$	$\Delta_1^{(4)} \oplus \Delta_2^{(4)} \oplus \Delta_{2'}^{(2)} \oplus \Delta_5^{(2)}$	$\Lambda_1^{(4)} \oplus \Lambda_3^{(2)} \oplus \Lambda_3^{(2)}$	$\Sigma_1^{(4)} \oplus \Sigma_1^{(2)} \oplus \Sigma_1^{(2)} \oplus \Sigma_2^{(4)} \oplus \Sigma_3^{(2)} \oplus \Sigma_4^{(2)}$

table II : relations de compatibilité entre les D^ℓ pour $\ell = 0, 1, 2$, et les représentations irréductibles des groupes d'isotropie des points de haute symétrie dans la zone de Brillouin. Les notations sont celles de BSW, et les dégénérescences sont données entre parenthèses.

Les fonctions de base des Γ^i qui apparaissent dans la décomposition de D^ℓ peuvent se calculer à partir des Y_m^ℓ par la méthode des projecteurs. Ceux-ci sont définis comme suit

$$P_{dd}^i = \frac{d_i}{g} \sum_{s=1}^g \Gamma_{dd}^i(q_s) \hat{\mu}(q_s) \quad d=1, \dots, d_i \quad (2.4)$$

Les q_s sont les éléments de $G_{\mathbb{R}}^i$, Γ_{dd}^i est un élément diagonal de la représentation unitaire irréductible Γ^i de dimension d_i , et $\hat{\mu}(q_s)$ est un opérateur unitaire tel que

$$\left(\hat{\mu}(q_s) F \right) (\vec{x}) = F (g^{-1} \vec{x}) \quad (2.5)$$

En appliquant les P_{dd}^i à une fonction quelconque de l'espace de représentation on engendre une base, généralement non orthonormée, de Γ^i . Dans le cas des Y_m^ℓ l'action de $\hat{\mu}$ est donnée par

$$\hat{\mu}(q_s) Y_m^\ell(\vec{x}) = \sum_{m'=-\ell}^{\ell} Y_{m'}^\ell(\vec{x}) D_{m m'}^\ell(q_s) \quad (2.6)$$

Les fonctions de base cherchées apparaissent donc comme des combinaisons linéaires d'harmoniques sphériques. Ces fonctions, orthogonalisées et normées, sont tabulées chez Bradley & Cracknell (p.63-70).

Chapitre 3 : Le potentiel cristallin

3.1. Généralités

Le problème de la structure des bandes d'énergies électroniques dans les solides peut être abordé de deux façons complémentaires. Dans l'une des approches on s'intéresse aux excitations élémentaires du système d'électrons soumis au potentiel périodique des ions du réseau, ce qui conduit à l'explication de phénomènes tels que les transitions optiques et la photoémission. L'autre alternative est de chercher l'état fondamental du système, d'où l'on tire ensuite des propriétés d'équilibre telles que l'énergie de cohésion, la constante de réseau et la compressibilité. Un moyen de traiter simultanément ces deux aspects du problème est donné (en principe) par les équations de Hartree-Fock, dont les solutions self-consistantes fournissent la densité de charge $\rho(\vec{r})$ dans l'état fondamental, alors que les énergies des états excités (à l'approximation des orbitales gelées) peuvent être obtenues par l'intermédiaire du théorème de Koopman. L'inconvénient majeur de cette méthode (qui ne tient pas compte des corrélations de Coulomb entre électrons) réside dans la non-localité du potentiel d'échange, et ce n'est que récemment (Kunz 1973) qu'elle a été appliquée à la physique du solide, au prix d'un investissement numérique considérable. Afin de pallier à cet inconvénient, plusieurs auteurs ont proposé des potentiels locaux pour décrire les effets de l'échange et des corrélations. Le premier est dû à Slater (1951), dont la démarche a été de moyenniser le potentiel d'échange sur tous les états occupés, puis de remplacer ce potentiel moyen par l'expression correspondante pour un gaz d'électrons libres homogène. A l'aide de la relation entre le nombre d'ondes de Fermi et la densité, son résultat s'écrit

$$V_x^{\text{Slater}} = -3 \left[\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right]^{1/3} \quad (3.1)$$

Le second a été suggéré par Kohn et Sham (1965), et est basé sur la théorie du gaz d'électrons inhomogène de Hohenberg et Kohn (1964). Dans cette approximation on considère la valeur du potentiel d'échange pour $k = k_F$ au lieu de le moyenniser sur toute la sphère de Fermi, ce qui donne

$$V_X^{K.-S.}(\bar{n}) = \frac{2}{3} V_X^{\text{Slater}} \quad (3.2)$$

Une des tendances actuelles dans les calculs de bandes est d'écrire le potentiel "d'échange-corrélation" sous la forme $\alpha \cdot V_X^{\text{Slater}}$ où le paramètre α , compris entre $\frac{2}{3}$ et 1, est ajusté de façon à reproduire les résultats expérimentaux tels que les rayons des orbites extrémales sur la surface de Fermi, etc. Ce procédé s'appelle la "méthode X α ". Une manière plus rigoureuse d'introduire les effets des corrélations dans le cas des systèmes à densité faiblement variable a été proposée par Hedin et Lundqvist (1971) et Lundqvist et Lundqvist (1972). Elle s'insère de façon naturelle dans le cadre de la théorie de HKS, et s'appuie sur le fait que la dépendance en densité de l'énergie de corrélation pour un gaz d'électrons homogène est maintenant suffisamment bien connue pour qu'on puisse construire une fonctionnelle $E_{\text{corr}}[\rho]$. Elle fournit un paramètre α dépendant de

$$\alpha(n_s) = \frac{2}{3} \left(1 + 0.0316 n_s \ln \frac{n_s + 24.3}{n_s} \right) \quad (3.3)$$

où n_s est défini comme d'habitude par $\frac{4}{3}\pi n_s^{\frac{3}{2}} \frac{1}{f}$, f étant donné en unités atomiques. Le potentiel d'échange-corrélation ainsi construit est adéquat pour l'étude des propriétés d'équilibre, mais ne fournit qu'une information grossière en ce qui concerne les excitations élémentaires. Pour décrire ces dernières on peut introduire dans le même esprit une approximation locale pour la self-énergie des quasi-électrons, mais cela ne nous intéressera pas ici.

3.2. La théorie de Hohenberg-Kohn-Sham

Elle repose essentiellement sur deux théorèmes. Le premier stipule que toutes les propriétés de l'état fondamental d'un gaz d'électrons dans un potentiel extérieur $v(\mathbf{r})$ sont des fonctionnelles uniques de la densité $\rho(\bar{r})$. Dans le second, Hohenberg et Kohn démontrent que l'énergie du système pour un potentiel $v(\bar{r})$ donné peut s'écrire

$$E_{\nu}[\rho] = \int d^3n \, \nu(\vec{n}) \rho(\vec{n}) + F[\rho] \quad (3.4)$$

où $F[\rho]$ est une fonctionnelle universelle (i.e. indépendante de ν), et que cette expression atteint son minimum lorsque $\rho(\vec{n})$ est égale à la densité de l'état fondamental. F peut s'expliciter sous la forme

$$F[\rho] = T_s[\rho] + \frac{e^2}{2} \int d^3n \int d^3n' \frac{\rho(\vec{n}) \rho(\vec{n}')}{|\vec{n} - \vec{n}'|} + E_{xc}[\rho] \quad (3.5)$$

où $T_s[\rho]$ est égale à l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons indépendants de densité $\rho(\vec{n})$. Le second terme est l'énergie de Coulomb classique, et $E_{xc}[\rho]$ est la contribution à l'énergie provenant de l'échange et des corrélations. Pour des densités faiblement variables, celle-ci peut s'écrire

$$E_{xc}[\rho] = \int d^3n \, \epsilon_{xc}[\rho] \rho(\vec{n}) \quad (3.6)$$

où $\epsilon_{xc}[\rho]$ est l'énergie d'échange et de corrélation par particule dans un gaz d'électrons homogène de densité $\rho(\vec{n})$.

En minimisant E_{ν} par rapport à une variation de ρ , on obtient

$$\int \delta \rho \left\{ \nu(\vec{n}) + e^2 \int d^3n' \frac{\rho(\vec{n}')}{|\vec{n} - \vec{n}'|} + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho} + \frac{d(\epsilon_{xc}[\rho] \rho)}{d\rho} \right\} d^3n = 0 \quad (3.7)$$

En écrivant la densité sous la forme

$$\rho(\vec{n}) = \sum_{i \text{ (occupés)}} |\psi_i(\vec{n})|^2 \quad (3.8)$$

on peut remplacer la dérivée variationnelle de $T_{\xi}[\rho]$ par l'opérateur d'énergie cinétique habituel. En imposant de plus la conservation du nombre total de particules, on déduit de (3.7) un système d'équations du type de Hartree

$$\left\{ -\nabla^2 + V(\vec{r}) + \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + \mu_{xc}(\vec{r}) \right\} \Psi_{\lambda}(\vec{r}) = \epsilon_{\lambda} \Psi_{\lambda}(\vec{r}) \quad (3.9)$$

où
$$\mu_{xc}(\vec{r}) = \frac{d}{d\rho} \left\{ \rho \epsilon_{xc}[\rho] \right\} \quad (3.10)$$

est la contribution de l'échange et de la corrélation au potentiel chimique (Seitz 1940). Notons que la seule approximation jusqu'ici est contenue dans (3.6). Elle peut être améliorée en y incorporant des termes faisant intervenir des dérivées spatiales de la densité.

Si l'on ne considère que l'échange, $\mu_{xc}(\vec{r})$ se réduit au potentiel de Kohn-Sham donné par (3.2). Pour évaluer la contribution due aux corrélations, on utilise l'équation (3.10) où ϵ_{xc} a été remplacé par ϵ_c , l'énergie de corrélation par particule pour un gaz d'électrons homogène. Cette grandeur a été déterminée en fonction de la densité par de nombreux auteurs, et ce sont les résultats de Vashishta et Singvi (1972) qui ont été utilisés pour obtenir la formule (3.3). Les équations (3.8) à (3.10) forment un système self-consistent. Les valeurs propres ϵ_{λ} ne correspondent pas à des excitations élémentaires, et leur structure de bandes ne doit par conséquent pas être utilisée pour expliquer des détails de spectres optiques. En revanche elle présente un intérêt dans les études d'alliages et de stabilités de phases (Hedin et Lundqvist 1971).

3.3. Application à l'ortho-hydrogène solide

Si l'on néglige les interactions de configurations, on peut décrire les électrons d'une molécule d'hydrogène dans son état fondamental \sum_{q^+} par un produit de deux orbitales moléculaires du type (Slater 1963)

$$\Psi_{m.o.}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2(1+S(dR))}} \left[\Psi_{1s}(\alpha|\vec{r}-\vec{R}_1) + \Psi_{1s}(\alpha|\vec{r}-\vec{R}_2) \right] \quad (3.11)$$

où \vec{R}_i repère le i° proton, R est la distance entre les deux protons (1.4 u.a.), Ψ_{1s} est une fonction d'onde $1s$ normalisée contenant un paramètre variationnel α et $S(\alpha R)$ est l'intégrale de recouvrement habituelle.

L'énergie minimale (-2.256 Ryd) est obtenue pour $\alpha = \alpha_c = 1.194$ (Coulson 1937), la valeur expérimentale étant -2.329 Ryd (Herzberg 1969).

Le potentiel en "muffin-tin" utilisé dans le calcul de bandes est construit en deux temps. Tout d'abord la densité de charge électronique de chaque molécule est moyennée sur les angles, de façon à obtenir un objet sphérique en chaque noeud du réseau. Pour cela on développe (3.11) en ondes partielles autour du centre de la molécule considérée. De par la symétrie de cette dernière, seules les ondes partielles de ℓ pair interviennent dans le développement, et la densité moyennée s'écrit en fonction des coefficients des polynômes de Legendre correspondants

$$\langle \rho(r) \rangle_{4\pi} = \sum_{\ell} \frac{2}{4\ell+1} \left| \Psi_{\frac{\ell}{2}}(\alpha R; r) \right|^2 \quad (3.12)$$

(Les détails de la procédure sont donnés chez Monnier et al. 1974).

Le potentiel de Hartree V_H dû aux électrons s'obtient en résolvant l'équation de Poisson avec cette nouvelle densité de charge. Dans le même esprit, le potentiel engendré par les protons de la molécule est remplacé par sa moyenne angulaire

$$V_p(r) = \begin{cases} -\frac{8}{R} & r < \frac{R}{2} \\ -\frac{4}{r} & r \geq \frac{R}{2} \end{cases} \quad (3.13)$$

La validité de ce modèle a été vérifiée en calculant l'énergie d'ionisation pour un électron dans le champ d'un ion H_2^+ de symétrie sphérique. Le résultat obtenu est respectivement 16.2 eV avec $\alpha = 1$ et 15.0 eV avec $\alpha = \alpha_c$, ce qui est en bon accord avec la valeur expérimentale de 15.425 eV donné par Herzberg (1969) pour la "vraie molécule".

La seconde étape consiste à générer la densité de charge et le potentiel de Coulomb en un site donné du cristal à partir des quantités moléculaires définies ci-dessus. Vu la grande constante de réseau (10.04 u.a.) les seules contributions

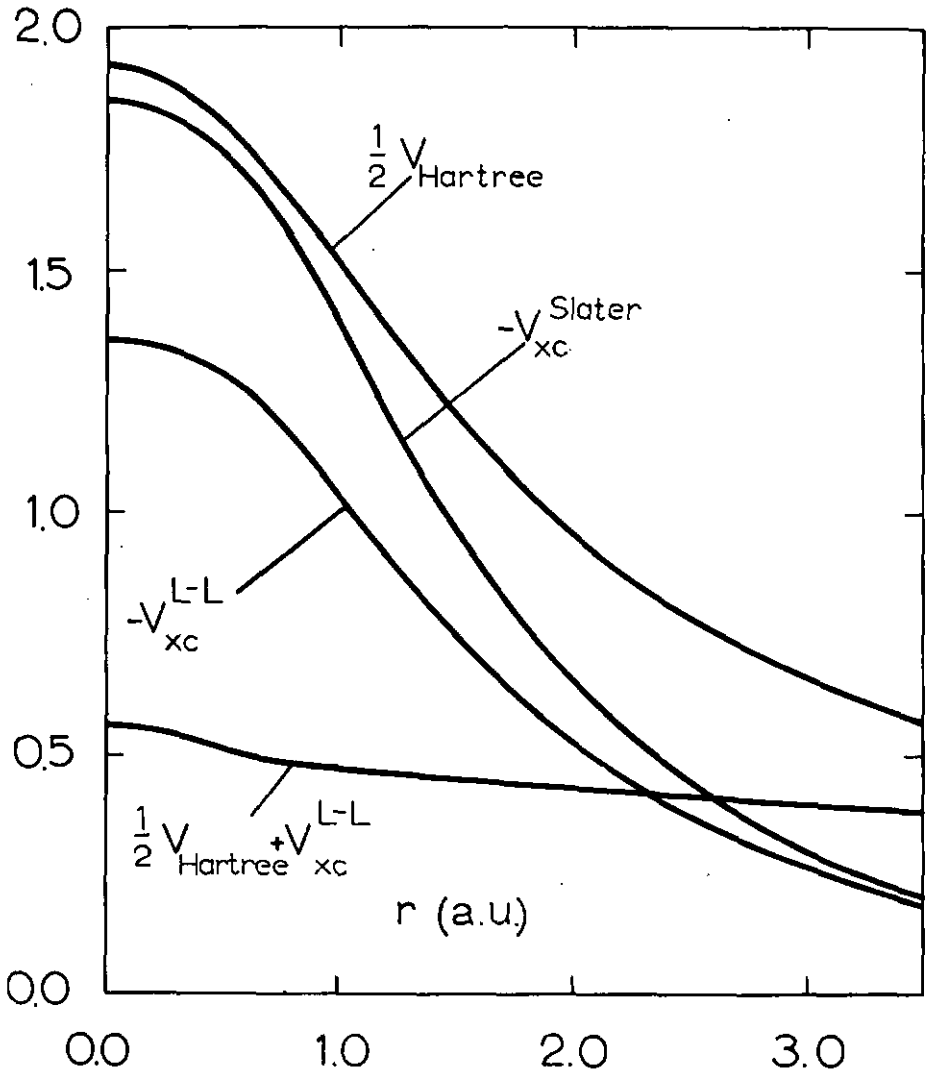


figure 3 : comparaison de différents potentiels d'échange-corrélation avec le potentiel de Hartree dû à un électron, pour une molécule d'hydrogène sphérique ($\alpha = \alpha_c$).

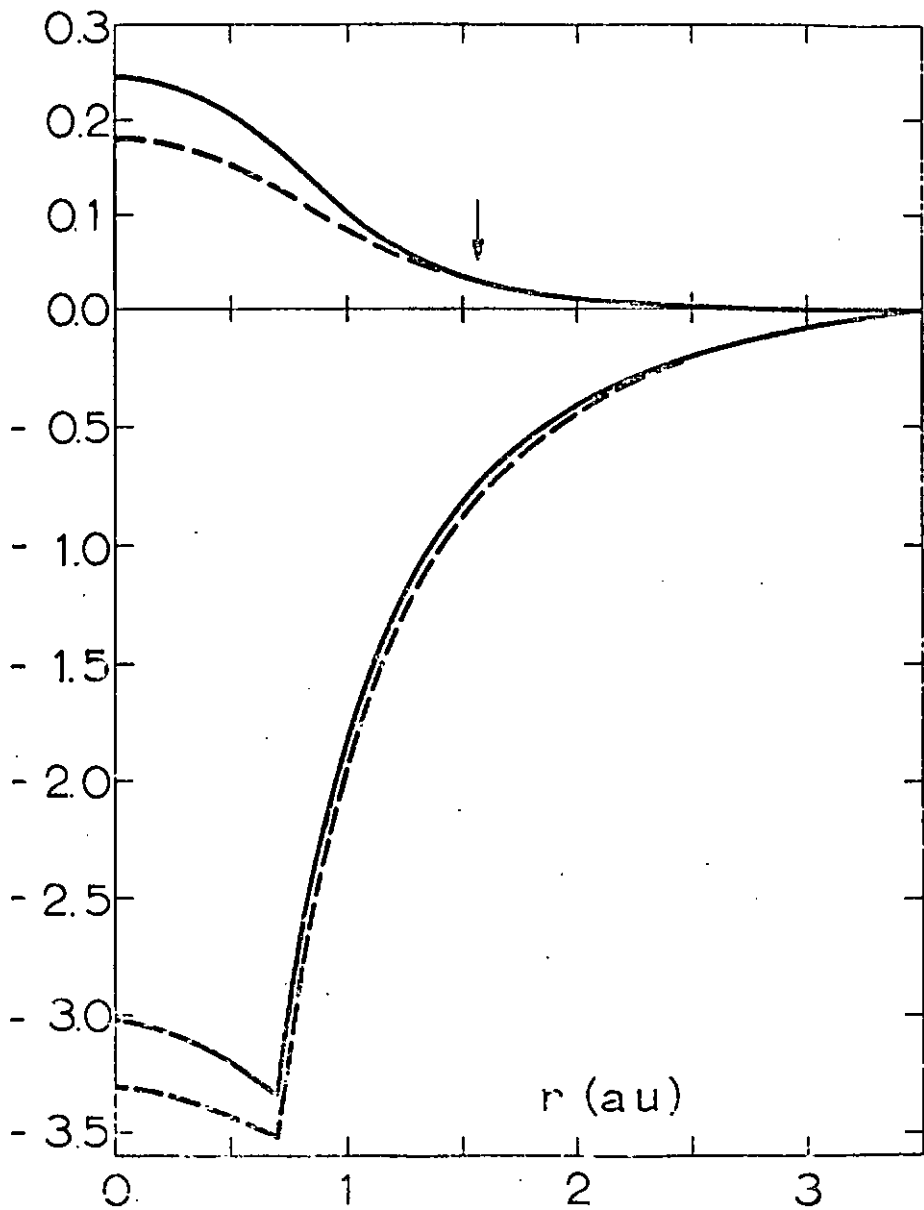
appréciables proviennent de la molécule centrée en le site considéré et de ses plus proches voisines. La manière d'introduire l'effet de ces dernières est standard et est décrite en détails chez Loucks (1967).

Une fois connue la distribution de charge, on construit le potentiel d'échange-corrélation μ_{xc} à l'aide de (3.1) et (3.3). Une première idée de la qualité de l'approximation pour μ_{xc} peut être obtenue en considérant une molécule isolée dans son état fondamental (singulet). En effet, dans ce cas la contribution due à l'échange s'annule, si bien que μ_{xc} doit être égal, à une constante et aux effets des corrélations près, à $-\frac{1}{2}V_H$ de façon à éliminer la self-énergie des électrons. On voit sur la figure 3 que μ_{xc} (noté V_{XC}^{LL}) satisfait assez bien cette condition, alors que ce n'est pas du tout le cas pour V_X^{Slater} et V_X^{KS} . Le potentiel total dans une sphère atomique s'écrira

$$V_{MT}(\pi) = V_P(\pi) + V_H(\pi) + V_{NN}^{Coul}(\pi) + \mu_{xc}(\pi) - V_0 \quad (3.14)$$

où V_{NN}^{Coul} est la contribution des plus proches voisins au potentiel de Coulomb et V_0 est le potentiel moyen défini au chapitre 1. Ce dernier se calcule en prenant la moyenne de la somme des quatre premiers termes de (3.14) dans la couronne sphérique comprise entre la sphère atomique et celle de Wigner-Seitz. V_{MT} est illustré dans la figure 4, ainsi que la densité de charge $\rho(\pi)$ autour d'un site donné du réseau. La ligne continue est valable pour $\alpha = \alpha_c$, celle en traitillé pour $\alpha = 1$. La flèche indique le point de croisement des courbes respectives de densité. En principe, les deux quantités $V_{MT}(r)$ et $\rho(r)$ forment le point de départ pour un calcul self-consistent. Dans ce travail nous nous arrêterons à la première itération pour des raisons numériques évidentes. Cette démarche est justifiée du fait de la grande constante de réseau qui implique que la distribution de charge dans le "muffin-tin" doit être très voisine de celle de la molécule libre.

figure 4 (p.24) : potentiel $V_{MT}(r)$, en Rydbergs, et densité électronique, en u.a., pour l'ortho-hydrogène dans sa phase cubique à faces centrées. Les lignes continues sont pour $\alpha = \alpha_c$, les traitillées pour $\alpha = 1$. V_0 est égal à -0.2562 Ryd pour $\alpha = 1$ et -0.1956 Ryd pour $\alpha = \alpha_c$.

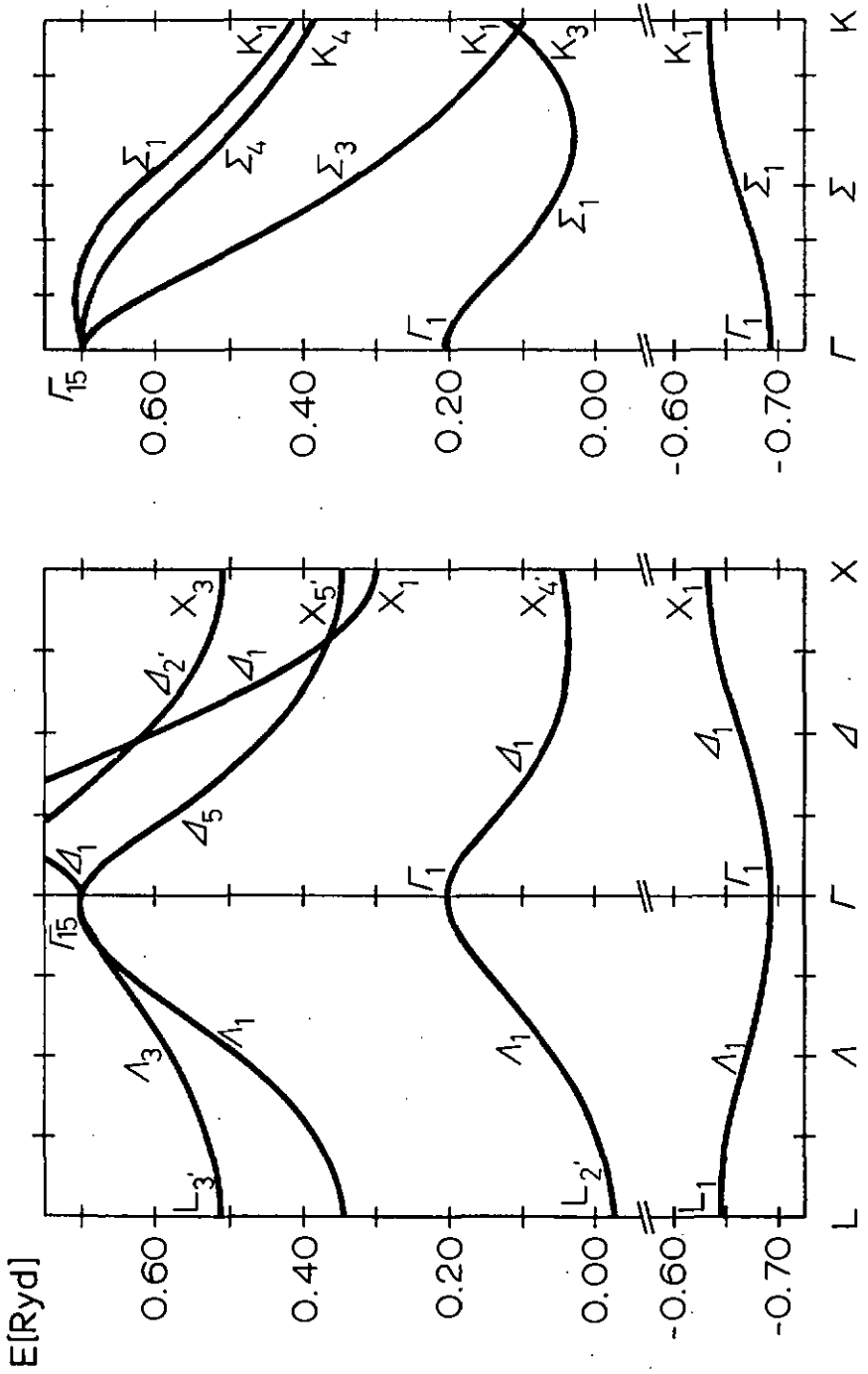


Chapitre 4 : Résultats et discussion

Les résultats présentés dans ce chapitre ont été obtenus avec $\alpha = \alpha_c$ et le potentiel d'échange-corrélation de Hedin-Lundqvist-Lundqvist. Ils sont, pour l'essentiel, tirés d'un article écrit précédemment (Mounier et al. 1974). Les bandes d'énergies électroniques le long des principales directions de symétrie sont illustrées dans la figure 5. Vu la grande séparation entre les molécules, on s'attend à ce que la bande de valence soit très bien décrite par l'approximation de la liaison forte. Cette dernière prédit que pour une bande issue d'un état "atomique" s dans une structure cubique à faces centrées, l'énergie au point L de la zone de Brillouin est égale à l'énergie de liaison ϵ de l'électron correspondant dans l'atome ou la molécule libre, à laquelle on a ajouté la contribution due au champ cristallin. Celle-ci a été calculée par Gómez et al. (1973) et est inférieure à 10^{-3} Ryd. Dans notre modèle, ϵ est égal à -1.103 Ryd, ce qui est en apparente contradiction avec les calculs de bandes qui donnent $E(L_1) = -0.644$ Ryd. Il faut cependant se souvenir que le potentiel d'échange-corrélation est défini à une constante près, et que cette constante est précisément du même ordre que la différence entre les deux termes ci-dessus (voir figure 3). Les positions respectives du minimum (Γ_1) et du maximum (X_1) de la bande sont également en accord avec les prédictions du "tight-binding". La largeur de bande est de 0.82 eV alors que la valeur obtenue par Gómez et al. est de 1.09 eV. Cette dernière peut être réduite de 10% environ en remplaçant la valeur de ϵ utilisée par ces auteurs (-16.13 eV) par le résultat expérimental de Herzberg. La première bande de conduction présente une forte hybridation $s-p$, qui peut être considérée comme un reflet de la faible séparation entre les premiers niveaux excités $\beta^1 \Sigma_u^+$ et $\epsilon^2 \Pi_u$ de la molécule libre. Le gap moyen observé est bien du même ordre que l'énergie d'excitation pour ces deux niveaux. Il faut cependant noter que dans la molécule libre, la distance d'équilibre entre protons pour les états excités est légèrement supérieure à celle dans l'état fondamental, ce qui n'est pas contenu dans notre modèle.

Le point principal de ce travail a été de vérifier explicitement l'applicabilité

figure 5 (p.26) : structure de bandes de l'ortho-hydrogène FCC. A noter le saut d'échelle entre la bande de valence et les bandes de conduction.



de l'approximation locale pour l'échange et la corrélation dans le cas de l'hydrogène moléculaire solide à pression atmosphérique. Une diminution de la constante de réseau ayant pour effet d'uniformiser un peu plus la densité électronique, ladite approximation sera d'autant meilleure que la pression augmente. On peut donc s'attendre à ce que la théorie de Hohenberg-Kohn-Sham permette de calculer, à l'énergie du point zéro près, l'énergie libre (à $T = 0^{\circ}\text{K}$) de l'hydrogène moléculaire solide en fonction de la pression. L'intérêt d'un tel calcul n'est plus à souligner. Il constituerait une approche nouvelle au problème de la transition à la phase métallique prédite par Wigner et Huntington (1935).

Appendice 1 : Les coefficients $B_{\ell m, \ell' m'}$

Les coefficients $B_{\ell m, \ell' m'}$ apparaissent dans le développement de la Greenienne en ondes partielles en chacune des variables \vec{r} et \vec{r}' :

$$G_{\vec{r}}(\varepsilon; \vec{r}, \vec{r}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{\cos(\varepsilon \vec{r} \cdot \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \sum_{\substack{\ell \ell' \\ m m'}} \lambda^{\ell - \ell'} B_{\ell m, \ell' m'} \times \int_{\Omega} (\varepsilon r) j_{\ell}(\varepsilon r) Y_{\ell m}(\hat{r}) Y_{\ell' m'}(\hat{r}') \quad (\text{A1.1})$$

les $Y_{\ell m}$ étant des harmoniques sphériques réelles définies par ($m > 0$) :

$$Y_{\ell m}(\theta, \varphi) = \left[\frac{2\ell + 1}{2\pi} \frac{(\ell - m)!}{(\ell + m)!} \right]^{1/2} P_{\ell}^m(\cos \theta) \cos m\varphi$$

$$Y_{\ell 0}(\theta, \varphi) = \left[\frac{2\ell + 1}{4\pi} \right]^{1/2} P_{\ell}(\cos \theta) \quad (\text{A1.2})$$

$$Y_{\ell - m}(\theta, \varphi) = \left[\frac{2\ell + 1}{2\pi} \frac{(\ell - m)!}{(\ell + m)!} \right]^{1/2} P_{\ell}^m(\cos \theta) \sin m\varphi$$

La Greenienne étant une fonction de $\vec{R} = \vec{r} - \vec{r}'$, on peut également la développer sous la forme

$$G_{\vec{k}}(E; \vec{R}) = -\frac{1}{4\pi} \frac{\cos \alpha R}{R} + \sum_{L, M} i^L D_{LM}(E; \vec{R}) j_L(\alpha R) Y_{LM}(\hat{R}) \quad (A1.3)$$

Les coefficients $D_{LM}(E; \vec{k})$ sont connus sous le nom de constantes de structure. $G_{\vec{k}}(E; R)$ étant invariante sous toutes les opérations du groupe d'isotropie de \vec{k} (voir équation (1.5b)), les seuls D_{LM} qui interviennent dans le développement sont ceux qui se transforment selon la représentation irréductible symétrique dudit groupe. Ceux-ci dépendront évidemment du choix des axes lors de la détermination des arguments des harmoniques sphériques. Avec la convention de Ham et Segall (1961), on obtient des D_{LM} non nuls pour les couples d'indices suivants ($L \leq 4$): *

point	groupe d'isotropie	indices
Γ	O_h	00, 40, 44
Δ	C_{4v}	00, 10, 20, 30, 40, 44
X	D_{4h}	00, 20, 40, 44
L	C_{3v}	00, 10, 20, 30, 33, 40, 43
L	D_{3d}	00, 20, 40, 43
Σ, K	C_{2v}	00, 10, 20, 22, 30, 32, 40, 42, 44

table III : indices des constantes de structure non nulles pour les principaux points de symétrie de la zone de Brillouin.

Pour exprimer les coefficients $B_{l, l}^{l, l}$ à l'aide des constantes de structure on

* Remarque : les coefficients D_{40} et D_{44} pour le point Γ ne sont pas linéairement indépendants. On a, avec la convention de H. et S. : $D_{40} = -\sqrt{\frac{7}{5}} D_{44}$

utilise l'identité

$$\int_L (\alpha R) Y_{LM}(\hat{R}) = \frac{1}{4\pi i^L} \int e^{i\alpha \vec{R}} e^{-i\alpha' \vec{R}'} Y_{LM}(\hat{\alpha}) d\Omega_{\alpha} \quad (A1.4)$$

dans laquelle on développe les exponentielles en ondes partielles, ce qui donne

$$\int_L (\alpha R) Y_{LM}(\hat{R}) = \frac{4\pi}{i^L} \sum_{\substack{\ell \ell' \\ m m'}} i^{\ell - \ell'} \int (\alpha R) \int (\alpha R') \times Y_{\ell m}(\hat{\alpha}) Y_{\ell' m'}(\hat{\alpha}') \left\{ \int Y_{LM}(\hat{\alpha}) Y_{\ell m}(\hat{\alpha}) Y_{\ell' m'}(\hat{\alpha}) d\Omega_{\alpha} \right\} \quad (A1.5)$$

En remplaçant dans (A1.3) et en comparant terme à terme avec (A1.1) on obtient la relation

$$B_{\ell m, \ell' m'} = 4\pi \sum_{LM} D_{LM} C_{\ell m, \ell' m'}^{LM} \quad (A1.6)$$

où

$$C_{\ell m, \ell' m'}^{LM} = \int d\Omega_{\alpha} Y_{LM}(\hat{\alpha}) Y_{\ell m}(\hat{\alpha}) Y_{\ell' m'}(\hat{\alpha}) \quad (A1.7)$$

est nul, sauf si $|\ell - \ell'| \leq L \leq (\ell + \ell')$ et $(\ell + \ell' + L)$ est un entier pair. Les coefficients $C_{\ell m, \ell' m'}^{LM}$, multipliés par $2\sqrt{\pi}$ sont donnés dans la table IV pour $\ell, \ell' \leq 2$ (le cas trivial où l'un des couples d'indices est (00) a été omis).

Une forme explicite pour les D_{LM} a été obtenue par Ham et Segall (1961) à l'aide de la méthode d'Ewald (Ziman 1969). Ils s'écrivent comme somme de trois termes:

$$D_{LM}(E; \vec{k}) = D_{LM}^{(1)} + D_{LM}^{(2)} + \int_{L_0} \int_{MO} D_{OO}^{(3)} \quad (A1.8)$$

Avec

$$D_{LM}^{(1)} = -\frac{4\pi}{v_c} \alpha^{-L} \exp(E/\eta) \times \sum_m \frac{|\vec{k}_m + \vec{k}|^L \exp[-(\vec{k}_m + \vec{k})^2/\eta]}{(\vec{k}_m + \vec{k})^2 - E} Y_{LM}(\widehat{\vec{k}_m + \vec{k}}) \quad (A1.9a)$$

$$D_{LM}^{(2)} = (-2)^{L+1} \pi^{-1/2} \alpha^{-L} \sum_s^L [i^L \exp(i\vec{k} \cdot \vec{n}_s)] \times Y_{LM}(\widehat{n}_s) \pi_s^L \int_{\frac{1}{2}\eta^{1/2}}^{\infty} \psi^{2L} \exp[-\psi^2 \pi_s^2 + (E/4\psi^2)] d\psi \quad (A1.9b)$$

$$D_{OO}^{(3)} = -\frac{\eta^{1/2}}{2\pi} \sum_{s=0}^{\infty} \frac{(E/\eta)^s}{s!(s-1)} \quad (A1.9c)$$

$\begin{matrix} \text{Em} \\ \text{Em}' \end{matrix}$	1 -1	1 0	1 1	2 -2
1 -1	$(00) = 1$ $(20) = -\sqrt{1/5}$ $(22) = -\sqrt{3/5}$	$(2-1) = \sqrt{3/5}$	$(2-2) = \sqrt{3/5}$	$(11) = \sqrt{3/5}$ $(31) = -\sqrt{3/70}$ $(33) = -3\sqrt{1/14}$
1 0	$(2-1) = \sqrt{3/5}$	$(00) = 1$ $(20) = 2\sqrt{1/5}$	$(21) = \sqrt{3/5}$	$(3-2) = \sqrt{3/7}$
1 1	$(2-2) = \sqrt{3/5}$	$(21) = \sqrt{3/5}$	$(00) = 1$ $(20) = -\sqrt{1/5}$ $(22) = \sqrt{3/5}$	$(1-1) = \sqrt{3/5}$ $(3-1) = -\sqrt{3/70}$ $(3-3) = 3\sqrt{1/14}$
2 -2	$(11) = \sqrt{3/5}$ $(31) = -\sqrt{3/70}$ $(33) = -3\sqrt{1/14}$	$(3-2) = \sqrt{3/7}$	$(1-1) = \sqrt{3/5}$ $(3-1) = -\sqrt{3/70}$ $(3-3) = 3\sqrt{1/14}$	$(00) = 1$ $(20) = -(2/7)\sqrt{5}$ $(40) = 1/7$ $(44) = -\sqrt{5/7}$
2 -1	$(10) = \sqrt{3/5}$ $(30) = -3\sqrt{1/35}$ $(32) = -\sqrt{3/7}$	$(1-1) = \sqrt{3/5}$ $(3-1) = 2\sqrt{6/35}$	$(3-2) = \sqrt{3/7}$	$(21) = (1/7)\sqrt{15}$ $(41) = -(1/7)\sqrt{5/2}$ $(43) = -\sqrt{5/14}$
2 0	$(1-1) = -\sqrt{1/5}$ $(3-1) = 3\sqrt{2/35}$	$(10) = 2\sqrt{1/5}$ $(30) = 3\sqrt{3/35}$	$(11) = -\sqrt{1/5}$ $(31) = 3\sqrt{2/35}$	$(2-2) = -(2/7)\sqrt{5}$ $(4-2) = (1/7)\sqrt{15}$
2 1	$(3-2) = \sqrt{3/7}$	$(11) = \sqrt{3/5}$ $(31) = 2\sqrt{6/35}$	$(10) = \sqrt{3/5}$ $(30) = -3\sqrt{1/35}$ $(32) = \sqrt{3/7}$	$(2-1) = (1/7)\sqrt{15}$ $(4-1) = -(1/7)\sqrt{5/2}$ $(4-3) = \sqrt{5/14}$

2 -1	2 0	2 1	2 2	$\frac{e_m}{e_m'}$
(10) = $\sqrt{3/5}$ (30) = $-3\sqrt{1/35}$ (32) = $-\sqrt{3/7}$	(1-1) = $-\sqrt{1/5}$ (3-1) = $3\sqrt{2/35}$	(3-2) = $\sqrt{3/7}$	(1-1) = $-\sqrt{3/5}$ (3-1) = $\sqrt{3/70}$ (3-3) = $3\sqrt{1/14}$	1 -1
(1-1) = $\sqrt{3/5}$ (3-1) = $2\sqrt{6/35}$	(10) = $2\sqrt{1/5}$ (30) = $3\sqrt{3/35}$	(11) = $\sqrt{3/5}$ (31) = $2\sqrt{6/35}$	(32) = $\sqrt{3/7}$	1 0
(3-2) = $\sqrt{3/7}$	(11) = $-\sqrt{1/5}$ (31) = $3\sqrt{2/35}$	(10) = $\sqrt{3/5}$ (30) = $-3\sqrt{1/35}$ (32) = $\sqrt{3/7}$	(11) = $\sqrt{3/5}$ (31) = $-\sqrt{3/70}$ (33) = $3\sqrt{1/14}$	1 1
(21) = $(1/7)\sqrt{15}$ (41) = $-(1/7)\sqrt{5/2}$ (43) = $-\sqrt{5/14}$	(2-2) = $-(2/7)\sqrt{5}$ (4-2) = $(1/7)\sqrt{15}$	(2-1) = $(1/7)\sqrt{15}$ (4-1) = $-(1/7)\sqrt{5/2}$ (4-3) = $\sqrt{5/14}$	(4-4) = $\sqrt{5/7}$	2 -2
(00) = 1 (20) = $(1/7)\sqrt{5}$ (22) = $-(1/7)\sqrt{15}$ (40) = $-(4/7)$ (42) = $-(2/7)\sqrt{5}$	(2-1) = $(1/7)\sqrt{5}$ (4-1) = $(1/7)\sqrt{30}$	(2-2) = $(1/7)\sqrt{15}$ (4-2) = $(2/7)\sqrt{5}$	(2-1) = $-(1/7)\sqrt{15}$ (4-1) = $(1/7)\sqrt{5/2}$ (4-3) = $\sqrt{5/14}$	2 -1
(2-1) = $(1/7)\sqrt{5}$ (4-1) = $(1/7)\sqrt{30}$	(00) = 1 (20) = $(2/7)\sqrt{5}$ (40) = $6/7$	(21) = $(1/7)\sqrt{5}$ (41) = $(1/7)\sqrt{30}$	(22) = $-(2/7)\sqrt{5}$ (42) = $(1/7)\sqrt{15}$	2 0
(2-2) = $(1/7)\sqrt{15}$ (4-2) = $(2/7)\sqrt{5}$	(21) = $(1/7)\sqrt{5}$ (41) = $(1/7)\sqrt{30}$	(00) = 1 (20) = $(1/7)\sqrt{5}$ (22) = $(1/7)\sqrt{15}$ (40) = $-(4/7)$ (42) = $(2/7)\sqrt{5}$	(21) = $(1/7)\sqrt{15}$ (41) = $-(1/7)\sqrt{5/2}$ (43) = $\sqrt{5/14}$	2 1

Dans les équations (A1.9), V_c est le volume de la cellule primitive dans le réseau direct, et η est le paramètre d'Ewald, choisi de façon à ce que la convergence soit la plus rapide possible. Le prime sur la seconde somme indique que le terme en $\eta_s = 0$ doit être omis. Des techniques numériques pour le calcul de ces constantes de structure ont été données par Davis (1971).

table IV (p.32-33) : coefficients $C_{\ell m \ell' m'}^{LM}$ multipliés par $2\sqrt{\pi}$ pour $\ell, \ell' \leq 2$. Les valeurs de L et M sont données entre parenthèses. La ligne correspondant à $\ell' = m' = 2$ s'obtient par symétrie. On a de même $C_{2222}^{LM} = C_{2-22-2}^{LM}$, sauf pour $L = M = 4$, où on a un changement de signe.

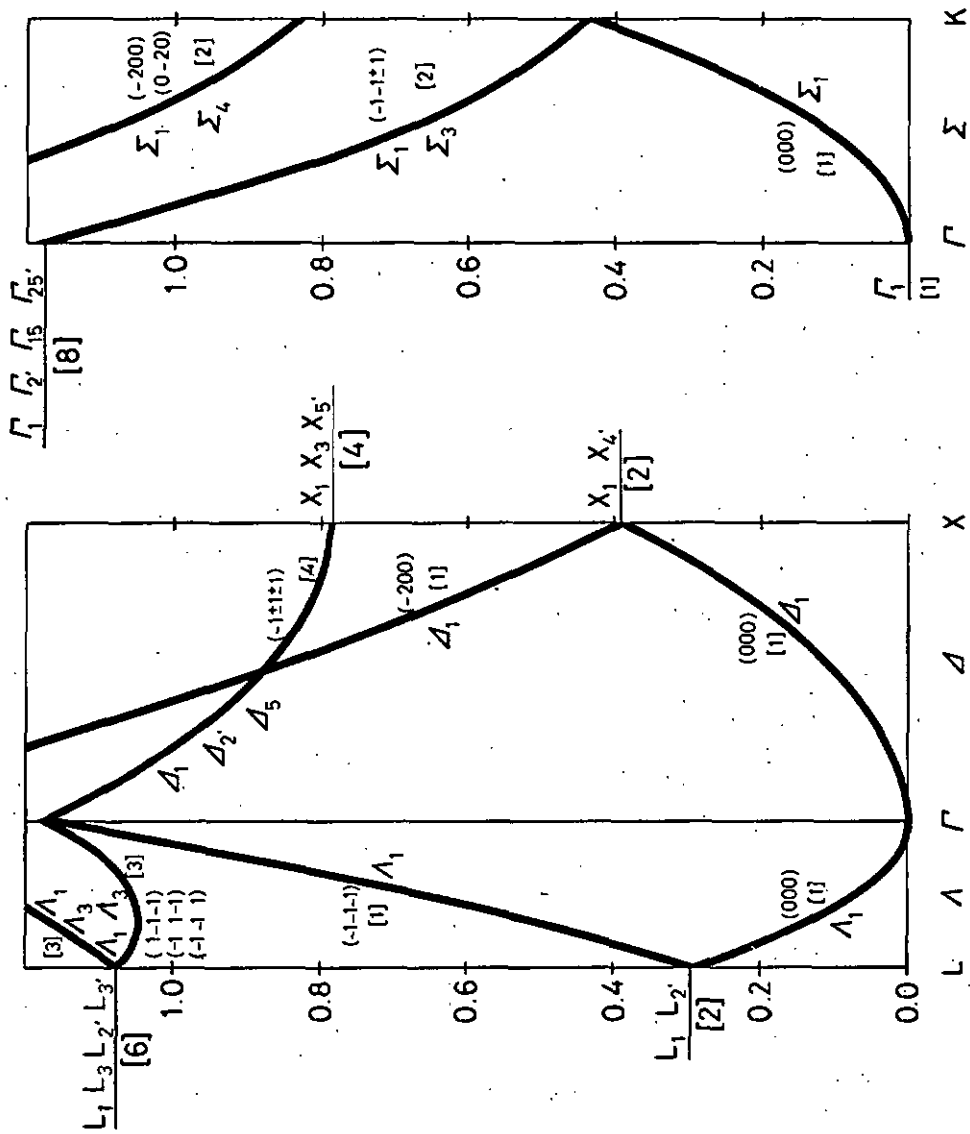
Appendice 2 : Les états du réseau vide

Comme le montre l'équation (1.5b), la fonction de Green structurale présente des pôles simples aux énergies propres pour les électrons libres

$$E = \left(\vec{K}_m + \vec{k} \right)^2 \quad (\text{A2.1})$$

Ceux-ci se manifestent par des changements de signe dans le déterminant séculaire de KKR, sans que ce dernier passe par zéro. Lors du dépouillement des résultats, il est de ce fait utile de se munir d'un graphique représentant les courbes de dispersion $E(k)$ pour les électrons libres, le long des principales directions de symétrie de la zone de Brillouin. Les bandes les plus basses du réseau vide sont illustrées dans la figure 6. Les énergies sont mesurées en Rydbergs, et correspondent à une constante de réseau $a = 10.04$ u.a. . Les vecteurs du réseau réciproque, en unités $\frac{2\pi}{a}$, sont donnés entre parenthèses, et les dégénérescences des différents niveaux sont notées entre crochets. On a également indiqué les décompositions en irréductibles des différents sous-espaces dégénérés.

figure 6 (p.36) : réseau vide pour une structure cubique à faces centrées
(voir le texte pour l'explication des symboles) .



REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Bouckaert L.P., Smoluchowski R., Wigner E., 1936, Phys. Rev. 50, 58-67
- Bredley C.J., Cracknell A.P., 1972, The Mathematical Theory of Symmetry in Solids, Clarendon Press (Oxford)
- Coulson C.A., 1937, Trans Faraday Soc. 33, 1479-92
- Davis H.L., 1971, Computational Methods in Band Theory, 183-99, Plenum Press (New York)
- Fehlsteiner J., 1965, Phys. Rev. Lett. 15, 1025-27
- Gomez L.A., Pastori Parravicini G., Reca L., 1973, J. Phys. C : Solid St. Phys. 6, 1926-32
- Ham F.S., Segall B., 1961, Phys. Rev. 124, 1786-96. Voir aussi G.E. Res. Lab., report no 61-RL-(2876G)
- Ham F.S., Segall B., 1968, Methods in Computational Physics, vol. 8 : Energy Bands in Solids, Academic Press (New York & London)
- Hedin L., Lundqvist B.I., 1971, J. Phys. C : Solid St. Phys. 4, 2064-83
- Herzberg G., 1969, Phys. Rev. Lett. 23, 1081-83
- Hohenberg P., Kohn W., 1964, Phys. Rev. 136, B864-71
- James H.M., Raich J.C., 1967, Phys. Rev. 162, 649-60
- Kohn W., Rostoker N., 1954, Phys. Rev. 94, 1111-20
- Kohn W., Sham L.J., 1965, Phys. Rev. 140, A1133-38
- Korringa J., 1947, Physica 13, 392-400
- Kunz B., 1973, NATO Advanced Study Institute, Antwerp (lecture notes)
- Lendi K., 1972, thèse no 4952, EPFZ
- Loucks T., 1967, Augmented Plane Wave Method, Benjamin (New York)
- Lundqvist B.I., Lundqvist S., 1972, Computational Solid State Physics, Plenum Press (New York)
- Monnier R., Pollock E.L., Friedli C., 1974, J. Phys. C : Solid St. Phys. 7, 2467-75
- Slater J.C., 1951, Phys. Rev. 81, 385-90
- Slater J.C., 1963, Quantum Theory of Molecules and Solids, vol. 1, McGraw-Hill (New York)
- Slater J.C., 1972, Symmetry and Energy Bands in Crystals, Dover (New York)

Vashishta P., Singwi K.S., 1972, Phys. Rev. B 3 , 875-87

Wigner E., Huntington H.B., 1935, J. Chem. Phys. 3, 764-70

Ziman J., 1969, Principles of the Theory of Solids, Cambridge University
Press (Cambridge)

REMERCIEMENTS

Cette étude a été entreprise à l'instigation du professeur N.W. Ashcroft, auquel j'exprime ma gratitude pour ses nombreux conseils. La partie la plus importante du programme FORTRAN, à savoir le calcul des constantes de structure, a été écrite par le Dr. E.L. Pollock, avec lequel ce fut un plaisir de collaborer. Mes remerciements vont également au professeur M.V. Romero pour sa lecture critique du manuscrit. Un grand merci enfin à tous mes amis de l'Institut, physiciens ou non, qui ont permis que ce travail se déroule dans un cadre agréable.