



**HAL**  
open science

**Contribution au calcul des fonctions de base symétrisées  
et des fonctions d'onde du graphite type hexagonal :  
application au calcul des coefficients de structure dans la  
méthode K.K.R.**

Driss Hnikich

► **To cite this version:**

Driss Hnikich. Contribution au calcul des fonctions de base symétrisées et des fonctions d'onde du graphite type hexagonal : application au calcul des coefficients de structure dans la méthode K.K.R.. Physique [physics]. Université Paul Verlaine - Metz, 1987. Français. NNT : 1987METZ002S . tel-01775718

**HAL Id: tel-01775718**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01775718>**

Submitted on 24 Apr 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

# THÈSE

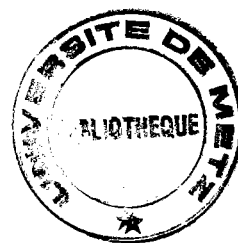
DE DOCTORAT

DE L'UNIVERSITE DE METZ

EN GENIE PHYSIQUE ET MECANIQUE

présentée par

Driss HNIKICH



BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE -METZ	
N° inv	19870045
Cote	S/M <sub>3</sub> 87/2
Loc	Magasin

**Contribution au calcul des fonctions  
de base symétrisées et des fonctions d'onde du  
graphite type hexagonal. Application au calcul des  
coefficients de structure dans la méthode k.k.r..**

Soutenue le 17 septembre 1987 devant la commission d'examen :

Président : J. PROTAS Professeur (Université de Nancy I)

Examineurs : E. KARTHEUSER Professeur (Université de Liège)

R. KLEIM Professeur (Université de Metz)

J.J. KOULMANN Maître de Conférences  
(Université de Haute Alsace)

A. CHARLIER Professeur (Université de Metz)

LABORATOIRE DE PHYSIQUE DU SOLIDE

## REMERCIEMENTS

Le présent travail a été réalisé au laboratoire de physique du solide de l'Université de Metz.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur Alphonse CHARLIER, sous la direction de qui ce travail a été élaboré. Il m'a accueilli, initié au travail de recherche théorique et guidé inlassablement dans mes démarches et réflexions.

Je remercie Monsieur le Professeur J. PROTAS, ~~Doyen de la Faculté des Sciences de Nancy I~~ ~~et~~ Directeur du laboratoire de cristallographie, d'avoir accepté de présider le jury malgré ses multiples obligations.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur le Professeur E. KARTHEUSER de l'Université de Liège, Monsieur le Professeur R. KLEIN de l'Université de Metz et au Docteur ès sciences Monsieur J.J. KOULMANN de l'Université de Haute Alsace d'avoir bien voulu examiner ce travail et participer qu jury.

Que Madame Marie-France CHARLIER trouve ici l'expression de ma reconnaissance pour son amabilité et discussions fructueuses et que Monsieur J. OUBIHA soit remercié pour sa collaboration.

Je serai incomplet si je n'exprime pas ma reconnaissance encore une fois à Monsieur le Professeur R. KLEIM et au Docteur ès sciences Monsieur J.G. GASSER pour avoir mis à ma disposition les moyens matériels au laboratoire de physique des liquides métalliques, pour la mise en ordre et la frappe du manuscrit ; frappe qui a été effectuée par Mademoiselle Fatima TERKI que je remercie sincèrement.

SOMMAIRE

CHAPITRE A FONDLEMENTS DE LA METHODE K.K.R  
APPLICATION AUX CRISTAUX COMPLEXES

- §.A.1 INTRODUCTION
- §.A.2 FORMALISME GENERAL
- §.A.3 CHOIX D'UN POTENTIEL POUR UNE PRATIQUE DU CALCUL
- §.A.4 EVALUATION DES ELEMENTS DU DETERMINANT SECLAIRE
- §.A.5 UTILISATION DES HARMONIQUES DU RESEAU

CHAPITRE B SYMETRIE TRIDIMENSIONNELLE DU GRAPHITE

- §.B.1 RESEAU DIRECT
- §.B.2 SYMETRIE LOCALE ET GLOBALE
- §.B.3 CLASSEMENT DES PROCHES VOISINS
- §.B.4 OPERATIONS DE SYMETRIE
- §.B.5 RESEAU RECIPROQUE
  - B.5.1 PREMIERE ZONE DE BRILLOUIN
  - B.5.2 GROUPE DU VECTEUR D'ONDE  $\vec{k}_i$
  - B.5.3 REPRESENTATIONS IRREDUCTIBLES DES GROUPES  $g(\vec{k}_i)$

§.B.6 FONCTIONS DE BASE SYMETRISEES DU GRAPHITE TYPE HEXAGONAL

CHAPITRE C COEFFICIENTS DE STRUCTURE  $D_{LM}^{jj'}$

- §.C.1 INTRODUCTION DES COEFFICIENTS DE STRUCTURE  $D_{LM}^{jj'}(\vec{k}, E)$
- §.C.2 METHODOLOGIE DU CALCUL DES COEFFICIENTS  $D_{LM}^{jj'}$
- §.C.3 PROPRIETES D'INVARIANCE DE LA FONCTION DE GREEN
- §.C.4 DEFINITION DE NOUVEAUX COEFFICIENTS DE STRUCTURE  $D_{LM}^{jj'}(\vec{k}, E)$
- §.C.5 EQUATION DE REDUCTION
- §.C.6 TECHNIQUE DE REDUCTION

CHAPITRE D FONCTIONS D'ONDE DU GRAPHITE TYPE HEXAGONAL

- §.D.1 FORMULATION DE LA FONCTION D'ONDE D'ESSAI CRISTALLINE
- §.D.2 PROCEDURE D'OBTENTION DES FONCTIONS D'ONDE

CHAPITRE E LES TABLES DES COEFFICIENTS DE STRUCTURE  $D_{LM}^{jj'}$

- §.E.1 METHODE D'OBTENTION DES COEFFICIENTS  $D_{LM}^{jj'}$
- §.E.2 EVALUATION NUMERIQUE DES COEFFICIENTS DE STRUCTURE  $D_{LM}^{jj'}(\vec{k}, E)$

## INTRODUCTION

Les produits d'insertion des composés lamellaires, c'est-à-dire ceux qui présentent une structure d'accueil à deux dimensions (2D) sont actuellement intensément étudiés des deux points de vue expérimental et théorique et il s'avère en général que ces matériaux offrent un grand choix de caractéristiques physiques intéressantes aussi bien pour des applications pratiques que pour des investigations théoriques.

Le graphite structure type hexagonal présente, comme nous allons le voir au cours de ce travail, une structure d'accueil 2D et ses produits d'insertion ("GIC") tels que le graphite inséré d'alcalins lourds, de Fluor et autres éléments, offrent une large gamme de propriétés physiques et physico-chimiques [1].

Nous sommes intéressés par un calcul de structure des bandes d'énergie électroniques dans le cristal et plus particulièrement l'étude des bandes d'énergie des composés "GIC".

Un cristal est constitué d'un grand nombre de particules en interaction dont le traitement théorique pour calculer les niveaux d'énergie et les fonctions d'onde ne peut être mené à terme sans l'introduction d'un certain nombre d'approximations simplificatrices.

Le cristal est tout d'abord considéré comme une structure régulière dans les trois directions de l'espace (groupes symmorphiques) ou quasi régulière (groupes non symmorphiques). Ensuite, on adopte les trois approximations fondamentales : l'approximation adiabatique qui consiste à fixer les paramètres qui décrivent les noyaux dans le cristal, l'approximation à un électron ou approximation de HARTREE-FOCK, et en dernier lieu l'approximation de la structure des bandes.

Plusieurs méthodes nous sont accessibles : la méthode des combinaisons linéaires des orbitales atomiques ("L.C.A.O"), celle des liaisons fortes ("T.B"), la méthode des ondes planes orthogonalisées ("O.P.W"), la méthode des ondes planes augmentées ("A.P.W") et la méthode des fonctions de Green (K.K.R).

Le choix de telle ou telle méthode de calcul de structure des bandes est guidé en général par les données qu'offrent le cristal soumis à l'étude, et notre choix s'est porté sur la méthode K.K.R malgré la complexité de son formalisme, pour deux critères principaux :

- Le premier est un critère de convergence ; la K.K.R offre une rapide convergence des calculs qu'elle implique ; l'arrêt à la valeur  $l_{\max}(j)=2$  dans le développement des fonctions d'onde est largement suffisant [2] ;
- Et le second est que les matériaux à structure 2D insérés présentent en général une importante ionicité entre plans, cette propriété confère à ces composés un taux de remplissage élevé, ce qui permet de mener proprement la construction et le calcul du potentiel, évitant ainsi de développer la fonction d'onde dans les régions intersticielles en terme d'ondes planes dont la convergence n'est pas évidente.

Après ce choix, nous nous sommes posés la question suivante : dans quelle mesure et jusqu'à quel degré la théorie de la symétrie permet d'intervenir, de rendre compte et de simplifier les questions qui se posent lors d'un calcul de structure des bandes d'énergie et nous avons adopté la structure  $D_{6h}^4$  du graphite type hexagonal dont la symétrie est loin d'être aisée, estimant au départ qu'un certain nombre de questions sont restées en suspend.

Nous présentons ce travail en cinq chapitres :

- Dans le chapitre A, nous présentons le formalisme de la méthode K.K.R ; nous donnons l'approximation du potentiel "muffin-tin" et à partir de là, nous développons le calcul de la fonctionnelle de KOHN et ROSTOKER pour arriver au déterminant séculaire par application du principe variationnel.
- Le chapitre B donne les informations nécessaires sur la structure du cristal du graphite et fixe les considérations de symétrie.

- Les chapitres C et E donnent la méthodologie du calcul analytique et numérique des coefficients de structure  $D_{LM}^{jj'}(\vec{k}, E)$  pour les cristaux complexes ; les propriétés d'invariance et la technique de réduction adaptées au graphite.
- Nous donnons en chapitre D les critères généraux pour la construction des fonctions d'onde et calculons leur forme finale pour la structure 3D du graphite type hexagonal.



## CHAPITRE A

### FONDEMENTS DE LA METHODE K.K.R

#### APPLICATION AUX CRISTAUX COMPLEXES

##### §.A.1 INTRODUCTION

Dans ce chapitre, il s'agira d'examiner les différents aspects et caractéristiques d'un calcul de structure des bandes d'énergie électroniques, utilisant les fonctions de Green et un traitement variationnel.

La liaison entre ces fonctions et l'équation de Schrödinger aux états stationnaires et à un électron, a été établie par les travaux de J. KORRINGA [3].

W. KOHN et N. ROSTOKER [4] ont repris ces travaux afin de proposer un traitement variationnel pour l'équation intégrale qui établit la liaison entre la fonction d'onde monoélectronique et la fonction de Green qui lui est associée.

Ces derniers [4] ont alors montré que cette équation intégrale peut être obtenue à partir d'une fonctionnelle de la fonction d'onde.

L'adoption d'une base d'essai et l'application du principe variationnel conduisent à un déterminant séculaire qui représente la relation de dispersion  $E = E(\vec{k}_i)$  selon les différents points et directions de symétrie  $\vec{k}_i$  de la première zone de BRILLOUIN.

Les auteurs précédemment cités ont traité un formalisme ne s'adaptant qu'aux cristaux simples, c'est-à-dire ceux ne contenant qu'un atome par cellule unitaire du cristal.

F.S. HAM et B. SEGALL [5,6,7] ont repris ce formalisme afin de généraliser ses résultats aux cristaux complexes [8] (plusieurs atomes par cellule unitaire), ils utilisèrent la méthode de P. EWALD [9] pour expliciter le calcul des coefficients de structure  $D_{lm}^{ll'}$  intervenant dans les constantes de structure  $A_{2m;2m'}^{ll'}$ ; ces dernières entrant dans les éléments du déterminant séculaire.

Dans le but d'alléger le formalisme, on adoptera le système des unités atomiques [10], on prendra alors comme unité de mesure des longueurs le rayon  $a_0$  de la première orbite de BOHR de l'atome d'hydrogène et le RYDBERG comme unité de mesure des énergies ; l'appendice [A.1] donnera les caractéristiques de cette échelle.

Notons enfin qu'étant donné que le formalisme de cette méthode de calcul de structure de bandes avait été établi par KORRINGA, KORN et ROSTOKER, la méthode est connue sous la dénomination K.K.R.

### §.A.2 FORMALISME GENERAL

Pour définir notre cristal complexe, nous désignerons par  $\vec{\lambda}_m$  tout vecteur de translation du réseau direct. Il s'écrit à l'aide des translations primitives  $\vec{c}_1$ ,  $\vec{c}_2$  et  $\vec{c}_3$  définissant la cellule élémentaire du cristal sous la forme :

$$\vec{\lambda}_m = n_1 \vec{c}_1 + n_2 \vec{c}_2 + n_3 \vec{c}_3 \quad \text{[A.2.1]}$$

avec,

$$n_i = 0; \pm 1; \pm 2; \dots$$

Nous noterons ensuite par  $\vec{a}_j$  ( $j = 1, 2, 3, \dots$ ) tout rayon vecteur localisant un atome  $j$  donné à l'intérieur de la cellule élémentaire du cristal, et ceci par rapport à une origine pour le moment arbitraire.

Nous sommes évidemment intéressés par la résolution de l'équation de Schrödinger aux états stationnaires et à un électron dans le cristal :

$$\left\{ -\nabla^2 + W(\vec{\lambda}) \right\} \psi_{\vec{k}}(\vec{\lambda}) = E_{\vec{k}} \cdot \psi_{\vec{k}}(\vec{\lambda}) \quad \text{[A.2.2]}$$

avec une énergie potentielle périodique, c'est-à-dire satisfaisant à la symétrie par rapport aux translations, condition traduite par l'équation :

$$W(\vec{\lambda} - \vec{\lambda}_m) = W(\vec{\lambda}) \quad \text{[A.2.3]}$$

et dans ces conditions les fonctions d'onde  $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$  sont du type de BLOCH et satisfont à :

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r} - \vec{r}_m) = e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_m} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad \text{[A.2.4]}$$

Introduisons les fonctions de Green définies par l'équation différentielle :

$$\{\nabla^2 + E_{\vec{k}}\} G_{\vec{k}}(\vec{r}, \vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad \text{[A.2.5]}$$

la fonction  $\delta$  représente la distribution de DIRAC et les fonctions  $G_{\vec{k}}(\vec{r}, \vec{r}')$  satisfont aux mêmes conditions vis à vis des translations, à savoir :

$$G_{\vec{k}}(\vec{r}, \vec{r}' - \vec{r}_m) = e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_m} G_{\vec{k}}(\vec{r}, \vec{r}') \quad \text{[A.2.6]}$$

en plus de la condition d'hermiticité :

$$G_{\vec{k}}^*(\vec{r}, \vec{r}') = G_{\vec{k}}(\vec{r}', \vec{r}) \quad \text{[A.2.7]}$$

Si maintenant nous définissons les noeuds du réseau réciproque par des points équivalents déterminés par les translations  $\vec{k}_m$  telles que :

$$\vec{k}_m \cdot \vec{e}_i = 2\pi \cdot p \quad \text{[A.2.8]}$$

avec,

$$p \in \mathbb{Z} \quad \text{et} \quad i = 1, 2, 3,$$

les fonctions de Green peuvent alors être développées selon une base d'ondes planes dans la cellule élémentaire du cristal selon :

$$G_{\vec{k}}(\vec{r}, \vec{r}') = -\frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{k}_m} \frac{e^{i(\vec{k} + \vec{k}_m)(\vec{r} - \vec{r}')}}{(\vec{k} + \vec{k}_m)^2 - E_{\vec{k}}} \quad \text{[A.2.9]}$$

le paramètre  $\Omega$  représente le volume de la cellule élémentaire du cristal.

D'autre part les fonctions  $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$  et  $G_{\vec{k}}(\vec{r}, \vec{r}')$  doivent satisfaire aux mêmes conditions de continuité aux limites de la cellule élémentaire, c'est-à-dire :

$$\begin{cases} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}_s) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{C}_s} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \\ \frac{d}{dn} \{ \psi_{\vec{k}}(\vec{r}_s) \} = - e^{-i\vec{k} \cdot \vec{C}_s} \frac{d}{dn} \{ \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \} \end{cases} \quad \text{[A.2.10]}$$

et,

$$\begin{cases} G_{\vec{k}}(\vec{r}, \vec{r}') = e^{-i\vec{k} \cdot \vec{C}_s} G_{\vec{k}}(\vec{r}, \vec{r}') \\ \frac{d}{dn} \{ G_{\vec{k}}(\vec{r}_s, \vec{r}') \} = - e^{-i\vec{k} \cdot \vec{C}_s} \frac{d}{dn} \{ G_{\vec{k}}(\vec{r}, \vec{r}') \} \end{cases} \quad \text{[A.2.11]}$$

$\vec{r}_s$  et  $\vec{r}$  représentent deux points conjugués de la surface de la cellule élémentaire du cristal et l'opérateur  $\frac{d}{dn}$  la dérivée normale à cette surface,  $\vec{C}_s$  étant un vecteur de translation primitive joignant  $\vec{r}_s$  et  $\vec{r}$  (cf. figure [A.1]).

Pour remplacer le problème aux limites que représentent les équations [A.2.2] et [A.2.10], multiplions [A.2.2] par  $G_{\vec{k}}^*(\vec{r}, \vec{r}')$  et le conjugué complexe de l'équation [A.2.5] par  $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ , nous obtenons après intégration sur le volume  $\Omega$  de la cellule élémentaire :

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \int_{\Omega} d^3r' G_{\vec{k}}(\vec{r}, \vec{r}') w(\vec{r}') \psi_{\vec{k}}(\vec{r}') \quad \text{[A.2.12]}$$

ce dernier résultat représente l'équation intégrale pour la fonction d'onde monoélectronique  $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ . Elle met en évidence la liaison entre les équations de Schrödinger et les fonctions de Green.

KOHN et ROSTOKER [4] ont montré que l'équation [A.2.12] est équivalente au principe variationnel :

$$\delta \Lambda = \frac{\delta \Lambda}{\delta \psi_{\vec{k}}^*(\vec{r})} \delta \psi_{\vec{k}}^*(\vec{r}) = 0 \quad \text{[A.2.13]}$$

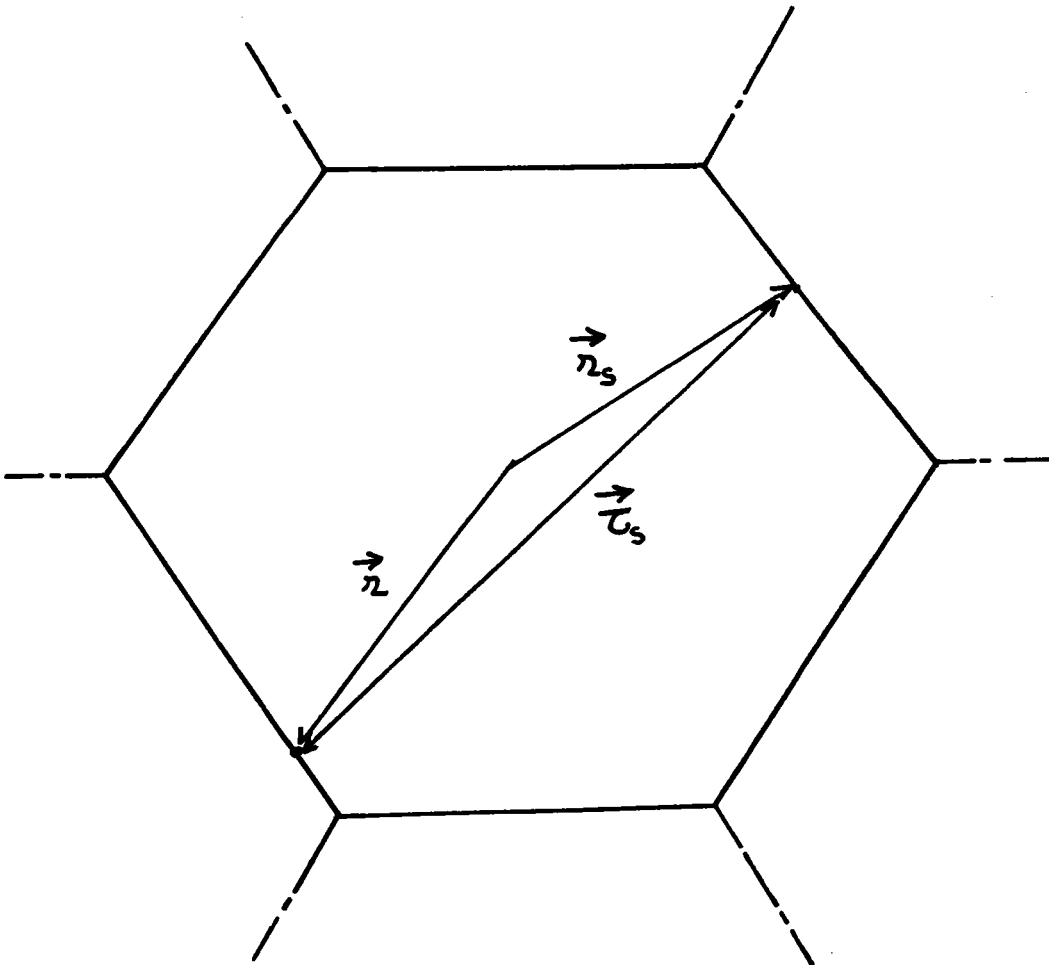


FIGURE [A.1]

Problème aux limites de la cellule élémentaire.

où le symbole  $\delta$  représente des variations et  $\mathcal{L}$  la fonctionnelle définie par :

$$\mathcal{L} = \int_{\Omega} d^3\vec{\lambda} \psi_{\vec{k}}^*(\vec{\lambda}) w(\vec{\lambda}) \cdot \left\{ \psi_{\vec{k}}(\vec{\lambda}) - \int_{\Omega} G_{\vec{k}}(\vec{\lambda}, \vec{\lambda}') w(\vec{\lambda}') \times \right. \\ \left. \times G_{\vec{k}}(\vec{\lambda}, \vec{\lambda}') w(\vec{\lambda}') \psi_{\vec{k}}(\vec{\lambda}') d^3\lambda' \right\} \quad \text{[A.2.14]}$$

Il est alors évident d'après [A.2.14] que si la fonction d'onde  $\psi_{\vec{k}}(\vec{\lambda})$  vérifie l'équation de liaison [A.2.12] alors on aura :

$$\mathcal{L}[\psi_{\vec{k}}(\vec{\lambda}), \vec{k}, E] = 0 \quad \text{[A.2.15]}$$

Prenons donc une base  $\{\phi_p(\vec{\lambda})\}$  sur laquelle on puisse développer  $\psi_{\vec{k}}(\vec{\lambda})$  nous pouvons écrire que :

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{\lambda}) = \sum_p c_{p;\vec{k}} \phi_p(\vec{\lambda}) \quad \text{[A.2.16]}$$

que l'on substitue dans l'équation [A.2.14] et arrivons à l'écriture :

$$\mathcal{L} = \sum_{p,q} c_{p;\vec{k}}^* \mathcal{L}_{p,q}^{\vec{k}} c_{q;\vec{k}} \quad \text{[A.2.17]}$$

avec :

$$\mathcal{L}_{p,q}^{\vec{k}} = \int_{\Omega} \phi_q^*(\vec{\lambda}) \cdot w(\vec{\lambda}) \cdot \phi_p(\vec{\lambda}) d^3\lambda - \iint_{\Omega} \phi_q^*(\vec{\lambda}) w(\vec{\lambda}) \times \\ \times G_{\vec{k}}(\vec{\lambda}, \vec{\lambda}') w(\vec{\lambda}') \phi_p(\vec{\lambda}') d^3\lambda d^3\lambda' . \quad \text{[A.2.18]}$$

Reprenons maintenant le principe variationnel que l'on réécrit sous la forme :

$$\delta \mathcal{L} = \frac{\delta \mathcal{L}}{\delta c_{q;\vec{k}}^*} \cdot \delta c_{q;\vec{k}}^* = 0 \quad \text{[A.2.19]}$$

nous obtenons à l'aide de l'équation [A.2.17] :

$$\sum_P \mathcal{L}_{P;q}^{\vec{k}} \cdot \mathcal{L}_{P;\vec{k}} = 0 \quad \text{[A.2.20]}$$

avec :

$$P, q \in \mathcal{N}$$

cette dernière égalité représente un ensemble d'équations linéaires en  $\mathcal{L}_{P;\vec{k}}$  et sa résolution ne sera possible qu'avec l'adjonction de la condition supplémentaire :

$$\text{déterminant} \left\{ \mathcal{L}_{P;q}^{\vec{k}} \right\} = 0 \quad \text{[A.2.21]}$$

L'équation [A.2.21] représente le déterminant séculaire cherché. Ces éléments  $\mathcal{L}_{P;q}^{\vec{k}}$  contiennent implicitement l'énergie  $E$  en fonction du vecteur d'onde  $\vec{k}$  et ceci par l'intermédiaire des fonctions  $G_{\vec{k}}(\vec{\lambda}, \vec{\lambda}')$  comme cela apparaît dans la formulation [A.2.18].

Le déterminant [A.2.21] représente par conséquent la relation de dispersion  $E = E(\vec{k}_i)$  selon les différents points et directions de symétrie  $\vec{k}_i$  et la première zone de BRILLOUIN.

### §.A.3 CHOIX D'UN POTENTIEL POUR UNE PRATIQUE DU CALCUL

Si l'équation [A.2.21] représente la relation de dispersion recherchée, elle est quasiment inutilisable sous cette forme ; il s'agirait en effet d'évaluer les  $\mathcal{L}_{P;q}^{\vec{k}}$  donnés par l'égalité [A.2.18] ce qui nécessiterait le calcul de la fonction de Green pour les différentes valeurs de  $E$  et de  $\vec{k}$  et surtout l'évaluation d'intégrales à six dimensions. Ce dernier calcul serait rendu encore plus difficile par le fait que la fonction de Green admet des singularités en  $\vec{\lambda} = \vec{\lambda}'$  et que la région d'intégration est un hypercube complexe.

Toutefois la méthode K.K.R est utilisée pour résoudre des problèmes où l'on peut considérer que le potentiel a une forme sphérique, et qui dans sa construction exclut tout recouvrement.

En 1937, SLATER [11,12] proposa la méthode des ondes planes augmentées ("APW") basée sur le schéma suivant : dans le cristal l'énergie potentielle d'un électron qui se rapproche d'un noyau atomique devient grande, négative et à symétrie sphérique (situation donc similaire au cas d'un atome isolé), par contre dans les régions intersticielles l'énergie potentielle des électrons varie lentement et joint de façon continue la région près des noyaux.

Pour développer une approximation et donc une pratique du calcul, SLATER considère que l'énergie potentielle est à symétrie sphérique autour de chaque atome  $j$  de la cellule élémentaire du cristal, à l'intérieur d'une sphère de rayon  $\rho_j$  centrée sur l'atome  $j$  (cf. figure [A.2]) et à l'extérieur de la sphère en question le potentiel sera considéré comme constant ; cette forme de potentiel est communément dénommé 'muffin-tin' et on peut le formuler comme suit :

$$W(\vec{r}) = \begin{cases} w_j(\|\vec{r} - \vec{a}_j\|) & \text{pour } \|\vec{r} - \vec{a}_j\| \leq \rho_j \\ W_M = \text{cte} & \text{pour } \|\vec{r} - \vec{a}_j\| > \rho_j \end{cases} \quad \text{[A.3.1]}$$

le rayon  $\rho_j$  sera considéré comme un paramètre et déterminé complètement par les caractéristiques du cristal.

Si donc nous considérons dans notre construction que les différentes sphères ne se recouvrent pas et si on procède à un changement d'origine des énergies telle qu'on réalise  $W_M = 0$  ; alors l'évaluation des intégrales [A.2.18] sera considérablement simplifiée et la double intégration sera limitée au domaine intérieur aux sphères du potentiel dans la cellule élémentaire du cristal.

Le potentiel étant donc à symétrie sphérique autour de chaque atome  $j$  et à l'intérieur de chaque sphère atomique, nous obtenons une équation de Schrödinger "solvable" dans la base  $\{R_l(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)\}$ , et la solution exacte de notre problème sera de la forme :

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}_j) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{m=l} C_{l,m}^{j,\vec{k}} R_l^j(r_j) Y_{lm}(\theta_j, \varphi_j) \quad \text{[A.3.2]}$$



et nous tenterons évidemment pour notre traitement variationnel une forme convergente :

$$\Psi_{\vec{k}}^j(\vec{r}_j) = \sum_{l=0}^{l_{\max}(j)} \sum_m C_{l,m}^{j,\vec{k}} R_l^j(r_j) \cdot Y_{lm}(\theta_j, \varphi_j) \quad \text{[A.3.3]}$$

$R_l^j(r_j)$  est la fonction radiale finie à l'origine  $r_j=0$  et solution de l'équation différentielle :

$$\left\{ -\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} r^2 \frac{d}{dr} + \frac{l(l+1)}{r^2} + w_j^j(r) - E_{j,k} \right\} R_l^j(r) = 0 \quad \text{[A.3.4]}$$

les fonctions  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$  sont les harmoniques sphériques définies par [13] :

$$\begin{cases} Y_{l,m}(\theta, \varphi) = (-1)^m \left\{ \frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!} \right\}^{1/2} P_l^m(\cos\theta) e^{im\varphi} \\ Y_{l,-m}(\theta, \varphi) = (-1)^m \cdot Y_{l,m}^*(\theta, \varphi) \end{cases} \quad \text{[A.3.5]}$$

avec  $l = 0, 1, 2, 3, \dots$  et  $m = 0, 1, 2, \dots, l$

$P_l^m(\cos\theta)$  représente le polynôme de LEGENDRE d'ordre  $l$ ,  $(\theta, \varphi)$  étant le couple d'angles en représentation sphérique (cf. figure [A.3]).

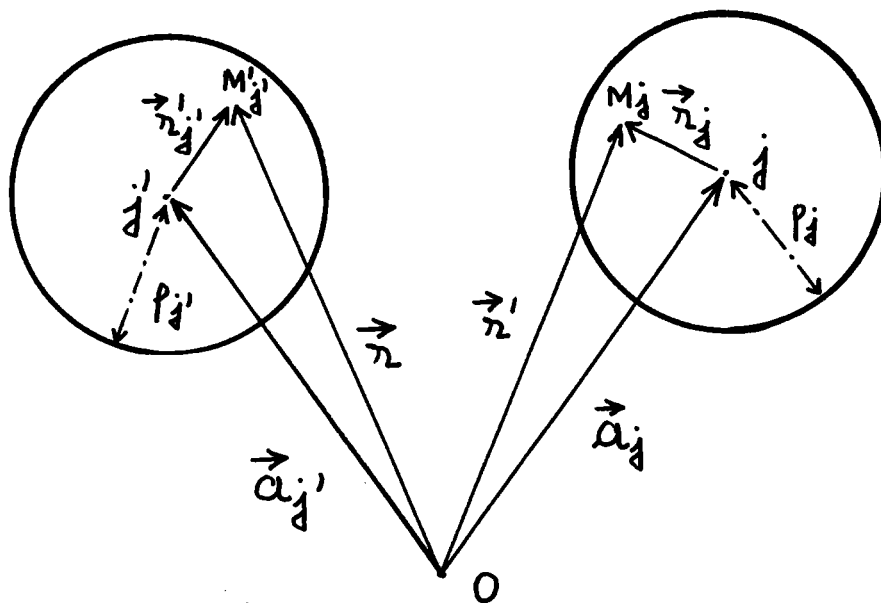


FIGURE [A.2] : sphères du potentiel

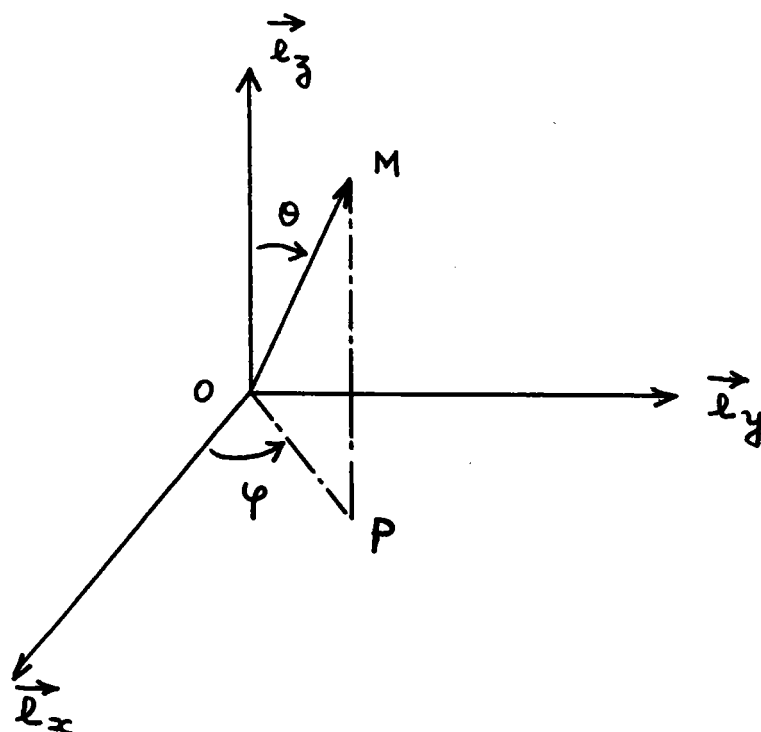


FIGURE [A.3] : représentation sphérique

§.A.4 EVALUATION DES ELEMENTS DU DETERMINANT SECLAIRE

Nous aurons donc à expliciter la fonctionnelle  $\mathcal{L}$  donnée par l'équation [A.2.14] et ceci dans le cadre de l'approximation d'un potentiel "muffin-tin". Pour ce faire nous devons tenir compte de la singularité de la fonction de Green au point  $\vec{r} = \vec{r}'$ ; nous réglons ce problème en prenant comme domaine d'intégration des sphères de rayons  $\rho_j - \varepsilon$  et  $\rho_j - 2\varepsilon$  et on écrit que :

$$\mathcal{L} = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \mathcal{L}_\varepsilon \tag{A.4.1}$$

avec,

$$\mathcal{L}_\varepsilon = \sum_j \int_{r_j < \rho_j - 2\varepsilon} d^3 r_j \psi_{\vec{k}}^*(\vec{r}_j) w_j(r_j) \left\{ \psi_{\vec{k}}(\vec{r}_j) - \sum_{j'} \int_{r_{j'} < \rho_{j'} - \varepsilon} d^3 r_{j'} G_{\vec{k}}(\vec{r}_j, \vec{r}_{j'}) w_{j'}(r_{j'}) \psi_{\vec{k}}(\vec{r}_{j'}) \right\} \tag{A.4.2}$$

on utilise la formule de Green,

$$\int_{\Omega} \{ \varphi \nabla^2 \phi - \phi \nabla^2 \varphi \} d\Omega = \int_{\mathcal{S}} \left\{ \varphi \frac{d\phi}{dn} - \phi \frac{d\varphi}{dn} \right\} d\mathcal{S} \tag{A.4.3}$$

$\mathcal{S}$  représente la surface enveloppant le volume  $\Omega$ ,  $\frac{d}{dn}$  étant la dérivée normale à la surface  $\mathcal{S}$ ; ce qui donne :

$$\begin{aligned} & \psi_{\vec{k}}(\vec{r}_j) - \sum_{j'} \int_{r_{j'} < \rho_{j'}} d^3 r_{j'} G_{\vec{k}}(\vec{r}_j, \vec{r}_{j'}) w_{j'}(r_{j'}) \psi_{\vec{k}}(\vec{r}_{j'}) \\ &= \psi_{\vec{k}}(\vec{r}_j) - \sum_{j'} \int_{r_{j'} < \rho_{j'} - \varepsilon} d\mathcal{S}'_{j'} \left\{ G_{\vec{k}}(\vec{r}_j, \vec{r}_{j'}) \frac{d\psi_{\vec{k}}(r_{j'})}{dn'} - \psi_{\vec{k}}(r_{j'}) \frac{dG_{\vec{k}}(\vec{r}_j, \vec{r}_{j'})}{dn'} \right\} \\ & \quad - \sum_{j'} \int_{r_{j'} < \rho_{j'} - \varepsilon} d^3 r_{j'} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}_{j'}) (\nabla_{r_{j'}}^2 + \varepsilon) G_{\vec{k}}(\vec{r}_j, \vec{r}_{j'}) \end{aligned} \tag{A.4.4}$$

ceci d'après l'équation [A.2.2] et [A.4.3] ; de plus nous avons

$$(\nabla_{\vec{r}_j}^2 + E) G_{\vec{r}}(\vec{r}_j, \vec{r}'_j) = \delta(\vec{r}_j - \vec{r}'_j) \text{ et nous obtenons :}$$

$$\Lambda_\varepsilon = \sum_j \int_{r_j < p_j - 2\varepsilon} d^3 r_j \psi_{\vec{r}}^*(\vec{r}_j) w_j(\vec{r}_j) \times \left\{ - \sum_{j'} \int_{r'_{j'} = p_{j'} - \varepsilon} dS'_{j'} \times \left[ G_{\vec{r}}(\vec{r}_j, \vec{r}'_{j'}) \frac{d\psi_{\vec{r}}(\vec{r}'_{j'})}{dm'} - \psi_{\vec{r}}(\vec{r}'_{j'}) \frac{d}{dm'} G_{\vec{r}}(\vec{r}_j, \vec{r}'_{j'}) \right] \right\} \quad \text{[A.4.5]}$$

nous réutilisons le théorème de Green [A.4.3] pour la première intégrale de la formulation [A.4.5] et on aboutit à :

$$\Lambda_\varepsilon = \sum_j \int_{S_j(r_j = p_j - 2\varepsilon)} dS_j \left\{ \psi_{\vec{r}}^*(\vec{r}_j) \frac{d}{dm} - \frac{d}{dm} \psi_{\vec{r}}^*(\vec{r}_j) \right\} \times \sum_{j'} \int_{S'_{j'}(r'_{j'} = p_{j'} - \varepsilon)} dS'_{j'} \times \left\{ G_{\vec{r}}(\vec{r}_j, \vec{r}'_{j'}) \frac{d\psi_{\vec{r}}(\vec{r}'_{j'})}{dm'} - \psi_{\vec{r}}(\vec{r}'_{j'}) \frac{d}{dm'} G_{\vec{r}}(\vec{r}_j, \vec{r}'_{j'}) \right\} \quad \text{[A.4.6]}$$

en coordonnées sphériques la dérivée normale coïncide avec l'opérateur  $\frac{d}{dr}$ , ce qui fournit dans le même système de représentation :

$$\Lambda_\varepsilon = \sum_j \sum_{j'} \int_{S'_{j'}(r'_{j'} = p_{j'} - \varepsilon)} r_j^2 \sin \theta_{j'} d\theta_{j'} d\varphi_{j'} \left\{ \psi_{\vec{r}}^*(\vec{r}_j) \frac{\partial}{\partial r_{j'}} - \frac{\partial}{\partial r_{j'}} \psi_{\vec{r}}^*(\vec{r}_j) \right\} \times \int_{S'_{j'}(r'_{j'} = p_{j'} - \varepsilon)} r'_{j'}^2 \sin \theta_{j'} d\theta_{j'} d\varphi_{j'} \left\{ G_{\vec{r}}(\vec{r}_j, \vec{r}'_{j'}) \frac{\partial \psi_{\vec{r}}(\vec{r}'_{j'})}{\partial r'_{j'}} - \psi_{\vec{r}}(\vec{r}'_{j'}) \frac{\partial}{\partial r'_{j'}} G_{\vec{r}}(\vec{r}_j, \vec{r}'_{j'}) \right\} \quad \text{[A.4.7]}$$

Il nous reste maintenant à effectuer le calcul explicite de la fonctionnelle  $\mathcal{L}_\varepsilon$ , pour cela nous prendrons pour fonction d'onde monoélectronique  $\psi_k(\vec{r}_j)$  au voisinage d'un atome  $j$  de la cellule élémentaire du cristal, celle donnée par l'équation [A.3.3] et pour la fonction  $G_{\vec{k}}(\vec{r}_j, \vec{r}'_j)$  nous la poserons comme somme de deux solutions [4], une régulière et une singulière en  $\vec{r}_j = \vec{r}'_j$ , et nous aurons en tenant compte du développement,

$$-\frac{1}{4\pi} \frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{\|\vec{r}-\vec{r}'\|} = k \cdot \sum_{\ell, m} j_\ell(kr) \left[ n_\ell(kr') - i j_\ell(kr') \right] \cdot Y_{\ell, m}(\theta, \varphi) \cdot Y_{\ell, m}(\theta', \varphi') \quad \text{pour } r < r' \quad \text{[A.4.8]}$$

la solution singulière,

$$G_0(\vec{r}_j, \vec{r}'_j) = -\frac{1}{4\pi} \frac{\cos k\|\vec{r}_j - \vec{r}'_j\|}{\|\vec{r}_j - \vec{r}'_j\|} = k \cdot \sum_{\ell, m} j_\ell(kr_j) n_\ell(kr'_j) \cdot Y_{\ell, m}(\theta_j, \varphi_j) \cdot Y_{\ell, m}(\theta'_j, \varphi'_j) \quad \text{[A.4.9]}$$

et cette régulière,

$$D_{\vec{k}}(\vec{r}_j, \vec{r}'_j) = \sum_{\ell, m} \sum_{\ell', m'} A_{\ell, m; \ell', m'}^{jj'} j_\ell(kr_j) j_{\ell'}(kr'_j) Y_{\ell, m}(\vec{r}_j) Y_{\ell', m'}^*(\vec{r}'_j) \quad \text{[A.4.10]}$$

ce qui fournit la solution générale :

$$G_{\vec{k}}(\vec{r}_j, \vec{r}'_j) = \sum_{\ell, m} \sum_{\ell', m'} \left\{ A_{\ell, m; \ell', m'} j_\ell(kr_j) j_{\ell'}(kr'_j) + k \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'} \delta_{jj'} j_\ell(kr_j) n_{\ell'}(kr'_j) \right\} Y_{\ell, m}(\vec{r}_j) \cdot Y_{\ell', m'}^*(\vec{r}'_j) \quad \text{[A.4.11]}$$

ces dernières formulations restent valables pour  $r_j < r'_j$  et  $(r_j + r'_j) < \|\vec{a}_j - \vec{a}'_j\|$ , avec :

$$\begin{cases} k = \sqrt{E} & \text{si } E > 0 \\ k = i\sqrt{-E} & \text{si } E < 0 \end{cases} \quad \text{[A.4.12]}$$

la condition [A.4.12] est introduite par la solution [A.4.9].

Les coefficients  $A_{lm;l'm'}^{jj'}$  qu'on vient d'introduire sont caractéristiques de la structure du cristal étudié, leur évaluation est indépendante du potentiel cristallin et leur méthode d'obtention sera exposé au chapitre C.

Les fonctions  $f_l(r)$  et  $n_l(r)$  sont respectivement celles de BESSEL et NEUMAN sphériques [14] ; elles sont reliées aux fonctions de BESSEL standard  $J$  par :

$$\begin{cases} f_l(r) = \left(\frac{\pi}{2r}\right)^{1/2} J_{l+1/2}(r) \\ n_l(r) = (-1)^{l+1} \left(\frac{\pi}{2r}\right)^{1/2} J_{-l-1/2}(r) \end{cases} \quad [A.4.13]$$

Avec ces données, les propriétés d'orthogonalité des harmoniques sphériques, et, en faisant tendre  $\epsilon \rightarrow 0$  on trouve pour la fonctionnelle  $\Lambda$  :

$$\Lambda = \sum_j \sum_{j'} p_j^2 \times p_{j'}^2 \times \sum_{lm} \sum_{l'm'} C_{lm}^{*j} \cdot C_{l'm'}^{j'} \cdot \Lambda_{lm,l'm'}^{jj'} \quad [A.4.14]$$

avec,

$$\begin{aligned} \Lambda_{lm,l'm'}^{jj'} &= A_{lm;l'm'}^{jj'} \times \left[ \frac{\partial f_l(kr_j)}{\partial r_j} \times R_{l'}^{j'}(r_j) - f_l(kr_j) \times \frac{\partial R_{l'}^{j'}(r_j)}{\partial r_j} \right]_{r_j=p_j} \\ &\times \left[ f_{l'}(kr_{j'}) \times \frac{\partial R_{l'}^{j'}(r_{j'})}{\partial r_{j'}} - \frac{\partial f_{l'}(kr_{j'})}{\partial r_{j'}} \times R_{l'}^{j'}(r_{j'}) \right]_{r_{j'}=p_{j'}} \\ &+ k \delta_{mm'} \delta_{ll'} \delta_{jj'} \times \left[ n_l(kr_{j'}) \times \frac{\partial R_{l'}^{j'}(r_{j'})}{\partial r_{j'}} - \frac{\partial n_l(kr_{j'})}{\partial r_{j'}} \times R_{l'}^{j'}(r_{j'}) \right]_{r_{j'}=p_{j'}} \\ &\times \left[ R_l^j(r_j) \times \frac{\partial f_l(kr_j)}{\partial r_j} - f_l(kr_j) \times \frac{\partial R_l^j(r_j)}{\partial r_j} \right]_{r_j=p_j} \end{aligned} \quad [A.4.15]$$

Ceci étant, pour réexaminer notre procédure variationnelle, nous considérons que la fonctionnelle  $\Lambda$  est une fonction des paramètres  $C_{lm}^{*j}$ , soit :

$$\Lambda = \Lambda \left[ C_{00}^{*1}; C_{10}^{*1}; \dots, C_{lm}^{*j}, \dots; C_{l_{\max}(m)}^{*n}; l_{\max}(m) \right] \quad \text{[A.4.16]}$$

représente le nombre total des atomes de la cellule élémentaire du cristal et le principe variationnel s'écrira :

$$\delta \Lambda = \frac{\delta \Lambda}{\delta C_{lm}^{*j}} \times \delta C_{lm}^{*j} = 0 \quad \text{[A.4.17]}$$

ce qui fournit d'après l'équation [A.4.14] le système d'équations linéaires en  $C_{l'm'}^{j'}$  :

$$P_j^2 \times \sum_{j'} \sum_{l'm'} C_{l'm'}^{j'} \times \left\{ P_{j'}^2 \times \Lambda_{lm;l'm'}^{j'} \right\} = 0 \quad \text{[A.4.18]}$$

l'écriture [A.4.18] étant faite pour le triplet fixé (j,l,m). Nous obtenons une solution compatible du système [A.4.18] avec l'adjonction de la condition :

$$\text{déterminant} \left\{ P_{j'}^2 \Lambda_{lm;l'm'}^{j'} \right\} = 0 \quad \text{[A.4.19]}$$

Afin de faciliter l'évaluation des éléments de matrice du déterminant [A.4.19] on exploite les propriétés algébriques des déterminants ; nous divisons par conséquent chaque ligne par la quantité :

$$\left[ R_l^j(\nu_j) \frac{\partial f_l(\nu_j)}{\partial \nu_j} - f_l(\nu_j) \frac{\partial R_l^j(\nu_j)}{\partial \nu_j} \right]_{\nu_j = P_j} \quad \text{[A.4.20]}$$

j, l et m étant bien entendu fixés pour chaque ligne, de plus nous divisons chaque colonne par :

$$P_{j'}^2 \times \left[ f_{l'}(k\nu_{j'}) \times \frac{\partial R_{l'}^{j'}(\nu_{j'})}{\partial \nu_{j'}} - \frac{\partial}{\partial \nu_{j'}} f_{l'}(k\nu_{j'}) \times R_{l'}^{j'}(\nu_{j'}) \right]_{\nu_{j'} = P_{j'}} \quad \text{[A.4.21]}$$

$j, l$  et  $m$  étant fixés pour chaque colonne ce qui nous offre le déterminant simplifié :

$$\det \left| A_{lm, l'm'}^{jj'} + K \delta_{jj'} \delta_{ll'} \delta_{mm'} \times \left\{ \frac{\frac{\partial \pi_{l_2}(k \lambda_{jj'})}{\partial \lambda_{jj'}} - \pi_{l_2}(k \lambda_{jj'}) \frac{\partial \log R_{l_2}^{jj'}(\lambda_{jj'})}{\partial \lambda_{jj'}}}{\frac{\partial}{\partial \lambda_{jj'}} \left[ \frac{1}{\lambda_{jj'}} (k \lambda_{jj'}) - \frac{j}{\lambda_{jj'}} \right] - \frac{j}{\lambda_{jj'}} \frac{\partial \log R_{l_2}^{jj'}(\lambda_{jj'})}{\partial \lambda_{jj'}}} \right\} \right|_{\lambda_{jj'} = \lambda_{jj'}} = C \quad \text{[A.4.22]}$$

Le déterminant [A.4.22] assure la connection entre les différents points et directions  $\vec{k}_i$  de symétrie par l'intermédiaire des constantes de structure  $A_{lm, l'm'}^{jj'}$  et des énergies électroniques  $E$  par l'intermédiaire du paramètre  $K$  ; il représente en conséquence la structure des bandes d'énergie  $E = E(\vec{k}_i)$  selon les différents  $\vec{k}_i$  de la première zone de BRILLOUIN.

Il faudrait pour évaluer [A.4.22], construire un potentiel autour de chaque atome  $j$  de la cellule du cristal, résoudre l'équation radiale [A.3.4] afin d'obtenir les fonctions radiales  $R_l^j(r_j)$  et évaluer les dérivées logarithmiques  $\frac{\partial \log R_l^j(r_j)}{\partial r_j}$ .

Pour chaque valeur de  $l$  on aura  $2l+1$  valeurs de  $m$  et en limitant le développement de la fonction d'onde à la valeur  $l = l_{\max}(j)$  on aura  $n \times [1 + (2 \times 1 + 1) + \dots + (2 l_{\max}(j) + 1)]$  triplets  $(j, l, m)$  : c'est l'ordre du déterminant [A.4.22].

#### §.A.5 UTILISATION DES HARMONIQUES DU RESEAU

La durée du calcul est étroitement liée à l'ordre du déterminant [A.4.22] : pour le groupe  $D_{6h}^4$ , en se limitant à  $l_{\max}(j) = 1$ , cet ordre serait de 16, mais il serait de 36 pour  $l_{\max}(j) = 2$ , le déterminant étant en outre à termes complexes.

La théorie des groupes permet d'abaisser considérablement cet ordre. En effet, à l'intérieur de chaque sphère atomique  $j$ , les fonctions d'onde peuvent se mettre sous la forme :

$$\psi^j(\vec{r}) = \sum_{l, \mu} C_{l\mu}^j R_l(r_j) Y_l^\mu(\vec{r}_j) \quad \text{[A.5.1]}$$



les fonctions  $y_l^m$  sont des combinaisons linéaires symétrisées d'harmoniques sphériques de même  $l$  ; ce sont les harmoniques du réseau :

$$y_l^m = \sum_m \alpha_{lm;\mu} \gamma_{lm} \quad \text{[A.5.2]}$$

Nous donnons en chapitre D la procédure à suivre pour leur obtention ainsi que leur forme pour tous les groupes de symétrie  $g(\vec{k}_i)$  des vecteurs d'onde  $\vec{k}_i$  de la première zone de BRILLOUIN.

Avec les relations [A.5.1] et [A.5.2] la formulation de la fonction d'onde autour d'un atome  $j$  de la cellule se met sous la forme :

$$\psi^j(\vec{r}) = \sum_{l,\mu,m} C_{l\mu}^j R_l^j(r_j) \cdot \alpha_{lm,\mu} \gamma_{lm}(\vec{r}_j) \quad \text{[A.5.3]}$$

et le déterminant [A.4.22] devient :

$$\det \left| B_{l\mu;l'\mu'}^{jj'} + k \delta_{jj'} \delta_{ll'} \delta_{mm'} \left\{ \frac{\frac{\partial n_{l2}(k r_j^i)}{\partial r_j^i} - n_{l2}(k r_j^i) \frac{\partial \log R_l^i(r_j^i)}{\partial r_j^i}}{\frac{\partial \frac{1}{r_j^i} j_{l2}(k r_j^i) - \frac{1}{r_j^i} (k r_j^i) \frac{\partial \log R_l^i(r_j^i)}{\partial r_j^i}}{\partial r_j^i} \right\} \right| = 0 \quad \text{[A.5.4]}$$

où les coefficients  $B_{l\mu;l'\mu'}^{jj'}$  sont reliés à ceux  $A_{l\mu;l'\mu'}^{jj'}$  par :

$$B_{l\mu;l'\mu'}^{jj'} = \sum_{m,m'} \left\{ \alpha_{lm;\mu}^{\Gamma_i(j)} \right\}^* A_{l\mu;l'\mu'}^{jj'} \alpha_{l'm';\mu'}^{\Gamma_i(j)} \quad \text{[A.5.5]}$$

comme cela apparait dans les équations [A.4.7], [A.4.14] et [A.5.3].

L'indice  $\Gamma_i$  a été introduit pour spécifier une représentation irréductible donnée pour un groupe de symétrie  $g(\vec{k}_i)$  du vecteur d'onde  $\vec{k}_i$  de la première zone de BRILLOUIN.

L'ordre du déterminant [A.5.4] sera par conséquent égal au nombre des coefficients  $C_{l\mu}^j$  introduits dans la fonction d'onde [A.5.3] et le principe variationnel [A.4.17] s'appliquera bien entendu pour ces coefficients.

CHAPITRE B

SYMETRIE TRIDIMENSIONNELLE DU GRAPHITE

§.B.1 RESEAU DIRECT

La structure cristallographique du graphite type hexagonal a été déterminée par J.D. BERNAL [15] et MAUGHIN [16]. Nous définissons les noeuds du réseau direct de cette structure par les translations primitives  $\vec{c}_1$ ,  $\vec{c}_2$  et  $\vec{c}_3$  des figures [B.1] [B.2] et nous avons leurs coordonnées dans le repère (OXYZ) de vecteurs unitaires  $\vec{e}_x$ ,  $\vec{e}_y$  et  $\vec{e}_z$  :

$$\begin{aligned} \vec{c}_1 &= a \vec{e}_x \\ \vec{c}_2 &= a \left[ -\frac{1}{2} \vec{e}_x + \frac{\sqrt{3}}{2} \vec{e}_y \right] \\ \vec{c}_3 &= c \vec{e}_z \end{aligned} \quad \text{[B.1.1]}$$

avec en unités atomiques ,

$$\begin{aligned} a &= d\sqrt{3} = 4.641167 \text{ u.a} \\ c &= 12.653607 \text{ u.a} \end{aligned} \quad \text{[B.1.2]}$$

ce qui donne le rapport,

$$\frac{c}{a} = 2.726384 \quad \text{[B.1.3]}$$

Le paramètre d représente la distance carbone-carbone et C la distance entre deux plans de même nature, c'est-à-dire parrallèles et tels que les atomes de carbone se projetent les uns sur les autres selon la direction  $\vec{e}_z$  (Plans P1 et P3 de la figure [B.1]).

A l'aide des vecteurs  $\vec{c}_1$ ,  $\vec{c}_2$  et  $\vec{c}_3$  on construit la cellule élémentaire du cristal de la figure [B.3], son volume  $\Omega$  est donné par le produit mixte :

$$\Omega = | \vec{c}_3 \cdot (\vec{c}_1 \wedge \vec{c}_2) | \quad \text{[B.1.4]}$$

soit,

$$\Omega = a.c. \frac{\sqrt{3}}{2} = 236.047559, \text{ u.a}$$

[B.1.5]

La translation de valeur  $C/4$  effectuée suivant la direction  $\vec{e}_3$  dans la construction de la cellule élémentaire du cristal est dictée par la nécessité de matérialiser le centre d'inversion qui se situe à la moitié de la distance entre deux plans graphitiques voisins.

Faisons le décompte dans la maille : nous savons que l'angle entre  $\vec{c}_1$  et  $\vec{c}_2$  est  $(\vec{c}_1, \vec{c}_2) = 120^\circ$ , et que chaque atome B et A compte pour un atome, soit  $2 \times 1 = 2$  atomes, alors que sur les arêtes parallèles à  $\vec{c}_3$  on aura :

$$\text{Pour les angles à } 120^\circ : 4 \times \frac{1}{3} = \frac{8}{6} \text{ d'atomes}$$

$$\text{Pour les angles à } 60^\circ : 4 \times \frac{1}{6} = \frac{4}{6} \text{ d'atomes}$$

ce qui représente un total de quatre atomes dans la cellule élémentaire du cristal du graphite.

Un calcul élémentaire donne les coordonnées de ces quatre atomes dans la cellule du cristal et ceci dans le repère (OXYZ) :

$$\begin{aligned} \vec{a}_1 &= \vec{OA} = c/4 \vec{e}_3 \\ \vec{a}_2 &= \vec{OB} = \frac{a}{\sqrt{3}} \vec{e}_y + c/4 \vec{e}_3 \\ \vec{a}_3 &= \vec{OA}_1 = a/2 \vec{e}_x + a/2\sqrt{3} \vec{e}_y + 3/4 c \vec{e}_3 \\ \vec{a}_4 &= \vec{OB}_1 = a/2 \vec{e}_x + \sqrt{3}a/2 \vec{e}_y + 3/4 c \vec{e}_3 \end{aligned} \quad \text{[B.1.6]}$$

Si maintenant on pose  $\vec{c} = \vec{AA}_1$ , nous voyons manifestement sur la figure [B.3], qu'on passe des atomes A et B d'un plan graphitique P1 aux atomes A1 et B1 du plan graphitique P2 en faisant,

$$\begin{cases} \vec{OA}_1 = \vec{OA} + \vec{c} \\ \vec{OB}_1 = \vec{OB} + \vec{c} \end{cases} \quad \text{[B.1.7]}$$

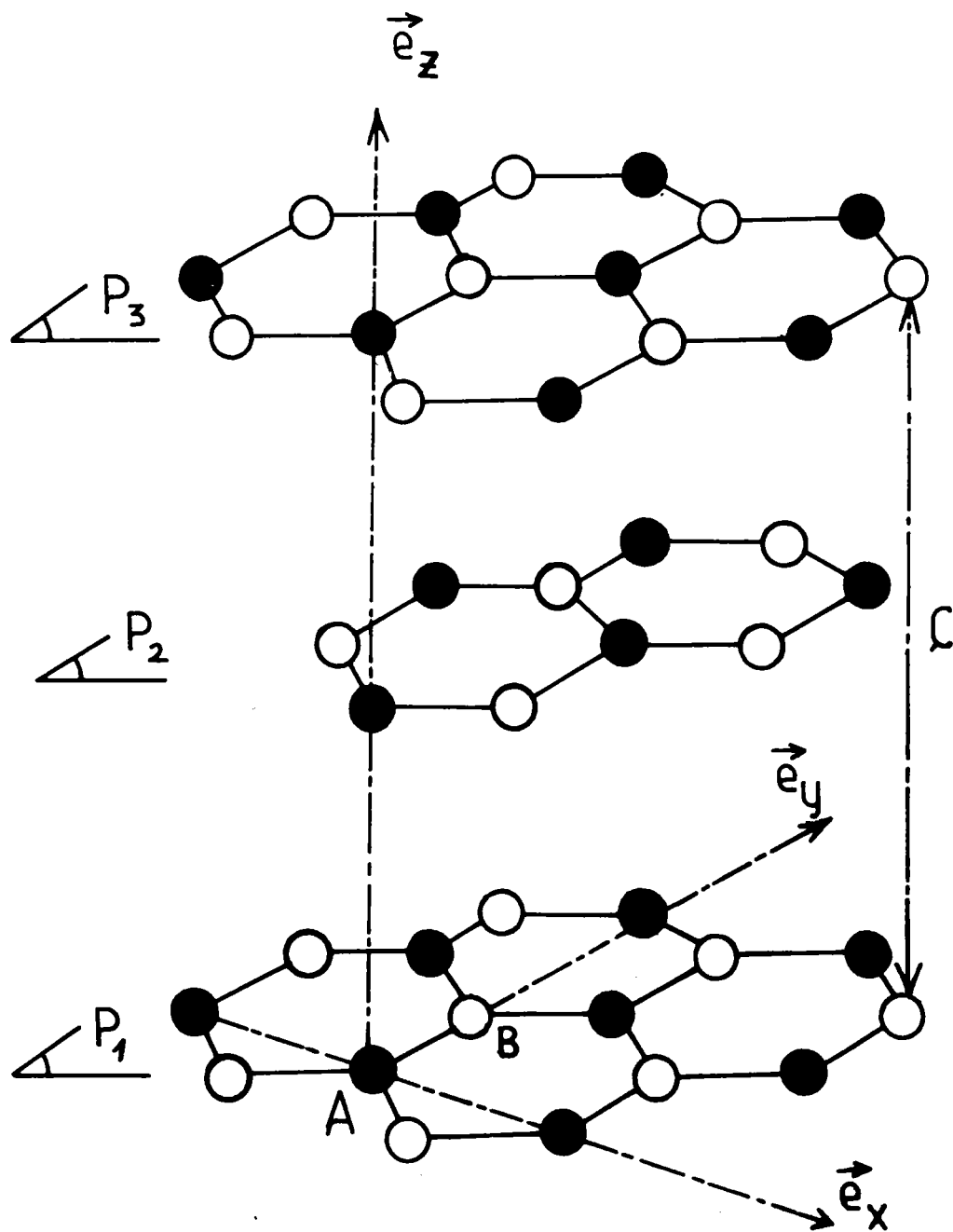


FIGURE [B.1] STRUCTURE TRIDIMENSIONNELLE DU GRAPHITE

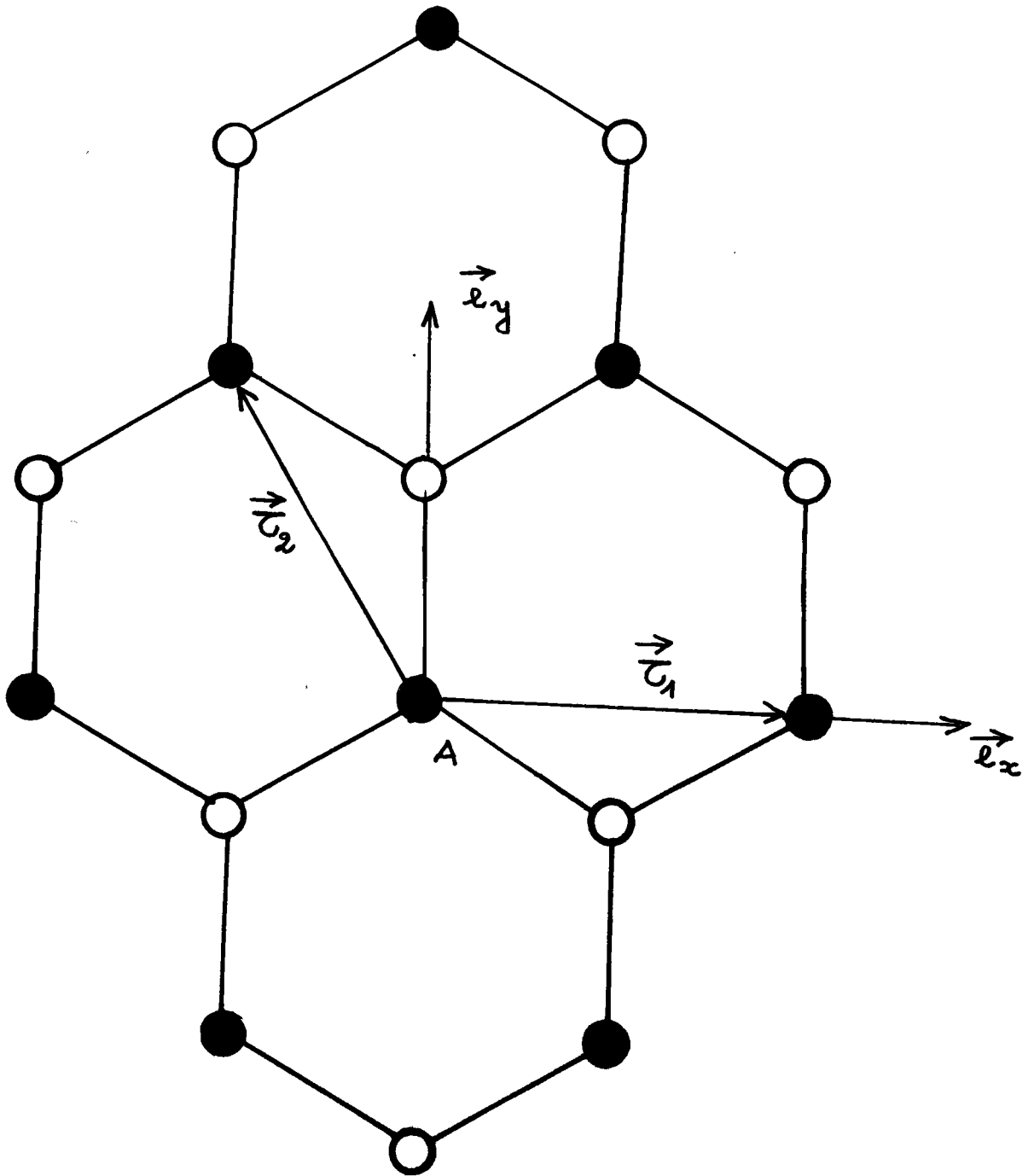


FIGURE [B.2] PLAN GRAPHITIQUE

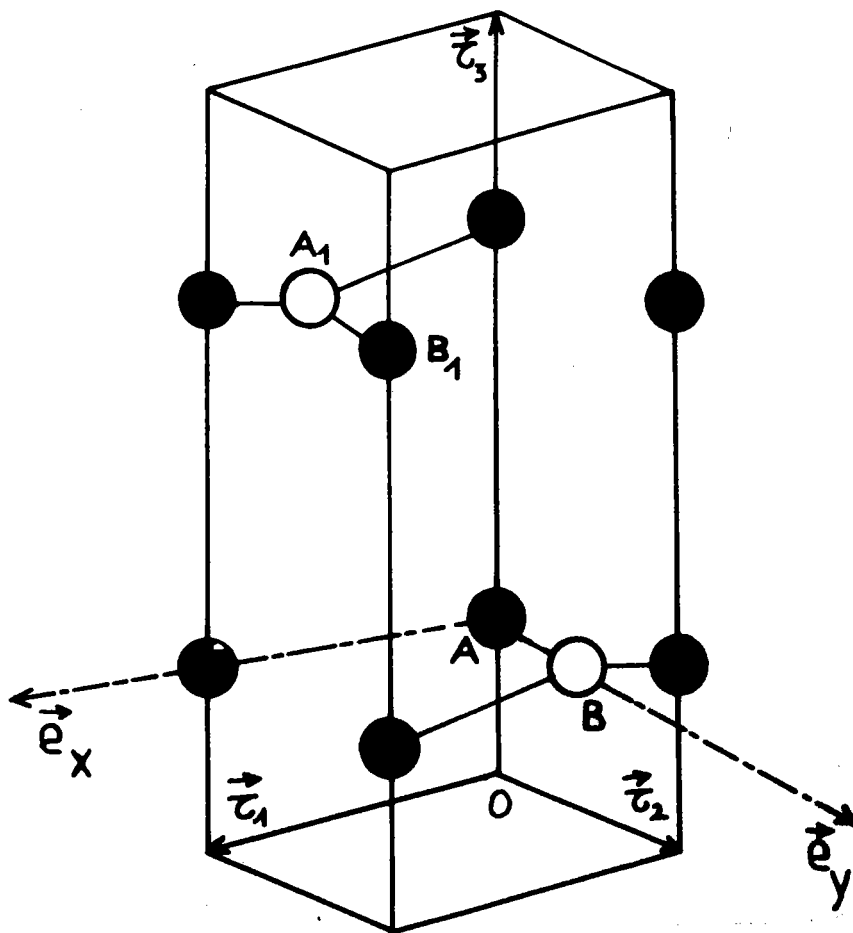


FIGURE [B.3] CELLULE ELEMENTAIRE DU GRAPHITE

Ces résultats sont utiles pour l'évaluation numérique des coefficients  $D_{LM}^{jj'}$  pour les divers atomes  $j$  et  $j' = 1, 2, 3$  et  $4$ , et par suite nous donnons dans la table [B.I] les différences  $\vec{a}_j - \vec{a}_{j'}$  qui nous permettront de traiter de l'invariance de la fonction de Green (chapitre C). Nous donnons ces différences en fonction des paramètres  $\alpha$  et  $\beta$ , définies par :

$$\begin{cases} \alpha = \frac{2\pi}{\sqrt{3} \cdot a} \\ \beta = \frac{\pi}{c} \end{cases} \quad \text{[B.1.8]}$$

### §.B.2 SYMETRIE LOCALE ET GLOBALE

Dans le plan P1 (cf. figure [B.2]), si on applique à l'atome de carbone A, les translations primitives  $n_1 \vec{c}_1 + n_2 \vec{c}_2$ ,  $n_1$  et  $n_2$  étant des entiers quelconques, on ne crée que la moitié des atomes de ce plan graphitique (atomes de carbone de type A marqués en noir). Afin de compléter ce plan, il faudra utiliser la translation non primitive  $\vec{c}_{xy} = \vec{AB} = \frac{a}{\sqrt{3}} \vec{e}_y$ , et ceci dans le but de créer un second atome de carbone de type B (atomes marqués en blanc) ; cet atome B sera utilisé comme nouvelle origine qui par application des translations primitives  $m_1' \vec{c}_1 + m_2' \vec{c}_2$ ,  $m_1'$  et  $m_2'$  des entiers quelconques restituera la seconde moitié des atomes du plan P1.

Nous voyons donc que pour créer intégralement un plan graphitique, nous avons besoin de deux types d'atomes de carbone A et B et des translations fondamentales  $\vec{c}_1$  et  $\vec{c}_2$ .

L'environnement de chaque atome de carbone qu'il soit de type A ou de type B possède comme symétrie locale celle d'un prisme trigonal ayant pour base un triangle équilatéral, la symétrie de cet environnement local étant décrite par le groupe ponctuel  $D_{3h}$  ayant pour élément de symétrie :

$$D_{3h} = \left\{ E, 2C_3, 3C_2, \sigma_h, 2S_6, 3\sigma_v \right\}$$

TABLE [B.I] DIFFERENCES  $\vec{a}_j - \vec{a}_{j'}$

$\vec{a}_j - \vec{a}_{j'}$ $j, j' = 1, 2, 3 \text{ et } 4$	$\text{xyz} \begin{cases} a_x^{jj'} \\ a_y^{jj'} \\ a_z^{jj'} \end{cases}$
$\vec{a}_1 - \vec{a}_2 = \vec{a}_3 - \vec{a}_4$	$\begin{cases} a_x^{12} = 0 \\ a_y^{12} = -\frac{2\pi}{\sqrt{3} \cdot \alpha} \\ a_z^{12} = 0 \end{cases}$
$\vec{a}_1 - \vec{a}_3 = \vec{a}_2 - \vec{a}_4$	$\begin{cases} a_x^{13} = -\frac{\pi}{\sqrt{3} \cdot \alpha} \\ a_y^{13} = -\frac{\pi}{3 \cdot \alpha} \\ a_z^{13} = -\frac{\pi}{2 \cdot \beta} \end{cases}$
$\vec{a}_1 - \vec{a}_4$	$\begin{cases} a_x^{14} = -\frac{\pi}{\sqrt{3} \cdot \alpha} \\ a_y^{14} = -\frac{\pi}{\alpha} \\ a_z^{14} = -\frac{\pi}{2 \cdot \beta} \end{cases}$
$\vec{a}_2 - \vec{a}_4$	$\begin{cases} a_x^{23} = -\frac{\pi}{\sqrt{3} \cdot \alpha} \\ a_y^{23} = \frac{\pi}{3 \cdot \alpha} \\ a_z^{23} = -\frac{\pi}{2 \cdot \beta} \end{cases}$



Le problème qui se pose à présent est celui de la création à partir du plan P1, des atomes de carbone des autres plans P2 et P3 tous considérés comme parallèles à P1.

La translation primitive  $\vec{t}_3$  construit le plan P3 et plus généralement la translation  $n_3 \vec{t}_3$ ,  $n_3$  étant un entier quelconque, reconstituera tous les plans de même nature que P1 et P3.

Par contre pour le plan P2, il est nécessaire d'appliquer aux atomes de types A et B la translation non primitive  $\vec{t}$  telle que :

$$\vec{t} = a/2 \vec{e}_x + a/2\sqrt{3} \vec{e}_y + c/2 \vec{e}_z \quad \text{[B.2.1]}$$

créant ainsi les atomes de carbones de types A1 et B1 dans P2.

A ces nouvelles origines A1 et B1, l'application des translations primitives  $n_1 \vec{t}_1 + n_2 \vec{t}_2$ ,  $n_1$  et  $n_2$  des entiers quelconques, permettra de retrouver la totalité du plan P2.

En conclusion, il nous faut donc pour définir la structure tridimensionnelle du graphite :

- i) les quatre atomes de carbone de type : A, B, A1 et B1.
- ii) les trois vecteurs de translations primitives  $\vec{t}_1$ ,  $\vec{t}_2$  et  $\vec{t}_3$ .

Ceci nous conduit à introduire des opérations de symétrie supplémentaires à celles du groupe  $D_{3h}$  ; ce sont les opérations de symétrie suivantes :

$$\{ 2C_6, C_{2z}, I, 2S_6, 3C_2, 3\sigma_d \}$$

L'ensemble de toutes ces opérations de symétrie constitue la symétrie globale ponctuelle du graphite, symétrie décrite par le groupe ponctuel  $D_{6h}$ .

Avec l'adjonction des types d'atomes donnés plus haut, on définit le groupe  $D_{6h}^4$  de la structure tridimensionnelle du réseau graphitique type hexagonal [17].

§.B.3 CLASSEMENT DES PROCHES VOISINS (32)

A partir d'un atome de carbone pris comme origine, construisons les sphères successives de rayon  $D_i$  portant sur leur surface les différents atomes voisins de même rayon. Prenons l'origine sur l'atome A de la cellule unitaire du cristal.

- 1) Les atomes du "type A" entourant A seront atteints par des translations primitives  $\vec{r}_m$  telles que :

$$\vec{AA}_m = \vec{r}_m = n_1 \vec{c}_1 + n_2 \vec{c}_2 + n_3 \vec{c}_3 \quad \text{[B.3.1]}$$

le point  $A_m$  désignant un atome de "type A" entourant A,  $n_1$ ,  $n_2$  et  $n_3$  des entiers quelconques ; nous obtenons :

$$\vec{AA}_m = \left(n_1 - \frac{n_2}{2}\right) \cdot a \cdot \vec{e}_x + \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot n_2 \cdot \vec{e}_y + n_3 \cdot c \cdot \vec{e}_z \quad \text{[B.3.2]}$$

et

$$D_1 = \|\vec{AA}_m\| = \left\{ \left[ \left(n_1 - \frac{n_2}{2}\right)^2 + \frac{3}{4} \cdot n_2^2 \right] a^2 + n_3^2 \cdot c^2 \right\}^{1/2} \quad \text{[B.3.3]}$$

ceci d'après les définitions du §.B.1

- 2) Pour atteindre les atomes de "type B" entourant l'atome A, nous devons écrire que :

$$\begin{aligned} \vec{AB}_m &= \vec{r}_m + \vec{c}_{xy} \\ &= \left(n_1 - \frac{n_2}{2}\right) a \vec{e}_x + \left(\frac{\sqrt{3}}{2} a n_2 + \frac{a}{\sqrt{3}}\right) \vec{e}_y + n_3 c \vec{e}_z \end{aligned} \quad \text{[B.3.4]}$$

le point B désignant un atome de "type B" entourant A, nous avons donc,

$$D_2 = \|\vec{AB}_m\| = \left\{ \left[ \left(n_1 - \frac{n_2}{2}\right)^2 + \left(\frac{\sqrt{3}}{2} n_2 + \frac{1}{\sqrt{3}}\right)^2 \right] \cdot a^2 + n_3^2 \cdot c^2 \right\}^{1/2} \quad \text{[B.3.5]}$$

Par ce procédé, nous n'atteignons pas tous les atomes voisins de A, en effet :

Si nous notons  $\pi_0$  le plan graphitique contenant l'atome origine A et si nous notons  $\pi_{\pm 1}, \pi_{\pm 2}, \pi_{\pm 3}, \dots$  etc les autres plans de part et d'autre de  $\pi_0$ , notre traitement n'aura atteint que les plans  $\dots \pi_{-4}, \pi_{-2}, \pi_0, \pi_2, \pi_4 \dots$  par conséquent les atomes des plans  $\pi_3, \pi_{-1}, \pi_1, \pi_3, \dots$  ne seront atteints qu'en utilisant la procédure suivante :

3) Pour les atomes de "type A1" entourant l'atome A on écrira que :

$$\vec{AA}_{1m} = \vec{r}_m + \vec{c} \quad \text{[B.3.6]}$$

le point  $A_{1m}$  représente un atome de "type A1" atteint et entourant l'atome A, soit :

$$\vec{AA}_{1m} = \left(n_1 - \frac{n_2}{2} + \frac{1}{2}\right) a \vec{e}_x + \left(\frac{\sqrt{3}}{2} n_2 + \frac{1}{2\sqrt{3}}\right) a \vec{e}_y + \left(n_3 + \frac{1}{2}\right) c \vec{e}_z \quad \text{[B.3.7]}$$

et,

$$D_3 = \|\vec{AA}_{1m}\| = \left\{ \left[ \left(n_1 - \frac{n_2}{2} + \frac{1}{2}\right)^2 + \left(\frac{\sqrt{3}}{2} n_2 + \frac{1}{2\sqrt{3}}\right)^2 \right] a^2 + \left(n_3 + \frac{1}{2}\right)^2 c^2 \right\}^{1/2} \quad \text{[B.3.8]}$$

4) Pour les atomes de "type B1" entourant l'atome A on écrira que :

$$\vec{AB}_{1m} = \vec{R}_m + \vec{c} + \vec{c}_{xy} \quad \text{[B.3.9]}$$

$B_{1m}$  représente l'atome de "type B1" atteint, soit :

$$\vec{AB}_{1m} = \left(n_1 - \frac{n_2}{2} + \frac{1}{2}\right) a \vec{e}_x + \left(n_2 \frac{\sqrt{3}}{2} + \frac{\sqrt{3}}{2}\right) a \vec{e}_y + \left(n_3 c + \frac{c}{2}\right) \vec{e}_z \quad \text{[B.3.10]}$$

et

$$D_4 = \|\vec{AB}_{1m}\| = \left\{ \left[ \left(n_1 - \frac{n_2}{2} + \frac{1}{2}\right)^2 + \frac{3}{4} (n_2 + 1)^2 \right] a^2 + \left(n_3 + \frac{1}{2}\right)^2 c^2 \right\}^{1/2} \quad \text{[B.3.11]}$$

Avec ce qui précède nous aurons atteint tous les types d'atomes de carbone entourant l'atome A.

Nous résumons ces résultats dans la formulation unifiée suivante :

$$D_i = \left\{ \left[ \left( n_1 - \frac{n_2}{2} + X \right)^2 + \frac{3}{4} (n_2 + Y)^2 \right] a^2 + (n_3 + Z)^2 c^2 \right\}^{1/2} \quad \text{[B.3.12]}$$

les paramètres X, Y, et Z sont ceux donnés dans la table [B.III].

Il est à noter que les raisonnements que nous venons de tenir sont également valables pour les trois autres atomes de carbone de la cellule élémentaire du cristal du graphite structure type hexagonal.

Un programme en FORTRAN nommé voisins . DAT a été écrit et nous fournit le nombre d'atomes sur les différentes sphères de rayons  $D_i$  ainsi que leurs distances respectives par rapport à un atome donné fixé au départ et ceci dans la table [B.III].

Ces résultats permettront de construire le potentiel cristallin du graphite [18] par la méthode dite  $\alpha$  de LÖWDIN [19,20] (méthode " $\alpha$ -LÖWDIN") et de traiter les intégrales de recouvrement [21,34]

#### §.B.4 OPERATIONS DE SYMETRIE

Les raisonnements que nous venons de tenir au §.B.2 nous amènent aux opérations de symétrie du réseau du graphite type hexagonal que nous énumérons comme suit :

E : l'opération identité

I : l'inversion

$\sigma_h$  : un plan de symétrie de normal  $\vec{e}_z$ .

$C_y, C'_y, C''y$  : 3 axes d'ordre 2 contenues dans le plan  $\sigma_h$ , ayant pour normales respectives :

$$\vec{\mu}_y = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} ; \quad \vec{\mu}'_y = \begin{pmatrix} -\sqrt{3}/2 \\ 1/2 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \vec{\mu}''_y = \begin{pmatrix} \sqrt{3}/2 \\ -1/2 \\ 0 \end{pmatrix}$$

TABLE [B.III]

RAYON des SPHERES de VOISINS et NOMBRE de VOISINS

rayon	nombre
0.00060E+00	1
0.14181E+01	3
0.24580E+01	6
0.28383E+01	7
0.33480E+01	2
0.36363E+01	6
0.37547E+01	6
0.41534E+01	12
0.42574E+01	6
0.43892E+01	6
0.49160E+01	6
0.50306E+01	12
0.51167E+01	6
0.54161E+01	12
0.56765E+01	3
0.59478E+01	12
0.61147E+01	12
0.61858E+01	6
0.65033E+01	12
0.65903E+01	6
0.66960E+01	2
0.68447E+01	6
0.70337E+01	12
0.70956E+01	3
0.71329E+01	12
0.72727E+01	6
0.73145E+01	24
0.73740E+01	6
0.75093E+01	6
0.76768E+01	12
0.78458E+01	6
0.79014E+01	6
0.79348E+01	12
0.80985E+01	12
0.82219E+01	12
0.83068E+01	12
0.84272E+01	12
0.85148E+01	6
0.85814E+01	12

Le rayon est exprimé en Angstroms

TABLE [B.III]  
Paramètres X,Y,Z  
et distances Di.

	X	Y	Z
D <sub>1</sub>	0	0	0
D <sub>2</sub>	0	2/3	0
D <sub>3</sub>	1/2	1/3	1/2
D <sub>4</sub>	1/2	1	1/2

$C_6$  : un axe de rotation d'ordre 6 et nous aurons également les autres éléments du groupe cyclique d'ordre 6,

$$C_3 ; C_{23} ; C_3^2 \text{ et } C_6^5$$

Les lois de multiplication au sein du groupe de symétrie fournissent :

$$\sigma_h C_y = \sigma_d ; \sigma_h C'_y = \sigma'_d \text{ et } \sigma_h C''_y = \sigma''_d$$

qui représentent 3 plans diagonaux formés respectivement par les couples d'axes,

$$(C_y, \vec{e}_3) ; (C'_y, \vec{e}_3) \text{ et } (C''_y, \vec{e}_3) .$$

$$\sigma_h C_3 = S_3 ; \sigma_h C_3^2 = S_3^2 ; IC_3 = S_6^5 \text{ et } IC_3^2 = S_6$$

représentent 4 rotations-réflexions •

$$IC_y = \sigma_v ; IC'_y = \sigma'_v \text{ et } IC''_y = \sigma''_v$$

3 plans verticaux ayant pour normales respectives  $C_y$ ,  $C'_y$  et  $C''_y$ .

$$I\sigma_d = C_x ; I\sigma'_d = C'_x \text{ et } I\sigma''_d = C''_x$$

3 axes d'ordre 2 de normales respectives :

$$\vec{\mu}_x = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} ; \vec{\mu}'_x = \begin{pmatrix} -1/2 \\ \sqrt{3}/2 \\ 0 \end{pmatrix} \text{ et } \vec{\mu}''_x = \begin{pmatrix} -1/2 \\ -\sqrt{3}/2 \\ 0 \end{pmatrix}$$

L'ensemble de ces opérations constituent les 24 opérations de symétrie du groupe ponctuel  $D_{6h}$  ; la notation utilisée est celle de G.F. KOSTER [17].



Par la méthode active qui consiste à conserver les axes fixes des coordonnées et à faire subir les opérations de symétrie aux directions de l'espace, on obtient les matrices représentant les 24 opérations de symétrie de l'appendice [B.I] ; ceci nous permet de dresser la table de multiplication du groupe ponctuel  $D_{6h}$  donnée en appendice [B.III].

On rassemble ensuite ces éléments en classes ; le nombre de classes du groupe  $D_{6h}$  étant égal à 12 on obtient 12 représentations irréductibles [22] dont la table des caractères est donnée en appendice [B.III], l'appendice [B.IV] donne l'action des opérations de symétrie du groupe sur une fonction des coordonnées  $f(x,y,z)$ .

### §.B.5 RESEAU RECIPROQUE

#### B.5.1 PREMIERE ZONE DE BRILLOUIN

A l'aide des translations primitives  $\vec{c}_1, \vec{c}_2, \vec{c}_3$  et l'équation :

$$\vec{c}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad \text{avec } i, j = 1, 2, 3 \quad \text{[B.5.1]}$$

nous définissons les vecteurs des translations primitives du réseau réciproque par les équations :

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{\Omega} \vec{c}_2 \wedge \vec{c}_3 ; \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{\Omega} \vec{c}_3 \wedge \vec{c}_1 \text{ et } \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{\Omega} \vec{c}_1 \wedge \vec{c}_2 \quad \text{[B.5.2]}$$

ce qui fournit,

$$\begin{aligned} \vec{b}_1 &= \alpha (\sqrt{3} \vec{e}_x + \vec{e}_y) \\ \vec{b}_2 &= 2\alpha \cdot \vec{e}_y \\ \vec{b}_3 &= 2\beta \cdot \vec{e}_z \end{aligned} \quad \text{[B.5.3]}$$

et donc tout noeud du réseau réciproque sera défini par une translation primitive de cet espace ; elle s'écrit :

$$\vec{k}_m = m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 + m_3 \vec{b}_3 \quad \text{[B.5.4]}$$

$m_1, m_2$  et  $m_3$  des entiers quelconques.

La première zone de Brillouin de la figure [B.4] est obtenue en traçant les plans médiateurs des segments liant un noeud arbitraire donné du réseau réciproque (noté  $\Gamma$  sur la figure), à ses proches voisins.

Le nombre d'éléments du groupe ponctuel  $D_{6h}$  est de 24, il suffit par conséquent de considérer le 1/24 du volume de la première zone de Brillouin [22].

Dans ce secteur réduit, nous avons mis en évidence tous les points et directions particulières, la notation utilisée est celle de G.F. KOSTER [17].

En partant du point  $\Gamma$  nous avons calculé l'ensemble des coordonnées des points et directions particulières de symétrie et ceci dans le repère ( $\Gamma$ XYZ) ; nous les donnons dans la table [B.IV].

### B.5.2 GROUPE DU VECTEUR D'ONDE $\vec{k}_i$

Chaque direction  $\vec{k}_i$  de symétrie de la première zone de Brillouin est caractérisée par une symétrie ponctuelle locale, et on définit le groupe du vecteur d'onde noté  $g(\vec{k}_i)$  en  $\vec{k}_i$  par l'ensemble des opérations de symétrie  $S$  du groupe global  $D_{6h}$ , telle que l'action de  $S$  laisse  $\vec{k}_i$  invariant ou le transforme en un vecteur  $\vec{k}'_i$  équivalent tel que :

$$S\vec{k}_i = \vec{k}'_i = \vec{k}_i + \vec{k}_m \quad [B.5.5]$$

$\vec{k}_m$  étant un vecteur du réseau réciproque donné par l'équation [B.5.4]

Nous obtenons pour les différents points et directions particuliers  $\vec{k}_i$  de la première zone de Brillouin les résultats de la table [B.IV] les différents groupes  $g(\vec{k}_i)$  sont notés et les opérations de symétrie qui leur correspondent précisées.



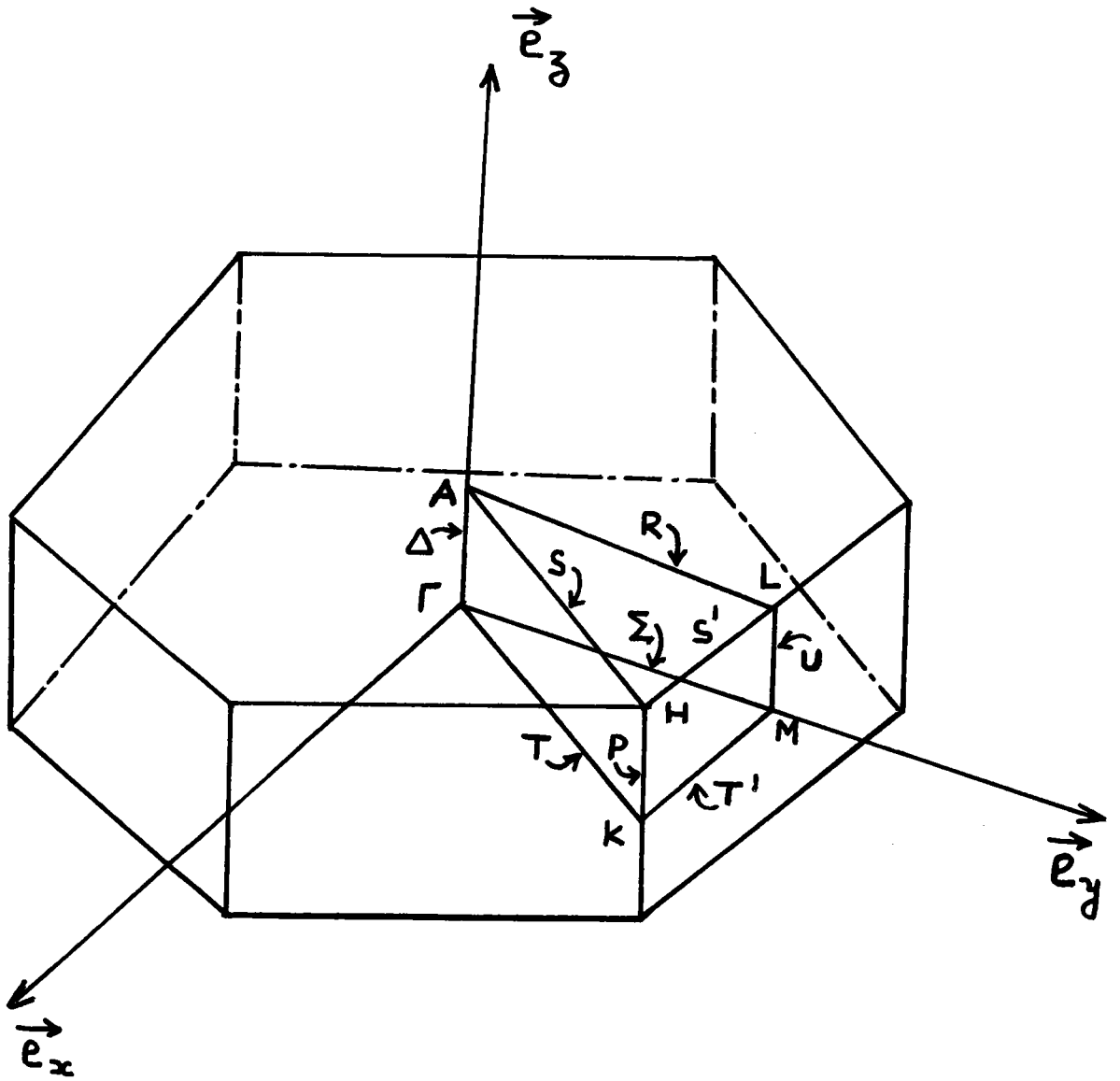


FIGURE [B.4] ZONE DE BRILLOUIN DU GRAPHITE

### B.5.3 REPRESENTATIONS IRREDUCTIBLES DES GROUPEs $g(\vec{k}_i)$ .

Après avoir mis en évidence l'ensemble des groupes des vecteurs d'onde  $\vec{k}_i$ , nous avons besoin de leurs représentations irréductibles et leurs caractères pour le calcul des fonctions de base symétrisées, que nous utiliserons pour la construction des fonctions d'onde cristallines du graphite.

Nous donnons donc l'ensemble de ces représentations et leurs caractères pour tous les groupes  $g(\vec{k}_i)$  de la table [B.IV], et ceci dans les tables [B.V].

L'ensemble des tables des caractères ont été obtenues par produit direct [23] des groupes de petit ordre par les groupes triviaux  $C_{1h} = \{E, \sigma_h\}$  et  $C_i = \{E, I\}$ . Notons le fait que nous avons indiqué l'ensemble de ces représentations par  $g$ ,  $u$  et le prime. Par exemple  $\Gamma_{1g}$  (cf. appendice [B.I]) est symétrique par rapport à l'inversion  $I$  et à  $\sigma_h$ , le contraire se produit pour  $\Gamma'_{1u}$ ;  $\Gamma'_{3g}$  est symétrique par rapport à l'inversion mais non symétrique par rapport à  $\sigma_h$ .

### B.5.4 RELATIONS DES COMPATIBILITES

Considérons un groupe  $g(\vec{k}_i)$  et sous groupe  $g(\vec{k}_j)$ . Pour une représentation donnée de  $g(\vec{k}_i)$ , donnons nous les matrices qui représentent les éléments du sous-groupe, nous obtenons par cette voie une représentation du sous-groupe  $g(\vec{k}_j)$  qui est en général réductible et peut être décomposée en un nombre de représentations irréductibles du sous-groupe  $g(\vec{k}_j)$  que nous disons compatibles [23] avec la représentation irréductible choisie de  $g(\vec{k}_i)$ .

Nous donnons dans les tables [B.VI] l'ensemble de ces relations des compatibilités entre les différentes représentations irréductibles de l'ensemble des groupes  $g(\vec{k}_i)$  [24]. Ces relations de compatibilités offrent un critère de vérification pour les tables des caractères ce qui est fondamental pour un calcul approprié des fonctions de base symétrisées.

TABLE [B. IV]  
DIRECTIONS, OPERATIONS ET GROUPES DE SYMETRIE

Points et directions particuliers de symétrie de la première zone de Brillouin .	Opérations de symétrie laissant $\vec{k}_i$ invariant ou le transforme en un vecteur équivalent .	Groupe $G(\vec{k}_i)$
$\vec{k}_T = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$	$\{E, C_{2z}, 2C_3, 2C_6, 3C_2, 3C_2, I, \sigma_h, 2S_6, 2S_3, 3\sigma_v, 3\sigma_d\}$	$D_{6h}$
$\vec{k}_\Delta = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ k_z \end{pmatrix} ; 0 < k_z < \beta$	$\{E, C_{2z}, 2C_3, 2C_6, 3\sigma_d, 3\sigma_v\}$	$C_{6v}$
$\vec{k}_A = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \beta \end{pmatrix}$	$\{E, C_{2z}, 2C_3, 2C_6, 3C_2, 3C_2, I, \sigma_h, 2S_6, 2S_3, 3\sigma_v, 3\sigma_d\}$	$D_{6h}$
$\vec{k}_Z = \begin{pmatrix} 0 \\ k_y \\ 0 \end{pmatrix} ; 0 < k_y < \alpha$	$\{E, C_2, \sigma_h, \sigma_d\}$	$C_{2v}$
$\vec{k}_R = \begin{pmatrix} 0 \\ k_y \\ \beta \end{pmatrix} ; 0 < k_y < \alpha$	$\{E, C_2, \sigma_h, \sigma_d\}$	$C_{2v}$
$\vec{k}_M = \begin{pmatrix} 0 \\ \alpha \\ 0 \end{pmatrix}$	$\{E, C_{2z}, C_2, C_2, I, \sigma_h, \sigma_v, \sigma_v', \sigma_v''\}$	$D_{2h}$
$\vec{k}_U = \begin{pmatrix} 0 \\ \alpha \\ k_z \end{pmatrix} ; 0 < k_z < \beta$	$\{E, C_{2z}, \sigma_v, \sigma_d\}$	$C_{2v}$
$\vec{k}_L = \begin{pmatrix} 0 \\ \alpha \\ \beta \end{pmatrix}$	$\{E, C_{2z}, C_2, C_2, I, \sigma_h, \sigma_v, \sigma_v', \sigma_v''\}$	$D_{2h}$
$\vec{k}_T' = \begin{pmatrix} k_x \\ \alpha \\ 0 \end{pmatrix} ; 0 < k_x < \frac{\alpha}{\sqrt{3}}$	$\{E, C_2, \sigma_h, \sigma_v\}$	$C_{2v}$
$\vec{k}_S' = \begin{pmatrix} k_x \\ \alpha \\ \beta \end{pmatrix} ; 0 < k_x < \frac{\alpha}{\sqrt{3}}$	$\{E, C_2, \sigma_h, \sigma_v\}$	$C_{2v}$
$\vec{k}_K = \begin{pmatrix} \alpha/\sqrt{3} \\ \alpha \\ 0 \end{pmatrix}$	$\{E, 2C_3, 3C_2, \sigma_h, 2S_3, 3\sigma_v\}$	$D_{3h}$
$\vec{k}_P = \begin{pmatrix} \alpha/\sqrt{3} \\ \alpha \\ k_z \end{pmatrix} ; 0 < k_z < \beta$	$\{E, C_3, C_3^2, \sigma_v, \sigma_v', \sigma_v''\}$	$C_{3v}$
$\vec{k}_H = \begin{pmatrix} \alpha/\sqrt{3} \\ \alpha \\ \beta \end{pmatrix}$	$\{E, 2C_3, 3C_2, \sigma_h, 2S_3, 3\sigma_v\}$	$D_{3h}$
$\vec{k}_T = \begin{pmatrix} k_x \\ \sqrt{3}/2 \\ 0 \end{pmatrix} \cdot \frac{\lambda 2\alpha}{\sqrt{3}} ; 0 < \lambda < 1$	$\{E, C_2, \sigma_h, \sigma_v\}$	$C_{2v}$
$\vec{k}_S = \begin{pmatrix} \lambda\alpha/\sqrt{3} \\ \lambda\alpha \\ \beta \end{pmatrix} ; 0 < \lambda < 1$	$\{E, C_2, \sigma_h, \sigma_v\}$	$C_{2v}$

TABLES [B.VI]

TABLES DES CARACTERES DES GROUPES DES  
VECTEURS D'ONDE DU SECTEUR FONDAMENTAL  
DE LA PREMIERE ZONE DE BRILLOUIN

	E	$2C_3$	$3C_2$
$P_1$	1	1	1
$P_2$	1	1	-1
$P_3$	2	-1	0

Direction: P. Groupe  $C_{3V}$

	E	$2C_3$	$3C_2$	$\sigma_h$	$2S_3$	$3C_2'$
$K_1 ; H_1$	1	1	1	1	1	1
$K_2 ; H_2$	1	1	-1	1	1	-1
$K_3 ; H_3$	2	-1	0	2	-1	0
$K_1' ; H_1'$	1	1	1	-1	-1	-1
$K_2' ; H_2'$	1	1	-1	-1	-1	1
$K_3' ; H_3'$	2	-1	0	-2	1	0

Points: K ; H . Groupe  $D_{3h} = D_3 \times C_{1h}$

TABLES [B.V] (SUITE)

	E	$C_x$	$\sigma_h$	$\sigma_v$
$(TS)_1$	1	1	1	1
$(TS)_2$	1	-1	1	-1
$(TS)'_1$	1	1	-1	-1
$(TS)'_2$	1	-1	-1	1

Directions: T; S'. Groupe  $C_{2V}$

	E	$C_x''$	$\sigma_h$	$\sigma_v''$
$T_1, S_1$	1	1	1	1
$T_2, S_2$	1	-1	1	-1
$T'_1, S'_1$	1	1	-1	-1
$T'_2, S'_2$	1	-1	-1	1

Directions: T; S. Groupe  $C_{2V}$

	E	$C_{2z}$	$\sigma_d$	$\sigma_v$
$U_1$	1	1	1	1
$U_2$	1	-1	1	-1
$U_3$	1	1	-1	-1
$U_4$	1	-1	-1	1

Direction: U. Groupe  $C_{2V}$

	E	$C_y$	$\sigma_h$	$\sigma_d$
$\Sigma_1, R_1$	1	1	1	1
$\Sigma_2, R_2$	1	-1	1	-1
$\Sigma'_1, R'_1$	1	1	-1	-1
$\Sigma'_2, R'_2$	1	-1	-1	1

Directions:  $\Sigma$ ; R. Groupe  $C_{2V}$

TABLES [B.V] (SUITE)

	E	$C_{2z}$	$2C_3$	$2C_6$	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$
$\Delta_1$	1	1	1	1	1	1
$\Delta_2$	1	1	1	1	-1	-1
$\Delta_3$	1	-1	1	-1	-1	-1
$\Delta_4$	1	-1	1	-1	1	-1
$\Delta_5$	2	-2	-1	1	0	0
$\Delta_6$	2	2	-1	-1	0	0

Direction:  $\Delta$  . Groupe  $C_{6v}$

	E	$C_{2z}$	$C_y$	$C_x$	I	$\sigma_h$	$\sigma_v$	$\sigma_d$
$M_{1g} ; L_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1
$M'_{2g} ; L'_{2g}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
$M_{3g} ; L_{3g}$	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1
$M'_{4g} ; L'_{4g}$	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1
$M'_{1u} ; L'_{1u}$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
$M_{2u} ; L_{2u}$	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1
$M'_{3u} ; L'_{3u}$	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1
$M_{4u} ; L_{4u}$	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1

Points: M;L . Groupe  $D_{2h} = D_2 \times Ci$

TABLES [B.VI]

RELATIONS DES COMPATIBILITES

Compatibilités entre  $\Gamma$  et : M et L ; K et H ; T et S ; T' et S' ;  
 $\Sigma$  et R ; U ; P ;

$\Gamma_{1g}$	$\Gamma_{2g}$	$\Gamma'_{3g}$	$\Gamma'_{4g}$	$\Gamma'_{5g}$	$\Gamma_{6g}$	$\Gamma'_{1U}$	$\Gamma'_{2U}$	$\Gamma_{3U}$	$\Gamma_{4U}$	$\Gamma_{5U}$	$\Gamma'_{6U}$
$M_{1g}$	$M_{3g}$	$M'_{2g}$	$M'_{4g}$	$M'_{2g} + M'_{4g}$	$M_{1g} + M_{3g}$	$M'_{1U}$	$M'_{3U}$	$M_{2U}$	$M_{4U}$	$M_{2U} + M_{4U}$	$M'_{1U} + M'_{3U}$
$K_1$	$K_2$	$K'_2$	$K'_1$	$K'_3$	$K_3$	$K'_1$	$K'_2$	$K_2$	$K_1$	$K_3$	$K'_3$
$T_1$	$T_2$	$T'_2$	$T'_1$	$T'_1 + T'_2$	$T_1 + T_2$	$T'_{1U}$	$T'_2$	$T_2$	$T_1$	$T_1 + T_2$	$T'_1 + T'_2$
$(TS)_1$	$(TS)_2$	$(TS)'_2$	$(TS)'_1$	$(TS)'_1 + (TS)'_2$	$(TS)_1 + (TS)_2$	$(TS)'_1$	$(TS)'_2$	$(TS)_2$	$(TS)_1$	$(TS)_1 + (TS)_2$	$(TS)'_1 + (TS)'_2$
$\Sigma_1$	$\Sigma_2$	$\Sigma'_1$	$\Sigma'_2$	$\Sigma'_1 + \Sigma'_2$	$\Sigma_1 + \Sigma_2$	$\Sigma'_1$	$\Sigma'_2$	$\Sigma_1$	$\Sigma_2$	$\Sigma_1 + \Sigma_2$	$\Sigma'_1 + \Sigma'_2$
$U_1$	$U_3$	$U_4$	$U_2$	$U_2 + U_4$	$U_1 + U_3$	$U_3$	$U_1$	$U_2$	$U_4$	$U_2 + U_4$	$U_1 + U_3$
$P_1$	$P_2$	$P_1$	$P_2$	$P_3$	$P_3$	$P_2$	$P_1$	$P_2$	$P_1$	$P_3$	$P_3$
$\Delta_1$	$\Delta_2$	$\Delta_3$	$\Delta_4$	$\Delta_5$	$\Delta_6$	$\Delta_2$	$\Delta_1$	$\Delta_4$	$\Delta_3$	$\Delta_5$	$\Delta_6$

TABLES [B.VII] (SUITE)

Compatibilités entre K et : T et S ; T' et S' ; P .

$K_1$	$K_2$	$K_3$	$K'_1$	$K'_2$	$K'_3$
$T_1$	$T_2$	$T_1 + T_2$	$T'_1$	$T'_2$	$T'_1 + T'_2$
$(TS)_1$	$(TS)_2$	$(TS)_1 + (TS)_2$	$(TS)'_1$	$(TS)'_2$	$(TS)'_1 + (TS)'_2$
$P_1$	$P_2$	$P_3$	$P_2$	$P_1$	$P_3$

Compatibilités entre  $\Delta$  et : U ; P .

$\Delta_1$	$\Delta_2$	$\Delta_3$	$\Delta_4$	$\Delta_5$	$\Delta_6$
$U_1$	$U_3$	$U_4$	$U_2$	$U_2 + U_4$	$U_1 + U_3$
$P_1$	$P_2$	$P_1$	$P_2$	$P_3$	$P_3$

Compatibilités entre M et : U ;  $\Sigma$  et R ; T' et S' ; P .

$M_{1g}$	$M'_{2g}$	$M_{3g}$	$M'_{4g}$	$M'_{1u}$	$M_{2u}$	$M'_{3u}$	$M_{4u}$
$U_1$	$U_4$	$U_3$	$U_2$	$U_3$	$U_2$	$U_1$	$U_4$
$\Sigma_1$	$\Sigma'_1$	$\Sigma_2$	$\Sigma'_2$	$\Sigma'_1$	$\Sigma_1$	$\Sigma'_2$	$\Sigma_2$
$(TS)_1$	$(TS)'_2$	$(TS)_2$	$(TS)'_1$	$(TS)'_1$	$(TS)_2$	$(TS)'_2$	$(TS)_1$



## §.B.6 FONCTIONS DE BASE SYMETRISEES DU GRAPHITE TYPE HEXAGONAL

Pour le calcul des fonctions de base symétrisées nous utilisons comme fonctions de départ les fonctions dénommées orbitales atomiques et qui sont communément notées [25] s,p,d,f,g,...

Elles s'expriment comme des combinaisons linéaires d'harmoniques sphériques de même l et sont solutions de l'équation de Schrödinger de l'atome d'hydrogène et des hydrogénoïdes dans le modèle d'un potentiel sphérique [26].

De façon naturelle nous les nommons harmoniques réelles et les définissons [26] par :

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = \sqrt{2} \cdot \left\{ \frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!} \right\} P_l^m(\cos\theta) \cos(m\varphi)$$

$$Y_l^{-m}(\theta, \varphi) = \sqrt{2} \cdot \left\{ \frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!} \right\} P_l^m(\cos\theta) \sin(m\varphi)$$

et

$$Y_l^0(\theta) = \left\{ \frac{2l+1}{4\pi} \right\}^{1/2} P_l(\cos\theta) = Y_{l0} \quad \text{[B.6.1]}$$

m étant positif.

Notons que ces fonctions vérifient les relations d'orthonormalité,

$$\langle Y_l^m | Y_{l'}^m \rangle = \delta_{ll'}$$

[B.6.2]

$$\langle Y_l^{-m} | Y_{l'}^{-m} \rangle = \delta_{ll'}$$

$$\text{et, } \langle Y_l^m | Y_{l'}^{-m} \rangle = 0$$

propriétés que nous souhaitons avoir pour former une base de l'espace vectoriel formé par ces fonctions.

En coordonnées sphériques, nous avons dans un repère (OXYZ) (cf. figure [A.3]), les relations :

$$\begin{cases} x = r \sin \theta \cos \varphi \\ y = r \sin \theta \sin \varphi \\ z = r \cos \theta \end{cases} \quad \text{[B.6.3]}$$

et nous donnons dans la table [B.VIII] l'ensemble de ces fonctions jusqu'à la valeur  $l = 4$  justifiée par des critères de règle de sélection que nous étudierons au chapitre C.

Pour l'obtention des fonctions de base symétrisées, nous utilisons la technique de l'opérateur de projection [23] qui a la propriété d'extraire d'une fonction quelconque des coordonnées  $f(x,y,z)$  sa partie qui se transforme selon la  $k^{\text{ième}}$  ligne d'une représentation irréductible donnée pour un groupe de symétrie fixé ; cet opérateur de projection opère selon,

$$P^{\Gamma_i} f(\vec{r}) = \frac{g_{\Gamma_i}}{h} \sum_S \chi^*(s)^{\Gamma_i} O_S f(\vec{r}) = \frac{g_{\Gamma_i}}{h} \sum_S \chi^*(s)^{\Gamma_i} f(S^{-1}\vec{r}) \quad \text{[B.6.4]}$$

$g_{\Gamma_i}$  et  $\chi^*(s)^{\Gamma_i}$  représentent respectivement la dimension et le complexe conjugué du caractère de l'opération de symétrie  $S$ , selon la représentation  $\Gamma_i$  du groupe d'ordre  $h$ . Nous considérons d'autre part que cette technique et les résultats obtenus sont tout à fait généraux et le choix de la méthode de calcul de structure des bandes d'énergie n'affecte en rien ce calcul.

On peut affirmer par conséquent que ces fonctions de base symétrisées sont utilisables pour d'autres méthodes de calcul des bandes d'énergie électroniques autres que la K.K.R ; tels que la méthode des ondes planes augmentées ("APW"), la méthode des combinaisons linéaires des orbitales atomiques ("LCAO") et autres.

TABLE [B.VIII] FONCTIONS HARMONIQUES REELLES

Etat s	l=0	$y_0^0 = Y_{00} = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$
Etat p	l=1	$y_1^{-1} = \frac{i}{\sqrt{2}} \{ Y_{1-1} + Y_{11} \} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cdot \frac{y}{r} = P_y$ $y_1^0 = Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cdot \frac{z}{r} = P_z$ $y_1^1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ -Y_{11} + Y_{1-1} \} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cdot \frac{x}{r} = P_x$
Etat d	l=2	$y_2^{-2} = \frac{i}{\sqrt{2}} \{ Y_{2-2} - Y_{22} \} = \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \cdot \sqrt{3} \cdot \frac{xy}{r^2} = d_{xy}$ $y_2^{-1} = \frac{i}{\sqrt{2}} \{ Y_{2-1} + Y_{21} \} = \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \cdot \sqrt{3} \cdot \frac{yz}{r^2} = d_{yz}$ $y_2^0 = Y_{20} = \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \cdot \sqrt{\frac{1}{4}} \cdot \frac{(3z^2 - r^2)}{r^2} = d_{3z^2 - r^2}$ $y_2^1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ -Y_{21} + Y_{2-1} \} = \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \cdot \sqrt{3} \cdot \frac{xz}{r^2} = d_{xz}$ $y_2^2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ Y_{22} + Y_{2-2} \} = \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \cdot \sqrt{\frac{3}{4}} \cdot \frac{(x^2 - y^2)}{r^2} = d_{x^2 - y^2}$
Etat f	l=3	$y_3^{-3} = \frac{i}{\sqrt{2}} \{ Y_{3-3} + Y_{33} \} = \sqrt{\frac{7}{4\pi}} \cdot \sqrt{\frac{5}{8}} \cdot \frac{(3x^2 - r^2)}{r^3} \cdot y = f_{y(3x^2 - r^2)}$ $y_3^{-2} = \frac{i}{\sqrt{2}} \{ Y_{3-2} - Y_{32} \} = \sqrt{\frac{7}{4\pi}} \cdot \sqrt{15} \cdot \frac{xyz}{r^3} = f_{xyz}$ $y_3^{-1} = \frac{i}{\sqrt{2}} \{ Y_{3-1} + Y_{31} \} = \sqrt{\frac{7}{4\pi}} \cdot \sqrt{\frac{3}{8}} \cdot \frac{(5z^2 - r^2)}{r^3} \cdot y = f_{y(5z^2 - r^2)}$ $y_3^0 = Y_{30} = \sqrt{\frac{7}{4\pi}} \cdot \frac{(5z^2 - 3r^2)}{r^3} \cdot z = f_{z(5z^2 - 3r^2)}$ $y_3^1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ Y_{3-1} + Y_{31} \} = \sqrt{\frac{7}{4\pi}} \cdot \sqrt{\frac{3}{8}} \cdot \frac{(5z^2 - r^2)}{r^3} \cdot x = f_{x(5z^2 - r^2)}$ $y_3^2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ -Y_{31} + Y_{3-1} \} = \sqrt{\frac{7}{4\pi}} \cdot \sqrt{\frac{15}{4}} \cdot \frac{(x^2 - y^2)}{r^3} \cdot y = f_{y(x^2 - y^2)}$ $y_3^3 = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ -Y_{33} + Y_{3-3} \} = \sqrt{\frac{7}{4\pi}} \cdot \sqrt{\frac{5}{8}} \cdot \frac{(x^2 - 3y^2)}{r^3} \cdot x = f_{x(x^2 - 3y^2)}$

TABLE [B.VIII] (SUITE)

<p>Etat g</p>	<p>l=4</p>	$y_4^{-4} = \frac{i}{\sqrt{2}} \{ Y_{4-4} - Y_{44} \} = \sqrt{\frac{9}{4\pi}} \cdot \sqrt{\frac{35}{4}} \cdot \frac{(x^2 - y^2)}{r^4} \cdot xy = G_{xy(x^2 - y^2)}$ $y_4^{-3} = \frac{i}{\sqrt{2}} \{ Y_{4-3} + Y_{43} \} = \sqrt{\frac{9}{4\pi}} \sqrt{\frac{35}{8}} \cdot \frac{(3x^2 - y^2)}{r^4} \cdot xz$ $y_4^{-2} = \frac{i}{\sqrt{2}} \{ Y_{4-2} - Y_{42} \} = \sqrt{\frac{9}{4\pi}} \sqrt{\frac{5}{4}} \cdot \frac{(7z^2 - r^2)}{r^4} \cdot xy$ $y_4^{-1} = \frac{i}{\sqrt{2}} \{ Y_{4-1} + Y_{41} \} = \sqrt{\frac{9}{4\pi}} \sqrt{\frac{5}{8}} \cdot \frac{(7z^2 - 3r^2)}{r^4} \cdot xz$ $y_4^0 = Y_{40} = \sqrt{\frac{9}{4\pi}} \cdot \sqrt{\frac{1}{64}} \cdot \frac{(35z^4 - 30z^2r^2 + 3r^4)}{r^4}$ $y_4^1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ -Y_{41} + Y_{4-1} \} = \sqrt{\frac{9}{4\pi}} \sqrt{\frac{5}{8}} \cdot \frac{(7z^2 - r^2)}{r^4} \cdot (x^2 - y^2)$ $y_4^2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ Y_{42} + Y_{4-2} \} = \sqrt{\frac{9}{4\pi}} \sqrt{\frac{5}{16}} \cdot \frac{(7z^2 - r^2)}{r^4} \cdot xz$ $y_4^3 = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ -Y_{43} + Y_{4-3} \} = \sqrt{\frac{9}{4\pi}} \sqrt{\frac{35}{8}} \cdot \frac{(x^2 - 3y^2)}{r^4} \cdot xz$ $y_4^4 = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ Y_{44} + Y_{4-4} \} = \sqrt{\frac{9}{4\pi}} \sqrt{\frac{35}{64}} \cdot \frac{(x^4 + y^4 - 6x^2y^2)}{r^4} = G_{x^4 + y^4 - 6x^2y^2}$
-------------------	------------	---

Nous donnons dans les tables [B.VIII] l'ensemble de toutes les fonctions de base symétrisées pour toutes les représentations irréductibles de tous les groupes de symétrie  $g(\vec{k}_i)$  selon les différents points et directions  $\vec{k}_i$  du secteur réduit de la première zone de BRILLOUIN du graphite structure type hexagonal.

Pour les représentations de dimension 2, nous avons mis entre parenthèses les fonctions de base symétrisées pour notifier le fait que pour une même valeur de  $l$  et pour ces représentations, nous avons toujours deux fonctions :  $y_2^m$  et  $y_2^{-m}$ . Nous noterons enfin qu'il se produit pour les directions T et S qui vont vers le coin de zone une "hybridation" de ces fonctions. Elles ont été normées à l'unité par l'introduction du facteur  $1/2$  respectant ainsi les propriétés [B.6.2].

TABLE [B.VIII]

FONCTIONS DE BASE SYMETRISEES DU  
GRAPHITE TYPE HEXAGONALE

$\Gamma_{1g}; A_{1g}$	$\psi_0^0; \psi_2^0; \psi_4^0$
$\Gamma'_{3g}; A'_{3g}$	$\psi_4^3$
$\Gamma'_{4g}; A'_{4g}$	$\psi_4^{-3}$
$\Gamma'_{5g}; A'_{5g}$	$(\psi_2^1, \psi_2^{-1}); (\psi_4^1, \psi_4^{-1})$
$\Gamma_{6g}; A_{6g}$	$(\psi_2^2, \psi_2^{-2}); (\psi_4^2, \psi_4^{-2}); (\psi_4^4, \psi_4^{-4})$
$\Gamma_{2u}; A'_{2u}$	$\psi_1^0; \psi_3^0$
$\Gamma_{3u}; A_{3u}$	$\psi_3^{-3}$
$\Gamma_{4u}; A_{4u}$	$\psi_3^3$
$\Gamma_{5u}; A_{5u}$	$(\psi_1^1, \psi_1^{-1}); (\psi_3^1, \psi_3^{-1})$
$\Gamma'_{6u}; A'_{6u}$	$(\psi_3^2, \psi_3^{-2})$
$\Delta_1$	$\psi_0^0; \psi_1^0; \psi_2^0; \psi_3^0; \psi_4^0$
$\Delta_3$	$\psi_3^3; \psi_4^3$
$\Delta_4$	$\psi_3^{-3}; \psi_4^{-3}$
$\Delta_5$	$(\psi_1^1, \psi_1^{-1}); (\psi_2^1, \psi_2^{-1}); (\psi_3^1, \psi_3^{-1}); (\psi_4^1, \psi_4^{-1})$
$\Delta_6$	$(\psi_2^2, \psi_2^{-2}); (\psi_3^2, \psi_3^{-2}); (\psi_4^2, \psi_4^{-2}); (\psi_4^4, \psi_4^{-4})$

TABLE [B.VIII] (SUITE)

$\Sigma_1; R_1$	$\gamma_0^0; \gamma_1^{-1}; \gamma_2^0; \gamma_2^2; \gamma_3^{-1}; \gamma_3^{-3}; \gamma_4^0; \gamma_4^2$
$\Sigma_2; R_2$	$\gamma_1^1; \gamma_2^{-2}; \gamma_3^1; \gamma_3^3; \gamma_4^{-2}; \gamma_4^{-4}$
$\Sigma'_1; R'_1$	$\gamma_2^1; \gamma_3^{-2}; \gamma_4^1; \gamma_4^3$
$\Sigma'_2; R'_2$	$\gamma_1^0; \gamma_2^{-1}; \gamma_3^0; \gamma_3^2; \gamma_4^{-1}; \gamma_4^{-3}$
$M_{1g}; L_{1g}$	$\gamma_0^0; \gamma_2^0; \gamma_2^2; \gamma_4^0; \gamma_4^2; \gamma_4^4$
$M'_{2g}; L'_{2g}$	$\gamma_2^1; \gamma_4^1; \gamma_4^3$
$M_{3g}; L_{3g}$	$\gamma_2^{-2}; \gamma_4^{-2}; \gamma_4^{-4}$
$M'_{4g}; L'_{4g}$	$\gamma_2^{-1}; \gamma_4^{-1}; \gamma_4^{-3}$
$M'_{1u}; L'_{1u}$	$\gamma_3^{-2}$
$M_{2u}; L_{2u}$	$\gamma_1^{-1}; \gamma_3^{-1}; \gamma_3^{-3}$
$M'_{3u}; L'_{3u}$	$\gamma_1^1; \gamma_3^0; \gamma_3^2$
$M'_{4u}; L'_{4u}$	$\gamma_1^1; \gamma_3^1; \gamma_3^3$
$U_1$	$\gamma_0^0; \gamma_1^0; \gamma_2^0; \gamma_2^2; \gamma_3^0; \gamma_4^0; \gamma_4^2; \gamma_4^4$
$U_2$	$\gamma_1^{-1}; \gamma_2^{-1}; \gamma_3^{-1}; \gamma_3^{-3}; \gamma_4^{-1}; \gamma_4^{-3}$
$U_3$	$\gamma_2^{-2}; \gamma_3^{-2}; \gamma_4^{-2}; \gamma_4^{-4}$

TABLE [B.VIII] (SUITE)

$U_4$	$y_1^1; y_2^1; y_3^1; y_3^3; y_4^1; y_4^3$
$(TS)_1$	$y_0^0; y_1^1; y_2^0; y_2^2; y_3^1; y_3^3; y_4^0; y_4^2; y_4^4$
$(TS)_2$	$y_1^{-1}; y_2^{-2}; y_3^{-1}, y_3^{-3}, y_4^{-2}; y_4^{-4}$
$(TS)_1'$	$y_2^{-1}; y_3^{-2}; y_4^{-1}; y_4^{-3}$
$(TS)_2'$	$y_1^0; y_2^1; y_3^0; y_3^2; y_4^1; y_4^3$
$K_1; H_1$	$y_0^0; y_2^0; y_3^3; y_4^0$
$K_2; H_2$	$y_3^{-3}$
$K_3; H_3$	$(y_1^1, y_1^{-1}); (y_2^2, y_2^{-2}); (y_3^1, y_3^{-1}); (y_4^2, y_4^{-2}); (y_4^4, y_4^{-4})$
$K_1'; H_1'$	$y_4^{-3}$
$K_2'; H_2'$	$y_1^0; y_3^0; y_4^3$
$K_3'; H_3'$	$(y_2^1, y_2^{-1}); (y_3^2, y_3^{-2}); (y_4^1, y_4^{-1})$
$P_1$	$y_0^0; y_1^0; y_2^0; y_3^0; y_3^3; y_4^0$
$P_2$	$y_3^{-3}; y_4^{-3}$
$P_3$	$(y_1^1, y_1^{-1}); (y_2^1, y_2^{-1}); (y_2^2, y_2^{-2})$



TABLES [B.VIII] (SUITE)

$T_1; S_1$	$y_0^0; [y_1^{T_1}]_1^{\pm 1} = \frac{1}{2} \{ y_1^1 + \sqrt{3} y_1^{-1} \}; y_2^0; y_3^3; y_4^0$
	$[y_3^{T_1}]_1^{\pm 1} = \frac{1}{2} \{ y_3^1 + \sqrt{3} y_3^{-1} \}; [y_4^{T_1}]_1^{\pm 2} = \frac{1}{2} \{ y_4^2 - \sqrt{3} y_4^{-2} \}$
	$[y_4^{T_1}]_1^{\pm 4} = \frac{1}{2} \{ y_4^4 + \sqrt{3} y_4^{-4} \}; [y_2^{T_2}]_1^{\pm 2} = \frac{1}{2} \{ y_2^2 - \sqrt{3} y_2^{-2} \}$
$T_2; S_2$	$[y_1^{T_2}]_1^{\pm 1} = \frac{1}{2} \{ -\sqrt{3} y_1^1 + y_1^{-1} \}; [y_2^{T_2}]_1^{\pm 2} = \frac{1}{2} \{ \sqrt{3} y_2^2 + y_2^{-2} \};$
	$[y_3^{T_2}]_1^{\pm 1} = \frac{1}{2} \{ -\sqrt{3} y_3^1 + y_3^{-1} \}; y_3^{-3}; [y_4^{T_2}]_1^{\pm 4} = \frac{1}{2} \{ -\sqrt{3} y_4^4 + y_4^{-4} \}$
$T_1'; S_1'$	$[y_2^{T_1'}]_1^{\pm 1} = \frac{1}{2} \{ -\sqrt{3} y_2^1 + y_2^{-1} \}; [y_3^{T_1'}]_1^{\pm 2} = \frac{1}{2} \{ \sqrt{3} y_3^2 + y_3^{-2} \}$
	$[y_4^{T_1'}]_1^{\pm 1} = \frac{1}{2} \{ -\sqrt{3} y_4^1 + y_4^{-1} \}; y_4^{-3}$
$T_2'; S_2'$	$y_1^0; [y_2^{T_2'}]_1^{\pm 1} = \frac{1}{2} \{ y_2^1 + \sqrt{3} y_2^{-1} \}; y_3^0; [y_3^{T_2'}]_1^{\pm 2} = \frac{1}{2} \{ y_3^2 - \sqrt{3} y_3^{-2} \}$
	$[y_4^{T_2'}]_1^{\pm 1} = \frac{1}{2} \{ y_4^1 + \sqrt{3} y_4^{-1} \}; y_4^3$

CHAPITRE C

COEFFICIENTS DE STRUCTURE  $D_{LM}^{jj'}$

§.C.1 INTRODUCTION DES COEFFICIENTS DE STRUCTURE  $D_{LM}^{jj'}(\vec{k}, \epsilon)$ .

Après avoir établi le déterminant séculaire qui représente la relation de dispersion  $E = E(\vec{k})$ , nous allons procéder au calcul des constantes de structure  $A_{l_m, l'_m}^{jj'}$  qui interviennent dans ses éléments.

En fait, d'après KOHN et ROSTOKER [4], les constantes  $A_{l_m, l'_m}^{jj'}$  ne sont pas toutes indépendantes et il y a moyen de les évaluer en fonction de nouveaux coefficients  $D_{LM}^{jj'}$ .

L'équation [A.2.9] montre que la fonction  $G_{\vec{k}}(\vec{\kappa}, \vec{\kappa}')$  ne dépend que de la différence  $\vec{R} = \vec{\kappa} - \vec{\kappa}'$  et nous pouvons écrire (cf. figure [A.2]) que :

$$\begin{aligned} \vec{R} &= \vec{\kappa} - \vec{\kappa}' = \vec{OM} - \vec{OM}' = \vec{OM}_j + \vec{M}_j M - \vec{OM}'_{j'} - \vec{M}'_{j'} M' \\ &= \vec{a}_j - \vec{a}_{j'} + \vec{\kappa}_j - \vec{\kappa}'_{j'} = \vec{a}_j - \vec{a}_{j'} + \vec{R}_{jj'} \end{aligned} \quad [C.1.1]$$

avec :

$$\vec{R}_{jj'} = \vec{\kappa}_j - \vec{\kappa}'_{j'} \quad [C.1.2]$$

Alors d'après KOHN et ROSTOKER [4] si on formule que :

$$\begin{aligned} G_{\vec{k}}(\vec{\kappa}, \vec{\kappa}') &= G_{\vec{R}}^{jj'}(\vec{R}_{jj'}) \\ &= -\frac{\delta_{jj'}}{4\pi} \frac{\cos(kR_{jj'})}{R_{jj'}} + \sum_{L, M} D_{LM}^{jj'} j_L(kR_{jj'}) Y_{LM}(\vec{R}_{jj'}) \end{aligned} \quad [C.1.3]$$

en identifiant les équations [C.1.3] et [A.4.11] on arrive à :

$$\begin{aligned} \sum_{LM} D_{LM}^{jj'} j_L(kR_{jj'}) Y_{LM}(\vec{R}_{jj'}) &= \sum_{l_m} \sum_{l'_m} A_{l_m, l'_m}^{jj'} \times \\ &\times j_{l_m}(k\kappa_j) \cdot j_{l'_m}(k\kappa'_{j'}) Y_{l_m}(\vec{\kappa}_j) Y_{l'_m}^*(\vec{\kappa}'_{j'}) \end{aligned} \quad [C.1.4]$$

Afin d'évaluer le produit  $j_L(kR_{jj'}) Y_{LM}(\vec{R}_{jj'})$  on développe l'onde plane  $e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{jj'}}$  en harmoniques sphériques selon :

$$e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{jj'}} = 4\pi \sum_{L'M'} i^{L'} j_L(kR_{jj'}) Y_{L'M'}^*(\vec{k}) \cdot Y_{L'M}(\vec{R}_{jj'}) \quad [C.1.5]$$

et,

$$\int_{\Omega_k} \sin \theta_k d\theta_k d\varphi_k e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{jj'}} Y_{LM}(\vec{k}) = 4\pi \sum_{L'M'} i^{L'} Y_{L'M'}(\vec{R}_{jj'}) j_{L'}(kR_{jj'}) \int_{\Omega_k} \sin \theta_k d\theta_k d\varphi_k Y_{L'M'}^*(\vec{k}) Y_{LM}(\vec{k}) = 4\pi i^L j_L(kR_{jj'}) Y_{LM}(\vec{R}_{jj'}) \quad [C.1.6]$$

nous obtenons,

$$j_L(kR_{jj'}) Y_{LM}(\vec{R}_{jj'}) = \frac{1}{4\pi i^L} \int_{\Omega_k} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{jj'}} Y_{LM}(\vec{k}) \sin \theta_k d\theta_k d\varphi_k \quad [C.1.7]$$

nous développons également l'onde plane  $e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{jj'}}$  en harmoniques sphériques selon :

$$e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}'_{j'})} = [4\pi]^2 \sum_{l m} \sum_{l' m'} i^{(l-l')} j_l(kr_j) j_{l'}(kr'_{j'}) \times Y_{lm}(\vec{r}_j) \cdot Y_{l'm'}^*(\vec{r}'_{j'}) \cdot Y_{lm}^*(\vec{k}) \cdot Y_{l'm'}(\vec{k}) \quad [C.1.8]$$

nous introduisons ce dernier résultat dans l'équation [C.1.4] et aboutissons à :

$$\sum_{l m} \sum_{l' m'} A_{lm; l'm'}^{jj'} j_l(kr_j) j_{l'}(kr'_{j'}) Y_{lm}(\vec{r}_j) \cdot Y_{l'm'}^*(\vec{r}'_{j'}) = 4\pi \sum_{l'm'} \sum_{l m} i^{(l-l')} j_l(kr_j) j_{l'}(kr'_{j'}) Y_{lm}(\vec{r}_j) Y_{l'm'}^*(\vec{r}'_{j'}) \times \sum_{LM} \frac{1}{i^L} D_{LM}^{jj'} \int Y_{LM}(\vec{k}) \cdot Y_{lm}^*(\vec{k}) Y_{l'm'}(\vec{k}) \sin \theta_k d\theta_k d\varphi_k \quad [C.1.9]$$

Il vient par identification,

$$A_{lm;l'm'}^{jj'} = 4\pi i^{(l-l')} \sum_{LM} \frac{1}{i^L} \times D_{LM}^{jj'} \times C_{lm;l'm'}^{LM} \quad [C.1.10]$$

Les coefficients  $C_{lm;l'm'}^{LM}$  dénommés ceux de GAUNT sont évalués à l'aide des relations de composition des harmoniques sphériques [27] par la formule de RACAHA [28] et on obtient :

$$C_{lm;l'm'}^{LM} = \int_{\Omega_k} Y_{LM}(\vec{k}) \cdot Y_{lm}^*(\vec{k}) Y_{l'm'}(\vec{k}) \sin \theta_k d\theta_k d\varphi_k$$

$$= (-1)^{m+M} \left\{ \frac{(2l+1)(2l'+1)}{4\pi(2L+1)} \right\}^{1/2} \times \langle l, l', 0, 0 | L, 0 \rangle \times \langle l, l', -m, m' | L, -M \rangle$$

[C.1.11]

les coefficients de CLEBSCH GORDAN [29]  $\langle l, l', 0, 0 | L, 0 \rangle$  et  $\langle l, l', -m, m' | L, -M \rangle$  évalués à l'aide des coefficients dits "3j" [30] ne seront différents de zéro qu'avec l'adjonction des deux conditions simultanées :

- i)  $M = m - m'$
- ii)  $L = |l-l'|; |l-l'|+2; |l-l'|+4; \dots; l+l'$

nous voyons par conséquent que la sommation sur M dans [C.1.10] est rendue inutile et on peut écrire sans confusion que :

$$A_{lm;l'm'}^{jj'} = 4\pi i^{(l-l')} \times \sum_L \frac{1}{i^L} D_{L; m-m'}^{jj'} \times C_{lm;l'm'}^{LM} \quad [C.1.12]$$

avec la propriété,

$$\left\{ A_{lm;l'm'}^{jj'} \right\}^* = A_{l'm'; lm}^{j'j} \quad [C.1.13]$$

ceci d'après la formulation [A.4.11].

Dans la présente étude nous nous limitons aux valeurs  $l_{\max}$  et  $l'_{\max}$  égal à 2 ce qui nous amène d'après les règles de sélection mentionnées plus haut à  $L_{\max} = 4$ , et donnons en Annexe I par l'intermédiaire d'un programme écrit en FORTRAN, nommé TRI.FOR, l'ensemble des sextuplets  $(l, l', m, m', L, m-m')$  et les valeurs numériques des coefficients  $C_{lm, l'm'}^{LM}$  qui leur correspondent, ce qui représente 126 coefficients.

### §.C.2 METHODOLOGIE DU CALCUL DES COEFFICIENTS $D_{LM}^{jj'}$

$D_{LM}^{jj'}$  Pour formuler analytiquement les coefficients de structure on utilise pour la fonction de Green le développement suivant (cf. Appendice [C.1]) :

$$G_{\vec{k}}(\vec{R}) = -\frac{1}{4\pi} \sum_{\vec{\lambda}_m} e^{i\vec{k} \cdot \vec{\lambda}_m} \frac{e^{ik\|\vec{R} - \vec{\lambda}_m\|}}{\|\vec{R} - \vec{\lambda}_m\|} \quad [C.2.1]$$

Le terme  $\frac{e^{ik\|\vec{R} - \vec{\lambda}_m\|}}{\|\vec{R} - \vec{\lambda}_m\|}$  est évalué à l'aide de la méthode d'EWALD [9]

selon,

$$\frac{e^{ik\|\vec{R} - \vec{\lambda}_m\|}}{\|\vec{R} - \vec{\lambda}_m\|} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty e^{-\left(\vec{R} - \vec{\lambda}_m\right)^2 \xi^2 + \frac{k^2}{4\xi^2}} d\xi \quad [C.2.2]$$

L'intégration dans [C.2.2] est effectuée suivant le contour ( $\Gamma$ ) du plan complexe (cf. figure [C.1]). Si maintenant ( $\Gamma$ ) est déformé sans altérer l'intégration dans [C.2.2] pour que à partir du point  $\eta=0$  de l'axe réel défini par  $\sqrt{\eta} = 2\xi$ , nous obtenons le contour (C) de la figure [C.2] et on pourra écrire formellement que :

$$G_{\vec{k}}(\vec{\lambda}) = G_{\vec{k}}^{(1)}(\vec{R}) + G_{\vec{k}}^{(2)}(\vec{R}) \quad [C.2.3]$$

avec,

$$G_{\vec{k}}^{(1)}(\vec{R}) = -\frac{1}{2\pi^{3/2}} \sum_{\vec{\lambda}_m} e^{i\vec{k} \cdot \vec{\lambda}_m} \int_0^{\frac{1}{2}\sqrt{\eta}} e^{-\left(\vec{R} - \vec{\lambda}_m\right)^2 \xi^2 + \frac{k^2}{4\xi^2}} d\xi \quad [C.2.4]$$

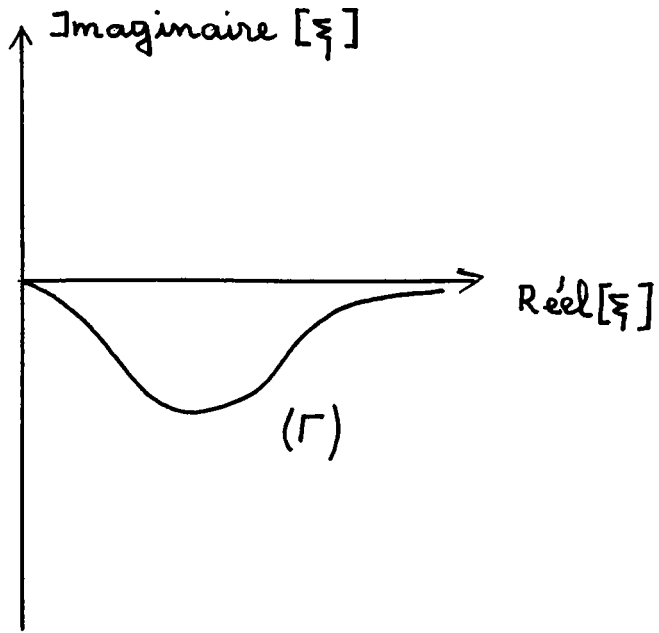


FIGURE [C.1] : courbe  $(\Gamma)$  d'intégration du plan complexe

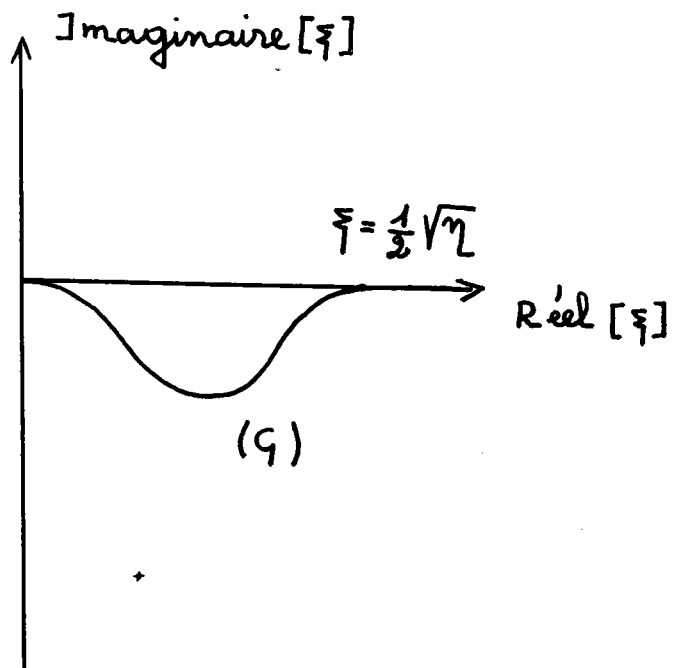


FIGURE [C.2] : Courbe  $(c)$  d'intégration du plan complexe

$$G_{\vec{k}}^{(2)}(\vec{R}) = -\frac{1}{2\pi^{3/2}} \sum_{\vec{\pi}_m} e^{i\vec{k} \cdot \vec{\pi}_m} \int_{\frac{1}{2}\sqrt{\eta}}^{\infty} e^{-(\vec{R} - \vec{\pi}_m) \cdot \vec{\xi}^2 + \frac{k^2}{4\xi^2}} d\xi \quad [C.2.5]$$

D'autre part considérons la fonction périodique sur le réseau direct :

$$\begin{aligned} F_{\vec{k}}(\vec{R}, \xi) &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{\vec{\pi}_m} e^{-(\vec{R} - \vec{\pi}_m) \cdot \vec{\xi}^2 + i\vec{k} \cdot (\vec{\pi}_m - \vec{R})} \\ &= \sum_{\vec{k}_m} F_m e^{i\vec{k}_m \cdot \vec{R}} \\ &= \frac{2\pi}{\Omega \cdot \xi^3} \sum_{\vec{k}_m} e^{-\frac{(\vec{k} + \vec{k}_m)^2}{4\xi^2}} \times e^{i\vec{k}_m \cdot \vec{R}} \end{aligned} \quad [C.2.6]$$

Explicitons  $G_{\vec{k}}^{(1)}(\vec{R})$  à l'aide de [C.2.6] il ressort après intégration sur  $\xi$  :

$$G_{\vec{k}}^{(1)}(\vec{R}) = -\frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{k}_m} \frac{e^{i(\vec{k} + \vec{k}_m) \cdot \vec{R}}}{(\vec{k}_m + \vec{k})^2 - E} \times \exp \left\{ \frac{E - (\vec{k} + \vec{k}_m)^2}{\eta} \right\} \quad [C.2.7]$$

Maintenant conformément à l'écriture [C.1.1] et au développement en ondes planes de la fonction  $G_{\vec{k}}$  dans [A.2.9] nous pouvons écrire que :

$$\begin{aligned} G_{\vec{k}}(\vec{\pi}, \vec{\pi}') &= G_{\vec{k}}^{jj'}(\vec{R}_{jj'}) = G_{\vec{k}}^{(1)jj'}(\vec{R}_{jj'}) + G_{\vec{k}}^{(2)jj'}(\vec{R}_{jj'}) \\ &= -\frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{k}_m} \frac{e^{i(\vec{k} + \vec{k}_m) \cdot \vec{R}_{jj'}} e^{i(\vec{k} + \vec{k}_m) \cdot (\vec{a}_j - \vec{a}_{j'})}}{(\vec{k}_m + \vec{k})^2 - E} \end{aligned} \quad [C.2.8]$$

avec,

$$\begin{aligned}
 (1) \quad G_{\vec{k}}^{jj'}(\vec{R}_{jj'}) &= -\frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{k}_m} \frac{e^{i(\vec{k} + \vec{k}_m) \cdot (\vec{a}_j - \vec{a}_{j'})}}{(\vec{k}_m + \vec{k})^2 - E} \times e^{i(\vec{k} + \vec{k}_m) \cdot \vec{R}_{jj'}} \\
 &\times e^{\left\{ \frac{E - (\vec{k} + \vec{k}_m)^2}{\eta} \right\}}
 \end{aligned}$$

[C.2.9]

$$\begin{aligned}
 (2) \quad G_{\vec{k}}^{jj'}(\vec{R}_{jj'}) &= -\frac{1}{2\pi^{3/2}} \sum_{\vec{\kappa}_m} e^{i\vec{k} \cdot \vec{\kappa}_m} \times \int_{\frac{1}{2}\sqrt{\eta}}^{\infty} d\xi \cdot e^{E/4\xi^2} \times \\
 &\times \exp \left\{ -(\vec{R}_{jj'} + \vec{a}_j - \vec{a}_{j'} - \vec{\kappa}_m)^2 \xi^2 \right\}
 \end{aligned}$$

[C.2.10]

Nous avons auparavant adopté la formulation de KOHN et ROSTOKER [C.1.3] ; et nous formulons dans le même esprit que :

$$D_{LM}^{jj'}(\vec{k}, E) = D_{LM}^{jj'}(1) + D_{LM}^{jj'}(2) + D_{L0}^{jj'}(3) \delta_{L0} \delta_{jj'} \quad [C.2.11]$$

écriture dans laquelle,

$D_{LM}^{jj'}(1)$  correspondra à  $G_{\vec{k}}^{jj'}(\vec{R}_{jj'})$

$D_{LM}^{jj'}(2)$  correspondra à  $G_{\vec{k}}^{jj'}(\vec{R}_{jj'})$  dont on enlève le terme  $\vec{\kappa}_m = \vec{0}$  quand  $j = j'$  et  $L = 0$ .

$D_{00}^{jj'}(3)$  correspondra dans  $G_{\vec{k}}^{jj'}(\vec{R}_{jj'})$  au seul cas  $j=j'$ ,  $\vec{\kappa}_m = \vec{0}$  et  $L=0$ .

Procédons maintenant au calcul des trois termes ; pour  $D_{LM}^{jj'}(1)$  nous développons  $e^{i(\vec{k} + \vec{k}_m) \cdot \vec{R}_{jj'}}$  selon :

$$e^{i(\vec{k} + \vec{k}_m) \cdot \vec{R}_{jj'}} = 4\pi \sum_{LM} i^L j_L(|\vec{k} + \vec{k}_m| \cdot R_{jj'}) Y_{LM}^*(\vec{k} + \vec{k}_m) \cdot Y_{LM}(\vec{R}_{jj'})$$

[C.2.12]



et conformément aux équations [C.1.3] et [C.2.11] nous écrivons que :

$$\begin{aligned}
 (1) \int_{\vec{k}} g_{\vec{k}}^{jj'}(\vec{R}_{jj'}) &= \sum_{L,M} D_{LM}^{jj'}(1) \int_L(kR_{jj'}) Y_{LM}(\vec{R}_{jj'}) \\
 &= -\frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{k}_m} \frac{e^{i(\vec{k} + \vec{k}_m) \cdot (\vec{a}_j - \vec{a}_{j'})}}{(\vec{k}_m + \vec{k})^2 - E} \times e^{\frac{E - (\vec{k}_m + \vec{k})^2}{\eta}} \\
 &\times 4\pi \sum_{LM} i^L \int_L(\vec{k} + \vec{k}_m | R_{jj'}) Y_{LM}^*(\vec{k} + \vec{k}_m) \cdot Y_{LM}(\vec{R}_{jj'}) .
 \end{aligned}$$

[C.2.13]

cette dernière équation doit être vraie  $\forall R_{jj'}$ , aussi faisons nous tendre  $\vec{R}_{jj'} \rightarrow \vec{0}$  nous obtenons en remarquant que quand  $\vec{z} \rightarrow 0$  :

$$\begin{aligned}
 D_{LM}^{jj'}(1) &= -\frac{4\pi}{\Omega} \frac{i^L}{k^L} \sum_{\vec{k}_m} \frac{e^{i(\vec{k} + \vec{k}_m) \cdot (\vec{a}_j - \vec{a}_{j'})}}{(\vec{k} + \vec{k}_m)^2 - E} \cdot \|\vec{k} + \vec{k}_m\|^L \times \\
 &\times \exp\left\{ \frac{E - (\vec{k}_m + \vec{k})^2}{\eta} \right\} \times Y_{LM}^*(\vec{k} + \vec{k}_m)
 \end{aligned}$$

[C.2.14]

De la même façon conformément aux équations [C.1.3] [C.2.10] et [C.2.11] et avec le même raisonnement nous aboutissons à :

$$\begin{aligned}
 D_{LM}^{jj'}(2) &= -\frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{2^{L+1}}{(k)^L} \sum_{\vec{r}_m} e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}_m} \|\vec{r}_m - (\vec{a}_j - \vec{a}_{j'})\|^L \times \\
 &Y_{LM}\left\{ \vec{r}_m - (\vec{a}_j - \vec{a}_{j'}) \right\} \times \int_{\sqrt{\eta}/2}^{\infty} d\xi \exp\left\{ \frac{E}{4\xi^2} - (\vec{a}_j - \vec{a}_{j'} - \vec{r}_m)^2 \right\} \times \xi^{2L}
 \end{aligned}$$

[C.2.15]

pour le terme  $D_{00}(3)$  nous poserons dans l'expression [C.2.10],  $j=j'$  et tiendrons compte du seul terme  $\vec{n}_m = \vec{0}$ ; nous aboutissons à :

$$G_{\vec{k}}^{j=j'}(\vec{R}_{jj'}) = -\frac{1}{2\pi^{3/2}} \int_{\frac{1}{2}\sqrt{\eta}}^{\infty} e^{E/4\xi^2} e^{-R_{jj'}^2 \xi^2} d\xi = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} D_{00}^{j=j'}(3) \quad [C.2.16]$$

et,

$$D_{00}(3) = -\frac{1}{\pi} \int_{\frac{1}{2}\sqrt{\eta}}^{\infty} d\xi \left\{ \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{1}{\nu!} \left( \frac{E}{4\xi^2} \right)^{\nu} \right\} = -\frac{\sqrt{\eta}}{2\pi} \sum_{\nu=0}^{\infty} \left( \frac{E}{\eta} \right)^{\nu} \frac{1}{\nu!(2\nu-1)} \quad [C.2.17]$$

Nous obtenons donc pour les 3 termes des séries. Les limitations dans les sommations sur les points du réseau direct du réseau réciproque et sur l'entier  $\nu$  seront déterminés par les convergences des séries (contributions négligeables à partir d'un certain rang). Le paramètre  $\eta$  est arbitraire mais choisi par les critères de convergence et du temps de calcul il doit toutefois être numériquement identique pour le calcul des trois quantités  $D_{LM}^{jj'}(1)$ ,  $D_{LM}^{jj'}(2)$  et  $D_{00}(3)$ .

Avec ces mises au point nous pouvons donc réécrire nos constantes de structure données par l'équation [C.1.12] sous la forme :

$$A_{l m, l' m'}^{jj'} = 4\pi i^{(l-l')} \sum_L \frac{1}{i^L} \left\{ D_{L, m-m'}^{jj'}(1) + D_{L, m-m'}^{jj'}(2) + D_{L0}^{jj'}(3) \delta_{L0} \delta_{jj'} \right\} \times C_{l m, l' m'}^{LM}$$

Il apparait donc en conclusion que les constantes de structure  $A_{lm,lm'}^{jj'}$  sont indépendantes du potentiel du cristal, elles sont complètement définies par les structures du réseau direct et du réseau réciproque du cristal considéré et en particulier des caractéristiques de la cellule élémentaire et de la structure de la première zone de BRILLOUIN.

### §.C.3 PROPRIETES D'INVARIANCE DE LA FONCTION DE GREEN

Il s'agira dans ce paragraphe de voir, dans quelle mesure on pourra réduire en nombre les coefficients  $D_{LM}^{jj'}$  à calculer et nous nous baserons pour cela sur les propriétés d'invariance de la fonction de Green  $g_{\vec{k}}^{jj'}(\vec{R}_{jj'})$ .

Soit donc S une opération de symétrie du groupe du vecteur d'onde  $g(\vec{k})$  dans une direction  $\vec{k}$  choisie dans la première zone de Brillouin ; nous avons d'après l'équation [C.2.8] :

$$\hat{S} G_{\vec{k}}^{jj'}(\vec{R}_{jj'}) = -\frac{1}{\Omega} e^{i\vec{k}(\vec{a}_j - \vec{a}_{j'})} * \sum_{\vec{k}_m} \frac{e^{i\vec{k}_m(\vec{a}_j - \vec{a}_{j'})} e^{i(\vec{k} + \vec{k}_m) \cdot \vec{R}_{jj'}} \cdot S^{-1} \vec{R}_{jj'}}{(\vec{k}_m + \vec{k})^2 - E}$$

[C.3.1]

L'opération S étant unitaire nous réalisons :

$$\langle \vec{k} + \vec{k}_m | S^{-1} \vec{R}_{jj'} \rangle = \langle \vec{k} + \vec{k}_m | \hat{S}^+ \vec{R}_{jj'} \rangle = \langle \hat{S}(\vec{k} + \vec{k}_m) | \vec{R}_{jj'} \rangle$$

[C.3.2]

et,

$$S \vec{k} = \vec{k} + \vec{k}_p$$

$$S(\vec{k} + \vec{k}_m) = \vec{k} + \vec{k}_q = S \vec{k} + S \vec{k}_m = \vec{k} + \vec{k}_p + S(\vec{k}_m)$$

[C.3.3]

par suite,

$$\vec{k}_m = S^{-1}(\vec{k}_q - \vec{k}_p)$$

[C.3.4]

nous aurons alors les égalités :

$$e^{i\vec{k}_m \cdot (\vec{a}_j - \vec{a}_{j'})} = e^{i(\vec{k}_q - \vec{k}_p) \cdot S(\vec{a}_j - \vec{a}_{j'})} \quad \text{[C.3.5]}$$

$$e^{iS(\vec{k} + \vec{k}_m) \cdot \vec{R}_{jj'}} = e^{i(\vec{k} + \vec{k}_q) \cdot \vec{R}_{jj'}}$$

et nous obtenons dans l'équation [C.3.1] :

$$\hat{S} G_{\vec{k}}^{jj'}(\vec{R}_{jj'}) = -\frac{1}{\Omega} e^{i\vec{k}(\vec{a}_j - \vec{a}_{j'})} \times \sum_{\vec{k}_q} \frac{e^{i(\vec{k}_q - \vec{k}_p) \cdot S(\vec{a}_j - \vec{a}_{j'})}}{(\vec{k} + \vec{k}_q)^2 - E} \times e^{i(\vec{k} + \vec{k}_q) \cdot \vec{R}_{jj'}} \quad \text{[C.3.6]}$$

Formulons l'hypothèse :

$$S(\vec{a}_j - \vec{a}_{j'}) = (\vec{a}_{j_1} - \vec{a}_{j_2}) + \vec{r}_m \quad \text{[C.3.7]}$$

$j_1$  et  $j_2$  sont les indices de deux atomes dans la maille élémentaire du cristal, identiques ou différents de  $j$  et  $j'$  ;

nous obtenons alors :

$$e^{i(\vec{k}_q - \vec{k}_p) \cdot S(\vec{a}_j - \vec{a}_{j'})} = e^{i(\vec{k}_q - \vec{k}_p) \cdot (\vec{a}_{j_1} - \vec{a}_{j_2})} \quad \text{[C.3.8]}$$

et finalement aboutissons au résultat :

$$\hat{S} G_{\vec{k}}^{jj'}(\vec{R}_{jj'}) = -\frac{1}{\Omega} e^{i\vec{k}(\vec{a}_j - \vec{a}_{j'})} e^{-i\vec{k}_p(\vec{a}_{j_1} - \vec{a}_{j_2})} \sum_{\vec{k}_q} \frac{e^{i\vec{k}_q \cdot (\vec{a}_{j_1} - \vec{a}_{j_2})} e^{i(\vec{k} + \vec{k}_q) \cdot \vec{R}_{jj'}}}{(\vec{k}_q + \vec{k})^2 - E} \quad \text{[C.3.9]}$$

L'invariance de la fonction de Green sous l'action de l'opération  $S$ , élément du groupe du vecteur d'onde dans la direction  $\vec{k}$  se traduit par l'équation :

$$\hat{S} G_{\vec{k}}^{jj'}(\vec{R}_{jj'}) = G_{\vec{k}}^{jj'}(\vec{R}_{jj'}) \quad [C.3.10]$$

est par conséquent réalisée si et seulement si les deux conditions suivantes sont simultanément remplies :

condition (1) : 
$$e^{-i\vec{k}_p \cdot (\vec{a}_{j_1} - \vec{a}_{j_2})} = 1$$

et trois cas sont possibles,

- i)  $\vec{k}_p = \vec{0} \quad (S\vec{k} = \vec{k})$
- ii)  $\vec{a}_{j_1} = \vec{a}_{j_2}$  (les atomes  $j$  et  $j'$  sont confondus)
- iii)  $\vec{k}_p$  orthogonal à  $(\vec{a}_{j_1} - \vec{a}_{j_2})$

condition (2) :

$$\vec{a}_{j_1} - \vec{a}_{j_2} = \vec{a}_j - \vec{a}_{j'} + \vec{r}_m$$

$\vec{r}_m$  étant un vecteur du réseau direct.

Nous étudierons par la suite la démarche qui nous permettra de réduire le nombre de coefficients  $D_{LM}^{jj'}$  à calculer et utilisant ces derniers raisonnements.

§.C.4 DEFINITION DE NOUVEAUX COEFFICIENTS DE STRUCTURE

Si dans la formulation [C.1.3] nous séparons les termes pour lesquels M est positif de ceux pour lesquels M est négatif et le cas M=0, nous obtenons :

$$\begin{aligned}
 g_{\vec{R}}^{jj'}(\vec{R}_{jj'}) &= \sum_{L,M>0} D_{LM}^{jj'} j_L(kR_{jj'}) \cdot Y_{LM}(\vec{R}_{jj'}) \\
 &+ \sum_{L,M>0} D_{L,-M}^{jj'} j_L(kR_{jj'}) Y_{L,-M}(\vec{R}_{jj'}) \\
 &+ \sum_{L,M=0} D_{L0}^{jj'} j_L(kR_{jj'}) Y_{L0}(\vec{R}_{jj'}) - \frac{\delta_{jj'}}{4\pi} \frac{\cos(kR_{jj'})}{R_{jj'}}
 \end{aligned} \tag{C.4.1}$$

Si maintenant nous adoptons les harmoniques réelles du chapitre C, nous pouvons réécrire la formulation de KOHN et ROSTOKER donnée en [C.1.3], en termes de  $y_L^M, y_L^{-M}$  et  $y_L^0$  (M étant positif) :

$$\begin{aligned}
 g_{\vec{R}}^{jj'}(\vec{R}_{jj'}) &= -\frac{\delta_{jj'}}{4\pi} \frac{\cos(kR_{jj'})}{R_{jj'}} + \sum_{L,M>0} \mathcal{D}_{L,M}^{jj'} j_L(kR_{jj'}) y_L^M(\vec{R}_{jj'}) \\
 &+ \sum_{L,M>0} \mathcal{D}_{L,-M}^{jj'} j_L(kR_{jj'}) y_L^{-M}(\vec{R}_{jj'}) + \sum_{L,M=0} \mathcal{D}_{L0}^{jj'} j_L(kR_{jj'}) y_L^0(\vec{R}_{jj'})
 \end{aligned} \tag{C.4.2}$$

Les quantités  $\mathcal{D}_{L,M}^{jj'}$  sont les nouveaux coefficients de structure. Nous tirons les expressions des harmoniques sphériques  $Y_{LM}$  des équations [C.6.1] il vient :

$$\begin{aligned}
 Y_{LM} &= \frac{(-1)^M}{\sqrt{2}} \left\{ y_L^M + i y_L^{-M} \right\} \\
 Y_{L,-M} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ y_L^M - i y_L^{-M} \right\} \\
 \text{et } Y_{L0} &= y_L^0
 \end{aligned} \tag{C.4.3}$$

injectons maintenant [C.4.3] dans l'écriture [C.4.2] on obtient :

$$\begin{aligned}
 G_{\vec{k}}^{jj'}(\vec{R}_{jj'}) &= - \frac{\delta_{jj'}}{4\pi} \frac{\cos(kR_{jj'})}{R_{jj'}} \\
 &+ \sum_{L,M>0} j_L(kR_{jj'}) \cdot Y_{LM}(\vec{R}_{jj'}) \cdot \left\{ \frac{(-1)^M}{\sqrt{2}} \mathcal{D}_{LM}^{jj'} + \frac{(-1)^M}{i\sqrt{2}} \mathcal{D}_{L,-M}^{jj'} \right\} \\
 &+ \sum_{L,M>0} j_L(kR_{jj'}) Y_{L,-M}(\vec{R}_{jj'}) \cdot \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} \mathcal{D}_{LM}^{jj'} - \frac{1}{i\sqrt{2}} \mathcal{D}_{L,-M}^{jj'} \right\} \\
 &+ \sum_{L,M=0} \mathcal{D}_{L,0}^{jj'} j_L(kR_{jj'}) Y_{L0}(\vec{R}_{jj'})
 \end{aligned}$$

[C.4.4]

identifions les expressions [C.4.4] et [C.4.1], ce qui nous fournit :

$$\begin{aligned}
 D_{LM}^{jj'}(\vec{k}, E) &= \frac{(-1)^M}{\sqrt{2}} \mathcal{D}_{LM}^{jj'} + \frac{(-1)^M}{i\sqrt{2}} \mathcal{D}_{L,-M}^{jj'} \\
 D_{L,-M}^{jj'}(\vec{k}, E) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \mathcal{D}_{LM}^{jj'} - \frac{1}{i\sqrt{2}} \mathcal{D}_{L,-M}^{jj'} \\
 D_{L0}^{jj'}(\vec{k}, E) &= \mathcal{D}_{L0}^{jj'}
 \end{aligned}$$

[C.4.5]

En conclusion nous voyons d'après les équations [C.4.5] qu'avec cette nouvelle définition des coefficients de structure, que si nous arrivons à annuler les coefficients  $\mathcal{D}_{L,-M}^{jj'} (M>0)$  nous aurons réduit considérablement l'analyse numérique et le temps de calcul des coefficients  $D_{LM}^{jj'}$ ; l'évaluation des deux quantités  $D_{LM}^{jj'}$  et  $D_{L,-M}^{jj'}$  sera complètement possible par l'évaluation du terme  $\mathcal{D}_{L,M}^{jj'}$  et ceci pour les différentes valeurs (L,M) , les cas  $j \neq j'$  (atomes différents) et  $j=j'$  (même atome).

§.C.5 EQUATION DE REDUCTION

La technique de réduction en nombre des coefficients  $D_{LM}^{jj'}$  à calculer sera basée sur les propriétés d'invariance de la fonction  $g_{\vec{k}}^{jj'}$ , cette invariance étant traduite par l'équation [C.3.10].

Utilisons les expression [C.4.2] pour expliciter l'égalité [C.3.10] nous obtenons grâce à la définition de l'opérateur de symétrie  $\hat{S}$  :

$$\begin{aligned} & \sum_{L,M>0} \mathcal{D}_{L,M}^{jj'} \mathcal{J}_L(kR_{jj'}) \left\{ \hat{S} \mathcal{Y}_L^M(\vec{R}_{jj'}) - \mathcal{Y}_L^M(\vec{R}_{jj'}) \right\} \\ & + \sum_{L,M>0} \mathcal{D}_{L,-M}^{jj'} \mathcal{J}_L(kR_{jj'}) \left\{ \hat{S} \mathcal{Y}_L^{-M}(\vec{R}_{jj'}) - \mathcal{Y}_L^{-M}(\vec{R}_{jj'}) \right\} \\ & + \sum_{L,M=0} \mathcal{D}_{L,0}^{jj'} \mathcal{J}_L(kR_{jj'}) \left\{ \hat{S} \mathcal{Y}_L^0(\vec{R}_{jj'}) - \mathcal{Y}_L^0(\vec{R}_{jj'}) \right\} = 0 \end{aligned} \quad [C.5.1]$$

Cette dernière équation représente l'invariance de la fonction de Green sous l'action de l'opérateur de symétrie  $\hat{S}$  ; elle est écrite dans la base (OXYZ), et constituera l'équation de base pour annuler les coefficients  $\mathcal{D}_{L,-M}^{jj'}$  pour les différentes valeurs (L,M) les cas  $j=j'$  et  $j \neq j'$ .

Il est à noter que les harmoniques réelles  $\mathcal{Y}_L^M$  peuvent être exprimées dans n'importe quelle base (OX'Y'Z') de même origine et que cela n'affecte en rien la formulation de la fonction de Green utilisée.

§.C.6 TECHNIQUE DE REDUCTION

Parmi toutes les opérations S des groupes du vecteur d'onde qui laissent invariante la fonction de Green, il est possible pour les symétries par rapport à un plan de choisir ce plan comme plan de référence pour l'angle sphérique  $\varphi$  ; ce choix permet de rendre nuls tous les coefficients  $\mathcal{D}_{L,-M}^{jj'}$ .



On peut encore diminuer notablement le nombre de coefficients  $\mathcal{D}_{LM}^{jj'}$  à calculer en choisissant un axe de symétrie  $\vec{k}_i$  comme axe par rapport auquel on définit l'angle sphérique  $\theta$ .

Nous considérons pour la procédure du calcul tous les groupes de symétrie de la table [B.IV] et nous vérifions l'invariance de la fonction de Green  $g_{\vec{k}}^{jj'}(\vec{k}_{jj'})$  pour toutes les opérations de symétrie du groupe  $D_{6h}$  de l'appendice [B.I] pour toutes les différences  $\vec{a}_j - \vec{a}_{j'}$  de la table [B.I] et nous aboutissons en conséquence aux résultats des tables [C.I] dans lesquelles nous avons notifié pour différents cas d'invariance les transformations adoptées ces transformations étant calculées par la technique des angles d'Euler ; et nous notifions également dans ces tables les valeurs (L,M) pour lesquelles les coefficients  $\mathcal{D}_{LM}^{jj'}$  ne sont pas nuls à priori, ceci pour toutes les représentations irréductibles de tous les groupes  $g(\vec{k}_i)$  des points et directions  $\vec{k}_i$  de symétrie de la première zone de BRILLOUIN du graphite structure type hexagonal [31].

TABLE [C.1]

TRANSFORMATIONS D'AXES POUR LA TECHNIQUE DE REDUCTION  
 ET VALEURS (L,M) POUR LESQUELLES  $D_{LM}^{jj'} \neq 0$

Transformations d'axes	Direction de Symétrie	représ. irréduct	Valeurs: LM
$\begin{cases} \cos \varphi' = \frac{z}{r \sin \theta'} \\ \sin \varphi' = \frac{x}{r \sin \theta'} \\ \cos \theta' = \frac{y}{r} \end{cases}$	U j=j'	U <sub>1</sub>	00: 20: 40: 44
		U <sub>4</sub>	11: 31: 33
	U j≠j'	U <sub>1</sub>	00: 10: 20: 22: 30: 40: 42: 44
		U <sub>4</sub>	11: 21: 31: 33: 41: 43
	M; L j=j'	M <sub>1g</sub> ; L <sub>1g</sub>	00: 20: 22: 40: 42: 44
		M <sub>4u</sub> ; L <sub>4u</sub>	11: 31: 33
	M; L j≠j'	M <sub>1g</sub> ; L <sub>1g</sub>	00: 20: 22: 40: 42: 44
		M <sub>2g</sub> ; L <sub>2g</sub>	21: 41: 43
		M <sub>3u</sub> ; L <sub>3u</sub>	10: 30: 32
		M <sub>4u</sub> ; L <sub>4u</sub>	11: 31: 33
$\begin{cases} \cos \varphi' = \frac{\sqrt{3}x - y}{2r \sin \theta'} \\ \sin \varphi' = \frac{-z}{r \sin \theta'} \\ \cos \theta' = \frac{x + \sqrt{3}y}{r} \end{cases}$	T; S j=j'	T <sub>1</sub> ; S <sub>1</sub>	00: 20: 40
		T <sub>2</sub> '; S <sub>2</sub> '	10: 30
	T; S j≠j'	T <sub>1</sub> ; S <sub>1</sub>	00: 20: 33: 40
		T <sub>2</sub> '; S <sub>2</sub> '	10: 30: 43
$\begin{cases} \cos \varphi' = \frac{-x}{r \sin \theta'} \\ \sin \varphi' = \frac{z}{r \sin \theta'} \\ \cos \theta' = \frac{y}{r} \end{cases}$	T'; S' j=j'	(TS) <sub>1</sub>	00: 11: 20: 22: 31: 33: 40: 42: 44
		(TS) <sub>1</sub>	00: 11: 20: 22: 31: 33: 40: 42: 44
	T'; S' j≠j'	(TS) <sub>2</sub>	10: 21: 30: 32: 41: 43

TABLE [C.1] (SUITE)

$\left\{ \begin{array}{l} \cos \varphi' = \frac{y}{2 \sin \theta'} \\ \sin \varphi' = \frac{-x}{2 \sin \theta'} \\ \cos \theta' = \frac{3}{2} \end{array} \right.$	$\Gamma; A$ $j=j'$	$\Gamma_{1g}; A_{1g}$	00: 20: 40
		$\Gamma_{4u}; A_{4u}$	33
	$\Gamma, A$ $j \neq j'$	$\Gamma_{1g}; A_{1g}$	00: 20: 40
		$\Gamma'_{3g}; A'_{3g}$	43
		$\Gamma'_{5g}; A'_{5g}$	21: 41
		$\Gamma_{6g}; A_{6g}$	22: 42: 44
		$\Gamma'_{2u}; A'_{2u}$	10: 30
		$\Gamma_{4u}; A_{4u}$	33
		$\Gamma_{5u}; A_{5u}$	11: 31
	$\Gamma'_{6u}; A'_{6u}$	32	
	$\Delta$ $j=j'$	$\Delta_1$	00: 10: 20: 30: 40
	$\Delta$ $j \neq j'$	$\Delta_1$	00: 10: 20: 30: 40
		$\Delta_3$	33: 43
		$\Delta_5$	11: 21: 31: 41
		$\Delta_6$	22: 32: 42: 44
$\Sigma; R$ $j=j'$		$\Sigma_1; R_1$	00: 20: 22: 40: 42
$\Sigma; R$ $j \neq j'$	$\Sigma_1; R_1$	00: 20: 22: 40: 42	
	$\Sigma_2; R_2$	11: 31: 33	
	$\Sigma'_1; R'_1$	21: 41: 43	
	$\Sigma'_2; R'_2$	10: 30: 32	

CHAPITRE D

FONCTIONS D'ONDE DU GRAPHITE TYPE HEXAGONAL

§.D.1 FORMULATION DE LA FONCTION D'ONDE D'ESSAI CRISTALLINE

Précisons désormais que le calcul des constantes de structure  $A_{\ell m; \ell' m'}$  se fait en spécifiant pour chaque point ou direction  $\vec{k}_i$  de symétrie de la première zone de BRILLOUIN le groupe de symétrie  $g(\vec{k}_i)$  et une représentation irréductible fixée au sein de ce groupe.

La spécification de la représentation irréductible au sein du groupe  $g(\vec{k}_i)$  détermine le choix des fonctions de base symétrisées selon lesquelles sera décomposée la fonction d'onde d'essai autour de chaque atome  $j$  de la cellule élémentaire du cristal et selon la formulation [A.5.1] :

$$\psi_j^{j(\Gamma_i)}(\vec{r}_j) = \sum_{\ell, \mu} C_{\ell, \mu}^{j(\Gamma_i)} R_{\ell}(\vec{r}_j) Y_{\ell}^{\mu(\Gamma_i)}(\vec{r}_j) \quad [D.1.1]$$

L'indice  $\Gamma_i$  est introduit pour spécifier qu'il s'agit de la représentation irréductible  $\Gamma_i$  particulière fixée au sein du groupe de symétrie  $g(\vec{k}_i)$ .

Notons que le terme fonction d'essai utilisé est justifié par le fait que les coefficients du développement de la fonction d'onde cristalline [D.1.1], représentés par les paramètres  $C_{\ell, \mu}^{j(\Gamma_i)}$  ne sont pas connus et que cela n'affecte en rien la méthode de détermination des quantités  $D_{LM}^{jj'}$ ,  $A_{\ell m; \ell' m'}$  et  $B_{\ell \mu; \ell' \mu'}$ ; leur seul rôle pour le moment est de préciser l'ordre du déterminant [A.5.4].

Comme nous l'avons montré au chapitre C nous nous limiterons dans notre approche à la valeur  $\ell_{max}(j)=2$  valeur qui réalise déjà une convergence largement suffisante au niveau du calcul des éléments par la K.K.R [2].

§.D.2 PROCEDURE D'OBTENTION DES FONCTIONS D'ONDE

Pour les représentations irréductibles de dimension un, on prendra toutes les fonctions de base symétrisées qui se transforment selon ces représentations, et ceci jusqu'à la valeur de l égal à 2; aucun critère ne s'est avéré restrictif.

Lorsque les représentations sont de dimension 2, deux cas peuvent se présenter :

- 1) Une valeur de l se présente et on a toujours deux fonctions pour cette valeur, ces deux fonctions forment une base de dimension 2 et permettent par application des opérations S du groupe de générer toutes les matrices de ces représentations.

Par exemple pour la représentation irréductible  $\Gamma_{5g}$  au point  $\vec{k}_F$  du centre de la zone de Brillouin on a pour la fonction d'onde d'essai :

$$\psi^{j(\Gamma_{5g})}(\vec{\kappa}_j) = C_{2,1}^{j(\Gamma_{5g})} \cdot R_2(\kappa_j) \cdot \psi_2^+(\vec{\kappa}_j) + C_{2,-1}^{j(\Gamma_{5g})} R_2(\kappa_j) \cdot \psi_2^-(\vec{\kappa}_j) \quad [D.2.1]$$

- 2) Deux valeurs de l se présentent, il faut tenir compte de chaque valeur de l et prendre deux fonctions, qui permettront de générer toutes les matrices de ces représentations. Nous prendrons une fonction qui se transforme selon la première ligne de la représentation irréductible considérée et l'autre fonction se transformant selon la seconde ligne.

Par exemple pour la représentation irréductible  $\Delta_5$  de la direction  $\vec{k}_A$  du coin de la zone de Brillouin, on dispose de deux couples de fonctions de base  $(\psi_1^+; \psi_1^-)$  et  $(\psi_2^+; \psi_2^-)$  on prendra les fonctions de base symétrisées  $\psi_1^+$  et  $\psi_2^+$  qui se transforment respectivement selon la première et la seconde ligne de la représentation  $\Delta_5$  ce qui fournit pour la fonction d'onde d'essai :

$$\psi^{j(\Delta_5)}(\vec{\kappa}_j) = C_{1,1}^{j(\Delta_5)} R_1(\kappa_j) \psi_1^+(\vec{\kappa}_j) + C_{2,-1}^{j(\Delta_5)} R_2(\kappa_j) \psi_2^+(\vec{\kappa}_j) \quad [D.2.2]$$

3) Plus de 2 valeurs de  $l$  se présentent, il faut faire un choix en ayant soin de prendre des fonctions qui forment une base pour générer les matrices des représentations irréductibles.

D'autre part, nous avons utilisé pour la réduction du nombre des coefficients  $D_{LM}^{jj'}$  à calculer des transformations d'axes ; nous opérons donc sur ces fonctions les transformations nécessaires et nous donnons dans les tables [D.I] pour chaque valeur de  $l$  et chaque représentation irréductible les fonctions de base symétrisées selon lesquelles a été développée la fonction d'onde d'essai autour de chaque atome  $j$ . Ces fonctions de base sont données sous forme de combinaisons linéaires d'harmoniques sphériques, et permettent de déterminer les quadruplets  $(l, m, l', m')$  et ceux  $(l, \mu, l', \mu')$  précisant ainsi lesquelles des constantes  $A_{l m, l' m'}^{jj'}$  et  $B_{l \mu, l' \mu'}^{jj'}$  sont nécessaires pour l'évaluation du déterminant [A.5.4] donnant les valeurs propres des énergies électroniques pour chaque représentation irréductible et chaque état  $\vec{k}_i$ , bien évidemment cette évaluation n'est possible qu'après la détermination des coefficients de structure  $D_{LM}^{jj'}$ .

TABLE [D.1]

HARMONIQUES DU RESEAU DU GRAPHITE : COMBINAISONS LINEAIRES  
 SYMETRISEES D'HARMONIQUES SPHERIQUES DE MEME 1 POUR LE  
 DEVELOPPEMENT DE LA FONCTION D'ONDE

$l$	0	1	2
$\Gamma_{1g}; A_{1g}$	$Y_{00}$		$Y_{20}$
$\Gamma'_{5g}; A'_{1g}$			$-\frac{i}{\sqrt{2}} \{ Y_{2-1} + Y_{21} \}$ $\frac{1}{\sqrt{2}} \{ Y_{2-1} - Y_{21} \}$
$\Gamma_{6g}; A_{6g}$			$-\frac{1}{\sqrt{2}} \{ Y_{22} + Y_{2-2} \}$ $-\frac{i}{\sqrt{2}} \{ Y_{2-2} - Y_{22} \}$
$\Gamma'_{2u}; A'_{2u}$		$Y_{10}$	
$\Gamma_{5u}; A_{5u}$		$-\frac{i}{\sqrt{2}} \{ Y_{1-1} + Y_{11} \}$ $+\frac{1}{\sqrt{2}} \{ Y_{1-1} - Y_{11} \}$	
$\Delta_1$	$Y_{00}$	$Y_{10}$	$Y_{20}$
$\Delta_5$		$-\frac{i}{\sqrt{2}} \{ Y_{1-1} + Y_{11} \}$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \{ -Y_{21} + Y_{2-1} \}$
$\Delta_6$			$-\frac{1}{\sqrt{2}} \{ Y_{22} + Y_{2-2} \}$ $-\frac{i}{\sqrt{2}} \{ Y_{2-2} - Y_{22} \}$
$\Sigma_1; R_1$	$Y_{00}$	$Y_{10}$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} \{ Y_{22} + Y_{2-2} \} - \frac{1}{2} Y_{20}$ $-\frac{1}{2\sqrt{3}} \{ Y_{22} + Y_{2-2} \} - \frac{\sqrt{3}}{2} Y_{20}$
$\Sigma_2; R_2$		$\frac{i}{\sqrt{2}} \{ Y_{1-1} + Y_{11} \}$	$\frac{i}{\sqrt{2}} \{ Y_{2-1} + Y_{21} \}$
$\Sigma'_1; R'_1$			$\frac{i}{\sqrt{2}} \{ Y_{2-2} - Y_{22} \}$
$\Sigma'_2; R'_2$		$\frac{1}{\sqrt{2}} \{ -Y_{11} + Y_{1-1} \}$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \{ -Y_{21} + Y_{2-1} \}$

TABLE [D. I] (SUITE)

$l$	0	1	2
$M_{1g}; L_{1g}$	$\gamma_{00}$		$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} \{ \gamma_{22} + \gamma_{2-2} \} - \frac{1}{2} \gamma_{20}$ $-\frac{1}{2\sqrt{2}} \{ \gamma_{22} + \gamma_{2-2} \} - \frac{\sqrt{3}}{2} \gamma_{20}$
$M'_{2g}; L'_{2g}$			$\frac{i}{\sqrt{2}} \{ \gamma_{2-2} - \gamma_{22} \}$
$M_{3g}; L_{3g}$			$\frac{i}{\sqrt{2}} \{ \gamma_{2-1} + \gamma_{21} \}$
$M'_{4g}; L'_{3g}$			$\frac{1}{\sqrt{2}} \{ -\gamma_{21} + \gamma_{2-1} \}$
$M_{2u}; L_{2u}$		$\gamma_{10}$	
$M'_{3u}; L'_{3u}$		$\frac{1}{\sqrt{2}} \{ -\gamma_{11} + \gamma_{1-1} \}$	
$M'_{4u}; L'_{4u}$		$\frac{i}{\sqrt{2}} \{ \gamma_{1-1} + \gamma_{11} \}$	
$U_1$	$\gamma_{00}$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \{ -\gamma_{11} + \gamma_{1-1} \}$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} \{ \gamma_{22} + \gamma_{2-2} \} - \frac{1}{2} \gamma_{20}$ $-\frac{1}{2\sqrt{2}} \{ \gamma_{22} + \gamma_{2-2} \} - \frac{\sqrt{3}}{2} \gamma_{20}$
$U_2$		$\gamma_{10}$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \{ -\gamma_{21} + \gamma_{2-1} \}$
$U_3$			$\frac{i}{\sqrt{2}} \{ \gamma_{2-1} + \gamma_{21} \}$
$U_4$		$\frac{i}{\sqrt{2}} \{ \gamma_{1-1} + \gamma_{11} \}$	$\frac{i}{\sqrt{2}} \{ \gamma_{2-2} - \gamma_{22} \}$



TABLE [D.1] (SUITE)

$l$	0	1	2
$(TS)_1$	$\gamma_{00}$	$-\frac{1}{\sqrt{2}} \{-\gamma_{11} + \gamma_{1-1}\}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} \{\gamma_{22} + \gamma_{2-2}\} - \frac{1}{2} \gamma_{20}$ $+ \frac{1}{2\sqrt{2}} \{\gamma_{22} + \gamma_{2-2}\} - \frac{\sqrt{3}}{2} \gamma_{20}$
$(TS)_2$		$\gamma_{10}$	$-\frac{1}{\sqrt{2}} \{-\gamma_{21} + \gamma_{2-1}\}$
$(TS)'_1$			$\frac{i}{\sqrt{2}} \{\gamma_{2-1} + \gamma_{21}\}$
$(TS)'_2$		$\frac{i}{\sqrt{2}} \{\gamma_{1-1} + \gamma_{11}\}$	$-\frac{i}{\sqrt{2}} \{\gamma_{2-2} - \gamma_{22}\}$
$K_1; H_1$	$\gamma_{00}$		$\gamma_{20}$
$K_3; H_3$		$\frac{1}{\sqrt{2}} \{-\gamma_{11} + \gamma_{1-1}\}$	$\frac{i}{\sqrt{2}} \{\gamma_{2-2} - \gamma_{22}\}$
$K'_2; H'_2$		$\gamma_{10}$	
$K'_3; H'_3$		$\gamma_{10}$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \{-\gamma_{21} + \gamma_{2-1}\} +$ $\frac{i}{\sqrt{2}} \{\gamma_{2-1} + \gamma_{21}\}$
$P_1$	$\gamma_{00}$	$\gamma_{10}$	$\gamma_{20}$
$P_3$		$\frac{1}{\sqrt{2}} \{-\gamma_{11} + \gamma_{1-1}\}$	$\frac{i}{\sqrt{2}} \{\gamma_{2-1} + \gamma_{21}\}$

TABLE (D.13) (SUITE)

$\ell$	0	1	2
$T_1; S_1$	$Y_{00}$	$Y_{10}$	$\left\{ \frac{1}{4\sqrt{2}} - \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} \right\} \{ Y_{22} + Y_{2-2} \}$ $+ \left( -\frac{\sqrt{3}}{4} + \frac{1}{2} \right) Y_{20}$
$T_2; S_2$		$-\frac{1}{\sqrt{2}} \{ -Y_{11} + Y_{1-1} \}$	$\frac{1}{2\sqrt{2}} \{ -Y_{21} + Y_{2-1} \}$
$T'_1; S'_1$			$\frac{i}{\sqrt{2}} \{ Y_{2-2} - Y_{22} \}$
$T'_2; S'_2$		$-\frac{i}{\sqrt{2}} \{ Y_{1-1} + Y_{11} \}$	$-\frac{i}{\sqrt{2}} \{ Y_{2-1} + Y_{21} \}$

CHAPITRE E

LES TABLES DES COEFFICIENTS DE STRUCTURE  $D_{LM}^{jj'}$

§.E.1. METHODE D'OBTENTION DES COEFFICIENTS  $D_{LM}^{jj'}$

Nous avons donc adopté les harmoniques réelles  $Y_L^M$ , exprimés les coefficients de structure  $D_{LM}^{jj'}$ ,  $D_{L,-M}^{jj'}$ ,  $D_{L0}^{jj'}$  et procédé à des transformations d'axes qui nous ont permis d'annuler les quantités  $D_{L,-M}^{jj'} (M \geq 0)$  et de ne calculer que les  $D_{LM}^{jj'}$  qui correspondent aux valeurs (L,M) données par les tables [C.I] du chapitre C ; ceci étant l'équation [C.4.5] nous fournit l'ensemble des coefficients de structure :

$$D_{LM}^{jj'} = \frac{(-1)^M}{\sqrt{2}} D_{LM}^{jj'}$$

$$D_{L,-M}^{jj'} = \frac{1}{\sqrt{2}} D_{LM}^{jj'}$$

[E.1.1]

$$D_{L0}^{jj'} = D_{L0}^{jj'}$$

avec bien entendu la même formulation que l'équation [C.2.11] ; c'est-à-dire :

$$D_{LM}^{jj'} = D_{LM}^{jj'}(1) + D_{LM}^{jj'}(2) + \delta_{L0} \delta_{jj'} D_{L0}^{jj'}(3)$$

[E.1.2]

ceci étant précisé, nous aurons donc :

$$\mathcal{D}_{LM}^{jj'}(1) = -\frac{4\pi}{\Omega} i^L e^{\{E/\eta\}} \times \sum_{\vec{k}_m} \frac{e^{i(\vec{k} + \vec{k}_m)(\vec{a}_j - \vec{a}_{j'})}}{(\vec{k} + \vec{k}_m)^2 - E} \quad [E.1.3]$$

$$\left\{ (\vec{k}_m + \vec{k})^2 \right\}^{L/2} \times e^{-\frac{(\vec{k}_m + \vec{k})^2}{\eta}} \times Y_L^M \left\{ \frac{\vec{k}_m + \vec{k}}{\|\vec{k}_m + \vec{k}\|} \right\}$$

$$\mathcal{D}_{LM}^{jj'}(2) = -\frac{\{2\}^{L+1}}{\Gamma\{E\}^{L/2}} \times \sum_{\vec{r}_m \neq \vec{0}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_m} \times \left\{ [\vec{r}_m - (\vec{a}_j - \vec{a}_{j'})]^2 \right\}^{L/2}$$

$$\times Y_L^M \left\{ \frac{\vec{r}_m - (\vec{a}_j - \vec{a}_{j'})}{\|\vec{r}_m - (\vec{a}_j - \vec{a}_{j'})\|} \right\} \times \int_{\frac{\sqrt{\eta}}{2}}^{\infty} e^{-\left[ \frac{[\vec{r}_m - (\vec{a}_j - \vec{a}_{j'})]^2}{\xi^2} + \frac{E}{4\xi^2} \right]} \xi^{2L} d\xi \quad [E.1.4]$$

$$\mathcal{D}_{00}^{jj'}(3) = -\frac{\sqrt{\eta}}{2\pi} \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{(E/\eta)^\nu}{\nu!(2\nu-1)} \quad [E.1.5]$$

La quantité  $\mathcal{D}_{00}^{jj'}(3)$  ne sera évaluée que pour les cas particuliers où  $L=0$  et  $j=j'$ .

### §.E.2 EVALUATION NUMERIQUE DES COEFFICIENTS DE STRUCTURE $\mathcal{D}_{LM}^{jj'}$

Nous allons donner une forme analytique pratique pour le calcul des coefficients de structure  $\mathcal{D}_{LM}^{jj'}(\vec{k}, E)$  intervenant dans les constantes de structure  $A_{2m, 2m'}^{jj'}$ ; pour cela on utilise des résultats du chapitre B pour exprimer les différents paramètres intervenant dans les formes analytiques [E.1.3] et [E.1.4].

Nous exprimerons par conséquent dans le repère (OXYZ) les grandeurs vectorielles :

$$\begin{aligned} \vec{k}_m &= m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 + m_3 \vec{b}_3 \\ &= m_1 \alpha \sqrt{3} \vec{e}_x + \alpha (m_1 + 2m_2) \vec{e}_y + 2\beta m_3 \vec{e}_z \end{aligned} \quad [E.2.1]$$

$$\begin{aligned} \vec{n}_m &= n_1 \vec{c}_1 + n_2 \vec{c}_2 + n_3 \vec{c}_3 \\ &= \frac{\pi}{\alpha \sqrt{3}} (2n_1 - n_2) \vec{e}_x + \frac{\pi}{\alpha} n_2 \vec{e}_y + \frac{\pi}{\beta} \vec{e}_z \end{aligned} \quad [E.2.2]$$

$$\vec{k} = k_x \vec{e}_x + k_y \vec{e}_y + k_z \vec{e}_z \quad [E.2.3]$$

$$\vec{a}_j - \vec{a}_j' = a_x^{jj'} \vec{e}_x + a_y^{jj'} \vec{e}_y + a_z^{jj'} \vec{e}_z$$

Ces dernières équations nous permettent d'explicitier intégralement toutes les quantités intervenant dans les coefficients  $\mathcal{D}_{LM}^{jj'}$  données par les équations [E.1.3] et [E.1.4] ; nous aboutissons aux formulations explicites pour le calcul numérique :

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_{LM}^{jj'}(1) &= -2 \cdot \sqrt{3} \cdot \beta \cdot \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^2 \cdot e^{\{E/\eta\}} \times i^L \times \\ &\sum_{m_1; m_2; m_3} \frac{\left\{ (k_x + m_1 \alpha \sqrt{3})^2 + [k_y + \alpha(m_1 + 2m_2)]^2 + (k_z + 2\beta m_3)^2 \right\}^{L/2}}{(k_x + m_1 \alpha \sqrt{3})^2 + [k_y + \alpha(m_1 + 2m_2)]^2 + (k_z + 2\beta m_3)^2 - E} \\ &\times e^i \left\{ (k_x + m_1 \alpha \sqrt{3}) a_x^{jj'} + [k_y + \alpha(m_1 + 2m_2)] a_y^{jj'} + (k_z + 2\beta m_3) a_z^{jj'} \right\} \\ &\times e^{-\frac{1}{\eta}} \left\{ (k_x + m_1 \alpha \sqrt{3})^2 + [k_y + \alpha(m_1 + 2m_2)]^2 + [k_z + 2\beta m_3]^2 \right\} \\ &\times \sum_L^M \left\{ \frac{\vec{k} + \vec{k}_m}{\|\vec{k} + \vec{k}_m\|} \right\} \end{aligned}$$

avec,

$$\frac{\vec{k} + \vec{k}_m}{\|\vec{k} + \vec{k}_m\|} = \frac{(k_x + m_1 \alpha \sqrt{3}) \vec{e}_x}{\sqrt{\lambda}} + \frac{[k_y + \alpha(m_1 + 2m_2)] \vec{e}_y}{\sqrt{\lambda}} + \frac{(k_z + 2\beta m_3) \vec{e}_z}{\sqrt{\lambda}}$$

[E.2.5]

Le paramètre  $\lambda$  représente la quantité :

$$\lambda = (k_x + m_1 \alpha \sqrt{3})^2 + [k_y + \alpha(m_1 + 2m_2)]^2 + (k_z + 2\beta m_3)^2 \quad [E.2.6]$$

notons que les composantes formulées dans [E.2.5] correspondent à ceux  $\frac{x}{\lambda}$ ,  $\frac{y}{\lambda}$  et  $\frac{z}{\lambda}$  des harmoniques réelles tabulées dans la table [B.7] du chapitre B.

Nous obtenons pour  $D_{LM}^{jj'}(2)$  :

$$D_{LM}^{jj'}(2) = - \frac{2^{L+1}}{\sqrt{\pi} \{E\}^{L/2}} \sum_{m_1, m_2, m_3 \neq (0,0,0)} e^{i \left\{ k_x \frac{\pi}{\alpha \sqrt{3}} (2n_1 - n_2) + k_y \frac{\pi}{\alpha} m_2 + k_z \frac{\pi}{\beta} n_3 \right\}} \times$$

$$\times \left\{ \left[ \frac{\pi}{\alpha \sqrt{3}} (2n_1 - n_2) - a_x^{jj'} \right]^2 + \left[ \frac{\pi}{\alpha} m_2 - a_y^{jj'} \right]^2 + \left[ \frac{\pi}{\beta} n_3 - a_z^{jj'} \right]^2 \right\}^{L/2}$$

$$\times \int_L^M \left\{ \frac{\vec{r}_m - (\vec{a}_j - \vec{a}_{j'})}{\|\vec{r}_m - (\vec{a}_j - \vec{a}_{j'})\|} \right\} \times \int_{\frac{\sqrt{2}}{2}}^{\infty} e^{E/4\xi^2} \times \xi^{2L} \times d\xi$$

$$\times e^{-\xi^2} \left\{ \left[ \frac{\pi}{\alpha \sqrt{3}} (2n_1 - n_2) - a_x^{jj'} \right]^2 + \left[ \frac{\pi}{\alpha} m_2 - a_y^{jj'} \right]^2 + \left[ \frac{\pi}{\beta} n_3 - a_z^{jj'} \right]^2 \right\}$$

[E.2.7]

avec,

$$\frac{\vec{r}_m - (\vec{a}_j - \vec{a}_{j'})}{\|\vec{r}_m - (\vec{a}_j - \vec{a}_{j'})\|} = \left\{ \frac{\pi}{\alpha\sqrt{3}} (2n_1 - n_2) - \alpha_x^{jj'} \right\} \vec{e}_x +$$

$$+ \left\{ \frac{\pi}{\alpha} n_2 - \alpha_y^{jj'} \right\} \vec{e}_y + \left\{ \frac{\pi}{\beta} n_3 - \alpha_z^{jj'} \right\} \vec{e}_z$$

[E.2.8]

l'expression du coefficient  $\mathcal{D}_{00}(3)$  restant la même.

Pour chacune des quantités  $\mathcal{D}_{00}(3)$ ,  $\mathcal{D}_{LM}^{jj'}(1)$  et  $\mathcal{D}_{LM}^{jj'}(2)$  un programme en FORTRAN est construit.

Pour le terme  $\mathcal{D}_{00}(3)$  le calcul numérique est basé sur le fait qu'il présente une série de terme général :

$$\mu_\nu = \frac{(E/\eta)^\nu}{\nu! (2\nu-1)}$$

[E.2.9]

et que :

$$\mu_{\nu+1} = \left(\frac{E}{\eta}\right) \cdot \frac{2\nu-1}{(\nu+1)(2\nu+1)} \cdot \mu_\nu$$

[E.2.10]

nous calculons donc une somme des termes  $\mu_\nu$  par [E.2.10].

Pour le terme  $\mathcal{D}_{LM}^{jj'}(1)$  on calcule  $i^L \mathcal{D}_{LM}^{jj'}(1)$  en terme de sinus et de cosinus et nous obtenons une convergence pour environ 729 directions  $\vec{r}_m$  km.

Pour le terme  $\mathcal{D}_{LM}^{jj'}(2)$ , on utilise la méthode de Gauss d'ordre 5. Nous incluons un test de convergence concernant la borne infinie pour chaque valeur du couple  $(n_1, n_2, n_3) \neq (0, 0, 0)$  et nous obtenons une convergence du terme  $\mathcal{D}_{LM}^{jj'}(2)$  au bout d'environ 125 directions  $\vec{r}_m$  du réseau direct.

Le paramètre  $\eta$  est choisi égal à 0.19, valeur qui donne une meilleure convergence en fonction du temps de calcul.

Les énergies  $E$  sont choisies au voisinage de celles de l'électron libre dans le réseau vide du graphite.

Nous donnons en Annexe II quelques valeurs numériques obtenues pour :

- l'harmonique sphérique  $\psi_{\Delta_2}^0$  de la représentation irréductible  $A_{1g}$  de la table [C.I] ;
- les atomes  $\vec{a}_j - \vec{a}_{j'} = \vec{a}_1 - \vec{a}_2$  de la table [B.I] ;
- le point de symétrie  $\vec{k}_A$  de la table [B.IV].



## CONCLUSION GENERALE

Dans notre travail, nous avons utilisé la théorie de la symétrie pour rendre aisé et pratique une méthode de calcul de structure des bandes d'énergie électroniques pour les cristaux complexes.

Nous avons donc établi un formalisme général, étudié l'approximation qui le rendait praticable et évalué la fonctionnelle de KOHN et ROSTOKER pour ces cristaux.

Nous avons mis en évidence le fait que la méthode K.K.R est intrinséquement caractérisée par deux paramètres ajustables que sont le rayon  $\rho_j$  de la sphère "muffin-tin" du potentiel autour d'un atome  $j$  de la cellule élémentaire du cristal, et la valeur constante  $W_M$  du potentiel à l'extérieur des sphères atomiques.

Dans le cas concret du graphite, l'utilisation du groupe de symétrie d'espace nous a permis de voir comment on pourra rendre compte correctement des contributions des voisins au potentiel dans une sphère atomique.

Nous avons calculé l'ensemble des fonctions de base symétrisées des groupes simples du vecteur d'onde selon les différents points et directions de symétrie du secteur fondamental de la première zone de Brillouin, et nous avons mis en évidence le fait que, pour des directions différentes, décrites par une même structure du groupe de symétrie du vecteur d'onde, les fonctions de base symétrisées différaient. Nous avons alors constaté que cela découlait du fait que les opérations de symétrie étaient différentes selon ces directions.

Nous avons également mis en évidence une certaine "hybridation" de ces fonctions symétrisées et constaté que les coefficients qui décrivaient cette hybridation constituaient les cosinus directeurs des axes de symétrie ; à notre connaissance ces faits ne sont pas mentionnés dans la littérature et nous pensons que cela aura une influence sur l'évaluation des densités de charge dans le cristal et par conséquent sur la structure des bandes d'énergie.

Après l'évaluation des coefficients de Gaunt  $C_{2m,2m'}^{LM}$ , nous avons donné une méthode analytique pour le calcul des coefficients de structure de HAM et SEGALL  $D_{LM}^{jj'}$ , pour les cristaux complexes et dans le cas du groupe non symmorphique  $D_{6h}^4$  de la structure du graphite type hexagonal, nous nous sommes servis des fonctions de base symétrisées pour préciser lesquels de ces coefficients nous sont nécessaires pour chaque représentation irréductible et par conséquent chaque niveau d'énergie.

Les propriétés d'invariance de la fonction de Green nous ont permis par l'intermédiaire des fonctions de base symétrisées de mettre en oeuvre une réduction importante du travail d'analyse numérique et du temps de calcul.

Après avoir formulé analytiquement les fonctions d'onde cristallines, nous nous sommes servis des fonctions de base symétrisées pour donner leur forme finale pour chaque représentation irréductible des groupes de symétrie  $G(\vec{k}_i)$  pour toutes les directions  $\vec{k}_i$  de symétrie de la première zone de BRILLOUIN, et autour de chaque atome j.

Ceci nous a permis de préciser pour chaque groupe de symétrie, et pour chaque représentation irréductible au sein du groupe l'ordre et les éléments du déterminant séculaire.

Une des perspectives immédiates serait le calcul à partir des fonctions d'onde cristallines, de quelques propriétés physiques dans le cristal tels que les densités de charge dans des directions données du cristal, l'énergie totale du cristal, le défaut COMPTON dans le solide et autres grandeurs physiques dont l'évaluation est soumise à un débat encore très ouvert.

Dès lors qu'on est assuré de disposer de critères valables quant aux résultats du graphite (par exemple une densité de charge proche de celle du cristal), une perspective moins immédiate serait d'appliquer la méthode K.K.R en utilisant les mêmes démarches concernant les critères de symétrie, aux produits d'insertion des composés lamellaires qui présentent d'intéressantes propriétés physiques et suscitent des débats théoriques très controversés. (34)

APPENDICE [A.I]

LE SYSTEME DES UNITES ATOMIQUES

Donnons les valeurs de quelques constantes physiques dans le système M.K.S.A :

Constante de Planck :  $h = 6.62618 \cdot 10^{-34}$  Joule-seconde (J.s)

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.054589 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$$

Vitesse de la lumière dans le vide :  $c = 2.99792458 \cdot 10^8$  m/s.

Charge de l'électron :  $-e = -1.602189 \cdot 10^{-19}$  Coulomb.

Masse de l'électron :  $m = 9.10953 \cdot 10^{-31}$  kg.

Constante de structure fine :

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} = \frac{1}{137.036}$$

représente la permittivité dans le vide, la grandeur  $\alpha$  étant sans dimension.

\* Rayon de bohr de l'atome d'hydrogène (première orbite) :

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} = 0.52917 \cdot 10^{-10} \text{ m.}$$

\* Energie d'ionisation de l'atome d'hydrogène :

$$E_I = -\frac{m_e \cdot c^2 \cdot \alpha^2}{2} = -\frac{1}{2} \cdot m_e \frac{e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2} = -13.60580 \text{ e.V}$$

avec : 1 électron-volt (e.V) =  $1.602189 \cdot 10^{-19}$  Joule.

On définit le système des unités atomiques en posant :

$$4\pi\epsilon_0 = 1 \quad \text{et} \quad \hbar = 1$$

ce qui fournit si on veut avoir des valeurs unités pour les longueurs et les énergies :

$$\frac{1}{2} \cdot m_e \cdot e^4 = 1 \quad \text{et} \quad \frac{1}{m_e \cdot e^2} = 1$$

soit,

$$e^2 = 2$$

La célérité de la lumière s'en déduit à partir de la constante de structure fine, soit :

$$C = 274.072 \mu.a$$

ce qui nous fournit les correspondances en longueur et énergie :

$$1 \text{ RYDBERG} = 13.60580 \text{ e.v}$$

$$a_0 = 0.52917 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 1 \mu.a$$

APPENDICE [B.1]

Matrices représentant les opérations de symétrie du groupe ponctuel  $D_{6h}$ .

$E = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
$C_{2z} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
$C_3 = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
$C_3^2 = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
$C_6 = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
$C_6^5 = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
$\sigma_d = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$
$\sigma_d^1 = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$
$\sigma_d^2 = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$
$\sigma_d^3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$
$\sigma_d^4 = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$
$\sigma_d^5 = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$

$I = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$
$\sigma_h = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$
$S_6^5 = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$
$S_6 = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$
$S_3^2 = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$
$S_3 = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$
$\sigma_v = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
$\sigma_v^1 = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
$\sigma_v^2 = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
$\sigma_d = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
$\sigma_d^1 = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
$\sigma_d^2 = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$



APPENDICE CB. III

Table des caractères des représentations  
irréductibles du groupe ponctuel  $D_{6h}$ .

	E	$C_{2z}$	$2C_3$	$2C_6$	$3C_y$	$3C_x$	I	$\sigma_h$	$2S_6$	$2S_3$	$3\sigma_v$	$3\sigma_d$
$\Gamma_{1g}; A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$\Gamma_{2g}; A_{2g}$	1	1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	-1	-1
$\Gamma'_{3g}; A'_{3g}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
$\Gamma'_{4g}; A'_{4g}$	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1
$\Gamma'_{5g}; A'_{5g}$	2	-2	-1	1	0	0	2	-2	-1	1	0	0
$\Gamma_{6g}; A_{6g}$	2	2	-1	-1	0	0	2	2	-1	-1	0	0
$\Gamma'_{1u}; A'_{1u}$	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
$\Gamma'_{2u}; A'_{2u}$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1
$\Gamma_{3u}; A_{3u}$	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1
$\Gamma_{4u}; A_{4u}$	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1
$\Gamma_{5u}; A_{5u}$	2	-2	-1	1	0	0	-2	2	1	-1	0	0
$\Gamma'_{6u}; A'_{6u}$	2	2	-1	-1	0	0	-2	-2	1	1	0	0

APPENDICE [B. IV]

Effet d'une opération de symétrie  
sur une fonction des coordonnées  $f(x, y, z)$

$E f(x, y, z) = f(x, y, z)$	$I f = f(-x, -y, -z)$
$C_{2z} f = f(-x, -y, z)$	$\sigma_x f = f(x, y, -z)$
$C_3 f = f(-\frac{1}{2}x + \frac{\sqrt{3}}{2}y, -\frac{\sqrt{3}}{2}x - \frac{1}{2}y, z)$	$S_6^5 f = f(\frac{1}{2}x - \frac{\sqrt{3}}{2}y, \frac{\sqrt{3}}{2}x + \frac{1}{2}y, -z)$
$C_3^2 f = f(-\frac{1}{2}x - \frac{\sqrt{3}}{2}y, \frac{\sqrt{3}}{2}x - \frac{1}{2}y, z)$	$S_6 f = f(\frac{1}{2}x + \frac{\sqrt{3}}{2}y, -\frac{\sqrt{3}}{2}x + \frac{1}{2}y, -z)$
$C_6 f = f(\frac{1}{2}x + \frac{\sqrt{3}}{2}y, -\frac{\sqrt{3}}{2}x + \frac{1}{2}y, z)$	$S_3^2 f = f(-\frac{1}{2}x - \frac{\sqrt{3}}{2}y, \frac{\sqrt{3}}{2}x - \frac{1}{2}y, -z)$
$C_6^5 f = f(\frac{1}{2}x - \frac{\sqrt{3}}{2}y, \frac{\sqrt{3}}{2}x + \frac{1}{2}y, z)$	$S_3 f = f(-\frac{1}{2}x + \frac{\sqrt{3}}{2}y, -\frac{\sqrt{3}}{2}x - \frac{1}{2}y, -z)$
$C_y f = f(-x, y, -z)$	$\sigma_z f = f(x, -y, z)$
$C'_y f = f(\frac{1}{2}x + \frac{\sqrt{3}}{2}y, \frac{\sqrt{3}}{2}x - \frac{1}{2}y, -z)$	$\sigma'_z f = f(-\frac{1}{2}x - \frac{\sqrt{3}}{2}y, -\frac{\sqrt{3}}{2}x + \frac{1}{2}y, z)$
$C''_y f = f(\frac{1}{2}x - \frac{\sqrt{3}}{2}y, -\frac{\sqrt{3}}{2}x - \frac{1}{2}y, -z)$	$\sigma''_z f = f(-\frac{1}{2}x + \frac{\sqrt{3}}{2}y, \frac{\sqrt{3}}{2}x + \frac{1}{2}y, z)$
$C_x f = f(x, -y, -z)$	$\sigma_d f = f(-x, y, z)$
$C'_x f = f(-\frac{1}{2}x - \frac{\sqrt{3}}{2}y, -\frac{\sqrt{3}}{2}x + \frac{1}{2}y, -z)$	$\sigma'_d f = f(\frac{1}{2}x + \frac{\sqrt{3}}{2}y, \frac{\sqrt{3}}{2}x - \frac{1}{2}y, z)$
$C''_x f = f(-\frac{1}{2}x + \frac{\sqrt{3}}{2}y, \frac{\sqrt{3}}{2}x + \frac{1}{2}y, -z)$	$\sigma''_d f = f(\frac{1}{2}x - \frac{\sqrt{3}}{2}y, -\frac{\sqrt{3}}{2}x - \frac{1}{2}y, z)$



## APPENDICE [C.I.]

## AUTRE DEVELOPPPEMENT DE LA FONCTION DE GREEN

Le développement de la fonction  $G_{\vec{k}}(\vec{R})$  dans une base d'ondes planes donne :

$$G_{\vec{k}}(\vec{R}) = -\frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{k}_m} \frac{e^{i(\vec{k} + \vec{k}_m) \cdot \vec{R}}}{(\vec{k}_m + \vec{k})^2 - E} \quad [C.I.1]$$

$\vec{k}_m$  représente un vecteur du réseau réciproque et  $\Omega$  le volume de la cellule élémentaire décrivant le cristal considéré.

Nous disposons de relations tout à fait générales dans le réseau direct et réciproque :

$$\frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{k}_m} e^{i \vec{k}_m \cdot \vec{p}} = \sum_{\vec{\lambda}_m} \delta(\vec{p} - \vec{\lambda}_m) \quad [C.I.2]$$

$\delta$  représente la distribution de Dirac et  $\vec{\lambda}_m$  un vecteur de translation du réseau direct.

Nous disposons également des relations analytiques :

$$\frac{1}{[2\pi]^{3/2}} \int_{\Omega_{\vec{p}}} d^3 p e^{i(\vec{k}_m + \vec{k} - \vec{k}) \cdot \vec{p}} = \delta(\vec{k}_m + \vec{k} - \vec{k}) \quad [C.I.3]$$

et :

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \frac{1}{[2\pi]^{3/2}} \int_{\Omega_{\vec{k}}} \frac{e^{i \vec{k} (\vec{R} - \vec{\lambda}_m)}}{k^2 - (E + i\varepsilon)} d^3 k = \frac{1}{4\pi} \frac{e^{i k \|\vec{R} - \vec{\lambda}_m\|}}{\|\vec{R} - \vec{\lambda}_m\|} \quad [C.I.4]$$

avec la condition :

$$\begin{cases} k = \sqrt{E} & \text{pour } E > 0 \\ k = i\sqrt{-E} & \text{pour } E < 0 \end{cases} \quad [C.I.5]$$

Avec les données précédentes on réexplique la formulation [C.I.1], soit :

$$\begin{aligned}
 G_{\vec{k}}(\vec{R}) &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} -\frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{k}_m} \frac{e^{i(\vec{k}_m + \vec{k}) \cdot \vec{R}}}{(\vec{k}_m + \vec{k})^2 - (E + i\varepsilon)} \\
 &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} -\frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{k}_m} \int_{\mathcal{K}} d^3k \frac{\delta(\vec{k}_m + \vec{k} - \vec{k})}{k^2 - (E + i\varepsilon)} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \\
 &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} -\frac{1}{\Omega [2\pi]^{3/2}} \sum_{\vec{k}_m} \int_{\mathcal{K}} \int_{\mathcal{P}} d^3k d^3p \frac{e^{i(\vec{k}_m + \vec{k} - \vec{k}) \cdot \vec{p}}}{k^2 - (E + i\varepsilon)} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \\
 &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} -\frac{1}{[2\pi]^{3/2}} \sum_{\vec{\lambda}_m} \int_{\mathcal{K}} \int_{\mathcal{P}} d^3k d^3p \frac{\delta(\vec{p} - \vec{\lambda}_m)}{k^2 - (E + i\varepsilon)} e^{i(\vec{k} - \vec{k}) \cdot \vec{p}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \\
 &= -\frac{1}{4\pi} \sum_{\vec{\lambda}_m} e^{i\vec{k} \cdot \vec{\lambda}_m} \frac{e^{i\vec{k} \cdot \|\vec{R} - \vec{\lambda}_m\|}}{\|\vec{R} - \vec{\lambda}_m\|}
 \end{aligned}$$

[C.I.6]

ceci par intégration sur  $\mathcal{K}$  et  $\mathcal{P}$  et d'après la formulation [C.I.4]

ANNEXE I

SIXTUPLETS (l,l',m,m',L,m-m')  
ET VALEURS NUMERIQUES DES COEFFICIENTS  
DE GAUNT  $C_{l'm';Lm}^{LM}$

0	0	0	0	0	0	.01153227E+01
0	1	0	0	0	-1	
0	1	1	0	0	0	
0	1	1	0	0	-1	
0	2	0	0	0	-2	
0	2	0	0	0	0	
0	2	1	0	0	0	
0	2	1	0	0	-1	
0	2	2	0	0	-2	
0	2	2	0	0	0	
0	2	2	0	0	-1	
0	2	2	0	0	0	
0	2	2	0	0	-1	
0	2	2	0	0	-2	
0	2	2	0	0	-1	
0	2	2	0	0	0	
0	2	2	0	0	-1	
0	2	2	0	0	-2	
0	2	2	0	0	-1	
0	2	2	0	0	-1	
0	2	2	0	0	-2	
0	2	2	0	0	-3	
0	2	2	0	0	0	
0	2	2	0	-1	1	
0	2	2	0	0	0	
0	2	2	0	0	0	
0	2	2	0	1	-1	
0	2	2	0	-2	2	
0	2	2	0	-1	1	
0	2	2	0	-1	1	
0	2	2	0	0	0	
0	2	2	0	0	0	
0	2	2	0	1	-1	
0	2	2	0	1	-1	
0	2	2	0	2	-2	
0	2	2	1	0	1	
0	2	2	1	-1	2	
0	2	2	1	0	1	
0	2	2	1	1	0	
0	2	2	1	-2	3	
0	2	2	1	-1	2	
0	2	2	1	0	0	
0	2	2	1	0	1	
0	2	2	1	1	0	
0	2	2	1	1	0	
0	2	2	1	2	-2	
0	2	2	1	2	-1	
0	2	2	-2	0	-2	
0	2	2	-2	-1	-1	
0	2	2	-2	-1	-1	
0	2	2	-2	0	-2	
0	2	2	-2	1	-1	



ANNEXE I (SUITE)

2	2	4	1	1	0	-.151197100E+00
2	2	2	1	2	-1	-.220728000E+00
2	1	4	1	2	-1	.901118500E-01
2	0	2	2	0	2	.282094800E+00
2	1	3	2	-1	3	-.319865400E+00
2	1	3	2	0	2	.184674300E+00
2	1	1	2	1	1	.309019400E+00
2	1	3	2	1	1	-.825888700E-01
2	2	4	2	-2	4	.337157800E+00
2	2	4	2	-1	3	-.238413700E+00
2	2	2	2	0	2	-.180223700E+00
2	2	4	2	0	2	.156078300E+00
2	2	2	2	1	1	.220728000E+00
2	2	4	2	1	1	-.901118900E-01
2	2	0	2	2	0	.282094800E+00
2	2	2	2	2	0	-.180223700E+00
2	2	4	2	2	0	.402992600E-01

## ANNEXE II

```

C CALCUL DU COEFFICIENT DE STRUCTURE DLM(1)
E=.01
PAS=.02
ETA=.15
A=4.64115
C=12.65361
TD=A*A*C*SQRT(3.)/2.
W=SQRT(5.*3.1415927/16.)
L=2
M=0
F=(-1)**(L+M)
TOW=-4*3.1415927*F/TD/SQRT(2.)
U=2*3.1415927/SQRT(3.)/A
V=3.1415927/C
R=.0
S=.0
T=3.1415927/C
RX12=0.
SY12=-2*3.1415927/SQRT(3.)/U
TZ12=0.
J=2
100 D122C=.0
D122S=.0
DO 10 M1=-2*J, 2*J
DO 20 M2=-2*J, 2*J
DO 30 M3=-2*J, 2*J
X=R+M1*U*SQRT(3.)
Y=S+(M1+2*M2)*U
Z=T+M3*2.*V
CAR=X*X+Y*Y+Z*Z
YLM=3.*Z*Z/CAR-1.
CDE=SQRT(CAR)**L
IF(CAR-E)50, 30, 50
50 G=1./ (CAR-E)
CAR=-CAR/ETA
IF(CAR-(-80.))51, 51, 52
51 TC=.0
TS=.0
GO TO 53
52 CAR=EXP(CAR)
CD=X*RX12+Y*SY12+Z*TZ12
CDK=COS(CD)
SIK=SIN(CD)
CE=E/ETA
CE=EXP(CE)
TC=CE*CDK*G*CAR*CDE*YLM
TS=CE*SIK*G*CAR*CDE*YLM
53 D122C=D122C+TC
D122S=D122S+TS
30 CONTINUE
20 CONTINUE
10 CONTINUE
D122C=TOW*W*D122C
D122S=TOW*W*D122S
WRITE(*, 1004) E, D122C, D122S
1004 FORMAT(1D10.2, 2D13.5)
E=E+PAS
IF(E-.45)100, 100, 31
31 STOP
END

```

ANNEXE II (SUITE)

.100-01	-.144390+00	.180740-14
.300-01	-.256060+00	-.403810-14
.500-01	-.754620+00	.115900-13
.700-01	.113630+01	-.139570-13
.900-01	.360990+00	-.475330-14
.110+00	.227300+00	.174240-14
.130+00	.171860+00	-.119290-13
.150+00	.141310+00	.494210-14
.170+00	.121610+00	.154880-14
.190+00	.107390+00	-.173540-13
.210+00	.960730-01	.541500-14
.230+00	.661970-01	.449940-13
.250+00	.767690-01	.110670-13
.270+00	.669940-01	-.473140-14
.290+00	.561180-01	.378190-13
.310+00	.433140-01	.105020-13
.330+00	.275680-01	.633620-14
.350+00	.753800-02	-.340430-13
.370+00	-.186600-01	-.337210-13
.390+00	-.538110-01	-.129750-13
.410+00	-.102240+00	.350190-13
.430+00	-.171090+00	.166630-13

Stop - Program terminated.

ANNEXE II (SUITE)

```

C CALCUL DU TERME DLM(2)
  DIMENSION BU(5), BH(5)
  DIMENSION Z(5), Z1(5)
  DIMENSION TRM(5)
  BU(1)=.90617364
  BU(2)=-.90617364
  BU(3)=.53846931
  BU(4)=-.53846931
  BU(5)=.0
  BH(1)=.23632668
  BH(2)=.23632668
  BH(3)=.47862867
  BH(4)=.47862867
  BH(5)=.56888888
  ETA=.13
  X1=SQRT(ETA)/2.
  X2=50.
  E=.01
  PAS=.02
  A=4.64116
  C=12.65361
  L=2
  M=0
  T1=(X2-X1)/2.
  T2=(X2+X1)/2.
  G=2.**(L+1)
  F=(-1)**(M+1)/SQRT(2.*3.1415927)
  W=SQRT(5./16./3.1415927)
  H=ABS(E)**(L/2)
  TOH=W*F*G/H
  U=2*3.1415927/SQRT(3.)/A
  V=3.1415927/C
  RX12=.0
  SY12=-2*3.1415927/SQRT(3.)/U
  TZ12=.0
  R=.0
  S=.0
  T=3.1415927/C
  J=1
100  DZC=.0
     DZS=.0
     DO 10 N1=-2*J, 2*J
     DO 20 N2=-2*J, 2*J
     DO 30 N3=-2*J, 2*J
     IF (N1. EQ. .0. AND. N2. EQ. .0. AND. N3. EQ. .0) THEN
     T2C=.0
     T2S=.0
     GO TO 13
     ELSE
     GO TO 51
     ENDOF
51   XRN=(2*N1-N2)*3.1415927/U/SQRT(3.)
     YSN=N2*3.1415927/U
     ZTN=N3*3.1415927/V
     WX=XRN-RX12
     WY=YSN-SY12
     WZ=ZTN-TZ12
     COP=WX*WX+WY*WY+WZ*WZ
     YLM=3.*WZ*WZ/COP-1.
     CON=R*XRN+S*YSN+T*ZTN
     COS=COS(CON)
     SIK=SIN(CON)
     COP=COP**0.5

```



ANNEXE II (SUITE)

```

SINT=.0
DO 40 I=1,5
Z(I)=T1*RU(I)+TZ
IF((E/4./Z(I))/Z(I)-COS*Z(I)*Z(I))-(-80.)>22, 22, 21
22 TRM(I)=.0
GO TO 40
21 Z(I)=EXP(E/4./Z(I))/Z(I)-COS*Z(I)*Z(I)
TRM(I)=RH(I)*Z(I)*(Z(I)*Z(I))*L
40 SINT=SINT+TRM(I)
SINT=SINT*T1
TZC=COS*CGPA*YLM*SINT
TZS=SIN*CGPA*YLM*SINT
13 DZC=DZC+TZC
DZS=DZS+TZS
30 CONTINUE
20 CONTINUE
10 CONTINUE
DZC=TGH*DZC
DZS=TGH*DZS
WRITE(*, 1020) E, DZC, DZS
1020 FORMAT (1D10.2, 2D13.5)
E=E+PAS
IF(E-.45)100, 100, 7
7 STOP
END

```

.10D+01	.13297D-10	.00000D+00
.30D+01	.13308D-10	.00000D+00
.50D+01	.13318D-10	.00000D+00
.70D+01	.13328D-10	.00000D+00
.90D+01	.13338D-10	.00000D+00
.11D+00	.13348D-10	.00000D+00
.13D+00	.13359D-10	.00000D+00
.15D+00	.13369D-10	.00000D+00
.17D+00	.13379D-10	.00000D+00
.19D+00	.13389D-10	.00000D+00
.21D+00	.13400D-10	.00000D+00
.23D+00	.13410D-10	.00000D+00
.25D+00	.13420D-10	.00000D+00
.27D+00	.13431D-10	.00000D+00
.29D+00	.13441D-10	.00000D+00
.31D+00	.13451D-10	.00000D+00
.33D+00	.13452D-10	.00000D+00
.35D+00	.13472D-10	.00000D+00
.37D+00	.13482D-10	.00000D+00
.39D+00	.13493D-10	.00000D+00
.41D+00	.13503D-10	.00000D+00
.43D+00	.13513D-10	.00000D+00

Stop - Program terminated.

ANNEXE II (SUITE)

```
1 TABLE DE TERME D00(I)
   DIMENSION D3(60)
   ETA=.15
   E=.01
   PPS=.02
2   D3(0)=.0
   J=1
   D3(1)=-1
   W=-1.
10  DO 20 W=1, 50
   W=4+E/ETA*(12+I-1)/(11+I)/(12+I-1)
   D3(J)=D3(J)*W
20  I=I+1
   DDE=D3(I)-D3(I-1)
   DDE=PPS(DDE)
   IF (DDE-0.00000001) 35, 35, 25
25  D3(I+1)=D3(I)
   J=J+1
   GO TO 10
35  D3(J)=-5097(ETA)*D3(J)*2./3.1415927
   WRITE(*, 1000) E, D3(J)
1000 FORMAT(1D10, 2, 2D13, 5)
   E=E+PPS
   IF (E-.45) 2, 2, 3
3   STOP
   END
```

.100+00	.252750+00
.300+00	.277770+00
.500+00	.277720+00
.700+00	.277710+00
.900+00	.277700+00
.110+00	.277700+00
.130+00	.277590+00
.150+00	.277590+00
.170+00	.277590+00
.190+00	.277590+00
.210+00	.277590+00
.230+00	.277590+00
.250+00	.277590+00
.270+00	.277590+00
.290+00	.277590+00
.310+00	.277580+00
.330+00	.277580+00
.350+00	.277580+00
.370+00	.277580+00
.390+00	.277580+00
.410+00	.277580+00
.430+00	.277580+00

Stop - Program terminated.

REFERENCES BIBLIO

- [1] Colloque Franco-Japonais sur graphite, PARIS, 8-11 octobre
- [2] N.A.W. HOLZWARTEH, S. RABII an Phys. Rev., B18, 5180, (1978)
- [3] J. KORRINGA : Physica. 13, 39
- [4] W. KOHN, R. ROSTOKER : Phys.
- [5] B. SEGALL : Phys. Rev. 105, 1
- [6] B. SEGALL : J. Phys. Chem. So 8, 371, (1959).
- [7] F.S. HAM, B. SEGALL : Phys. R
- [8] D. HNIKICH, A. CHARLIER : les cristaux complexes, communica PARIS, 18 mars 1986.
- [9] A. CHARLIER : la méthode de P res au laboratoire de physiq METZ (1985).
- [10] J.G. SLATER : Quantum theory E. KRIEGER publishing compagn
- [11] J.G. SLATER : Phys. Rev. 51,
- [12] T.J. WIETING, M. SCHLUTER : E Crystal Structures, D. REIDEL
- [13] E.U. CONDON, G.H. SHORTLEY : unniv. Press, (1935).

- [14] L.I. SCHIFF : Quantum Mechanics, 3ème édition, M.C. GRAW HILL (1968).
- [15] J.D. BERNAL, Proc. R. Soc. A. 106, 749, (1924).
- [16] G. MAUGHIN, Bull. Soc. Fr. Min. 49, 32, (1926).
- [17] G.F. KOSTER : Space groups and their representations, solid state physics. 5, 173, (1957).
- [18] A. CHARLIER, J. HUGEL, D. HNIKICH, M.F. CHARLIER : Critique de la construction du potentiel cristallin du graphite, communication à la 18ème conférence ON CARBON, 23 juillet 1987, WORCESTER (U.S.A).
- [19] P.O. LÖWDIN : Adv. Phys. 5, 1, (1956).
- [20] D. HNIKICH : La méthode " $\mathcal{C}$  - LÖWDIN" dans le cadre des séminaires au laboratoire de physique du solide, U.E.R Sciences de Metz (1986).
- [21] M.F. CHARLIER, A. CHARLIER, chemistry and physics of carbon vol. 20, pp, 59-212, MARCEL DEKKER, New-York (1987).
- [22] F. CORNWELL : Group theory and electronic energy bands in solids selected topics in solid state physics, vol. 10, Amsterdam (1969).
- [23] F. BASSANI, G. PASTORI.PARRAVICINI : Electronic states and optical transitions in solids, édité par R.A. BALLINGER, 1ère édition. New-York (1975).
- [24] A. CHARLIER, D. HNIKICH, M.F. CHARLIER, Un standard pour les tables de symétrie du graphite et leur utilisation pour les produits d'insertion, communication à la 18ème conférence on carbon, Worcester (U.S.A). Proceedings pp 278-279, (1987).
- [25] A. NUSSBAUM : Solid state physics, vol. 18, 165, (1966).

- [26] M. HAMMERMESH : group theory and its applications to physical problems, Addison-Wesley, (1962).
- [27] A.R. EDMONDS : Angular momentum in quantum mechanics, Princeton, (1957).
- [28] G. RACAH : Phys. Rev. 62, 438, (1942).
- [29] A. MESSIAH : Mécanique quantique, Tome II, DUNOD, PARIS (1959).
- [30] L. LANDAU, E. LIFCHITZ : Mécanique quantique, éditions MIR, MOSCOU (1966).
- [31] D. HNIKICH, A. CHARLIER, J. OUBIHA : Les tables des constantes de structure  $D_{LM}$  pour le calcul des bandes d'énergie du graphite, communication à la 18ème conférence ON CARBON, WORCESTER, 22 juillet 1987 (U.S.A). Proceedings pp 280-281, (1987).
- [32] A. CHARLIER, D. HNIKICH, M.F. CHARLIER : "Rayons des sphères et nombres de voisins pour le graphite", lettre à la rédaction, Carbon, Pergamon Press, à paraître.
- [33] A. CHARLIER, D. HNIKICH, M.F. CHARLIER : "Les groupes des vecteurs d'onde  $\vec{k}$  du graphite et leurs fonctions de base symétrisées", article soumis à Acta Crystallographica.
- [34] A. CHARLIER, M. KELLER, P. MOURTON, M.F. CHARLIER : "Une critique du modèle de bande du graphite par le calcul des intégrales de recouvrement", à paraître dans Carbon, Pergamon Press.