



National Library of Canada
Collections Development Branch

Canadian Theses on
Microfiche Service

Bibliothèque nationale du Canada
Direction du développement des collections

Service des thèses canadiennes
sur microfiche

NOTICE

The quality of this microfiche is heavily dependent upon the quality of the original thesis submitted for microfilming. Every effort has been made to ensure the highest quality of reproduction possible.

If pages are missing, contact the university which granted the degree.

Some pages may have indistinct print especially if the original pages were typed with a poor typewriter ribbon or if the university sent us a poor photocopy.

Previously copyrighted materials (journal articles, published tests, etc.) are not filmed.

Reproduction in full or in part of this film is governed by the Canadian Copyright Act, R.S.C. 1970, c. C-30. Please read the authorization forms which accompany this thesis.

**THIS DISSERTATION
HAS BEEN MICROFILMED
EXACTLY AS RECEIVED**

AVIS

La qualité de cette microfiche dépend grandement de la qualité de la thèse soumise au microfilmage. Nous avons tout fait pour assurer une qualité supérieure de reproduction.

S'il manque des pages, veuillez communiquer avec l'université qui a conféré le grade.

La qualité d'impression de certaines pages peut laisser à désirer, surtout si les pages originales ont été dactylographiées à l'aide d'un ruban usé ou si l'université nous a fait parvenir une photocopie de mauvaise qualité.

Les documents qui font déjà l'objet d'un droit d'auteur (articles de revue, examens publiés, etc.) ne sont pas microfilmés.

La reproduction, même partielle, de ce microfilm est soumise à la Loi canadienne sur le droit d'auteur, SRC 1970, c. C-30. Veuillez prendre connaissance des formules d'autorisation qui accompagnent cette thèse.

**LA THÈSE A ÉTÉ
MICROFILMÉE TELLE QUE
NOUS L'AVONS REÇUE**

STRUCTURE ELECTRONIQUE DE L'EXCITON AUTO-CAPTE
DANS LES GAZ RARES SOLIDES ET LES HALOGENURES ALCALINS

par

Laurent J. Lewis

Thèse présentée à l'école des Etudes Supérieures
de l'Université d'Ottawa
en vue de l'obtention du diplôme de
Maître en Physique (M.Sc.)

Département de Physique
Faculté des Sciences et de Génie
Université d'Ottawa
Ottawa, Canada

1979

A Claudette, à mes parents

RESUME

La série de Rydberg de l'exciton auto-capté dans les gaz rares solides et les halogénures alcalins est calculée en utilisant deux approches distinctes. Dans le premier calcul, l'équation de la masse efficace est résolue en incluant, dans l'hamiltonien, divers facteurs correctifs, notamment pour les variations de la constante diélectrique et de la masse efficace en fonction de la distance radiale; l'énergie électronique est également corrigée pour décrire les effets d'orthogonalisation des couches électroniques internes (la correction de la cellule centrale). Dans le second calcul, le système est décrit par un modèle pseudopotentiel, initialement formulé par Bartram, Stoneham et Gash, incluant une correction pour les effets de volume des ions (dite "ion-size") qui représente la répulsion d'orthogonalisation et pour laquelle ils ont adopté une fonction delta. La forme originelle de cette correction est remplacée, dans notre calcul, par une représentation ayant pour effet d'étendre le potentiel sur la sphère ionique de façon à obtenir des énergies plus réalistes pour certains états de symétrie. Les résultats obtenus avec l'une et l'autre méthode sont en bon accord avec les récentes mesures d'absorption optique de l'exciton auto-capté et du système moléculaire R_2^* ou X_2^{2+} dans lesquelles l'électron est excité vers des niveaux supérieurs. Nos calculs sont également comparés avec les mesures de luminescence: par analogie avec un système similaire dans les halogénures alcalins, il est proposé que la seconde bande de luminescence des gaz rares solides ait pour origine un état orbital distinct de la première, de symétrie G_4 ; d'après les résultats obtenus, cette hypothèse s'avère raisonnable.

PREFACE

Le présent travail aurait très bien pu s'intituler "Quelques mots au sujet de la structure électronique..."; en effet, nous sommes ici bien loin d'épuiser le sujet. La littérature qui concerne de près ou de loin ce problème est magnifiquement abondante et l'on ne peut que se sentir petit devant elle. Conséquemment, et malheureusement, il faut bien se limiter, ce qui ne signifie pas renoncer: comme une maison, nos connaissances se construisent pierre par pierre, sûrement; certaines sont mal posées, on les redresse; d'autres sont mauvaises, on les jette. On ne peut prétendre tout comprendre ou même tout connaître. Il aurait certainement été intéressant d'analyser plus à fond certains problèmes, mais nous devons aussi laisser au temps la chance de faire son travail comme l'exprime si bien le dicton populaire: "Tu ne perds rien pour attendre". Notre but n'était pas ici de "résoudre" un problème (dans la mesure où cela est permis par les théories physiques), mais plutôt d'en examiner quelques aspects; je crois que nous avons atteint notre but.

Ce travail a donc été réalisé dans les limites de mes connaissances, qui sont encore bien réduites, et je demande au lecteur d'être indulgent en conservant, bien sûr, un esprit critique et ouvert qui est le fondement de toute objectivité.

Hull, Québec

L.J. Lewis

Juillet 1979

TABLE DES MATIERES

RESUME	iii
PREFACE	iv
TABLE DES MATIERES	v
CHAPITRE I. INTRODUCTION	1
CHAPITRE II. ENONCE DU PROBLEME.	4
II.1. Quelques notions préliminaires	4
A. Structure de l'exciton	6
a. Liaison forte: l'exciton de Frenkel	6
b. Liaison faible: l'exciton de Wannier	8
B. L'auto-capture de l'exciton	11
C. Bref historique	13
II.2. Structure de l'exciton auto-capté	15
A. Analogie avec le système moléculaire R_2^* ou X_2^*	17
a. L'ion moléculaire d'hydrogène H_2^+	17
b. Les ions halogènes et les atomes de gaz rare	25
B. L'exciton auto-capté	29
a. Formation de l'exciton; niveaux d'excitations	29
b. Transitions entre niveaux d'énergie et règles de sélection	32
II.3. Le problème	35
A. Le but de l'étude: la série de Rydberg de l'électron dans l'exciton auto-capté	35
B. Les méthodes de calcul	36
a. L'approximation de la masse efficace	36
b. Le modèle pseudopotentiel	37
C. Quelques observations expérimentales et leur interprétation	39
a. Les halogénures alcalins	39
b. Les gaz rares solides	40
CHAPITRE III. L'APPROXIMATION DE LA MASSE EFFICACE	42
III.1. Le modèle	42
A. Introduction: le principe de l'approche	43
B. Le modèle	47
a. L'hamiltonien: énergie cinétique et coulombienne	47
b. Fonctions d'onde pour les différents états de symétrie considérés	49

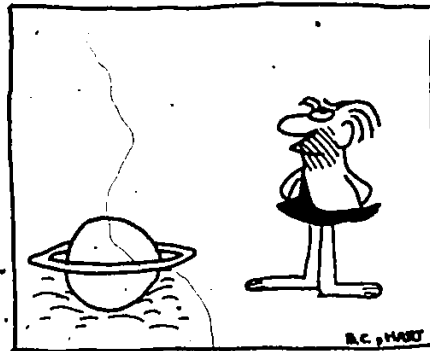
C. Corrections au modèle	53
a. La constante diélectrique et la masse efficace	53
b. La cellule centrale	59
D. Elements de matrice et niveaux d'énergie	63
a. Les éléments de matrice de l'hamiltonien	64
b. Le calcul des niveaux d'énergie	68
III.2. Les résultats dans les gaz rares solides	70
A. Les paramètres de calcul	70
B. Les résultats	73
C. Interprétation par comparaison avec l'expérience	76
CHAPITRE IV. LE MODELE PSEUDOPOTENTIEL	81
IV.1. La formulation de Bartram, Stoneham et Gash	82
A. Le principe de l'approximation	82
a. Le modèle ponctuel du réseau	82
b. L'effet de volume des ions	84
c. Le pseudopotentiel de Austin, Heine et Sham	85
B. Le formalisme du modèle	88
a. Un pseudopotentiel approximatif	88
b. Les coefficients du pseudopotentiel	95
C. L'hamiltonien	98
a. Energies cinétique et potentielle	99
b. L'énergie de polarisation	102
IV.2. Amélioration proposée de la correction pour l'effet de volume des ions	103
A. Le problème: nécessité de l'amélioration	103
B. Nouvelle représentation	107
IV.3. Le calcul des niveaux d'énergie	113
A. Le principe de la self-consistance	113
B. Les fonctions d'onde	117
C. Les éléments de matrice de l'hamiltonien	122
IV.4. Un réseau inerte: les gaz rares solides	126
A. Les paramètres de calcul	126
B. Résultats dans la version de Bartram, Stoneham et Gash	131
a. Représentation ponctuelle de l'effet de volume des ions	131
b. La moyenne angulaire	133
C. Résultats dans la version améliorée	135
a. La série de Rydberg de l'exciton auto-capté	135
b. Discussion	140
D. Forces d'oscillateur des transitions $A_{1g} \rightarrow B_{3u}^0$ et $A_{1g}^* \rightarrow B_{3u}^0$	143
a. Moments dipolaires	143
b. Forces d'oscillateur et probabilités de transition	146

IV.5. Un réseau ionique: les halogénures alcalins	151
A. Les sommes sur le réseau	152
a. L'énergie coulombienne	152
b. Le potentiel ponctuel U_k	155
B. Les paramètres de calcul	157
C. Les résultats	163
a. Représentation spatiale de l'effet de volume	163
b. L'effet de la distortion	169
c. Discussion	171
CHAPITRE V. CONCLUSION	173
APPENDICE A. FONCTIONS DE BASE POUR LES REPRESENTATIONS IRREDUCTIBLES DU GROUPE D_{2h}	176
A.1. Quelques remarques	176
A.2. Les harmoniques sphériques	179
A.3. Les harmoniques cubiques	183
APPENDICE B. CALCUL DES COEFFICIENTS DU PSEUDOPOTENTIEL	187
B.1. Contribution Hartree: le coefficient A_H	188
B.2. Contribution d'échange: le coefficient A_X	192
B.3. Le coefficient B	197
APPENDICE C. LES ELEMENTS DE MATRICE	198
C.1. Norme et matrice de recouvrement	198
C.2. L'hamiltonien: l'approximation de la masse efficace	200
a. L'énergie cinétique	200
b. L'énergie potentielle coulombienne	203
i. L'expansion multipolaire en polynômes de Legendre	204
ii. L'énergie coulombienne	206
c. La correction de la cellule centrale	210
C.3. L'hamiltonien: le modèle pseudopotentiel	213
a. Norme, recouvrement et énergie cinétique	214
b. Le potentiel coulombien ponctuel	215
i. Intégrale d'un produit de trois harmoniques sphériques	218
ii. Intégrale d'un produit de trois harmoniques cubiques	220
c. L'effet de volume des ions	223
i. Le potentiel delta	223
ii. Le potentiel carré	225

APPENDICE D. PUBLICATIONS TIREES DE CE TRAVAIL	228
D.1. Electronic Structure of the Self-Trapped Exciton in Rare Gas Solids	229
D.2. Luminescence and the Electronic Structure of the Self-Trapped Exciton in Rare Gas Solids	232
D.3. Pseudopotential Study of the Self-Trapped Exciton in Rare Gas Solids	236
REFERENCES	242
REMERCIEMENTS	246

"I do not know what I may appear to the world, but to myself I seem to have been only like a boy playing on the sea-shore, and diverting myself in now and then finding a smoother pebble or a prettier shell than ordinary, whilst the great ocean of truth lay all undiscovered before me."

- Sir Isaac Newton



CHAPITRE I

INTRODUCTION

L'exciton auto-capté a fait l'objet d'études extensives dans les isolants, tout particulièrement les halogénures alcalins. Le trou est facilement auto-capté dans la configuration du centre V_K (du nom de Kanzig) et lorsqu'un électron y est attiré l'exciton auto-capté en résulte.

La structure électronique des gaz rares solides est, sous plusieurs points de vue, similaire à celle des halogénures alcalins: la bande de valence est étroite, d'orbitale p et séparée de la bande de conduction par un important gap d'énergie. Il n'est donc pas très surprenant que dans les gaz rares solides le trou soit facilement auto-capté ce qui, d'ailleurs, est confirmé par les mesures de mobilité du trou (75L1). Quelques études théoriques traitant de ce problème ont été réalisées (69D1, 71S1).

Par analogie avec des travaux similaires dans les halogénures alcalins, il est possible d'étudier la série de Rydberg de l'électron dans l'exciton auto-capté des gaz rares solides par des mesures d'absorption optique. Ces études mettent en évidence la présence de bandes d'absorption larges dans la région infrarouge indiquant ainsi l'existence de plusieurs états de symétries différentes. Par ailleurs, on observe également des bandes de luminescence intrinsèque qu'on attribue généralement à la recombinaison radiative de l'exciton.

Nous présentons, dans ce travail, une étude de la structure électronique de l'exciton auto-capté dans les halogénures alcalins et les gaz rares solides, i.e. nous calculons la série de Rydberg de l'électron lié au trou auto-capté. Les résultats obtenus sont ensuite comparés avec l'expérience. En ce qui concerne la seconde bande de luminescence des gaz rares solides, la situation n'est pas très claire et des interprétations contradictoires ont été proposées. Par analogie avec un tel système dans les halogénures alcalins, nous proposerons que ces bandes soient toutes deux produites par la recombinaison de l'électron avec le trou à partir de deux états de Rydberg distincts de symétrie A_{1g} (dans le groupe ponctuel D_{2h}).

Deux méthodes de calcul bien différentes ont été proposées pour étudier ce problème. En un premier temps, au chapitre III, nous avons utilisé un modèle de "continuum" diélectrique doublé de l'approximation de la masse efficace; les fonctions d'onde et l'énergie sont obtenues par un calcul variationnel. Dans ce modèle on tient compte de la variation de la constante diélectrique et de la masse efficace en fonction du rayon au défaut, et également de la correction de la cellule centrale représentant la répulsion d'orthogonalisation. Les résultats obtenus pour les gaz rares solides sont alors comparés avec l'expérience. En un second temps, nous présentons au chapitre IV les résultats obtenus avec la théorie plus élaborée du pseudopotentiel d'abord formulée, pour ce genre de problèmes, par Bartram, Stoneham et Gash (68B1). Au cours de cette étude, nous avons réalisé que la forme habituelle de la correction de volume des ions (ci-après appelée tout simplement "de volume") de Bartram et al., soit un potentiel delta, donnait lieu à quelques difficultés à cause de sa forme ponctuelle; en

particulier, on note des anomalies dans l'ordre relatif des niveaux d'énergie. Ces problèmes ont été résolus à la section IV.2 où nous remplaçons le potentiel delta par une barrière carrée, i.e. une forme possédant une certaine étendue spatiale. Nous calculons alors, avec cette nouvelle représentation, la série de Rydberg de l'exciton auto-capté pour les deux types de matériaux en considération. Les résultats que nous avons obtenus avec l'une et l'autre méthode s'avèrent en relativement bon accord avec les observations expérimentales.

Avant de présenter les méthodes de calcul et les résultats proprement dits, nous décrirons brièvement au chapitre II la structure de l'exciton et son mécanisme d'auto-capture, l'historique du problème, l'analogie de la paire excitonique avec le système moléculaire R_2^* ou X_2^{2-*} , où R représente un atome de gaz rare et X un ion halogène, en particulier dans le cas des substances qui nous intéressent, et enfin, nous passerons rapidement en revue quelques observations expérimentales se rapportant au problème.

CHAPITRE II

ENONCE DU PROBLEME

II.1. QUELQUES NOTIONS PRELIMINAIRES.

Comment les matériaux isolants absorbent-ils les radiations visibles ou ultraviolettes? Que devient cette énergie? La réponse à ces questions est passablement bien connue pour les atomes et les molécules, mais il n'en est pas de même pour les solides, pour lesquels on observe des lignes d'absorption larges (jusqu'à 1 eV) contrairement à ce qui se passe dans le spectre atomique. D'autre part, la réémission de cette énergie est souvent absente.

Dans le cas d'un solide contenant des impuretés, les observations décrites ci-dessus sont courantes, mais le cas d'un solide pur est tout autre. On peut illustrer cette situation par analogie avec la théorie des phonons. On sait que les modes vibratoires d'un cristal ne peuvent être caractérisés en considérant simplement les déplacements atomiques individuels. Par symétrie de translation, les modes normaux doivent s'exprimer comme des combinaisons linéaires de ces déplacements, chaque mode appartenant alors à un vecteur d'onde $\vec{k}$ dans l'espace réciproque. De la même façon, on ne caractérise pas l'état électronique excité d'un cristal parfait par des états localisés d'excitation électronique. A cause de la symétrie de translation, chacun de ces états est équivalent aux états semblables en d'autres points du réseau ou "en résonnance" avec eux. Les états électroniques excités

stationnaires s'expriment comme des combinaisons linéaires de ces excitations localisées, chacune appartenant à un vecteur d'onde $\underline{K}$ dans le réseau réciproque. Ces excitations, de nature ondulatoire, ont été nommées "excitons" par Frenkel, c'est-à-dire "particules d'excitation".

Le point de vue de Wannier est, à prime abord, totalement différent. Celui-ci a montré que l'on pouvait concevoir l'exciton comme une liaison entre un électron de la bande de conduction et un trou de la bande de valence; la paire se déplacerait alors dans le cristal, dans un état de vecteur d'onde total $\underline{K}$. La différence entre les deux points de vue réside donc principalement dans la différence des rayons excitoniques.

La théorie des excitons s'est essentiellement développée selon deux tendances:

- i) La structure de l'exciton,
c'est-à-dire l'étude des états électroniques excités des cristaux parfaits, ayant pour objectif le calcul des niveaux d'énergie de l'excitation et de la fonction d'onde du système électron-trou.
- ii) La dynamique de l'exciton,
c'est-à-dire l'étude des interactions entre l'exciton et le milieu (particules et champs).

Plus récemment, nous avons assisté à l'étude de la condensation excitonique en gouttelettes électron-trou: une phase condensée d'un tel plasma est produite lorsque le système est maintenu à une température suffisamment basse et irradié avec de la lumière (76K1). Le procédé de formation est le suivant: l'absorption d'un photon d'énergie $\hbar\omega > E_g$ (où E_g est le gap interbande) produit un électron et

un trou à priori libres; l'annihilation se produit normalement avec une durée de vie de $8 \mu s$, mais si la concentration est suffisamment élevée, la plupart des excitons formés se condenseront en gouttelettes, avec une durée de vie de l'ordre de $40 \mu s$ et pouvant atteindre $600 \mu s$ dans le cas du Germanium sous contraintes. A l'intérieur de la gouttelette, les excitons se transforment en un gaz de Fermi (71F1) de trous et d'électrons possédant des propriétés métalliques, tel que prédit par Keldysh (74K2).

Notons que la diffusion des excitons par les phonons peut conduire à leur auto-capture et même créer des bandes d'absorption outrepassant les règles de sélection. Ces phénomènes ne sont pas toujours négligeables et peuvent influencer la structure de l'exciton. Par exemple, pour un exciton de large rayon, l'électron et le trou peuvent polariser le réseau individuellement et il existera une liaison entre le polaron-électron et le polaron-trou. Nous nous sommes donc attaché au calcul de la structure de l'exciton résultant de cette auto-capture, pour les différents niveaux d'énergie accessibles.

Dans la discussion qui suit, nous donnerons un bref aperçu des deux points de vue de l'exciton.

A. Structure de l'exciton.

a. Liaison forte: l'exciton de Frenkel.

A cause de la force de la liaison, l'excitation est très localisée, et ce généralement sur un seul atome ou deux tout au plus; ainsi, le trou et l'électron se partagent habituellement le même ion, bien que la paire puisse se trouver n'importe où dans le cristal.

L'exciton de Frenkel est donc essentiellement un état excité d'un seul atome. Tout en étant très localisé, l'exciton a une nature ondulatoire: en effet, les forces de couplage entre atomes voisins peuvent faire en sorte que l'exciton sautera de site en site, tout en conservant cette forte liaison.

Etant donnée la nature ondulatoire de l'exciton, sa fonction d'onde s'exprime comme une somme de fonctions de Bloch (76K1):

$$\psi_k = \sum_n e^{inka} \varphi_n \quad (\text{II.1})$$

et les valeurs propres (i.e. les niveaux d'énergie) correspondant au vecteur propre k sont données par:

$$E_k = \epsilon + 2T \cos ka \quad (\text{II.2})$$

sous la condition:

$$k = \frac{2\pi s}{N}, \quad s = -\frac{1}{2}N, -\frac{1}{2}N+1, \dots, \frac{1}{2}N-1 \quad (\text{II.3})$$

Il est évident qu'il peut exister des cas intermédiaires entre l'exciton de Frenkel et celui de Wannier. Par exemple, les halogénures alcalins, transparents dans le visible mais présentant une structure très compliquée dans la région ultraviolette, sont encore mal compris; ni l'une ni l'autre des deux approches n'est entièrement satisfaisante.

On a longtemps considéré que les gaz rares solides étaient particulièrement bien adaptés à l'application du modèle de Frenkel parce qu'ils sont fortement liés à l'état fondamental et qu'ils ont un grand

paramètre de maille. Cependant, Baldini (62B1) a montré que le modèle de Wannier pouvait tout aussi bien décrire l'exciton dans les gaz rares solides que le modèle de Frenkel.

En fait le critère de la forte liaison dans l'exciton de Frenkel est superflu. Formellement, tout problème d'exciton peut être traité selon cette approche. Cependant, pour un exciton de grand rayon, le calcul devient très compliqué, puisqu'il implique un mélange d'états atomiques élevés et fortement interagissants. Dans ce cas, le modèle de Wannier donne une description beaucoup plus naturelle du système.

b. Liaison faible: l'exciton de Wannier.

On considère donc, dans cette approche, la liaison entre un électron dans la bande de conduction et un trou dans la bande de valence interagissant par l'intermédiaire d'un potentiel coulombien,

$$U(r) = -\frac{e^2}{\epsilon r} \quad (\text{II.4})$$

ϵ étant la constante diélectrique appropriée.

Ce problème serait donc essentiellement celui de l'atome d'hydrogène si les surfaces d'énergie de l'électron et du trou étaient sphériques et non dégénérées. Un calcul simple, en première approximation, consiste à traiter le problème comme un système à deux corps, c'est-à-dire que l'on ignore toutes les particules du système sauf l'électron et le trou; c'est le modèle à deux particules.

L'équation de Schroedinger s'écrit alors:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h} \nabla_h^2 - \frac{e^2}{\epsilon |\underline{r}_e - \underline{r}_h|} \right) \Psi = E \Psi \quad (\text{II.5})$$

dont la solution est (63K1):

$$E_n(K) = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2 \epsilon^2 n^2} + \frac{\hbar^2 K^2}{2(m_e^* + m_h^*)} \quad (\text{II.6})$$

où le cas $n=1$ donne l'état excité de niveau le plus bas (appelé aussi "état fondamental de l'exciton") et où μ est la masse réduite de la paire:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \quad (\text{II.7})$$

Ce calcul simple est cependant difficile à généraliser. Knox (63K1) utilise un "modèle idéalisé à plusieurs corps" pour fournir une description plus complète du système. Dans ce modèle, la solution de l'hamiltonien du système s'exprime comme un déterminant de Slater, i.e. la fonction d'onde est séparable en un produit anti-symétrisé de fonctions orthonormales d'un électron. La fonction d'onde de l'exciton peut alors être décrite soit par une base d'états localisés, soit par une base d'états de Bloch. Pour les états excités inférieurs, en première approximation, on peut considérer qu'un seul électron est porté d'un état de Bloch dans la bande de valence à un état de Bloch dans la bande de conduction. La probabilité de trouver l'électron à la position $\underline{r}$ par rapport au trou est donnée par une fonction d'onde hydrogénoïde (fonction enveloppe) d'argument $\underline{r}$; la diagonalisation de l'hamiltonien est assurée en sommant sur l'indice $\underline{r}$. Le poids des différentes contributions au paquet d'ondes est alors donné par la fonction enveloppe u_{mnvk} :

$$\Psi_{mn\mathbf{k}} = \sum_{\beta} U_{mn\mathbf{k}\beta}(\beta) \Phi_{mn}(\mathbf{k}, \beta) \quad (\text{II.8})$$

où $\mathbf{k}$ est le vecteur d'onde total de la paire excitonique et m et n sont les indices des bandes où se trouvent respectivement le trou et l'électron. La matrice hamiltonienne doit être diagonalisée par rapport à β , ce qui permet de déterminer les coefficients U par l'ensemble d'équations:

$$\sum_{\beta'} \langle mn\mathbf{k}\beta | H | mn\mathbf{k}\beta' \rangle U_{mn\mathbf{k}\beta'} = E U_{mn\mathbf{k}\beta} \quad (\text{II.9a})$$

sujet à l'équation séculaire pour E :

$$\det | \langle mn\mathbf{k}\beta | H | mn\mathbf{k}\beta' \rangle - E \delta_{\beta\beta'} | = 0 \quad (\text{II.9b})$$

La plus sérieuse difficulté de ce formalisme est la restriction du trou et de l'électron à deux bandes spécifiques m et n . Il existe possiblement d'autres états d'énergie, i.e. d'autres bandes (m' et n'), dans lesquels pourraient se trouver l'électron et le trou. Il faudrait alors calculer les valeurs propres de la plus grande matrice $\langle mn\mathbf{k}\beta | H | m'n'\mathbf{k}\beta' \rangle$ ce qui est un problème à plusieurs corps difficile à résoudre. Dans l'esprit de cette approche, l'énergie est donnée par l'expression suivante:

$$E_{\mathbf{k}}^{(0)} = E_0^{(1)} + E_g - \frac{\mu^2}{2\hbar^2 n^2 \epsilon_0^2} + \frac{\hbar^2 k^2}{2(m_e^* + m_h^*)} \quad (\text{II.10})$$

où $E_0^{(1)}$ est l'énergie de l'état fondamental au premier ordre, et où $E_g - \mu^2/2\hbar^2 n^2 \epsilon_0^2$ est l'énergie additionnelle requise pour créer une

faire électron-trou dans un état lié, à l'ordre 0.

Le modèle n'est pas approprié pour les excitons de faible rayon parce que les corrections au premier ordre sont importantes et difficiles à calculer. D'autre part, pour un exciton de grand rayon, certaines complications peuvent surgir à cause de la possibilité d'interactions de l'électron avec la surface du cristal. D'une manière générale, le modèle est utile pour la plupart des états excitoniques inférieurs, dans le cas des cristaux ayant une grande constante diélectrique.

B. L'auto-capture de l'exciton.

Dans un réseau parfait, un trou peut se déplacer librement. Cependant, si le potentiel en un point du réseau est plus profond qu'ailleurs, le trou pourra alors être capté. Normalement, cela se produit en présence d'une impureté. Une autre situation est cependant favorable à cette capture du trou; il s'agit d'un déplacement d'ions. Par exemple, dans un réseau cubique à faces centrées (i.e. de type NaCl), si les deux ions négatifs se dirigent radialement vers le centre et les deux ions positifs vers l'extérieur, il se crée une polarisation du réseau pouvant attirer un trou.

Deux questions se posent alors:

- i) Un tel puits de potentiel peut-il se former spontanément?

D'après l'étude de Gilbert (66G1), s'appuyant sur des observations expérimentales, il semble que cela puisse arriver. La seule force pouvant produire ce puits étant le champ de Coulomb du trou lui-même, nous avons affaire à un

mécanisme d'auto-capture: le trou est dit "auto-capté".

ii) Le puits de polarisation immobilise-t-il complètement le trou ou ne fait-il que le ralentir? On peut répondre à cette question en examinant les surfaces d'énergie. Notons d'abord que dans un cristal traité suivant une approche "continuum", le trou peut être auto-capté n'importe où puisque le médium est uniforme. Par contre, dans un cristal périodique, le trou ne peut être auto-capté qu'en certains points discrets et, par symétrie, en N points équivalents (N étant le nombre de cellules unitaires dans le cristal). On peut aussi définir des chemins d'énergie entre les différentes configurations d'auto-capture; si la surface d'énergie est plate le long de ces chemins, le trou pourra se déplacer quasi librement d'un site à l'autre.

La différence entre les deux situations décrites ci-dessus, à savoir la mobilité ou la non-mobilité du trou, n'est pas sans équivoque. En fait, le problème est essentiellement réduit à celui de déterminer la mobilité du trou-polaron. (Le nom de polaron peut être donné au trou puisque celui-ci, en se déplaçant, polarisera un réseau ionique, tout comme peut le faire un électron). Si le temps de "tunnelling" d'un minimum de la surface d'énergie potentielle à un autre est long par rapport au temps d'observation, alors le trou peut être considéré comme étant complètement immobilisé, c'est-à-dire vraiment auto-capté. Dans le cas contraire, le trou est mobile et il faut donc tenir compte de la polarisation du réseau engendrée par ce mouvement dans le calcul des niveaux d'énergie.

Ainsi, un trou auto-capté peut être défini comme étant un trou

dans un état d'un cristal correspondant à un des minima de la surface d'énergie potentielle, indépendamment de la hauteur des barrières entre ces minima et donc sans égard à sa mobilité, étant donné que ce concept de mobilité, tel que nous l'avons vu plus haut, est quelque peu relatif.

Lorsque le trou est auto-capté et qu'il y a formation d'un exciton par capture d'un électron, l'exciton ainsi formé est dit "auto-capté".

C. Bref historique

L'histoire de l'exciton est déjà longue. Dès 1928, Hilsch et Pohl (28H1, 29H1, 30H1) étudient le spectre d'absorption des halogénures alcalins. Il serait trop long de décrire au complet cette histoire; mentionnons simplement que la théorie de l'exciton a été formulée dans les années trente par Frenkel, Peierls et Wannier (31F1, 31F2, 32P1, 36F1, 37W1).

Ce qui nous intéresse davantage ici est l'histoire de l'exciton auto-capté c'est-à-dire, en fait, l'histoire du centre (coloré) V_K . Celle-ci s'est d'abord développée selon deux tendances:

- i) L'électron auto-capté. C'est Landau qui, le premier, suggère l'auto-capture de l'électron (33L1). Quelques temps plus tard, Frenkel propose l'auto-capture de l'électron et du trou (36F1). Plusieurs chercheurs, von Hippel, Gurney et Mott, Pekar, Markham et Seitz, par le calcul des puits de potentiel et des champ de polarisation, prédisent toujours l'auto-capture de l'électron (36H1, 37G1, 86P1, 48M1). En 1950, Frohlich et al. (50F1) et Duerig (52D1), en tenant compte des

effets dynamiques, concluent que l'auto-capture des électrons ne peut se produire. L'histoire de l'électron auto-capté se confond alors avec celle du polaron. Il devient clair que l'électron ne pouvait être auto-capté dans les halogénures alcalins, bien que ce n'était pas le cas du trou.

- ii) Les bandes V. Mollwo, par des mesures sur les bromures (35M1), mit en évidence la présence de bandes d'absorption, dans la région ultraviolette, qu'il appela bandes V (V pour violettes). Plus tard, le travail de Casier et al (50C1) établit l'existence de trois bandes, V_1 , V_2 et V_3 .

Ces deux tendances se confondirent en 1955 lorsque Kanzig découvrit un spectre de résonnance magnétique qu'il associa à la bande V_1 (55K1, 57C1). Le spectre présentait sept lignes avec le rapport caractéristique 1:2:3:4:3:2:1 et, dans plusieurs cas, ces lignes disparaissaient à température plus élevée, environ la même où la bande V_1 disparaissait. Ces résultats suggérèrent que le centre était un trou localisé sur une paire d'ions Cl^- , pour former une molécule-ion Cl_2^- par la réaction $\text{Cl}^- + \text{Cl}^- + e^+ = \text{Cl}_2^-$. Le taux de production étant trop grand pour être associé à un défaut, on conclut que le centre était un trou auto-capté; on l'appela centre V_K , du nom de Kanzig.

Plus près de nous, maintenant, plusieurs modèles de calcul de la structure électronique des défauts dans les isolants ont été proposés. Parmi ceux qui nous intéressent directement pour cette étude, nous relevons la synthèse du problème donnée par Gourary et Adrian (60G1). Le modèle de la masse efficace a été étudié de façon extensive par Haken (62H1) et Pekar (54P1). En 1966, Hermanson et Phillips proposent un modèle pseudopotentiel (66H1, 66H2) où ils développent une

équation généralisée pour les excitons et les états d'impureté, incluant l'effet de la réponse diélectrique et de la variation, en fonction du vecteur d'onde, de la masse efficace. Enfin, en 1968, Bartram, Stoneham et Gash suggèrent une autre approche au pseudopotentiel (68B1), améliorant le modèle ponctuel de Gourary et Adrian en tenant compte des effets attribuables au volume des ions (la soi-disant correction "ion-size"). Le modèle a été appliqué avec succès par les auteurs, par Song, Stoneham et Harker (75S1, 76S1) pour les fluorures et les chlorures alcalins et par Harker, Lyon et Wasiela (77H1) pour les halogénures de potassium.

Dans la présente étude, nous nous sommes surtout intéressés aux gaz rares solides. Dans ce cas; nous avons utilisé deux méthodes de calcul pour évaluer les niveaux d'énergie de l'exciton auto-capté: l'approximation de la masse efficace, telle qu'essentiellement formulée par Gourary et Adrian (60G1), et le modèle pseudopotentiel de Bartram, Stoneham et Gash (68B1), que nous avons modifié en améliorant la correction de volume. D'autre part, nous avons également appliquée notre méthode pseudopotentielle au cas des halogénures alcalins afin, si possible, d'améliorer les résultats obtenus précédemment avec la forme conventionnelle (celle de Bartram et al.).

II.2. STRUCTURE DE L'EXCITON AUTO-CAPTE.

Nous allons, dans ce paragraphe, décrire les principes physiques conduisant à la formation de l'exciton auto-capté, en le traitant d'abord par analogie avec le système R_i^* ou X_i^{1-M} , après quoi

nous en déduisons sa structure. Nous verrons que les molécules homonucléaires diatomiques, i.e. formées de deux atomes identiques, sont propices à la formation d'excitons, parce qu'elles ne sont stables qu'à l'état excité.

L'énoncé qui suit s'appuie sur la théorie des orbitales moléculaires par opposition à la théorie des liaisons de valence. Bien que les deux théories débouchent sur les mêmes conclusions, la première est plus simple; commençons donc par en énoncer les principes fondamentaux:

- i) Chaque électron de la molécule est décrit par une fonction d'onde Ψ appelée orbitale moléculaire. La quantité $\Psi^* \Psi d\tau$ représente alors la probabilité de trouver l'électron dans l'élément de volume $d\tau$.
- ii) Chaque orbitale moléculaire est définie par certains nombres quantiques régissant leur énergie et leur forme.
- iii) Chaque orbitale moléculaire est associée à une énergie représentant, en première approximation, l'énergie requise pour ioniser un électron de la molécule dans cette orbitale.
- iv) Chaque électron porte un spin $m_s = \pm 1/2$.
- v) Les orbitales moléculaires sont classées en accord avec le principe "aufbau".

La théorie prend une forme relativement simple lorsqu'on utilise, pour décrire les orbitales moléculaires, la méthode de combinaison linéaire d'orbitales atomiques (CLOA) fondée sur les observations suivantes: au voisinage du noyau A (de la molécule diatomique A-B), l'orbitale moléculaire ressemble à l'orbitale atomique Ψ_A et, de la même façon, autour de B, elle ressemble à Ψ_B . Si l'on

néglige la répulsion entre les noyaux et l'interaction entre le noyau B et l'électron si celui-ci se trouve au voisinage de A, et vice-versa, on peut écrire, pour l'orbitale moléculaire:

$$\Psi = \Psi_A + \lambda \Psi_B \quad (II.11)$$

où λ , mesure de la polarité de l'orbitale ($-\infty < \lambda < +\infty$), doit minimiser l'énergie (méthode variationnelle de Ritz). Cette combinaison linéaire n'est valide que sous les conditions suivantes: i) les énergies de Ψ_A et Ψ_B sont comparables, ii) le recouvrement entre les orbitales atomiques doit être le plus grand possible et, iii) Ψ_A et Ψ_B doivent avoir la même symétrie par rapport à l'axe moléculaire AB. Ces assertions sont discutées en détail par Coulson (52C1).

- A. Analogie avec le système moléculaire R_2^+ ou X_2^{2+} .
- a. L'ion moléculaire d'hydrogène H_2^+ .

L'approximation CLOA prend une forme particulièrement simple dans le cas de molécules homonucléaires diatomiques. Examinons, à titre d'exemple, le cas le plus simple, soit celui de l'ion moléculaire d'hydrogène H_2^+ autour duquel ne gravite qu'un seul électron.

Dans le cas d'une molécule homonucléaire diatomique, Ψ_A et Ψ_B (éq.(II.11)) représentent nécessairement des orbitales identiques, centrées sur des origines différentes. Par symétrie, elles doivent apparaître avec le même poids; l'on a donc $\lambda^2 = 1 \Rightarrow \lambda = \pm 1$ et, par conséquent:

$$\Psi_{\pm} = \Psi_A \pm \Psi_B, \quad \lambda = \pm 1 \quad (\text{II.12})$$

Les énergies associées à ces orbitales sont alors:

$$E_{\pm} = \frac{E_A \pm \beta}{1 \pm S} = E_A \pm \frac{\beta - E_A S}{1 \pm S} \quad (\text{II.13a})$$

où

$$\beta = \int \Psi_A^* H \Psi_B d\tau \quad (\text{intégrale de résonnance}) \quad (\text{II.13b})$$

et

$$S = \int \Psi_A^* \Psi_B d\tau \quad (\text{intégrale de recouvrement}) \quad (\text{II.13c})$$

Il est clair que la différence entre les deux niveaux $E_{\pm}$ dépend de l'intégrale de résonnance β ; celle-ci étant négative, on aura $E_- > E_+$ et, à cause du facteur $1 \pm S$, l'écart entre le niveau supérieur E_- et le niveau initial $E_A = E_B$ sera plus grand que l'écart entre le niveau inférieur E_+ et le niveau initial: $|E_- - E_A| > |E_+ - E_A|$ (voir fig.II.1).

Le calcul des niveaux d'énergie moléculaires $E_{\pm}$ est donc réduit au calcul des intégrales β et S (éq.(II.13a et b)). Par exemple, l'énergie de l'état fondamental de la molécule peut être obtenue en choisissant Ψ_A et Ψ_B comme étant les orbitales atomiques d'ordre le plus bas, soit $1s$. On obtient alors les courbes d'énergie de la figure II.2. Ces courbes montrent qu'à l'état fondamental, H_2^+ doit être stable puisque la courbe d'énergie correspondant à l'orbitale Ψ_+ présente un minimum. Par contre, la courbe pour l'orbitale Ψ_- n'a pas de minimum et la molécule est instable dans cette configuration. Dans

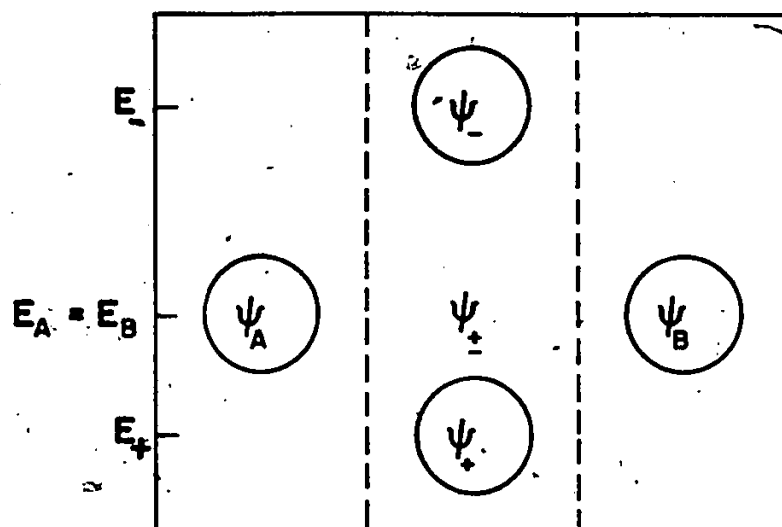


Figure II.1: Formation de deux orbitales moléculaires par combinaison de deux orbitales atomiques, et leurs niveaux d'énergie respectifs (ψ_+ désigne une orbitale liante et ψ_- une orbitale antiliante).

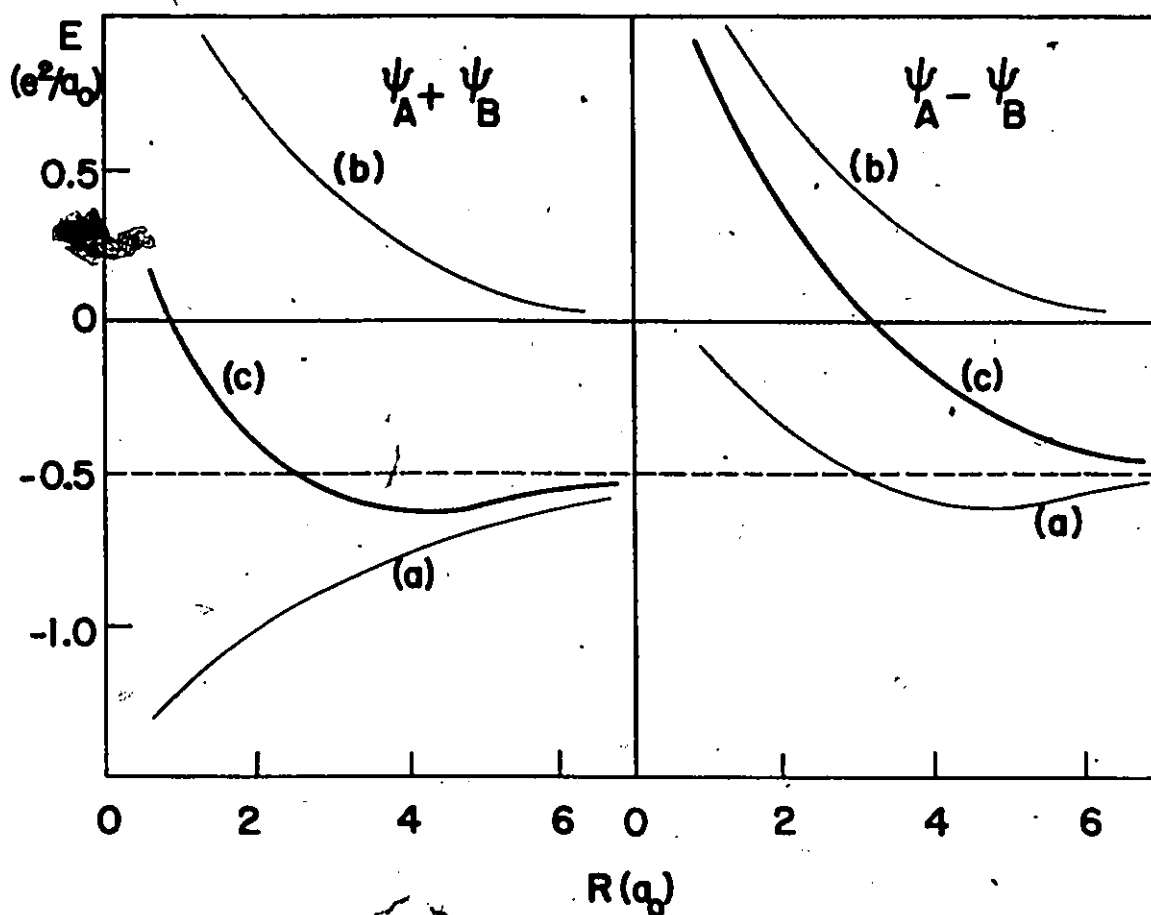


Figure II.2: Courbes d'énergie pour les orbitales moléculaires ψ_- et ψ_+ de l'ion H_2^+ , en fonction de la distance internucléaire R . Dans les deux cas, les fonctions atomiques sont de type $1s$; (a) est l'énergie électronique, (b) l'énergie nucléaire de répulsion coulombienne et (c) l'énergie totale de la molécule.

la configuration Ψ_+ le potentiel est attractif et l'orbitale est dite liante, alors que dans la configuration Ψ_- le potentiel est répulsif et l'orbitale est anti-liante.

Il est également intéressant de tracer les contours de probabilité constante (voir fig.II.3). Ces figures montrent la probabilité relative de trouver l'électron à une distance donnée du centre, et indiquent également la forme proprement dite de l'orbitale.

Les niveaux moléculaires, autres que ceux obtenus par combinaison de deux orbitales $1s$, peuvent évidemment être obtenus de la même façon, en combinant des orbitales atomiques d'ordre plus élevé; parmi les états obtenus, certains seront stables, d'autres pas. Chaque choix de Ψ_A (ou Ψ_B) donnera naissance à deux orbitales moléculaires, l'une liante, l'autre antiliante.

Supposons que l'axe moléculaire soit dans la direction Oz , et examinons la forme des orbitales de type p , qui sont d'ordre le plus bas après les orbitales s (voir fig. II.4). Ces figures montrent bien que les orbitales de type p_z , tout comme les orbitales de type s (sphériques et centrées en A et B), possèdent la symétrie de rotation autour de l'axe AB, ce qui n'est pas le cas des orbitales p_x et p_y . Celles-ci se combinent tel qu'indiqué à la figure II.5, où nous avons également indiqué la combinaison de deux orbitales de type s .

On peut donc classer les orbitales moléculaires selon

i) leur symétrie autour de l'axe moléculaire; ainsi:

- les orbitales symétriques autour de l'axe de la molécule sont appelées σ , et proviennent de la combinaison d'orbitales atomiques s ou p_z ;
- les orbitales provenant de la combinaison d'orbitales

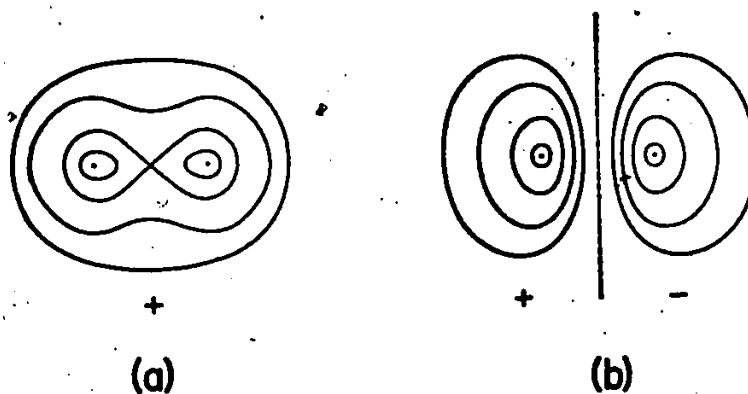


Figure II.3: Représentation schématique de l'orbitale moléculaire liante (a) et antiliante (b); les contours représentent les surfaces où la densité de probabilité $|\psi|^2$ de la fonction d'onde a une valeur constante donnée.

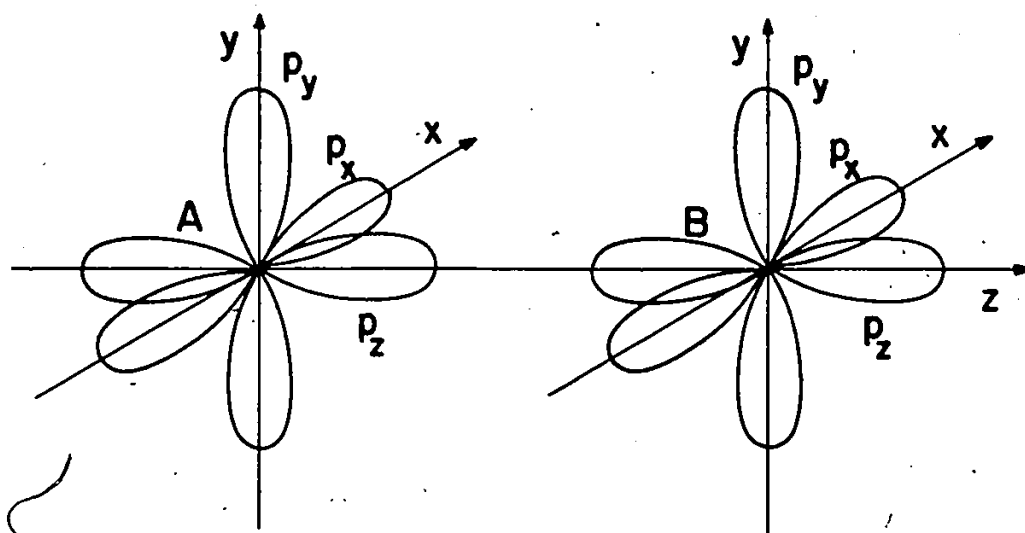


Figure II.4: Représentation schématique des orbitales atomiques de type p, sises en A et B, et le système de coordonnées.

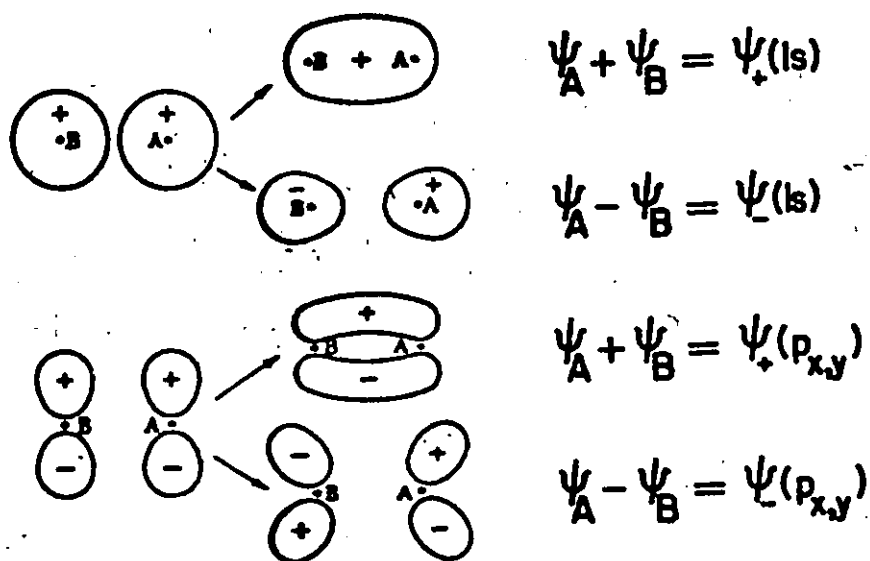


Figure II.5: Formation, à partir d'orbitales atomiques 1s et p_x (ou p_y), d'orbitales moléculaires attractives (ou liantes) ψ_+ et répulsives (ou antiliantes) ψ_- .

atomiques p_x ou p_y sont appelées π_x ou π_y et sont indiscernables; la combinaison de deux orbitales d peut donner naissance à des orbitales σ , π ou δ , respectivement de moment angulaire 0, 1 et 2 par rapport à l'axe du système.

ii) leur caractère liant ou anti-liant

- l'énergie des orbitales anti-liantes est toujours plus élevée que celle des orbitales liantes.

b. Les ions halogènes et les atomes de gaz rares.

Examinons de plus près, maintenant, le cas des ions halogènes, tels que Cl^- , F^- et Br^- , qui se combinent avec des ions alcalins (Na^+ , K^+ , I^+ etc) pour former des solides constitués de deux réseaux cubiques à faces centrées imbriqués (fig.II.6a), la cohésion étant due aux forces coulombiennes, et le cas semblable des atomes de gaz rares constituant cette fois, dans la phase solide, un seul réseau cubique à faces centrées (fig.II.6b) et où la cohésion est ici principalement due aux forces de Van der Waals.

Ces ions ont tous la même structure électronique: la couche extérieure est complète et de type p, c'est-à-dire qu'elle comporte 6 électrons; chaque état p se décompose en 3 orbitales atomiques, soit p_x , p_y et p_z accueillant chacune 2 électrons de spins opposés. Les relations d'orthogonalité des orbitales atomiques sont telles que que chacun des états p_x , p_y et p_z ne peut se combiner qu'avec un état de même type dans la formation d'orbitales moléculaires (52C1), chaque combinaison donnant naissance, comme nous l'avons vu dans la section II.2.A.a., à deux orbitales moléculaires, l'une liante et l'autre anti-liante. On voit donc aisément que chacune de ces orbitales acceptera

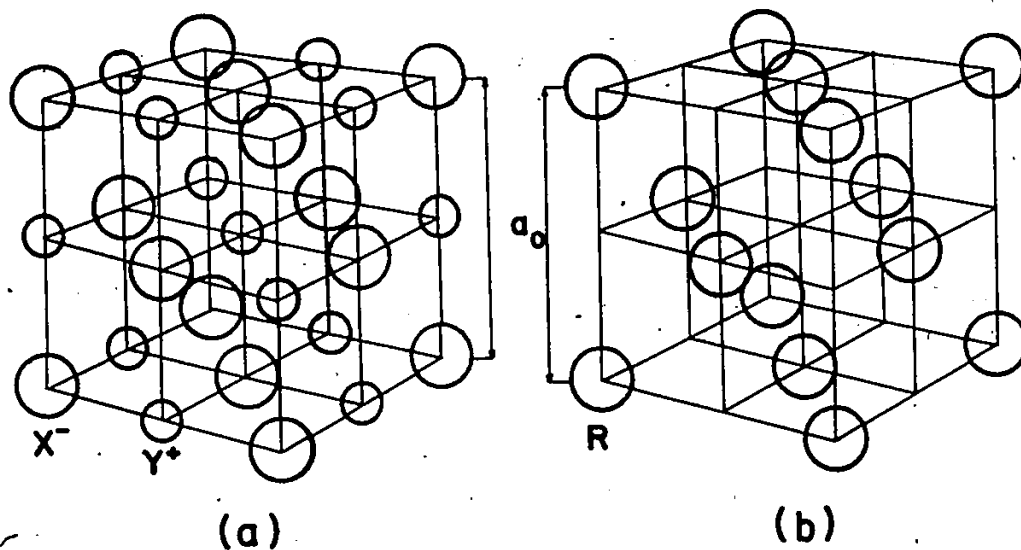


Figure II.6: Structure schématique des réseaux cubiques à faces centrées dans le cas (a) des halogénures alcalins et (b) des gaz rares solides. X^- représente un ion halogène, Y^+ un ion alcalin et R un atome de gaz rare.

deux électrons et le principe d'exclusion de Pauli exigent qu'ils aient spins opposés.

Tel que mentionné plus haut, z étant l'axe de la molécule, les orbitales atomiques de type p_z se combinent de la même façon que les orbitales s : la combinaison $\Psi_g(p_z) = \Psi_A(p_z) - \Psi_B(p_z)$ est liante et paire (g) et d'énergie plus basse que la combinaison anti-liante.

$\Psi_u(p_z) = \Psi_A(p_z) + \Psi_B(p_z)$ qui est impaire (u). Ces orbitales étant symétriques autour de l'axe moléculaire, elles ont la symétrie σ , i.e.

$$\Psi_g(p_z) = \sigma_g(p_z) \quad \text{et} \quad \Psi_u(p_z) = \sigma_u(p_z) .$$

De la même façon, en accord avec les principes des sections a. et b., $\Psi_g(p_x) = \Psi_A(p_x) - \Psi_B(p_x)$ est anti-liante et paire (g) et d'énergie inférieure à $\Psi_u(p_x) = \Psi_A(p_x) + \Psi_B(p_x)$ qui est impaire (u) et liante. Les mêmes résultats tiennent pour p_y , obtenu par rotation de p_x de 90° autour de l'axe, et ces orbitales sont toutes de symétrie π :

$$\Psi_g(p_x, p_y) = \pi_g(p_x, p_y) \quad \text{et} \quad \Psi_u(p_x, p_y) = \pi_u(p_x, p_y) .$$

Nous obtenons donc 6 orbitales moléculaires comportant chacune deux électrons de spins opposés. Si on néglige les liaisons entre les électrons des couches profondes, le recouvrement étant faible, on peut dresser le tableau des niveaux d'énergie de la molécule. Notons que la position relative de chaque niveau est difficile à calculer, même dans l'approximation CLOA, mais l'observation du spectre moléculaire indique que $\sigma_g(p_z) < \pi_u(p_x, p_y) < \pi_g(p_x, p_y) < \sigma_u(p_z)$.

Enfin, le spectre de la molécule contient aussi, évidemment, des niveaux d'excitation; ceux-ci sont obtenus exactement de la même façon que les niveaux fondamentaux, c'est-à-dire en combinant des orbitales atomiques d'ordre plus élevé, soit par exemple $2p$, $3s$, $3p$ etc et même des orbitales d .

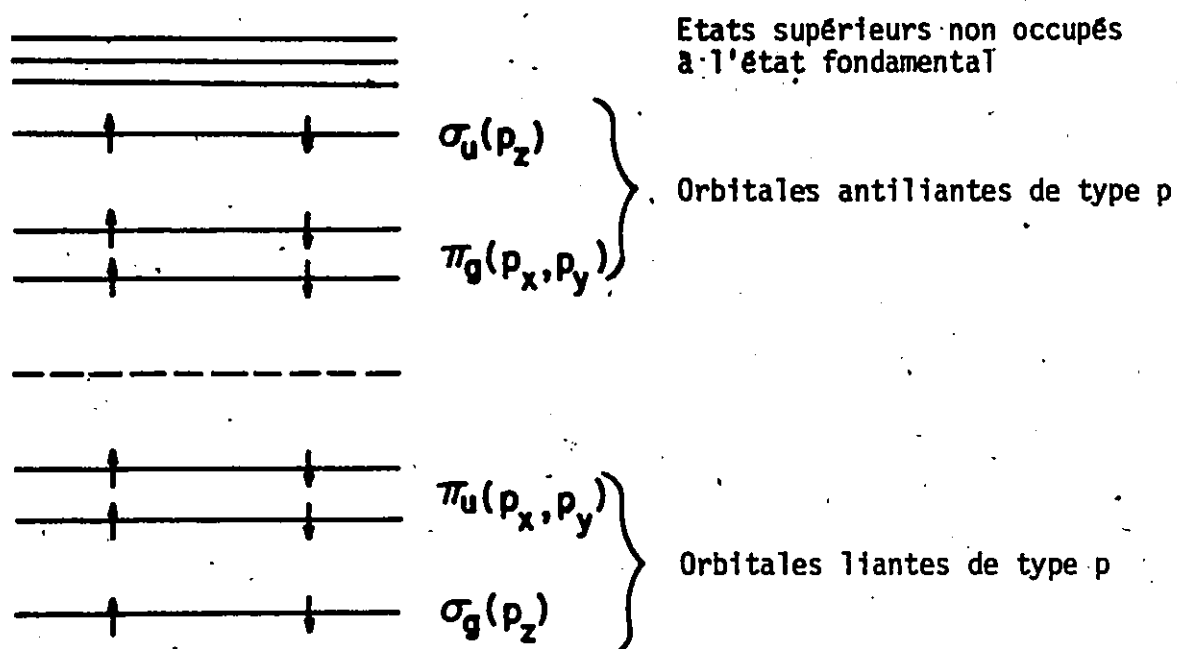


Figure II.7: Niveaux énergétiques des systèmes moléculaires R_2 et X_2^{2-} , à leur état fondamental.

Nous sommes donc en présence d'une molécule du type Cl_2^{2-} ou Ar_2 , soit, en général, X_2^{2-} ou R_2 . Dans un tel système, nous avons autant d'orbitales liantes que d'orbitales anti-liantes; ces dernières étant plus relaxantes que les premières et puisque les courbes d'énergie potentielle n'ont souvent pas même de minimum (fig.II.2), il en résulte que la molécule est instable. Le spectre énergétique du système moléculaire a été schématisé à la figure II.7.

Si un électron est excité du dernier niveau occupé ($\sigma_u(p_x)$) jusqu'à un niveau supérieur, ou même ionisé, la molécule pourra devenir stable puisque c'est un électron très anti-liant qui est libéré; le système devient donc liant. Ces conditions sont propices à la formation de l'exciton auto-capté, tel que discuté à la section suivante.

B. L'exciton auto-capté.

a. Formation de l'exciton; niveaux d'excitations.

Dans la présente étude, le cristal est considéré comme étant, à priori, parfait, c'est-à-dire qu'il n'y a aucun défaut intrinsèque ou impureté pouvant influencer les niveaux d'énergie de l'exciton.

Comme nous l'avons vu ci-dessus, les molécules R_2 et X_2^{2-} , à leur état fondamental, sont instables et se dissocieront, puisque les courbes d'énergie potentielle n'ont pas de minimum: un exciton ne peut donc pas être produit, puisque le système retrouvera toujours sa configuration initiale de réseau parfait.

Cependant, si l'un des deux atomes considérés est déjà excité, on pourra assister à la formation d'un système moléculaire. C'est ce qui se produit lorsqu'un électron p est excité, voire ionisé, de la

dernière couche d'un atome; en ce cas, ou bien l'électron se recombine avec le trou qu'il laisse derrière lui (dans le solide, le système électron-trou existant avant la recombinaison est dit "exciton non-relaxé"), ou bien l'atome ionisé cherchera à combler sa lacune en formant une liaison de valence avec un ion voisin, ce qui est généralement le cas lorsque l'électron est excité suffisamment loin pour que son effet sur le trou soit négligeable; il y a en quelque sorte "concurrence" entre la recombinaison et la formation du système moléculaire. Dans l'éventualité où il y a formation d'une molécule, l'énergie du système obtenu sera plus basse que celle de la molécule à son état fondamental, parce qu'un électron fortement anti-liant fait maintenant place à un trou dans l'orbitale σ_u (fig.II.7) que l'on désigne maintenant par σ_u^o pour indiquer la présence du trou. (En termes concrets, dans la théorie des liaisons de valence, l'ion R, comptant 6 électrons, met en commun son dernier électron avec l'ion R^+ qui, lui, n'en compte que 5). D'autre part, la formation de la molécule s'accompagne, en premier lieu, d'un déplacement des deux ions qui y contribuent puisque les forces de répulsion (anti-liantes) sont réduites; cette distortion est dite "relaxation" parce que les forces d'attraction moléculaires tendent à déplacer les deux ions de leurs sites parfaits pour les amener vers une position de stabilité énergétique. Dans un solide ionique, il y a aussi une distortion globale du réseau.

Le trou est alors auto-capté, puisque celui-ci, dans un réseau sans défaut intrinsèque, n'est soumis qu'à son propre champ coulombien (i.e. le trou-particule est capté par le trou-défaut, c'est-à-dire par lui-même, donc auto-capté). D'autre part, à très basse température, le

trou est complètement immobile et peut demeurer dans cette configuration d'auto-capture pour un temps quasi-infini (jusqu'à plusieurs jours). L'excitation thermique fera sauter le trou d'un site à l'autre (par l'intermédiaire des forces de couplage; c'est le phénomène du "hopping"), problème qui a été étudié notamment par Song (70S1, 71S1, 73S1).

Du point de vue de l'électron, maintenant, il y a présence d'un centre attractif, constitué d'un trou réparti sur deux sites ioniques. Celui-ci sera donc capté par le système moléculaire (il ne peut être capté ailleurs, puisque nous supposons que le cristal est parfait) et se logera, en principe, dans un de ses niveaux excités, assurant la stabilité de la molécule pour un temps relativement long (voir section suivante).

Le système obtenu, c'est-à-dire la paire électron-trou, constitue l'exciton auto-capté. La molécule excitée, soit en fait l'exciton auto-capté, est désignée par le symbole R_1^* ou X_1^{*-} et le trou auto-capté par R_1^+ ou X_1^- , et l'on peut écrire $(R_1^+ + e^-)^* = R_1^*$ ou $(X_1^- + e^-)^* = X_1^{*-}$, l'astérisque signifiant "excité".

Bien sûr, l'exciton n'a pas une durée de vie infinie; l'électron peut subir des transitions entre les différents niveaux d'énergie qui lui sont accessibles, soit en absorbant des photons, soit en émettant des radiations (luminescence) ou des phonons et, finalement, se recombiner radiativement avec le trou (i.e. en émettant un photon), en quel cas la molécule devient instable et se dissocie rapidement, le cristal redevenant alors parfait. Les différentes possibilités de transition font l'objet de la section suivante.

b. Transitions entre niveaux d'énergie et règles de sélection.

Supposons que l'électron restant dans l'orbitale ϕ_u ait spin $+1/2$, de sorte que le spin net des électrons moléculaires restants soit $+1/2$. Si l'électron capté a spin $-1/2$, le spin total est alors 0 et l'exciton se trouve dans un état singulet. D'autre part, cet électron pourra se combiner avec le trou de l'orbitale ϕ_u^0 , en accord avec le principe d'exclusion de Pauli (les deux électrons sont de spins opposés). Par contre, si l'électron capté est également de spin $+1/2$ (le spin de l'électron excité pouvant être modifié par l'interaction spin-orbite), le spin total sera alors égal à 1, et l'exciton est dans un état triplet; la recombinaison avec le trou est dans ce cas interdite.

D'une manière générale, l'hamiltonien décrivant le système contient, via les couplages spin-orbite et spin-spin, un mélange d'états singulets et d'états triplets; en effet, chacun des états A_{1g} , A_{1g}^* (où A_{1g}^* est un second état de symétrie A_{1g}) et B_u (la notation utilisée ici est celle de la théorie des groupes) se décompose en fait en deux et habituellement, d'après la règle de Hund (44HI,35C1), l'état triplet est d'énergie plus basse que l'état singulet. Comme l'indique la fig.II.7, l'électron est normalement excité ou ionisé dans un état singulet.

Supposons par exemple qu'il se trouve dans l'état singulet d'une orbitale de symétrie A_{1g}^* (soit $^1A_{1g}^*$); dans ce cas, il pourra se recombiner rapidement avec le trou B_{2u}^0 puisque cette transition est entièrement permise. La durée de vie de cet état est donc très courte et il ne peuplera que très faiblement le niveau triplet de A_{1g}^* ($^3A_{1g}^*$); la transition $^3A_{1g}^* \rightarrow B_{2u}^0$ sera donc très faible. L'électron singulet peut aussi subir des transitions non-radiatives vers des niveaux

singulets inférieurs en émettant son énergie sous forme de phonons au réseau; d'autre part, le niveau $^1A_{1g}$ n'est en général que faiblement peuplé parce que la durée de vie de $^1A_{1g}^*$ étant très courte, la recombinaison se fera surtout à partir de cet état; la transition $^1A_{1g} \rightarrow B_{3u}^0$ est donc aussi très faible. Par contre, si l'électron est dans un état triplet (e.g. $^3A_{1g}$), sa durée de vie est longue (puisque les règles de sélection interdisent la transition vers B_{3u}^0) et par conséquent, la transition $^3A_{1g} \rightarrow B_{3u}^0$ sera relativement plus forte que $^1A_{1g} \rightarrow B_{3u}^0$. D'autre part, il semble même que $^1A_{1g}$ pourrait être peuplé thermiquement par $^3A_{1g}$ (76S1).

Avant d'examiner de plus près notre cas, mentionnons les règles de sélection qui gouvernent les transitions:

i) Règle de sélection du moment angulaire:

$$\Delta l = 0, \pm 1 \quad (\sigma \leftrightarrow \sigma \text{ ou } \sigma \leftrightarrow \pi) \quad (\text{II.14})$$

ii) Règle de sélection de parité:

$$\Delta \pi = 1 \quad (g \leftrightarrow u) \quad (\text{II.15})$$

où π désigne la parité de l'orbitale.

Si l'électron se trouve dans un niveau excité autre que le niveau fondamental de l'exciton (i.e. le premier niveau excité accessible à l'électron), il est clair que celui-ci aura la possibilité de faire une transition vers un niveau excité inférieur, les règles de sélection permettant entièrement de telles transitions. La durée de vie de ces états est donc relativement courte (de l'ordre de 10^{-12} seconde).

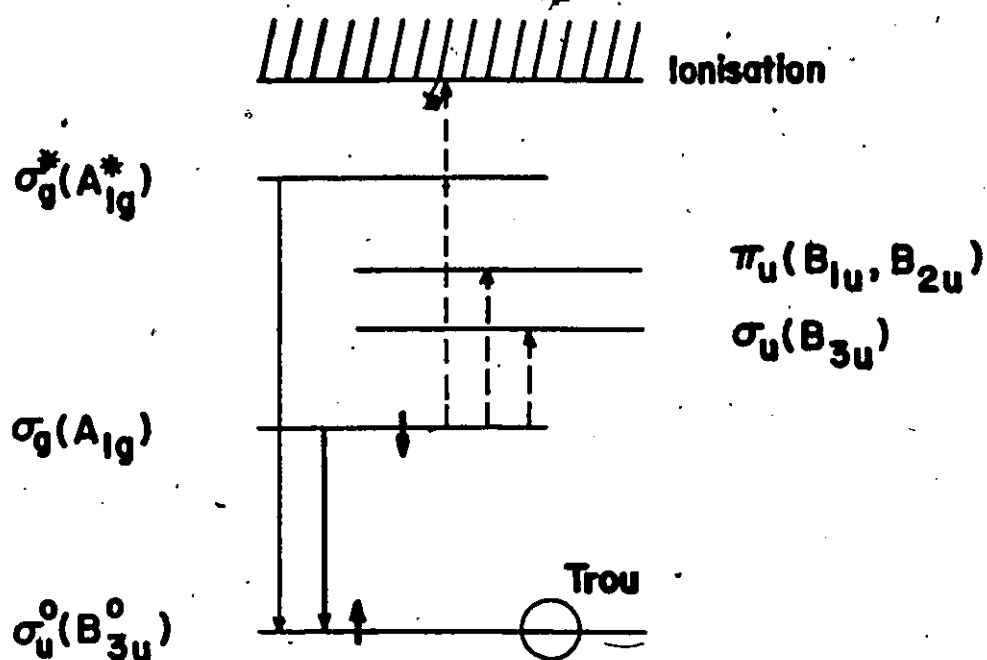


Figure II.8: Représentation schématique des niveaux d'énergie et des transitions excitoniques des systèmes moléculaires R_2^* et X_2^{2-*} . σ_u^0 représente l'orbitale de symétrie σ_u privée d'un électron (i.e., contenant un trou) et σ_g^* désigne un second état de symétrie σ_g .

et la désexcitation est par conséquent très difficile à observer; ces transitions sont en général plutôt mesurées par des expériences d'absorption optique. Les niveaux d'énergie de l'exciton et les différentes transitions en accord avec les règles de sélection sont schématiquement représentés à la figure II.8.

II.3. LE PROBLEME.

A. Le but de l'étude: la série de Rydberg de l'électron dans l'exciton auto-capté.

Comme l'indique le titre, le but de cette étude était de calculer la structure électronique de l'exciton auto-capté dans les gaz rares solides et les halogénures alcalins, c'est-à-dire, le trou étant immobile et dans l'orbitale σ_a^* (voir fig. II.8), de calculer la position relative des différents niveaux d'énergie accessibles à l'électron, soit sa série de Rydberg.

Le problème se posait donc comme suit: étant donné un cristal parfait, un électron de la couche extérieure p d'un ion est excité; il peut donc y avoir, en principe, formation d'un exciton auto-capté. Quels sont, alors, les différents niveaux d'énergie de l'exciton.

Il s'agissait donc de formuler un modèle de calcul décrivant le mieux possible la situation, c'est-à-dire, en pratique, de proposer un hamiltonien approprié au système. Plusieurs méthodes ont déjà été suggérées pour faire ce calcul (voir II.1.C.); nous avons repris deux de ces méthodes, en y apportant des corrections et des améliorations, pour les appliquer au cas particulier qui nous intéresse. Les résultats

obtenus ont ensuite été comparés avec les observations expérimentales, que nous relevons à la section C. Exposons d'abord brièvement les deux modèles de calcul que nous avons utilisés.

B. Les méthodes de calcul.

L'exciton auto-capté dans les matériaux isolants, en particulier dans les halogénures alcalins, a fait l'objet d'un certain nombre d'études tant expérimentales que théoriques. Les deux méthodes que nous proposons ici, soit l'approximation de la masse efficace et le modèle pseudopotentiel, ont déjà été appliquées au calcul de l'exciton auto-capté et du centre F dans certaines substances, mais les modifications que nous leur avons apportées font de ce travail une contribution originale.

a. L'approximation de la masse efficace.

Ce modèle relativement simple s'appuie sur les deux hypothèses suivantes:

- i) La périodicité du potentiel cristallin est remplacée par la masse efficace de la paire électron-trou; le trou étant immobile, sa masse efficace est prise comme étant infinie, de sorte que la masse réduite devient:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \rightarrow \frac{1}{m_e^*} \quad \text{i.e.} \quad \mu = m_e^* \quad (\text{II.16})$$

- ii) L'influence du réseau sur l'interaction électron-trou est complètement décrite par un paramètre: la constante

diélectrique; ce modèle peut donc aussi être qualifié de "continuum diélectrique".

Cette méthode a été appliquée par Hermanson (66H2) au calcul du premier état excité non-relaxé de l'exciton dans le Krypton et le Xénon. Nous avons fait un calcul semblable pour les niveaux d'excitation de l'exciton relaxé dans l'Argon, le Krypton et le Xénon en incluant une correction décrivant la répulsion entre l'électron et les couches profondes des ions (la "correction de la cellule centrale"), et en considérant la variation radiale de la constante diélectrique et de la masse efficace.

Les fonctions d'onde excitoniques sont alors proposées: nous avons utilisé des orbitales de type Slater ($r^n e^{-\alpha r}$), centrées au mi-point du système moléculaire, multipliées, pour la partie angulaire, par l'harmonique sphérique d'ordre le plus bas appropriée à la symétrie considérée. L'énergie de l'état examiné est alors, en un premier temps, obtenu par variation du paramètre α (méthode de Ritz). Guidés par les valeurs de α obtenues pour les fonctions d'onde individuelles, nous dressons ensuite un déterminant séculaire constitué de plusieurs telles fonctions d'onde; la plus basse valeur propre est alors égale, en principe, à l'énergie de l'état considéré.

b. Le modèle pseudopotentiel.

Depuis sa formulation par Bartram, Stoneham et Gash (68B1), le modèle a été appliqué avec succès au calcul des centres colorés F par les auteurs, à l'exciton auto-capté dans les halogénures alcalins par Song et al. (75S1,76S1), et par Harker et al. (77H1). Cette méthode, bien que d'abord développée pour les cristaux ioniques, peut

parfaitement bien être appliquée aux cristaux inertes; en effet, l'approche, dans son essence, requiert que la fonction d'onde du défaut (ici: l'exciton) soit orthogonale aux fonctions d'onde des électrons des couches profondes, ce qui est bien le cas ici.

La clef de voûte du modèle est de traiter le réseau non pas comme un continuum, mais comme un arrangement périodique de potentiels ponctuels (i.e. le réseau est discret). On introduit alors, dans l'hamiltonien, un potentiel représentant l'effet de répulsion subi par l'électron qui, tout comme dans le modèle précédent, ne peut pénétrer les couches profondes des ions (cette correction est dite "ion-size"). Dans la théorie de Bartram et al, ce potentiel répulsif est représenté par une fonction delta centrée sur les sites ioniques.

Notre apport à ceci d'original: comme nous le verrons en détail plus loin, cette représentation du "potentiel de volume" pose des problèmes à cause de sa forme ponctuelle (dans un espace tri-dimensionnel, ce potentiel a la forme d'un point de puissance finie). Nous en sommes venus à la conclusion que la façon la plus simple de remédier à cette situation était de remplacer la fonction delta par une barrière de potentiel carrée, comme l'ont suggéré Matthew et Green (71M1) dans un contexte différent. Nous verrons que, avec cette amélioration, les résultats physiquement peu réalistes obtenus avec une fonction delta feront place à des résultats en meilleur accord avec les observations expérimentales.

Encore ici, les fonctions d'onde excitoniques proposées sont de type Slater, et la partie angulaire a été représentée soit par des harmoniques sphériques, soit par des harmoniques cubiques, en incluant cette fois des termes d'ordre $\ell=2$ (c'est-à-dire que les potentiels

doivent être développés jusqu'à l'ordre $\ell=4$). L'énergie est alors d'abord obtenue variationnellement pour les fonctions d'onde individuelles, puis l'équation séculaire est dressée et résolue, guidée par le premier calcul.

C. Quelques observations expérimentales et leur interprétation.

a. Les halogénures alcalins.

Mentionnons tout d'abord quelques propriétés d'intérêt des halogénures alcalins. Comme nous l'avons vu plus haut, la plupart de ces substances se cristallisent dans la structure cubique à faces centrées (NaCl). Ce sont tous des isolants, avec un gap d'énergie de l'ordre de 10 eV, de sorte que leurs spectres optiques (correspondant à la transition d'un électron entre la bande de conduction et la bande de valence) se trouvent dans la région ultraviolette. Plusieurs pics, attribués à l'absorption par des niveaux excitoniques, sont observés. D'autre part, lorsque ces cristaux sont irradiés (optiquement ou électroniquement), de nouvelles bandes d'absorption apparaissent. Quelques unes de ces bandes sont attribuées à la capture de trous ou d'électrons dans les défauts (centres colorés) (60G1); c'est le cas de l'électron capté par le système moléculaire X_2^- , soit le trou auto-capté.

L'exciton auto-capté dans les halogénures alcalins a suscité beaucoup d'intérêt et a fait l'objet de nombreuses études spectroscopiques, par mesures d'émission (67K1, 73F1) et d'absorption (74W1). En outre, deux bandes de luminescence (recombinaison radiative ou émissive) sont clairement observées; l'on croyait, en général, que

ces deux bandes provenaient du même état orbital, la séparation étant produite par l'effet d'échange. Stoneham, par un calcul Hartree-Fock (75S1), rejette cette idée, son calcul montrant que l'interaction d'échange est trop petite pour expliquer la séparation observée. L'on suggère alors que les deux bandes proviennent de deux états orbitaux différents (75S1), en accord avec les études expérimentales (73B1,74K1). D'autre part, Song et al. (76S1), et Harker et al. (77H1), par un calcul pseudopotentiel, reproduisent la séparation des bandes de luminescence observées expérimentalement, en les attribuant à la recombinaison avec le trou σ_u^0 (de la fig.II.8), à partir de deux états orbitaux de symétrie σ_g . Les transitions impliquant les états σ_u et σ_g sont, pour leur part, expliquées sans équivoque (75S1,76S1).

b. Les gaz rares solides.

Les gaz rares solides ont une structure électronique similaire à celle des halogénures alcalins; la bande de valence, qui est étroite et d'orbitale p, est séparée de la bande de conduction par un gap d'énergie important ($\sim 10-15$ eV (62B1)). D'autre part, le trou est ici aussi facilement auto-capté, tel que le confirment les mesures de transport des porteurs de charge (75L1).

On observe également, pour ces substances, deux bandes d'émission; cette luminescence intrinsèque a été obtenue par des expériences d'excitation optique (74B1,74B2) entre la bande de valence et la bande de conduction, et les résultats sont en bon accord avec les mesures d'irradiation électronique (73G1,73C1). Par analogie avec le système X_2^{2+} dans les halogénures alcalins, nous proposons que ces bandes proviennent de la recombinaison radiative de l'électron avec le

trou à partir de deux états de symétrie σ_g pour lesquels ce processus est permis, jusqu'à l'état σ_u^o (voir section II.2.b). Il semble cependant que la situation soit beaucoup plus complexe: plusieurs interprétations différentes ont été proposées; notamment, Zimmerer (79Z1) attribue la seconde bande à un état excité vibrationnel de l'exciton auto-capté dans le même état électronique que la première bande, alors que d'autres croient que l'origine de ces bandes est reliée à des phases cristallines différentes (73C1).

Plus récemment, Suemoto et al. (77S1,77S2) ont mesuré la série de Rydberg de l'exciton par des expériences d'absorption optique entre l'état fondamental de l'exciton et les états excités supérieurs (i.e. $\sigma_g \rightarrow \sigma_u$ et $\sigma_g \rightarrow \pi_u$ de la fig.II.8), et les résultats obtenus sont comparables à ceux de Williams et Kabler dans les halogénures alcalins (74W1). Un des points d'intérêt des résultats de Suemoto et al. est le suivant: les transitions observées se produisent pratiquement à la même énergie dans la phase gazeuse et dans la phase solide, ce qui avait été observé plus tôt (74O1).

CHAPITRE III

L'APPROXIMATION DE LA MASSE EFFICACE

III.1. LE MODELE.

Le modèle le plus simple pour décrire les états liés excitoniques est celui de Wannier, que nous avons examiné au chapitre II. Ce modèle est particulièrement bien approprié à l'étude des semi-conducteurs puisque ceux-ci ont une bande de conduction large (plusieurs eV) et les énergies d'ionisation de l'exciton sont faibles (quelques dizaines de meV), mais il peut également être adapté au cas des isolants, surtout en ce qui concerne le calcul des états excités. D'autre part, ces matériaux ont une grande constante diélectrique, de sorte que l'attraction coulombienne est passablement réduite sous l'effet de la polarisation des électrons de valence; ainsi, nous avons affaire à un cas de liaison faible, ce qui justifie, à priori, la description du système par le modèle de Wannier.

Cependant, le modèle "à deux particules" de l'exciton de Wannier que nous avons mentionné à la section II.1.B ne fournit pas une description juste du système, puisque l'on y néglige les effets de polarisation qui existent dans les solides ioniques; d'autre part, le "modèle idéalisé" de Knox devient vite très compliqué, et il est donc souhaitable de proposer une méthode de calcul plus pratique.

L'approximation de la masse efficace doublée du concept de continuum, telle que d'abord suggérée par Simpson (49S1) et Pekar (54P1; voir aussi

60G1), fournit une solution élégante au problème. Notre étude suit essentiellement la même approche; commençons donc par en examiner les principes.

A. Introduction: le principe de l'approche.

Afin de donner un point de vue d'ensemble clair de notre problème, nous allons d'abord examiner un modèle qualitatif simple. On peut concevoir l'électron éjecté de la molécule X_2^- comme se déplaçant dans un potentiel égal à la différence entre deux termes: le potentiel périodique du réseau parfait et le potentiel du défaut que l'on doit en principe évaluer en tenant compte de la polarisation du milieu. En un premier temps, le potentiel périodique peut être éliminé en introduisant la masse efficace de l'électron; l'équation de Schroedinger s'écrit alors:

$$\left(-\frac{1}{2m^*}\nabla^2 - \frac{1}{\epsilon r}\right)\Psi = E\Psi \quad (\text{Hartrees}) \quad (\text{III.1})$$

La seconde contribution de potentiel est contenue dans le terme $-1/\epsilon r$ où la constante diélectrique ϵ est choisie de façon à représenter les effets de la polarisation électronique et ionique.

On voit donc, en première approximation, que le problème se réduit à celui de l'atome d'hydrogène de charge $z=1/\epsilon$. Les valeurs propres d'énergie peuvent donc s'écrire

$$E(n) = -\frac{m^*}{2} \frac{1}{(n\epsilon)^2} \quad (\text{III.2})$$

On peut aisément montrer qu'une telle théorie est, en fait,

incohérente: si 'a' est une distance de l'ordre de la demie du paramètre de maille, la théorie montre que, dans ce cas, environ 90% de la charge électronique se retrouve à l'intérieur d'une sphère de rayon 'a' (60G1), ce qui est contraire à l'essence du modèle qui ne peut représenter correctement l'état de choses à l'intérieur du défaut (de rayon $\approx a$).

Il est clair que cette approche au problème est insatisfaisante. Pékar et ses collaborateurs (54P1), dans un traitement quantique complet du centre coloré et des vibrations du réseau créé pour l'étude des polarons (électrons dans la bande de conduction d'un cristal ionique), ont utilisé une méthode continuum pour étudier le problème d'un électron excédentaire se déplaçant dans un cristal ionique sous l'effet des vibrations du réseau et du potentiel électrostatique créé par un défaut, $\pm e/r$. Ce modèle suppose les deux hypothèses suivantes:

- i) La périodicité du potentiel cristallin est éliminée par l'introduction de la masse efficace réduite du système électron-trou. Il faut noter, cependant, que cette approximation n'est valide que si la fonction d'onde de l'électron varie lentement au voisinage du défaut (soit sur une distance d'environ un paramètre de maille). Cette approximation permet de réduire l'équation d'onde de l'exciton à une équation hydrogénoïde d'une fonction enveloppe. On s'attend donc à obtenir une série de Rydberg de niveaux énergétiques en dessous du seuil de la bande de conduction.
- ii) Le cristal est remplacé par un continuum; le milieu cristallin polarisable peut alors être décrit par un paramètre macroscopique soit, par exemple, la constante diélectrique.

Ainsi, si la longueur d'onde de la particule est grande par rapport au paramètre de maille, les variations microscopiques du cristal seront atténuées. Ceci signifie que le défaut est remplacé par un champ coulombien efficace, et le détail des interactions avec le réseau est englobé dans ce champ. Nous avons donc affaire à un potentiel hydrogénoïde plongé dans un continuum diélectrique uniforme.

Cette méthode n'est évidemment pas parfaite et pose certains problèmes. Par exemple, si l'on veut faire l'approximation de la masse efficace, il faut s'assurer que la fonction d'onde calculée réponde bien au critère du paragraphe 'i' ci-dessus sans quoi la théorie serait inconsistante. D'autre part, la constante diélectrique doit être convenablement choisie étant donné qu'il n'est pas sûr que cette constante puisse décrire entièrement le réseau, aussi bien au voisinage du défaut qu'à très grande distance. Nous verrons, à la section III.1.B qu'il est, en pratique, nécessaire d'exprimer ce paramètre comme une fonction de la distance radiale au défaut.

Pékar, dans son étude, tient compte des effets de polarisation suivants: la composante électronique (distortion des couches d'électrons des ions) et la composante ionique (déplacement des ions; c'est la vibration infrarouge). De plus, il fait l'approximation quasi-adiabatique, c'est-à-dire que la composante électronique de la polarisation suit le mouvement détaillé de l'électron capté (fig.III.1). Ceci signifie que si l'on place une charge témoin, la composante électronique de la polarisation ne peut exercer aucune force sur elle puisqu'elle suit son mouvement instantanément, i.e. l'énergie d'interaction entre la charge et cette composante de la polarisation est

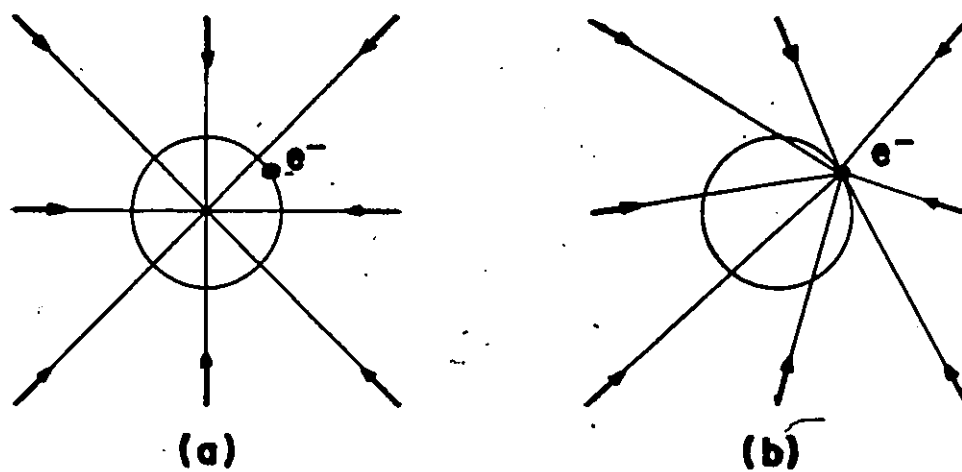


Figure III.1: Les approximations Hartree-Fock (a) et quasi-adiabatique (b) de la composante électronique de la polarisation.

indépendante de la position de la charge, et peut donc être omise de l'hamiltonien.

B. Le modèle

En première approximation, on peut considérer l'énergie de polarisation comme une correction à l'hamiltonien dont la contribution est faible. D'autre part, cette énergie peut être complètement absente dans le cas d'un réseau inerte et l'effet d'écran des polarisations électronique et ionique sur le potentiel coulombien est introduit par l'intermédiaire de la constante diélectrique.

a. L'hamiltonien: énergie cinétique et coulombienne.

Dans l'approximation de la masse efficace, l'énergie cinétique est donnée, sous sa forme habituelle, par:

$$T = -\frac{1}{2m_e^*} \nabla_e^2 - \frac{1}{2m_h^*} \nabla_h^2 \quad (\text{III.3})$$

(à moins d'indication contraire, nous exprimons nos quantités en unités atomiques, i.e. $\hbar=1$, $m_e=1$, $e=1$, et l'unité d'énergie est le Hartree, égal à 2 Rydbergs, ou 27.21 eV). Dans des conditions de basses températures, le trou est immobile et, sa masse étant infinie, on a (voir éq.(II.16)):

$$T = -\frac{1}{2m_e^*} \nabla_e^2 \quad (\text{III.4})$$

D'autre part, nous avons vu plus haut que, du point de vue de l'électron, nous pouvons considérer le défaut-trou comme étant réparti

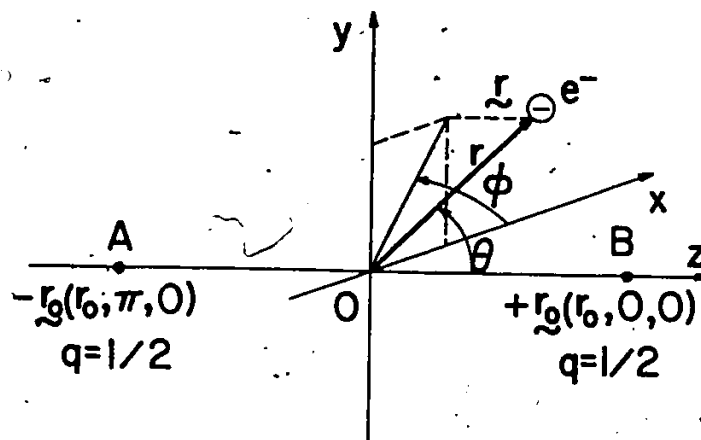


Figure III.2: Les coordonnées de l'électron et du défaut; l'origine du système est au mi-point de la séparation moléculaire A-B.

sur deux sites adjacents, chacun portant une charge $+1/2$ (voir fig.III.2). L'énergie potentielle coulombienne, composée de la somme des attractions exercées par les deux "demi-trous" sur l'électron, s'écrit alors:

$$V_C = -\frac{e^2}{\epsilon} \frac{1}{|r-r_2|} - \frac{e^2}{\epsilon} \frac{1}{|r+r_2|} \quad (\text{III.5})$$

qui devient, puisque $x_{r_2} = x_{-r_2} = 1/2$:

$$V_C = -\frac{1}{2\epsilon} \left[\frac{1}{|r-r_2|} + \frac{1}{|r+r_2|} \right] \quad (\text{III.6})$$

Le système de coordonnées que nous avons utilisé est schématisé à la figure III.2. Nous montrerons au paragraphe III.1.C comment les expressions (III.4) et (III.6) peuvent être corrigées pour fournir une description plus réaliste du système.

b. Fonctions d'onde pour les différents états de symétrie considérés.

Nous voulons ici proposer des fonctions d'onde (ou "fonctions de base") pour les différents niveaux excitoniques stables qui nous intéressent, soit σ_g , σ_u , π_u et σ_g^* (appelés respectivement A_{1g} , B_{3u} , B_{1u} et B_{2u} , et A_{1g}^* dans la notation de la théorie des groupes (74L1)).

Le problème que nous étudions étant semblable à celui de l'atome d'hydrogène (puisque à une grande distance du défaut nous avons affaire à un potentiel coulombien hydrogénoïde), il est naturel de proposer, comme fonctions d'onde radiales du système, des fonctions

décroissant exponentiellement avec la distance au défaut, multipliée par un polynôme approprié (analogue au polynôme de Laguerre). De telles fonctions sont appelées "orbitales de type Slater" et prennent la forme $r^{n-1} e^{-\alpha r}$. Formellement, on devrait exprimer la fonction d'onde totale comme une somme de deux orbitales hydrogénoides définies par rapport à chaque centre (le système étant bi-centrique); cependant, les fonctions d'onde étant diffuses, on peut, pour éviter le calcul d'intégrales à plusieurs centres, les exprimer par rapport au centre géométrique du système, i.e. par rapport au mi-point de la séparation inter-ionique. La partie angulaire, pour sa part, et toujours par analogie avec l'atome d'hydrogène, peut être représentée par une harmonique sphérique convenablement symétrisée, tel que discutée dans l'appendice A. Les fonctions d'onde de l'électron s'écrivent alors:

$$\Psi = N r^{n'} e^{-\alpha r} \bar{Y}_{lm}(\theta, \varphi), \quad n' = n-1 \quad (\text{III.7})$$

où la norme N est définie par

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \int \Psi^* \Psi d\tau = 1 \quad (\text{III.8a})$$

et où les harmoniques sont sujettes à la relation d'orthonormalité (68B2):

$$\int Y_{lm}^*(\Omega) Y_{l'm'}(\Omega) d\Omega = \delta_{ll'} \delta_{mm'}, \quad \Omega = (\theta, \varphi) \quad (\text{III.8b})$$

de sorte que, tel que démontré dans l'appendice C.1:

$$N = \left[\frac{(2\alpha)^{2n+3}}{(2n+2)!} \right]^{1/2} \quad (\text{III.8c})$$

Dans l'équation (III.7), n est le nombre quantique principal (e.g. pour $n=2$, orbitales 2s, 2p; pour $n=3$, orbitales 3s, 3p, 3d etc) et ℓ et m sont les nombres quantiques de moment angulaire et magnétique respectivement. Le symbole $\bar{Y}_{\ell m}$ signifie que la partie angulaire est symétrisée, c'est-à-dire qu'elle s'exprime comme une combinaison linéaire d'harmoniques sphériques non symétrisées:

$$\bar{Y}_{\ell m} = \sum_i c_i Y_{\ell_i m_i}(\Omega) \quad (\text{III.9})$$

Toutes ces fonctions de base sont centrées sur l'origine géométrique du système de coordonnées que l'on prend comme étant au mi-point du système moléculaire (fig.II.2).

En choisissant z pour axe de la molécule, les harmoniques sphériques symétrisées d'ordre le plus bas sont, en accord avec l'appendice A:

$$A_{1g}: \bar{Y}_{00} = Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad (\text{III.10a})$$

$$B_{2u}: \bar{Y}_{10} = Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r} \quad (\text{III.10b})$$

$$B_{2u}: \bar{Y}_{11} = Y_{11}^c = \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{11} - Y_{1,-1}) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cos \varphi = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x}{r} \quad (\text{III.10c})$$

$$B_{1u}: \bar{Y}_{11} = Y_{11}^s = \frac{i}{\sqrt{2}} (Y_{11} + Y_{1,-1}) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \sin \varphi = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{y}{r} \quad (\text{III.10d})$$

Le cas de l'état A_{1g}^* est spécial puisque celui-ci possède la même symétrie que A_{1g} et, par conséquent, les mêmes fonctions d'onde doivent être utilisées; cependant, ces deux états doivent être orthogonaux et il en va de même pour leurs fonctions d'onde. En

pratique, il y a deux façons de calculer l'énergie de cet état:

- i) On peut orthogonaliser la fonction de A_{1g}^* à celle de A_{1g} par la méthode de Gram-Schmidt (68B2) et donc évaluer directement l'énergie de A_{1g}^* . En effet, si Ψ est la fonction d'onde de l'état A_{1g} , Ψ_0' celle que l'on propose pour A_{1g}^* , et Ψ' cette même fonction orthogonalisée à Ψ , le procédé de Gram-Schmidt permet d'écrire:

$$|\Psi'\rangle = |\Psi_0'\rangle - \langle\Psi|\Psi_0'\rangle|\Psi\rangle \equiv |\Psi_0'\rangle - c|\Psi\rangle, \quad c = \langle\Psi|\Psi_0'\rangle \quad (\text{III.11})$$

Les éléments de matrice de l'hamiltonien H pour cet état deviennent alors:

$$\begin{aligned} \langle\Psi'|H|\Psi'\rangle &= \langle\Psi_0' - c\Psi|H|\Psi_0' - c\Psi\rangle \\ &= \langle\Psi_0'|H|\Psi_0'\rangle - 2c\langle\Psi_0'|H|\Psi\rangle + c^2E \end{aligned} \quad (\text{III.12})$$

(ce sont des nombres réels), où $E = \langle\Psi|H|\Psi\rangle$.

Mais $\langle\Psi_0'|H|\Psi\rangle = \langle\Psi_0'|(H|\Psi)\rangle = E\langle\Psi_0'|\Psi\rangle = cE$, et par conséquent:

$$\langle\Psi'|H|\Psi'\rangle = \langle\Psi_0'|H|\Psi_0'\rangle - c^2E \quad (\text{III.13})$$

L'énergie de A_{1g}^* peut donc être connue si celle de A_{1g} a déjà été calculée.

- ii) Dans le calcul du déterminant séculaire que l'on dresse pour chaque état (voir paragraphe III.1.D.b), les valeurs propres obtenues correspondent toutes à des énergies d'états de symétrie A_{1g} . En général, ces énergies ne sont pas toutes

liées (i.e. négatives). La plus basse valeur obtenue correspond donc à A_{12} , et la seconde à A_{12}^* .

Une fois l'hamiltonien et les fonctions de base connus, nous pouvons évaluer les éléments de matrice, et procéder au calcul des niveaux d'énergie. Examinons d'abord les corrections que l'on peut apporter à l'hamiltonien pour le rendre plus représentatif.



C. Corrections au modèle.

Les résultats que l'on obtiendrait avec l'hamiltonien de la section 'B' seraient sans doute physiquement peu réalistes; un tel calcul ne tiendrait pas compte de divers facteurs comme, par exemple, la répulsion des couches électroniques profondes et le fait que la constante diélectrique et la masse efficace sont des paramètres variables, en ce sens qu'ils dépendent eux-mêmes des conditions locales. Nous avons donc apporté certaines corrections au modèle de façon à le rendre plus représentatif; celles-ci sont passées en revue dans la présente section.

a. La constante diélectrique et la masse efficace.

La constante diélectrique n'est pas aussi constante que pourrait l'indiquer son nom; il serait en effet peu réaliste de supposer qu'un seul paramètre puisse décrire le réseau entier puisque ceci impliquerait nécessairement qu'une partie des effets de polarisation est négligée, selon la valeur attribuée à ce paramètre. Il serait donc souhaitable de proposer pour la "constante" diélectrique une expression

représentant le mieux possible l'état de choses en tout point du réseau.

Le potentiel vu par l'électron s'éloignant du trou dépend de la façon dont il polarise le milieu, cette polarisation produisant un effet d'écran sur le potentiel. Supposons que l'électron soit à une très courte distance du défaut (dans notre cas il y a deux défauts, constitué chacun d'un "demi-trou"); en ce cas, le système a une grande énergie cinétique, de sorte que même les électrons de valence ne peuvent suivre le mouvement de l'électron capté si sa fréquence de rotation est plus grande que leur fréquence de résonnance interne (63K1). Il n'y a alors pas d'effet d'écran et conséquemment, la loi de Coulomb prend la forme simple:

$$-\frac{e_d}{\epsilon r_d} = -\frac{e_d}{r_d}, \quad \epsilon=1, \quad r_d \rightarrow 0 \quad (\text{III.14})$$

où

$$r_d = |r - d| \quad (\text{III.15})$$

d étant la position du défaut par rapport au centre du système et e_d la charge portée par ce défaut.

A une distance intermédiaire, telle que les électrons de valence mais non les ions peuvent suivre le mouvement, la polarisation électronique réduit la loi de Coulomb par un facteur ϵ_∞ (la constante diélectrique à haute fréquence, dite "optique") de sorte que l'on a

$$-1/\epsilon r_d = -1/\epsilon_\infty r_d.$$

Enfin, lorsque l'électron est suffisamment éloigné du trou, la fréquence de l'électron devient si petite que même les ions peuvent suivre son mouvement. Les deux composantes (électronique et ionique) de la polarisation contribuent alors à réduire le potentiel d'un facteur

ϵ_0 (la constante diélectrique à basse fréquence, ou "statique") et l'on a:

$$-\frac{z_1}{\epsilon v_1} = -\frac{z_1}{\epsilon_0 v_1}, \quad \epsilon = \epsilon_0, \quad v_1 \rightarrow \infty \quad (\text{III.16})$$

Ces trois constantes diélectriques, $\epsilon=1$, ϵ_∞ et ϵ_0 , sont reliées entre elles par l'inégalité:

$$\epsilon=1 < \epsilon_\infty < \epsilon_0 \quad (\text{III.17})$$

Le potentiel coulombien, dans les divers cas considérés, est schématiquement représenté à la figure III.3.

Une étude détaillée de la transition entre ϵ_∞ et ϵ_0 , par Haken (62H1,54H1,56H1) et Toyozawa (63K1,54T1), montre que dans cette région l'interaction coulombienne peut être mise sous la forme:

$$V_c(r_2) = -\frac{z_1}{\epsilon(r_2)v_1} \quad (\text{III.18})$$

où

$$\frac{1}{\epsilon(r_2)} = \frac{1}{\epsilon_0} + \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \frac{e^{-r_2/\rho_e} + e^{-r_2/\rho_h}}{2} \quad (\text{III.19a})$$

et où

$$\rho_e = \left(\frac{\hbar}{2m_e^* \omega_{LO}} \right)^{1/2} \quad \text{et} \quad \rho_h = \left(\frac{\hbar}{2m_h^* \omega_{LO}} \right)^{1/2} \quad (\text{III.19b})$$

ω_{LO} étant la fréquence longitudinale optique des phonons.

En pratique, à cause des corrections au premier ordre à courte distance, le potentiel efficace n'atteint jamais $-1/v_1$ lorsque v_1 tend

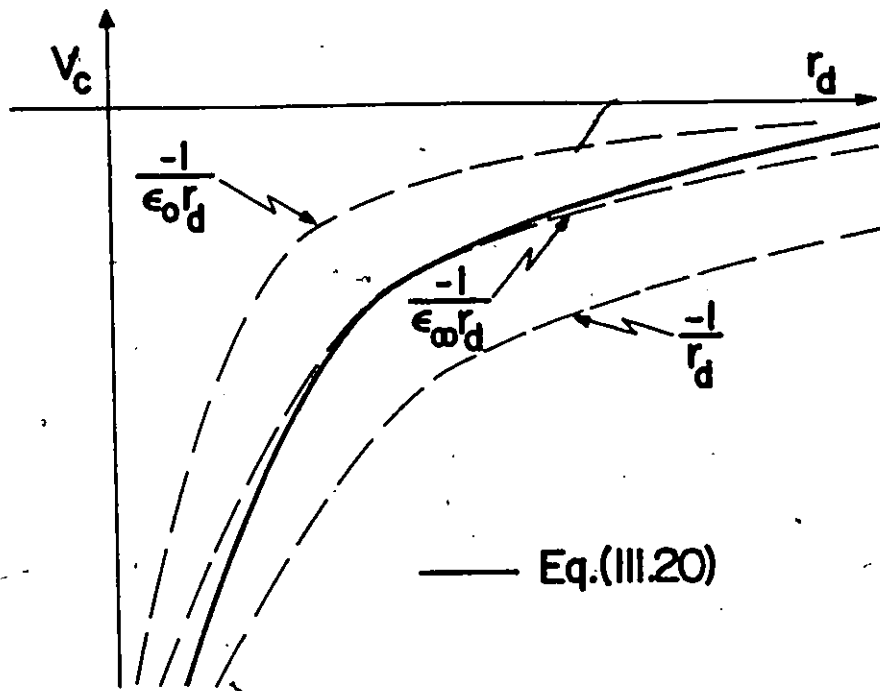


Figure III.3 Les différentes formes prises par le potentiel coulombien, dépendant de la valeur choisie pour la constante diélectrique, y compris la formule d'extrapolation (III.20).

vers 0. La région de l'espace concernée étant très petite, Haken estime qu'il est alors parfaitement raisonnable de supposer que l'interaction dans cette région est de la forme $-1/\epsilon_\infty r_d$, pour un calcul à l'ordre 0. La formule d'extrapolation (III.19a) donne alors, pour les valeurs aux limites: $\epsilon(r_d) \rightarrow \epsilon_\infty$ pour $r_d \rightarrow 0$ et $\epsilon(r_d) \rightarrow \epsilon_0$ pour $r_d \rightarrow \infty$.

Hermanson, dans son calcul de l'exciton libre dans les gaz rares solides (66H2), utilise une formule d'extrapolation semblable à celle de Toyozawa-Haken, mais obtenue d'une manière différente:

$$\frac{1}{\epsilon(r_d)} = \frac{1}{\epsilon_0} + \left(1 - \frac{1}{\epsilon_0}\right) e^{-Q r_d} \quad (\text{III.20})$$

où $Q = k_F$, le nombre d'onde de Fermi, joue le rôle de distance caractéristique pour la substance. Nous voyons que Q est de même dimension que ρ (éq.(III.23b)) puisque $k_F^2 = 2m_e \epsilon_F / \hbar^2$ (76K1) et $\epsilon_F = \hbar \omega_F$, de sorte que $Q = \sqrt{2m_e \omega_F / \hbar}$, m_e étant la masse de l'électron libre. Cependant, Hermanson ne fait pas l'approximation $\epsilon(r_d) \rightarrow \epsilon_\infty$ lorsque $r_d \rightarrow 0$, mais il conserve la forme originale du potentiel, soit $\epsilon(r_d) \rightarrow 1$ pour $r_d \rightarrow 0$. Notons que la polarisation électronique est incluse dans la constante diélectrique statique; en effet, on peut écrire, comme Haken:

$$-\frac{1}{\epsilon_0 r_d} = -\frac{1}{\epsilon_0 r_d} + \frac{1}{r_d} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \quad (\text{III.21})$$

Polarisation Polarisation
électronique ionique

Les valeurs limites de (III.20) donnent bien $\epsilon(r_d) \rightarrow 1$ pour $r_d \rightarrow 0$ et $\epsilon(r_d) \rightarrow \epsilon_0$ pour $r_d \rightarrow \infty$. Nous avons adopté la formule de Hermanson pour nos calculs puisqu'elle avait déjà donnée de bons résultats (66H2).

(voir fig.III.3).

Ainsi, avec la formule d'extrapolation (III.20), le potentiel coulombien (III.6) s'écrit finalement, puisque $r_d = |r - r_g|$ pour le premier terme et $r_d = |r + r_g|$ pour le second:

$$\begin{aligned} V_C &= -\frac{1}{2} \left[\frac{1}{\epsilon(|r-r_g|)} \frac{1}{|r-r_g|} + \frac{1}{\epsilon(|r+r_g|)} \frac{1}{|r+r_g|} \right] \\ &= -\frac{1}{2} \left\{ \left[\frac{1}{\epsilon_0} + \left(1 - \frac{1}{\epsilon_0}\right) e^{-\alpha|r-r_g|} \right] \frac{1}{|r-r_g|} \right. \\ &\quad \left. + \left[\frac{1}{\epsilon_0} + \left(1 - \frac{1}{\epsilon_0}\right) e^{-\alpha|r+r_g|} \right] \frac{1}{|r+r_g|} \right\} \end{aligned} \quad (\text{III.22})$$

que l'on peut développer en expansion multipolaire, tel que démontré dans l'appendice C.2.b.

Tel qu'il en est pour la constante diélectrique, la masse efficace est variable puisque, nous le verrons plus loin, elle dépend de la position où se trouve l'électron par rapport au défaut. Une masse efficace constante impliquerait que toute la bande est parabolique, ce qui n'est vrai que pour des états de petit vecteur d'onde ($k \approx 0$).

Au voisinage du défaut l'électron est lié comme s'il s'agissait d'un atome isolé, c'est-à-dire qu'il ne ressent pas l'effet du potentiel cristallin. Sa masse efficace est donc égale à celle de l'électron libre, m_0 . D'autre part, pour de plus grandes distances, le potentiel périodique est ressenti et on le remplace alors par la masse efficace de bande de l'électron, soit m^* (76A1).

Hermanson (66H2) a obtenu la formule d'extrapolation suivante que nous avons adoptée:

$$\frac{1}{m^*(r)} = \frac{1}{m_0} + \left(1 - \frac{1}{m_0}\right) e^{-r/a_0} \quad (\text{III.23})$$

où a_0 est le paramètre de maille du réseau; on voit que a_0^{-1} joue le rôle de facteur de décroissance caractéristique pour la masse efficace. Une expression telle que (III.23) donne une meilleure description de la situation que ne le ferait une masse efficace constante, en particulier lorsque la fonction d'onde est assez compacte. D'autre part, on vérifie bien que $m^*(r) \rightarrow 1 (=m_0)$ pour $r \rightarrow 0$ et $m^*(r) \rightarrow m_0^*$ pour $r \rightarrow \infty$.

b. La cellule centrale.

Cette correction, nous l'avons mentionnée, est introduite dans l'hamiltonien pour décrire les effets de répulsion sur l'électron produits par l'orthogonalisation de la fonction d'onde excitonique aux orbitales électroniques internes; en effet, comme le montre l'éq.(III.13), l'orthogonalisation ajoute à l'énergie totale un terme d'ordre $-c^2 E$ où E , sauf exception, est négatif; elle a, en pratique, pour effet de tronquer le potentiel coulombien à une distance ρ_0 autour de chaque ion. (Cette correction joue en fait le même rôle que l'effet de volume du pseudopotentiel, comme nous le verrons au chapitre IV).

La correction de la cellule centrale, qui est en fait une barrière de potentiel carrée de rayon ρ_0 (i.e. une boule, dans un espace tri-dimensionnel), peut s'écrire:

$$\Delta V_{cc}^{\pm} = \mp \frac{1}{\epsilon(r)r} \theta(\rho_0 - r) = \frac{1}{2} \frac{1}{\epsilon(r)r} \theta(\rho_0 - r) = \Delta V_{cc}^{\mp} \quad (\text{III.24})$$

et

$$\Delta V_{cc} = \Delta V_{cc}^{\pm} + \Delta V_{cc}^{\mp} \quad (\text{III.25})$$

où $\theta(r'-r)$ est la fonction échelon unitaire définie par

$$\theta(r'-r) = \begin{cases} 1 & r' > r \\ 0 & r' < r \end{cases} \quad (\text{III.26})$$

Pour simplifier le calcul de cette correction, il est utile de remplacer le potentiel carré par une fonction de type δ située sur les deux ions centraux et dont la puissance est déterminée par la valeur moyenne de ΔV_{cc} dans le volume exclu par la correction. On peut donc écrire:

$$\Delta V_{cc} \rightarrow \overline{\Delta V_{cc}^{-r_2}} \delta(r+r_2) + \overline{\Delta V_{cc}^{+r_2}} \delta(r-r_2) \quad (\text{III.27})$$

où la fonction δ , en coordonnées sphériques, est donnée par (62J1):

$$\delta(r-r_2) = \frac{1}{r^2} \delta(r-r_2) \delta(\cos\theta - \cos\theta_2) \delta(\varphi - \varphi_2) \quad (\text{III.28})$$

Les valeurs moyennes de $\Delta V_{cc}^{\pm r_2}$ sont aisément calculées; on a:

$$\overline{\Delta V_{cc}^{+r_2}} = \int_{cc} \Delta V_{cc}^{+r_2} d\tau = 4\pi \frac{1}{2} \int_0^R \frac{1}{\epsilon(r)r} r^2 dr = \overline{\Delta V_{cc}^{-r_2}} \quad (\text{III.29})$$

puisque, dans le domaine d'intégration, $\theta(\rho_0-r) = 1$, et

$$\begin{aligned} \overline{\Delta V_{cc}} &= \overline{\Delta V_{cc}^{+r_2}} + \overline{\Delta V_{cc}^{-r_2}} \\ &= \frac{4\pi}{\epsilon_0} \frac{\rho_0^2}{2} - \frac{4\pi}{\alpha^2} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_0}\right) \left[e^{-\alpha R} (\alpha \rho_0 + 1) - 1 \right] \end{aligned} \quad (\text{III.30})$$

d'après (C.54).

Cette forme ponctuelle de la correction de la cellule centrale pose certains problèmes. En effet, la fonction delta n'est qu'un point dans un espace en trois dimensions; or, les deux sites accueillant ce

potentiel sont situés sur l'axe moléculaire Oz. Il est donc clair que certaines orbitales ne "verront" pas cette correction, soit celles qui sont formées d'orbitales atomiques perpendiculaires à l'axe Oz; c'est le cas de B_{1u} et B_{2u} .

Pour remédier à cette situation nous avons remplacé cette correction ponctuelle par sa moyenne angulaire qui est, en fait, le premier terme de l'expansion multipolaire de la fonction δ (voir appendice C.2.c, éq.(C.50)). On a donc:

$$\delta(r-r_0) = \sum_{\ell} \sum_m \frac{1}{r^2} \delta(r-r_0) Y_{\ell m}(\Omega_{r_0}) Y_{\ell m}(\Omega) \quad (\text{III.31})$$

et, par conséquent, à l'ordre 0 ($\ell=0 \Rightarrow m=0$):

$$\delta(r-r_0) \simeq \frac{1}{4\pi r^2} \delta(r-r_0) \quad (\text{III.32})$$

puisque $Y_{00} = 1/\sqrt{4\pi}$.

En faisant de même pour $\delta(r+r_0)$ et en utilisant (III.27) et (III.30), on obtient:

$$\Delta V_{cc} \simeq \frac{1}{4\pi r^2} \delta(r-r_0) (\overline{\Delta V_{cc}^+} + \overline{\Delta V_{cc}^-}) = \overline{\Delta V_{cc}} \frac{1}{4\pi r^2} \delta(r-r_0) \quad (\text{III.33})$$

où ΔV_{cc} est défini par l'éq.(III.29). L'effet combiné des corrections pour la variation radiale de la constante diélectrique et pour la répulsion de la cellule centrale est représenté schématiquement à la figure III.4.

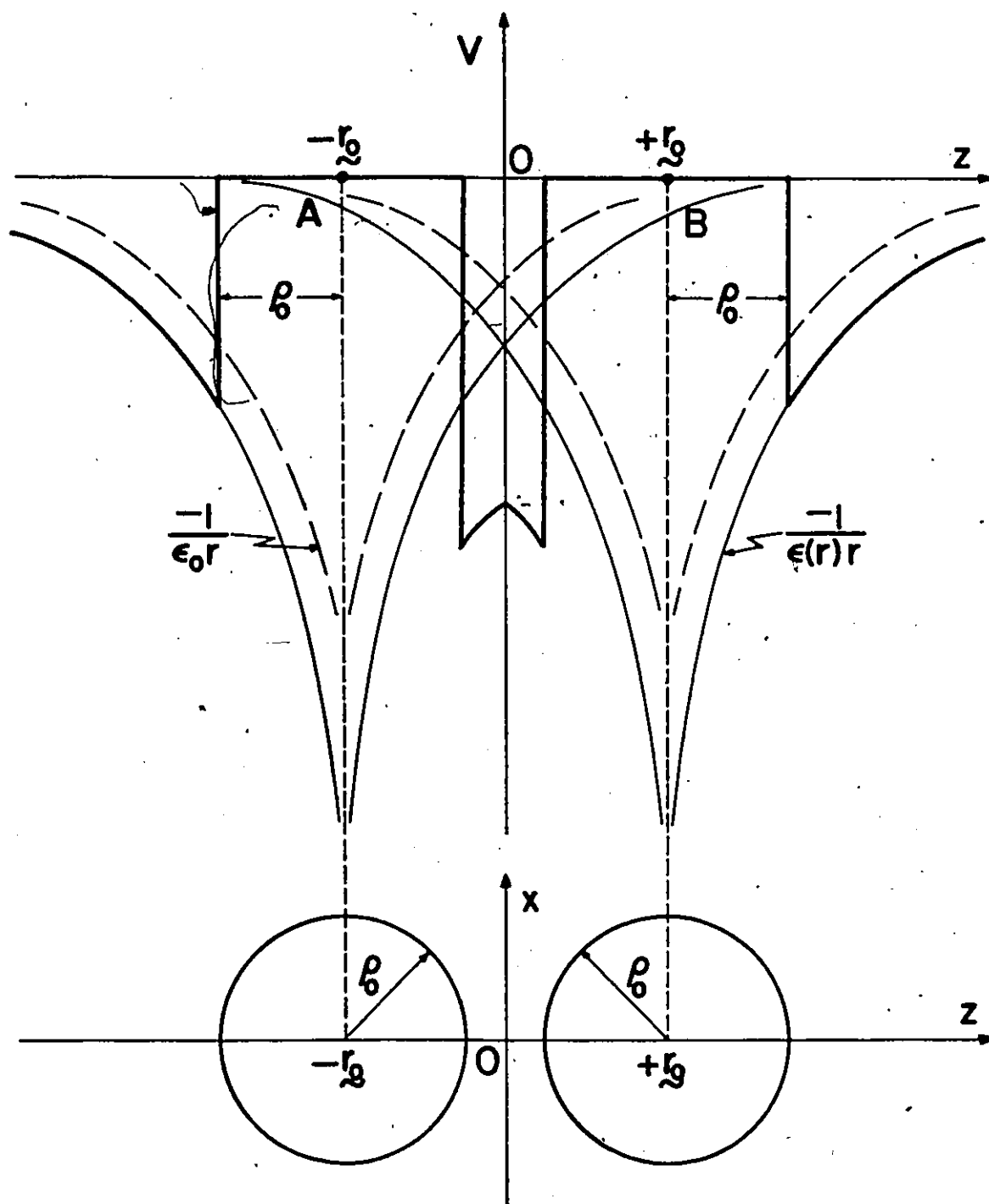


Figure III.4: Représentation schématique des effets combinés, sur le potentiel "vu" par l'électron, de la correction de la cellule centrale (barrière de rayon ρ_0 autour des sites $+r_0$ et $-r_0$) et de la variation radiale de la constante diélectrique (formule d'extrapolation (III.20)). Nous avons également représenté le potentiel coulombien statique $-1/\epsilon_0 r$.

D. Eléments de matrice et niveaux d'énergie.

L'hamiltonien étant proposé, le problème est maintenant de calculer les différents niveaux d'énergie excitoniques que nous étudions, c'est-à-dire, en fait, de résoudre l'équation de Schroedinger:

$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (\text{III.34a})$$

où l'hamiltonien du système, H , a été décrit ci-dessus. Si l'on multiplie cette équation par $\langle\Psi|$ on obtient, puisque E (l'énergie) est un nombre réel, et non pas un opérateur:

$$\langle\Psi|H|\Psi\rangle = \langle\Psi|E|\Psi\rangle = E\langle\Psi|\Psi\rangle = E \quad (\text{III.34b})$$

(nous considérons que les fonctions de base sont normalisées, éq.(III.8a)).

Il est clair que la valeur propre ainsi obtenue avec la fonction d'onde proposée, même si celle-ci possède la symétrie de l'état considéré, ne représente pas l'énergie de l'état en question puisque cette fonction d'onde est à priori inconnue: c'est elle, en définitive, que nous cherchons. Si l'on connaissait à l'avance la fonction d'onde exacte du système, l'on pourrait évidemment connaître l'énergie immédiatement.

Nous savons, selon les arguments du paragraphe A.b ci-dessus, que les orbitales du type Slater que nous proposons devraient donner des énergies raisonnables, à condition d'être optimisées. Etant donné, d'autre part, qu'il est ici impossible de résoudre exactement l'équation de Schroedinger, nous devons avoir recours à une solution approximative

pour la fonction d'onde. Dans une telle situation, il est habituel d'utiliser la méthode variationnelle de Ritz, discutée dans plusieurs ouvrages de mécanique quantique (77C1,68S1,35P1).

Commençons donc par évaluer les éléments de matrice de l'hamiltonien puis nous verrons comment la méthode variationnelle peut être appliquée au calcul des niveaux d'énergie.

a. Les éléments de matrice de l'hamiltonien.

L'hamiltonien total que nous proposons pour décrire l'exciton auto-capté est donc constitué de trois composantes: l'énergie cinétique où la masse efficace de l'électron est représentée par une formule d'extrapolation (éq.(III.4) et (III.23)), l'énergie coulombienne incluant l'effet d'écran dû à la polarisation électronique et ionique (s'il y a lieu) et représentée par une fonction radiale pour la constante diélectrique (éq.(III.6) et (III.20)) et, enfin, la répulsion des couches électroniques ou cellule centrale (III.33). Cet hamiltonien s'écrit donc, en rassemblant les termes:

$$\begin{aligned}
 H = & T + V_C + \Delta V_{cc} \\
 = & -\frac{1}{2} \left[\frac{1}{m_o^*} + \left(1 - \frac{1}{m_o^*}\right) e^{-r/a_o} \right] \nabla^2 \\
 & - \frac{1}{2} \left\{ \left[\frac{1}{\epsilon_o} + \left(1 - \frac{1}{\epsilon_o}\right) e^{-\alpha|r-r_3|} \right] \frac{1}{|r-r_3|} \right. \\
 & \quad \left. + \left[\frac{1}{\epsilon_o} + \left(1 - \frac{1}{\epsilon_o}\right) e^{-\alpha|r+r_3|} \right] \frac{1}{|r+r_3|} \right\} \\
 & + \Delta V_{cc} \frac{1}{4\pi r^2} \delta(r-r_o)
 \end{aligned} \tag{III.35}$$

Tous les paramètres et expressions sont définis dans les paragraphes B

et C ci-dessus.

Les éléments de matrice de l'opérateur hamiltonien (III.35), entre deux fonctions de base de la forme (III.7), peuvent alors être calculés. Ce travail est présenté dans l'appendice C.2 et nous ne mentionnons ici que les principaux résultats. Si l'on pose

$$H_{ij} = \langle \Psi_i | H | \Psi_j \rangle = T_{ij} + V_{C_{ij}} + \Delta V_{\infty_{ij}} \quad (\text{III.36})$$

alors, les différentes contributions sont les suivantes:

- i) L'énergie cinétique; cet opérateur n'étant pas symétrisé ($e^{-r/a_0} \nabla^2 \neq \nabla^2 e^{-r/a_0}$), on doit écrire:

$$T_{ij} = \frac{1}{2} [\langle \Psi_i | T | \Psi_j \rangle + \langle \Psi_i | T^\dagger | \Psi_j \rangle] \quad (\text{III.37})$$

où $T^\dagger$ est la transposée de l'opérateur réel T . Suite à un calcul simple mais laborieux, on obtient:

$$\begin{aligned} T_{ij} = & -\frac{1}{2\pi a_0} N_i N_j \left[\alpha_j^2 \frac{(n_i' + n_j' + 2)!}{(\alpha_i + \alpha_j)^{n_i' + n_j' + 3}} - 2\alpha_j (n_j' + 1) \frac{(n_i' + n_j' + 1)!}{(\alpha_i + \alpha_j)^{n_i' + n_j' + 2}} \right. \\ & \left. + (n_j' (n_j' + 1) - \ell_j (\ell_j + 1)) \frac{(n_i' + n_j'!) }{(\alpha_i + \alpha_j)^{n_i' + n_j' + 1}} \right] \delta_{\ell_i, \ell_j} \delta_{m_i, m_j} \\ & - \frac{1}{4} \left(1 - \frac{1}{\pi a_0} \right) N_i N_j \left[\left(\alpha_j^2 + \left(\alpha_j + \frac{1}{a_0} \right)^2 \right) \frac{(n_i' + n_j' + 2)!}{(\alpha_i + \alpha_j + 1/a_0)^{n_i' + n_j' + 3}} \right. \\ & - 2 \left(\alpha_j + \left(\alpha_j + \frac{1}{a_0} \right) \right) (n_j' + 1) \frac{(n_i' + n_j' + 1)!}{(\alpha_i + \alpha_j + 1/a_0)^{n_i' + n_j' + 2}} \\ & \left. + 2 (n_j' (n_j' + 1) - \ell_j (\ell_j + 1)) \frac{(n_i' + n_j'!) }{(\alpha_i + \alpha_j + 1/a_0)^{n_i' + n_j' + 1}} \right] \delta_{\ell_i, \ell_j} \delta_{m_i, m_j} \quad (\text{III.38}) \end{aligned}$$

Les paramètres α_i , n_i ($= m_i - 1$), ℓ_i , m_i dépendent des fonctions de base proposées, et les normes N_i sont données par l'équation (III.8c-C.6). Tel que mentionné dans l'appendice C, le premier terme de (III.38) représente l'énergie qu'aurait l'électron si sa masse était constante et égale à la masse efficace de bande, alors que le second représente la correction apportée pour décrire les variations radiales.

- ii) L'énergie potentielle coulombienne; cette énergie, qui implique des intégrales à deux centres, est développée en expansion multipolaire de polynômes de Legendre (appendice C.2.b.i) et l'on a, d'après l'éq.(C.41):

$$V_C = -2\pi \sum_{\ell} U_{\ell}(r, r_0) \sum_{m=-\ell}^{\ell} Y_{\ell m}^*(\Omega_{r_0}) Y_{\ell m}(\Omega) \quad (\text{III.39})$$

Les éléments de matrice sont alors donnés par (C.42):

$$\begin{aligned} V_{C_{ij}} &= \langle \Psi_i | V_C | \Psi_j \rangle \\ &= -2\pi N_i N_j \sum_{\ell} \int_0^{\infty} r^{n_i + n_j} e^{-(\alpha_i + \alpha_j)r} U_{\ell}(r, r_0) r^2 dr \\ &\quad \times \sum_{m=-\ell}^{\ell} Y_{\ell m}^*(\Omega_{r_0}) \int Y_{\ell_i m_i}^*(\Omega) Y_{\ell m}(\Omega) Y_{\ell_j m_j}(\Omega) d\Omega \end{aligned} \quad (\text{III.40})$$

où les coefficients de l'expansion, $U_{\ell}(r, r_0)$, sont définis par (C.20) et (C.29a):

$$U_{\ell}(r, r_0) = \int_{-1}^{+1} \left[\frac{1}{\epsilon_0} + \left(1 - \frac{1}{\epsilon_0}\right) e^{-\alpha(r-r_0)} \right] \frac{1}{|r-r_0|} P_{\ell}(\cos\theta) d(\cos\theta) \quad (\text{III.41})$$

En général, ces intégrales sont longues et encombrantes; nous avons préféré les laisser sous une forme semblable à (C.35) pour $U_2(r, r_0)$. Mentionnons simplement le résultat à l'ordre 0:

$$U_0(r, r_0) = \begin{cases} \frac{2}{\epsilon_0 r_0} - \frac{1}{r r_0} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_0}\right) \frac{1}{Q} e^{-Q r_0} (e^{Q r} - e^{-Q r}) & r < r_0 \\ \frac{2}{\epsilon_0 r} - \frac{1}{r r_0} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_0}\right) \frac{1}{Q} e^{-Q r} (e^{Q r_0} - e^{-Q r_0}) & r > r_0 \end{cases} \quad (\text{III.42})$$

ce qui donne, pour les éléments de matrice:

$$V_{ij}^{(0)} = -\frac{1}{2} N_i N_j \delta_{l_i l_j} \delta_{m_i m_j} \times \left\{ \int_0^{r_0} r^{n_i + n_j} e^{-(\alpha_i + \alpha_j) r} \left[\frac{2}{\epsilon_0 r_0} - \frac{1}{r r_0} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_0}\right) \frac{1}{Q} e^{-Q r_0} (e^{Q r} - e^{-Q r}) \right] r^2 dr \right. \\ \left. + \int_{r_0}^{\infty} r^{n_i + n_j} e^{-(\alpha_i + \alpha_j) r} \left[\frac{2}{\epsilon_0 r} - \frac{1}{r r_0} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_0}\right) \frac{1}{Q} e^{-Q r} (e^{Q r_0} - e^{-Q r_0}) \right] r^2 dr \right\} \quad (\text{III.43})$$

Les intégrales du type $\int x^m e^{ax} dx$ sont évaluées à l'aide de la formule (C.36). D'autre part, la condition $\delta_{l_i l_j} \delta_{m_i m_j}$ à l'ordre 0 est remplacée, à un ordre ℓ quelconque, par les règles de sélection pour l'intégrale d'un produit de trois harmoniques sphériques (coefficients de Clebsch-Gordan) apparaissant dans l'éq.(III.40) (voir Messiah (64M1) et l'éq.(C.43)).

- iii) La correction de la cellule centrale; encore ici, il est nécessaire de faire l'expansion multipolaire des fonctions δ

centrées sur deux sites. Cette fois, cependant, on ne conserve que le premier terme de l'expansion, ce qui donne (éq.(III.35) et (C.52)):

$$\Delta V_{cc} = \overline{\Delta V}_{cc} \frac{1}{4\pi r^2} \delta(r-r_0)$$

où $\overline{\Delta V}_{cc}$ est une constante (par rapport à l'intégration spatiale) que nous avons calculée en (C.54):

$$\overline{\Delta V}_{cc} = \frac{4\pi}{\epsilon_0} \frac{\rho_0^2}{2} - \frac{4\pi}{\alpha^2} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_0}\right) [e^{-\alpha \rho_0} (\alpha \rho_0 + 1) - 1] \quad (\text{III.44})$$

Les éléments de matrice sont alors donnés par (C.56):

$$\begin{aligned} \Delta V_{cc,ij} &= \langle \psi_i | \Delta V_{cc} | \psi_j \rangle \\ &= \overline{\Delta V}_{cc} N_i N_j \frac{1}{4\pi} r_0^{m_i+m_j} e^{-(\alpha_i+\alpha_j)r_0} \delta_{l_i, l_j} \delta_{m_i, m_j} \end{aligned} \quad (\text{III.45})$$

b. Le calcul des niveaux d'énergie.

Nous allons, dans ce paragraphe, brièvement exposer la méthode que nous avons utilisée pour calculer les niveaux d'énergie c'est-à-dire, en fait, pour résoudre l'équation de Schroedinger. Comme nous l'avons vu plus haut, elle ne peut être résolue exactement. Nous faisons donc face au double problème de déterminer la meilleure fonction d'onde approximative et de l'utiliser pour évaluer l'énergie. C'est pour résoudre de tels problèmes que la méthode variationnelle a été développée. Plusieurs ouvrages traitent de ce sujet (54C1, 77C1, etc) et

il serait trop long de la décrire ici.

Dans le cas qui nous intéresse, celui de l'exciton auto-capté, il a été convenu, en comparant notre problème à celui de l'atome d'hydrogène, de représenter les fonctions d'onde excitoniques par des orbitales hydrogénoides de la forme (III.7). Dans ces fonctions, les paramètres α (de l'orbitale Slater $e^{-\alpha r}$) sont à priori inconnus. Nous avons donc obtenu l'énergie variationnellement en deux étapes:

i) nous proposons tout d'abord plusieurs fonctions d'onde du type

$$(III.7), \Psi_k = N_k r^{n'_k} e^{-\alpha_k r} Y_{l_k m_k}(\Omega), \text{ convenablement}$$

symétrisées (i.e. en accord avec les principes de l'appendice

A). L'énergie est alors variée par rapport au paramètre α_k

ce qui donne un minimum d'énergie pour l'état considéré et

pour la fonction d'onde choisie. Ici les paramètres l_k et

m_k sont déterminés par la symétrie de l'état, alors que n'_k

($=n_k - 1$, où n_k est le nombre quantique principal) est choisi

d'après l'ordre d'orbitale désiré; ces paramètres ne sont donc

pas variationnels: pour un état donné, nous fixons l_k et m_k

et nous varions α_k pour plusieurs valeurs de n'_k .

ii) Après avoir déterminé une base convenable pour le système, nous formons des combinaisons linéaires de ces fonctions de base individuelles, soit

$$\Psi = \sum_k c_k \Psi_k = \sum_k c_k N_k r^{n'_k} e^{-\alpha_k r} Y_{l_k m_k}(\Omega) \quad (III.46)$$

où, maintenant, tous les paramètres, sauf les c_k , sont

connus. Nous dressons alors l'équation séculaire du système,

(6882) que nous résolvons par diagonalisation de la matrice H

ce qui donne les valeurs propres d'énergie E_k . (En pratique, le procédé de diagonalisation est laborieux mais systématique; ce calcul est fait à l'aide d'une sous-routine d'ordinateur). En accord avec le principe variationnel, la plus basse valeur propre ainsi obtenue est la meilleure approximation à l'énergie réelle E_0 .

Nous avons donc en main tous les éléments permettant de calculer les niveaux d'énergie excitoniques: l'hamiltonien décrivant le système a été proposé, nous connaissons la forme appropriée des fonctions d'onde et nous savons comment utiliser ces éléments pour, calculer les valeurs propres d'énergie. Nous allons donc maintenant présenter les résultats obtenus avec le modèle proposé; ceux-ci ne sont évidemment exacts que dans la mesure où l'hamiltonien est suffisamment représentatif du problème.

III.2. LES RESULTATS DANS LES GAZ RARES SOLIDES.

A. Les paramètres de calcul.

Examinons les paramètres de calcul apparaissant dans l'hamiltonien (III.35), paramètres que nous avons définis dans le texte et que nous pouvons regrouper de la façon suivante:

- i) La masse efficace. Le terme d'énergie cinétique dépend directement de la masse efficace. Tout comme Hermanson (66H2), nous avons adopté, pour le paramètre m_0^* (la masse efficace de bande de conduction), les valeurs déduites par Baldini (62B1) de la série de Rydberg pour l'exciton libre. D'autre part, nous avons utilisé, pour le paramètre de maille

a_0 , (qui détermine, par le facteur e^{-r/a_0} , la décroissance exponentielle de la masse efficace en fonction du rayon), les mêmes valeurs que Druger et Knox (69D1), rapportées ailleurs (66P1, 63H1).

- ii) La constante diélectrique. La formule d'extrapolation (III.21) pour la constante diélectrique est exprimée en fonction de ϵ_0 (la constante diélectrique statique); celle-ci a également été obtenue par Baldini, par extrapolation de ses mesures de l'exciton libre (62B1). De plus, pour le facteur de décroissance Q (nombre d'onde de Fermi), nous avons utilisé les valeurs suggérées par Hermanson (66H2).
- iii) La séparation moléculaire. La distance d'équilibre de la molécule, $2r_0$, n'est pas disponible directement des résultats expérimentaux; nous avons donc adopté les valeurs calculées par Druger et Knox (69D1) pour l'exciton auto-capté ionisé soit, en fait, le trou auto-capté R_2^+ . D'autres valeurs légèrement différentes ont été obtenues (pour l'Argon (76S3) et le Xénon (70M1)). Nous avons examiné le cas du Xénon et les résultats obtenus montrent que les faibles variations de ce paramètre ont un effet négligeable sur les niveaux d'énergie. D'autre part, il est raisonnable, d'après les travaux de Leung et Song (78L1), de supposer que la valeur de $2r_0$ est à toutes fins pratiques indépendante de l'état occupé par l'électron.
- iv) La cellule centrale. Cette correction, outre sa dépendance de la constante diélectrique, donc de ϵ_0 et Q , est directement fonction du rayon ρ_0 de la cellule. Ce paramètre est difficile à calculer. Il est clair que ρ_0 devrait être de

72

	a_0 (a)	r_0 (a)	m_0^* (b)	ϵ_0 (b)	Q (c)	ρ_0 (d)
Ar	10.036	2.236	.43	1.67	.80	2.236
Kr	10.669	2.377	.41	1.80	.60	2.377
Xe	11.527	2.568	.31	2.33	.50	2.568

Table III.1: Les paramètres de définition de l'hamiltonien (III.35)
(en unités atomiques). Sources: (a) 69D1; (b) 62B1;
(c) 66H2; (d) voir texte.

l'ordre du rayon atomique ou ionique. Les ions $R^{+1/2}$ de la molécule portant une charge $+1/2$, on pourrait, par analogie avec le travail de Hermanson (66H2), prendre pour ρ_0 la moyenne des rayons des ions R^+ et R^{+1} . Il se trouve que dans ce cas, le rayon de $R^{+1/2}$ est légèrement supérieur à la demie de la distance interionique (voir 'iii' ci-dessus); de cette façon, il y aurait recouvrement des deux cellules en $\pm r_0$, ce qui est peu raisonnable (fig.III.4) (dans le cas de l'argon, par exemple, le rayon de Ar^+ est sensiblement égal à celui de Ar , et chacun est supérieur à r_0). Nous avons donc convenu de prendre pour ρ_0 la même valeur que pour r_0 : on considère donc les deux cellules représentant le volume exclu par la correction comme étant deux sphères solides en contact. Ce choix est cependant quelque peu arbitraire: nous avons donc examiné la variation d'énergie obtenue en réduisant ρ_0 par 10 ou 20%; nous avons observé que la différence $A_{1,2} - A_{1,2}^*$ est relativement stable alors que les autres sont plus sensibles. Afin d'éviter d'introduire trop de paramètres ajustables, nous avons fixé $\rho_0 = r_0$.

Tous les paramètres de calcul que nous avons utilisés sont réunis dans la table III.1.

B. Les résultats.

Comme nous l'avons vu dans la section III.1.B.b, les niveaux d'énergie excitoniques peuvent être obtenus variationnellement avec l'hamiltonien (III.35), d'abord en optimisant les fonctions de base individuelles, puis en résolvant le déterminant séculaire de ces

fonctions. Dans tous les cas, nous n'avons utilisé que l'harmonique sphérique d'ordre le plus bas (éq.(III.10)), tout en essayant plusieurs valeurs du paramètre m' dans l'éq.(III.7). Il a été observé que l'énergie des états excités supérieurs converge très rapidement (i.e. un nombre accru de fonctions de base n'améliore pas l'énergie de façon substantielle) et un calcul semblable dans les halogénures alcalins montre que les harmoniques d'ordre supérieur contribuent peu à l'énergie des états B_u (76S1) alors que l'énergie de l'état A_{1g} est plus sensible au nombre de fonctions.

Les résultats obtenus pour les différents états considérés sont réunis dans la table III.2. Il est intéressant de comparer les résultats obtenus sans les corrections de la section III.1.C (i.e. on prend $m^*(r) = m_0^*$, $\epsilon(r) = \epsilon_0$ et $\Delta V_c = 0$) avec les résultats, en principe plus réalistes, que l'on obtient avec les corrections. Nous avons donc inclus les deux séries dans la table III.2.

En comparant les deux ensembles de résultats, avec et sans corrections, on voit que la série de Rydberg ne varie pas de façon marquée. En fait, l'effet de ces corrections sur l'énergie est le suivant: la correction de la cellule centrale (qui est un potentiel répulsif) a tendance à faire monter l'énergie, alors que les corrections pour la masse efficace et la constante diélectrique la font descendre; l'effet net en est donc un d'annulation partielle. Les énergies de transition (i.e. les différences entre les niveaux de Rydberg) sont donc passablement stables, à l'exception de celles du Xénon pour lequel elles augmentent légèrement.

Par ailleurs, nous avons observé que les valeurs de α (dans l'orbitale de Slater $e^{-\alpha r}$) étaient de l'ordre de $.24 \text{ u.a.}^{-1}$ pour l'état

	A_{1g}		A_{1g}^*		B_{3u}		B_{1u}	
	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)
Ar	-.064	-.066	-.017	-.017	-.020	-.028	-.019	-.024
Kr	-.053	-.058	-.014	-.015	-.016	-.024	-.016	-.020
Xe	-.026	-.038	-.007	-.009	-.007	-.009	-.007	-.009

Table III.2: La série de Rydberg de l'exciton auto-capté dans les gaz rares solides, obtenue (1) sans correction (i.e., $m^*(r) = m_0^*$, $\epsilon(r) = \epsilon_0$ et $\Delta V_{cc} = 0$) et (2) avec les corrections de la section III.1.C. (Toutes les énergies en Hartree).

A_g des trois gaz rares étudiés; ainsi, la quantité α^{-1} est de l'ordre de 4.2 u.a., et comparable au paramètre de maille a_0 (table III.1). On voit donc que l'approximation de la masse efficace est justifiée puisque les résultats obtenus sont consistants avec le principe du modèle (la fonction d'onde doit varier lentement au voisinage du défaut (57K1,57K2), i.e. $\alpha^{-1} \approx a_0$).

Les résultats énoncés ci-dessus, i.e. la série de Rydberg de l'exciton auto-capté, représentent ce que nous cherchions à calculer. Voyons maintenant comment ces résultats théoriques se comparent avec les mesures expérimentales.

C. Interprétation par comparaison avec l'expérience.

Nous allons maintenant interpréter les mesures spectroscopiques de l'exciton auto-capté dans les gaz rares solides en fonction de la présente étude. Comme nous l'avons vu à la section II.3.C, il y a deux sortes de résultats expérimentaux d'intérêt pour notre problème: les mesures d'absorption optique où l'électron de l'état A_g est excité vers un niveau supérieur et les mesures de luminescence, i.e. de recombinaison radiative. Il est clair que ces deux types d'expérience sont en fait des mesures de transitions entre les différents niveaux d'énergie, la position absolue de ces niveaux n'étant pas directement accessible. Nous avons donc calculé théoriquement les énergies de transition en utilisant les valeurs de la table III.2 obtenues en incluant toutes les corrections. Ces résultats sont présentés dans la table III.3 où nous donnons également les valeurs expérimentales telles qu'elles sont discutées ci-dessous.

En plus de calculer la série de Rydberg de l'exciton auto-

		$A_{1g} - B_{3u}$			$A_{1g} - B_{1u}$			$A_{1g} - A_{1g}^*$		
		(1)	(2)	(Exp)	(1)	(2)	(Exp)	(1)	(2)	(Exp)
Ar	S	1.20	1.02	1.23(a)	1.23	1.12	1.38(a)	1.28	1.33	1.4-1.6(b,cf)
	G		.77	1.01(a)		1.44	1.27(a)		2.59	
Kr	S	1.01	.95	<1.1(a)	1.03	1.03	1.19(a)	1.07	1.19	.6(f)
	G		.66			1.33	1.3(d)		2.47	
Xe	S	.51	.78		.52	.80	<1.1(a)	.53	.80	.55(c)
	G		.53	.5(e)		1.20	1.08(e)		2.34	1.44(e)

Table III.3: Transitions d'énergie et comparaison avec les résultats expérimentaux de spectroscopie pour la phase solide (S) et gazeuse (G); les résultats sont obtenus (1) sans correction et (2) avec les corrections du paragraphe III.1.C. (Toutes les énergies en eV). Sources: (a) 77S1, 78S1; (b) 74B1, 74B2; (c) 73G1, 73C1; (d) 74O1; (e) 70M1; (f) 79Z1.

capté dans la phase solide des gaz nobles, nous avons fait une estimation grossière des énergies de la molécule excitée R_2^* dans la phase gazeuse en fixant, dans l'hamiltonien de la masse efficace, $\epsilon(r) = \epsilon_0$ et $m^*(r) = 1$ u.a., et en conservant la correction de la cellule centrale; ce calcul a été fait à cause de la remarquable analogie entre les deux phases. Par exemple, Suemoto et al. (77S1, 78S1) et Oka et al. (74O1) ont observé que le spectre d'absorption optique était pratiquement le même dans les deux phases, sauf pour un certain élargissement et un léger déplacement dans la phase solide. D'autre part, Jortner et al. (65J1) ont rapporté que la luminescence intrinsèque se produit pratiquement à la même énergie dans les phases solide et gazeuse. Notre calcul établit que, bien que les niveaux individuels descendent substantiellement dans la phase gazeuse, les énergies relatives entre ces niveaux sont passablement similaires à celles qui ont été calculées dans les solides (table III.3).

Les expériences d'absorption dans les gaz rares solides sont entièrement analogues à celles qui ont été réalisées dans les halogénures alcalins par Williams et Kabler (74W1); on s'accorde à dire que ces bandes d'absorption correspondent aux transitions optiques $A_{1g} \rightarrow B_{3u}$ et $A_{1g} \rightarrow B_{1u}, B_{2u}$. Les résultats de la table III.3 pour ces transitions montrent que l'accord avec les données expérimentales est satisfaisant pour les deux phases considérées. (Saxon et Liu ont obtenu, par un calcul Hartree-Fock moléculaire (76S3), une séparation de .81 eV pour la transition $A_{1g} \rightarrow B_{3u}$ dans A_{12}^* , ce qui est comparable avec nos résultats.)

Il semble que la similitude entre les spectres dans la phase solide et la phase gazeuse soit attribuable à la nature diffuse de la

fonction d'onde, i.e. au couplage entre l'électron et les ions voisins. On a d'ailleurs observé que les fonctions d'onde de l'exciton sont similaires dans les deux phases. Dans le solide, les atomes se trouvant au voisinage de la molécule R_1 n'ont alors qu'une influence mineure sur l'étendue de la fonction d'onde. Il est intéressant de comparer ce résultat avec celui de Druger et Knox sur le trou auto-capté (69D1); ceux-ci ont observé que l'énergie de liaison dans la configuration d'auto-capture provient presque entièrement de la liaison moléculaire, et très peu de la contribution du réseau.

Notre interprétation des transitions est appuyée par l'observation suivante: on croit généralement que l'état B_{2u} est d'énergie plus basse que les états B_{1u} et B_{2u} (70M1) comme c'est le cas dans les molécules diatomiques légères (comme H_2); c'est effectivement ce que nous avons observé (voir table III.2).

Examinons maintenant le cas de la luminescence pour laquelle on observe en général deux bandes. La première de celles-ci, d'énergie plus basse que la seconde et se trouvant dans la région ultraviolette, est en général attribuée à la recombinaison radiative de l'électron avec le trou à partir du premier état excité de l'électron (A_{1g}); par ailleurs, cette bande se trouve à environ la même énergie pour laquelle on observe la luminescence par spectroscopie de tube à décharge (65J1).

L'interprétation de la seconde bande est moins claire et soulève des difficultés; il semble, en outre, qu'elle dépende de certains facteurs tels que mode de préparation du cristal et température (78H1).

Plusieurs interprétations ont été proposées: certains pensent que des phases cristallines différentes produisent ces bandes (73C1) tandis que d'autres, plus récemment, les ont attribuées à deux modes vibratoires du

même état électronique de l'exciton auto-capté (79Z1).

La situation est quelque peu la même dans les halogénures alcalins; il est maintenant généralement accepté que, dans ce cas, les deux bandes d'émission, lorsqu'elles apparaissent toutes les deux, proviennent de deux états de Rydberg distincts de l'exciton auto-capté, tous deux de symétrie A_{1g} (75S1, 77H1); la complexité du processus de recombinaison expliquerait pourquoi la seconde bande n'apparaît pas toujours.

Nous proposons, par analogie avec une structure similaire dans les halogénures alcalins, que la seconde bande d'émission provienne de la recombinaison à partir de l'état A_{1g}^* (un second état de symétrie A_{1g}). Nous n'avons pas directement accès à l'état B_{3u}^* (σ_u^*). Cependant, nous pouvons calculer la différence entre les niveaux A_{1g} et A_{1g}^* de la table III.2 et la comparer, en supposant que notre hypothèse soit exacte, avec la différence entre les deux bandes de luminescence observées dans les gaz rares solides. La table III.3 montre que l'accord est satisfaisant.

L'origine de cette seconde bande pourrait être mieux comprise par des mesures de durée de vie de l'état initial et de polarisation de la lumière émise. Il serait d'autre part très intéressant de pousser plus loin l'étude théorique afin de savoir pourquoi les spectres sont semblables dans les phases solide et gazeuse.

CHAPITRE IV

LE MODELE PSEUDOPOTENTIEL

Nous avons présenté, dans le chapitre III, une méthode de calcul pouvant être utilisée dans l'étude de l'exciton auto-capté ou du centre F (de l'allemand "Farbzentrum": centre coloré). Cette méthode n'est certes pas unique (voir, par exemple, la synthèse du problème donnée par Gourary et Adrian (60G1)). Outre l'approximation de la masse efficace que l'on classe parmi les modèles "continuum", on relève également les modèles "semi-continuum" (où on introduit une cavité, c'est-à-dire un puits de potentiel de rayon r_{HL} , le rayon de Mott-Littleton, autour du défaut, le reste du réseau étant traité dans l'approximation de la masse efficace) et, enfin, le modèle ponctuel du réseau où les ions sont représentés par des charges ponctuelles de signe approprié.

Le modèle pseudopotentiel que nous présentons dans ce chapitre est dérivé du modèle ponctuel du réseau. Comme nous le verrons, l'approximation ponctuelle, bien qu'elle soit satisfaisante dans certains cas, peut être améliorée si l'on tient compte du fait que les ions ont une étendue spatiale ce qui implique, du coup, que les effets d'échange entre l'électron capté et les électrons des couches de valence ioniques seront pris en considération.

Examinons d'abord brièvement le modèle ponctuel du réseau après quoi nous verrons pour quelles raisons ce modèle devrait être

amélioré. Nous exposerons ensuite le nouveau modèle proposé par Bartram, Stoneham et Gash (BSG) (68B1). Enfin nous proposerons nos propres modifications à ce modèle et nous l'utiliserons pour calculer la série de Rydberg de l'exciton auto-capté.

IV.1. LA FORMULATION DE BARTRAM, STONEHAM ET GASH.

A. Le principe de l'approximation.

a. Le modèle ponctuel du réseau.

Une formulation rigoureuse du problème du centre coloré avec excès d'électrons (ce qui est bien le cas de l'exciton auto-capté) requiert que tous les électrons, tant ceux du défaut que ceux des autres ions du réseau, soient traités de façon équivalente. Un tel calcul serait évidemment très compliqué mais on peut simplifier le problème en faisant l'observation suivante: les états électroniques des couches profondes sont beaucoup plus fortement liés que les états associés au centre coloré et, par conséquent, on peut supposer que ces électrons de valence ne font que contribuer au potentiel que subit l'électron excédentaire. Plusieurs modèles se fondent sur cette approximation; en particulier, notons le modèle ponctuel de Gourary et Adrian (57G1) et plusieurs autres calculs continuum et semi-continuum (60G1).

Dans le modèle ponctuel de Gourary et Adrian, le problème du centre F est traité en remplaçant les ions du réseau par des charges ponctuelles. L'énergie résultante est alors calculée avec une fonction variationnelle douce, subséquentement orthogonalisée aux orbitales de valence. Ce modèle est en fait une approximation grossière puisqu'il néglige

i) le fait que les ions ont une certaine étendue spatiale. Cette approximation est soutenue par l'observation suivante: le potentiel obtenu devrait en pratique être à peu près exact à l'intérieur du défaut où est concentrée la majeure partie de la distribution de charge de l'électron capté. Evidemment, il est peu probable que cette concentration de charge soit suffisamment grande pour nous permettre de négliger complètement les effets d'échange et de volume,

ii) les interactions d'échange (i.e. les forces d'exclusion de Pauli) entre l'électron capté et les électrons de valence.

En dépit de ses faiblesses apparentes, ce modèle a donné de bons résultats pour les énergies de transition optique dans les halogénures alcalins (60G1,68B1): il semblerait que l'approximation ponctuelle du réseau introduise à peu près la même erreur dans l'évaluation des niveaux fondamental et excités de sorte que l'erreur nette dans l'énergie de transition soit faible.

Les relations de Mollwo-Ivey (37M1,47I1) prédisent que l'énergie d'absorption de la bande F pour divers cristaux varie de façon monotone en fonction du paramètre de maille. Etant donné la qualité des résultats obtenus avec l'approximation ponctuelle, Gourary et Luke (57G2,57G3) suggèrent, en guise d'appui à ce modèle, qu'une quantité qui ne varie pas uniformément en fonction du paramètre de maille soit négligée dans un calcul au premier ordre, c'est-à-dire que les effets d'échange et de recouvrement entre le défaut et les ions du réseau peuvent être ignorés. Ils proposent d'autre part que le modèle ponctuel soit plutôt considéré comme phénoménologique. Il semblait donc nécessaire de proposer un modèle plus réaliste du problème, i.e. qui

tiendrait compte des effets de volume (répulsion d'orthogonalisation (voir éq.(III.13)) et échange). Le principe de cette nouvelle approche est brièvement décrit dans le paragraphe suivant.

b. L'effet de volume des ions.

Buchenauer et Fitchen (68B3) ont attiré l'attention sur le fait que les déviations de la loi de Mollwo-Ivey des énergies de la bande F dans les halogénures alcalins étaient en relation systématique avec le rapport du rayon de l'anion à celui du cation. Cela confirme l'importance des effets dus à l'extension spatiale des ions qu'il fallait donc éviter de négliger comme on le faisait dans le modèle ponctuel.

Il est clair que la structure détaillée des ions ne saurait être incluse sans exiger une quantité considérable de calculs (73H1). Un tel travail a été réalisé par Wood et ses collaborateurs (61W1, 64M2, 64W1, 65W1) qui ont abordé le problème par un calcul Hartree-Fock incluant explicitement les électrons des ions voisins. Ce genre de calcul étant très élaboré, il était souhaitable d'exprimer la correction de volume sous une forme approximative, ce qui est parfaitement justifiable; de toute évidence ses effets ne représentent normalement qu'une petite correction au modèle ponctuel.

Une telle représentation approximative a été proposée par Bartram, Stoneham et Gash (68B1); comme nous le verrons, leur modèle est bel et bien une modification de l'approximation ponctuelle qu'il est utile de conserver pour sa simplicité et sa maniabilité. Le point de départ de leur modèle est la méthode pseudopotentielle de Phillips et Kleinman (59P1) élaborée par Cohen et Heine (61C1) et par Austin, Heine

et Sham (62A1). Le modèle s'appuie d'autre part sur la proposition suivante énoncée par Cohen et Heine: le pseudopotentiel le plus approprié pour une fonction variationnelle douce est celui qui produit la plus douce fonction d'onde. Par conséquent, le pseudopotentiel peut être déterminé par minimisation de l'énergie cinétique.

Avant d'entrer dans les détails du modèle de BSG que nous avons adopté pour le calcul de la série de Rydberg de l'exciton auto-capté, examinons rapidement la formulation du pseudopotentiel telle que proposée par Austin, Heine et Sham (62A1).

c. Le pseudopotentiel de Austin, Heine et Sham.

La méthode pseudopotentielle, qui date déjà de plusieurs années, a été appliquée de façon extensive aux calculs de structure de bande, particulièrement dans les métaux (66H3). Son applicabilité au problème du centre coloré a été suggérée dès le début par Phillips et Kleinman (59P1) mais, avant BSG, n'a été utilisée que par Gourary et Fein (62G1) et par Kubler et Friauf (65K1).

Examinons donc cette méthode. Pour simplifier le calcul, supposons que tous les ions soient dans une configuration de couches complètes (ce qui est le cas des gaz rares solides et des halogénures alcalins), sauf pour le défaut, et qu'il n'y ait qu'un seul électron excédentaire (ce qui est le cas du centre F). Nous cherchons donc à résoudre l'équation de Schroedinger:

$$H\Psi = E\Psi \quad (IV.1)$$

où

$$H = T + V$$

(IV.2)

et

$$\bigcirc \quad T = -\frac{1}{2} \nabla^2 \quad (\text{IV.2b})$$

Ici, V est un potentiel hermitique à un électron qui n'est pas nécessairement local.

Désignons par Ψ_c les orbitales des couches internes ("core orbitals") et par Ψ_v celles des couches de valence. (En pratique, on pourra identifier Ψ_c avec tous les états électroniques occupés des ions, mutuellement orthogonaux, et Ψ_v avec les états de l'électron excédentaire.) On introduit alors l'opérateur de projection P qui projette sur les états des couches internes:

$$P = \sum_c |\Psi_c\rangle \langle \Psi_c| \quad (\text{IV.3})$$

où on voit aisément que H et P commutent (i.e., $[H, P] = 0$). Considérons maintenant l'équation aux valeurs propres:

$$(H + V_R) |\Phi\rangle = \tilde{E} |\Phi\rangle \quad (\text{IV.4})$$

où V_R est un potentiel non local défini par:

$$V_R = P O_P \quad (\text{IV.5})$$

O_P étant un opérateur à priori arbitraire. En utilisant la commutativité de H et P , l'idempotence de P ($P^2 = P$) et la relation (IV.5) on peut réécrire (IV.4) sous la forme:

$$(1-P)(H+V_R-\tilde{E})|\phi\rangle = (H-\tilde{E}-PH+P\tilde{E}+V_R-PV_R)|\phi\rangle$$

$$= (H-\tilde{E}-HP+\tilde{E}P+PO_P-P^T O_P)|\phi\rangle$$

$$= (H-\tilde{E})(1-P)|\phi\rangle \quad (IV.6)$$

Dans le cas où P projette sur les couches internes, on en déduit que (1-P) projette sur les états de valence:

$$(1-P)|\phi\rangle = |\psi_v\rangle \quad (IV.7)$$

et, d'après (IV.6):

$$\tilde{E} = E_v \quad (IV.8)$$

Ainsi, les valeurs propres E_v pour les électrons de valence peuvent être déterminées en résolvant l'équation aux valeurs propres (IV.4), que l'on réécrit, en combinant (IV.2a) et (IV.8):

$$(\tau + V + V_R)|\phi\rangle \equiv (\tau + V_P)|\phi\rangle = E_v|\phi\rangle \quad (IV.9)$$

où V_P est un pseudopotentiel que l'on identifie comme suit:

$$V_P = V + V_R \quad (IV.10)$$

et où $|\phi\rangle$ est la pseudo-fonction d'onde.

On peut alors obtenir les fonctions propres de valence $|\psi_v\rangle$ en identifiant les pseudo-fonctions d'onde $|\phi\rangle$ aux orbitales des électrons

internes, tel que l'indique l'éq.(IV.7). Ce résultat est connu sous le nom de théorème du pseudopotentiel. Son utilité réside dans la possibilité de préciser V_p de façon telle qu'il y ait annulation substantielle des énergies cinétique et potentielle de l'électron excédentaire à l'intérieur des couches profondes, de sorte que la pseudo-fonction d'onde $|\phi\rangle$ soit beaucoup plus douce que ne le serait la fonction d'onde réelle $|\psi\rangle$ (ce qui améliore notamment la convergence des calculs). Par conséquent, les variations de la pseudo-fonction d'onde sont essentiellement négligées dans la région ionique.

B. Le formalisme du modèle.

Examinons maintenant de plus près les modifications au modèle ponctuel du réseau apportées par Bartram, Stoneham et Gash pour tenir compte des effets de l'étendue spatiale des ions sur l'énergie de l'électron capté.

a. Un pseudopotentiel approximatif.

Gourary et Fein (62G1) ainsi que Cohen et Heine (61C1) ont proposé de considérer le potentiel ponctuel du réseau comme un potentiel modèle qui serait, en fait, une approximation au pseudopotentiel suivant:

$$V_p = V + P(V_{pi} - V) \quad (IV.11)$$

V_{pi} étant le potentiel ponctuel ("point-ion").

Le pseudopotentiel n'est évidemment pas unique. BSG suggère de déterminer le meilleur pseudopotentiel pour une fonction

variationnelle donnée en choisissant celui qui produit la plus douce fonction d'onde après minimisation. On peut alors concevoir la correction de volume à l'hamiltonien ponctuel comme étant égale à la différence entre ce pseudopotentiel optimum et le potentiel ponctuel.

Le pseudopotentiel du type Cohen-Heine est obtenu en lui imposant de minimiser la valeur moyenne de l'énergie cinétique ou, de façon équivalente, de maximiser la valeur moyenne du pseudopotentiel. Cette condition est tout à fait équivalente à celle de BSG puisque l'énergie cinétique est minimale pour une fonction d'onde douce. Un tel critère est très utile pour un calcul variationnel puisqu'il est beaucoup plus facile de proposer une fonction d'onde douce raisonnable qu'une fonction oscillant rapidement (comme c'est le cas de la fonction d'onde réelle de l'électron au voisinage des noyaux). Cette condition s'écrit:

$$\delta \bar{V} = 0 \quad (\text{IV.12a})$$

où

$$\bar{V} = \frac{\langle \phi | V_p | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} \quad (\text{IV.12b})$$

est la valeur moyenne du pseudopotentiel pour la pseudo-fonction d'onde $|\phi\rangle$. La variation (IV.12a) se fait par rapport à V_R soit, en fait, par rapport à $|\phi\rangle$ puisque, d'après (IV.5), V_R est fonction des états internes $|\psi_c\rangle$. Ce calcul de variations peut être simplifié par le procédé suivant. Réécrivons l'éq.(IV.1) pour les orbitales de valence:

$$H|\psi_v\rangle = E|\psi_v\rangle, \quad E \equiv E_v \quad (\text{IV.13})$$

En utilisant l'équation (IV.7), il vient:

$$(H-HP)|\phi\rangle = (E-EP)|\phi\rangle \quad (\text{IV.14})$$

Mais, d'après (IV.4), $H|\phi\rangle = (E-V_R)|\phi\rangle$; en combinant avec (IV.11) on obtient:

$$(E-V_P+V-HP)|\phi\rangle = (E-EP)|\phi\rangle \quad (\text{IV.15a})$$

soit

$$V_P|\phi\rangle = [V + (E-H)P]|\phi\rangle \quad (\text{IV.15b})$$

qui est valide peu importe V_R .

Appliquons maintenant la condition (IV.12a) à la quantité $\bar{V}$; en prenant la variation par rapport à $|\phi\rangle$, on a:

$$\begin{aligned} \delta\bar{V} = & \{ [\langle\delta\phi|V_P|\phi\rangle + \langle\phi|V_P|\delta\phi\rangle] \langle\phi|\phi\rangle \\ & - [\langle\delta\phi|\phi\rangle + \langle\phi|\delta\phi\rangle] \langle\phi|V_P|\phi\rangle \} / \langle\phi|\phi\rangle^2 \end{aligned} \quad (\text{IV.16})$$

Etant donné que le pseudopotentiel V_P est hermitique et que les pseudo-fonctions d'onde sont réelles, il vient:

$$\delta\bar{V} = 0 = \frac{\langle\delta\phi|V_P|\phi\rangle - \langle\delta\phi|\phi\rangle\bar{V}}{\langle\phi|\phi\rangle} \quad (\text{IV.17})$$

i.e.

$$\langle\delta\phi|V_P|\phi\rangle = \langle\delta\phi|\phi\rangle\bar{V} \quad (\text{IV.18})$$

La variation $\delta\bar{V}$, au maximum, doit être nulle pour toutes variations de la pseudo-fonction d'onde $|\phi\rangle$ contenant un mélange d'états $|\psi_c\rangle$, ce qui

donne, en posant $|\delta\phi\rangle = \sum_c \alpha_c |\psi_c\rangle$:

$$\langle \psi_c | V_p | \phi \rangle = \bar{V} \langle \psi_c | \phi \rangle \quad (\text{IV.19})$$

Mais, d'après (IV.5) et (IV.10), $V_p = V + P O_p$ de sorte que

$$\langle \psi_c | P O_p | \phi \rangle = \langle \psi_c | (\bar{V} - V) | \phi \rangle \quad (\text{IV.20})$$

Examinons la quantité $\langle \psi_c | P$; d'après (IV.3) on a:

$$\begin{aligned} \langle \psi_c | P &= \sum_{c'} \langle \psi_c | \psi_{c'} \rangle \langle \psi_{c'} | \\ &= \sum_{c'} \delta_{cc'} \langle \psi_c | \\ &= \langle \psi_c | \end{aligned} \quad (\text{IV.21})$$

puisque les états de couches internes sont mutuellement orthogonaux;

l'éq.(IV.20) devient alors:

$$\langle \psi_c | P O_p | \phi \rangle = \langle \psi_c | P (\bar{V} - V) | \phi \rangle \quad (\text{IV.22a})$$

i.e.

$$P O_p | \phi \rangle = P (\bar{V} - V) | \phi \rangle \quad (\text{IV.22b})$$

soit

$$P O_p = P (\bar{V} - V) \quad (\text{IV.22c})$$

puisque, par définition, le pseudopotentiel opère sur la pseudo-fonction d'onde $|\phi\rangle$ (équations (IV.4), (IV.5) et (IV.10)); par conséquent, il vient:

$$V_p = V + P O_p = V + P(\bar{V} - V) \quad (\text{IV.23})$$

Il est commode d'extraire le potentiel ponctuel de l'expression (IV.23) en la réécrivant sous la forme:

$$V_p = V_{PI} + (V - V_{PI}) + P(\bar{V} - V) \quad (\text{IV.24})$$

ce qui montre clairement que les deux derniers termes représentent la correction de volume à l'hamiltonien ponctuel.

La première approximation de BSG consiste à supposer que les états de couches internes sont fortement liés (le modèle "tight-binding") et la deuxième, à négliger le recouvrement des orbitales ioniques en différents sites. De cette façon, l'opérateur projection devient:

$$P = \sum_k P_k \quad (\text{IV.25})$$

où P_k projette sur les orbitales internes de l'ion k . Dans ces approximations, V et V_{PI} sont séparables, c'est-à-dire qu'ils s'expriment comme des sommes de potentiels localisés sur les sites individuels:

$$V = \sum_k V_k \quad (\text{IV.26})$$

$$V_{PI} = \sum_k V_{PIk} \quad (\text{IV.27})$$

L'équation (IV.24) devient alors:

$$V_P = V_{PI} + \sum_k (V_k - V_{PI_k}) + \sum_k P_k (\bar{V} - \sum_k V_k) \quad (IV.28)$$

Dans le second terme, il est utile d'écrire:

$$\sum_{k'} V_{k'} = V_k + \sum_{k' \neq k} V_{k'} \equiv V_k + U_k \quad (IV.29)$$

et d'introduire la quantité

$$\sum_k (P_k V_{PI_k} - P_k V_{PI_k}) = 0 \quad (IV.30)$$

de sorte que (IV.28) devient:

$$\begin{aligned} V_P &= V_{PI} + \sum_k (V_k - V_{PI_k} + P_k \bar{V} - P_k V_k - P_k U_k + P_k V_{PI_k} - P_k V_{PI_k}) \\ &= V_{PI} + \sum_k [(1-P_k)(V_k - V_{PI_k}) - P_k V_{PI_k} + P_k (\bar{V} - U_k)] \end{aligned} \quad (IV.31)$$

Dans les expressions ci-dessus, V_k est le potentiel total dû à l'ion k et V_{PI_k} est le potentiel coulombien de la charge ponctuelle k . Le potentiel U_k , défini à l'éq.(IV.29), est alors donné par:

$$U_k = \sum_{k' \neq k} V_{k'} \simeq \sum_{k' \neq k} V_{PI_{k'}} \quad (IV.32)$$

On peut donc maintenant calculer la valeur moyenne de l'opérateur non-local V_P pour la pseudo-fonction d'onde $|\phi\rangle$:

$$\begin{aligned} \langle \phi | V_P | \phi \rangle &= \langle \phi | V_{PI} | \phi \rangle + \sum_k \langle \phi | [(1-P_k)(V_k - V_{PI_k}) \\ &\quad - P_k V_{PI_k} + P_k (\bar{V} - U_k)] | \phi \rangle \end{aligned} \quad (IV.33)$$

Bien que ce calcul soit en principe possible, il est plus simple de

tirer parti de la douceur de $|\phi\rangle$ et de l'aspect localisé de $V_p - V_{pI}$ pour négliger les variations de $|\phi\rangle$ sur les ions, i.e. de calculer la valeur moyenne de $V_p - V_{pI}$. Etant donné que chaque terme de la somme sur k est fortement localisé, on peut écrire (puisque $\bar{V}$ et U_k sont des constantes par rapport à l'intégration spatiale):

$$\langle \phi | V_p | \phi \rangle \simeq \langle \phi | V_{pI} | \phi \rangle + \sum_k C_k |\phi(r_k)|^2 \quad (IV.34)$$

où

$$C_k = A_k + (\bar{V} - U_k) B_k \quad (IV.35a)$$

et

$$A_k = \int (1 - P_k) (V_k - V_{pI_k}) d\mathbf{r} - \int P_k V_{pI_k} d\mathbf{r} \quad (IV.35b)$$

$$B_k = \int P_k d\mathbf{r} \quad (IV.35c)$$

BSG font alors la remarque suivante: pour les ions ayant la configuration de couches fermées, seules les orbitales s dans P_k donnent une contribution non nulle à C_k et, en particulier, P_k ne projette que la partie de U_k possédant la symétrie sphérique. Conséquemment, la dépendance de V_p sur le moment angulaire est supprimée lorsqu'on néglige les variations de $|\phi\rangle$ au voisinage des ions; la valeur moyenne de V_p est alors égale au potentiel simple V_p^δ :

$$V_p^\delta = V_{pI} + \sum_k C_k \delta(r - r_k) \quad (IV.36)$$

ce qui est apparent dans l'éq.(IV.34) puisque

$$|\phi(r_k)|^2 = \langle \phi(r) | \delta(r - r_k) | \phi(r) \rangle \quad (IV.37)$$

Dans l'éq.(IV.36), si les coefficients C_k sont égaux à 0, il est clair que l'on retrouve le modèle ponctuel de Gourary et Adrian (57G1,60G1). Les coefficients du pseudopotentiel, A_k et B_k , contiennent donc les effets de volume et sont caractéristiques des ions, comme nous le verrons au paragraphe suivant. Le potentiel U_k , pour sa part, dépend de la structure cristalline, y compris le défaut. Enfin on voit, en comparant (IV.12b) et (IV.34), que le pseudopotentiel V_p devra être évalué de façon self-consistante; ce problème sera abordé au paragraphe IV.3.A.

b. Les coefficients du pseudopotentiel.

Voyons comment les coefficients A_k et B_k de l'éq.(IV.35) peuvent être calculés. (Nous laisserons tomber ici l'indice k puisque le calcul est fait pour un type d'ion donné). On peut décomposer le potentiel total V de la façon suivante:

$$V = V_H + V_X \quad (IV.38)$$

où V_H est la contribution Hartree:

$$V_H(r_1) = -\frac{Z}{r_1} + \sum_n \int |\Psi_n(r_2)|^2 \frac{1}{|r_1 - r_2|} dr_2 \quad (IV.39)$$

et V_X représente l'interaction d'échange:

$$V_X \chi(i) = - \sum_n \left(\int \Psi_n^*(r_2) \frac{1}{|r_1 - r_2|} \chi(2) dr_2 \right) \Psi_n(r_1) \quad (IV.40)$$

où χ est une orbitale de spin. D'autre part, le potentiel V est non-

local à cause du terme d'échange, et le même pour tous les états, et de plus, il est hermitique assurant ainsi l'orthonormalité des Ψ_n .

Le paramètre A peut être exprimé comme une somme des contributions Hartree et d'échange:

$$A = A_H + A_X \quad (\text{IV.41})$$

ce qui montre, en substituant (IV.38) dans (IV.35b), que:

$$A_H = \int (1-P)(V_H - V_{PI}) d\mathbf{r} = \int P V_{PI} d\mathbf{r} \quad (\text{IV.42})$$

et

$$A_X = \int (1-P) V_X d\mathbf{r} \quad (\text{IV.43})$$

Avec l'expression proposée pour V (eq.(IV.38)), nous avons fait, dans l'appendice B, le calcul de A_H , A_X et B. La contribution Hartree est donnée par les équations (B.25), (B.20) et (B.22):

$$A_H = 4\pi \left\{ \int_0^\infty [V_H(r) - V_{PI}(r)] r^2 dr - \sum_n \int_0^\infty R_{n0}(r) r^2 dr \int_0^\infty R_{n0}(r) [V_H(r) - V_{PI}(r) - \frac{Q}{r}] r^2 dr \right\} \quad (\text{IV.44})$$

où

$$V_H(r) - V_{PI}(r) = 4\pi \int_r^\infty \rho(r') \left(\frac{1}{r'} - \frac{1}{r} \right) r'^2 dr' \quad (\text{IV.45a})$$

et

$$\rho(r) = \frac{1}{4\pi} \sum_n \sum_{l=0}^{n-1} 2(l+1) R_{nl}(r)^2 \quad (\text{IV.45b})$$

Nous avons adopté la convention habituelle pour la normalisation de la partie radiale de l'orbitale interne:

$$\int_0^\infty R_{nl}(r)^2 r^2 dr = 1 \quad (\text{IV.46})$$

Le terme d'échange est donné par (B.39) et (B.34):

$$A_x = 4\pi \sum_n \left\{ - \sum_{\ell=0}^{n-1} \int_0^\infty F_{n\ell}(r) R_{n\ell}(r) r^2 dr + \int_0^\infty R_{n0}(r) r^2 dr \sum_{\ell=0}^{n-1} \int_0^\infty R_{n0}(r) F_{n\ell}(r) R_{n\ell}(r) r^2 dr \right\} \quad (\text{IV.47})$$

où

$$F_{n\ell}(r) = \frac{1}{r^{\ell+1}} \int_0^r R_{n\ell}(r') r'^{\ell+2} dr' + r^\ell \int_r^\infty R_{n\ell}(r') \frac{1}{r'^{\ell+1}} dr' \quad (\text{IV.48})$$

Enfin, le paramètre B est donné par (B.40):

$$B = 4\pi \sum_n \left(\int_0^\infty R_{n0}(r) r^2 dr \right)^2 \quad (\text{IV.49})$$

En pratique, dans les calculs, les sommes sur n se font sur toutes les orbitales internes, i.e. sur tout les électrons orbitaux non-excités. Les fonctions d'onde pour ces orbitales ont été calculées par Clementi et Roetti avec une méthode Hartree-Fock (74Cl); les valeurs numériques de ces coefficients seront données plus loin, dans la section IV.4.A.

Cette méthode pseudopotentielle a été appliquée par BSG au calcul des énergies de la bande F dans les halogénures alcalins; la comparaison avec l'expérience se heurtant à quelques difficultés dans le cas des solides, ils ont estimé que l'écart était essentiellement attribuable au fait que le coefficient A est beaucoup plus grand que B de sorte que la correction de volume introduit un potentiel fortement répulsif autour des plus gros cations et fortement attractif autour des plus gros anions. L'effet est encore plus prononcé pour les états excités étant donné que leurs fonctions d'onde sont plus diffuses que celles de l'état fondamental de l'exciton. Pour éliminer ce problème,

BSG ont multiplié tous les A_i par un facteur T (désigné par α dans leur article (68B1)) qu'ils ont traité comme paramètre ajustable; ils obtiennent, comme valeur la plus appropriée, $T = .53$.

En fait, les calculs de BSG montrent que le pseudopotentiel sans réduction du paramètre A donne de bons résultats pour les énergies d'ionisation des ions alcalins. Ils en ont donc conclu que (i) la réduction de A est une propriété des ions appartenant à une structure cristalline (i.e. non isolés) et, (ii) la différence provient de l'utilisation, dans le calcul de A , des orbitales internes obtenues pour des ions isolés et, en partie, des variations de la pseudo-fonction d'onde dans la région ionique. La réduction de ce paramètre sera examinée en détail à la section IV.4.B, à la lumière des résultats obtenus pour l'exciton auto-capté dans les gaz rares solides et les halogénures alcalins.

C. L'hamiltonien.

Nous allons, dans ce paragraphe, décrire l'hamiltonien que nous avons utilisé pour calculer les niveaux d'énergie de l'exciton auto-capté dans l'approche pseudopotentielle de Bartram, Stoneham et Gash. Nous avons ici affaire à deux types de cristaux: inerte et ionique. Nous allons donc nous intéresser au cas le plus général, c'est-à-dire celui du réseau ionique; le cas du réseau inerte peut bien sûr être obtenu en tronquant les sommes impliquant les charges à seulement deux termes (rappelons-nous qu'il y a toujours au moins deux ions, ceux du système R_i^* ou X_i^{2-*}).

a. Energies cinétique et potentielle.

Tel qu'indiqué par l'éq.(IV.9), l'hamiltonien total du système est composé de deux contributions: l'énergie cinétique T et l'énergie pseudopotentielle V_p ; cette dernière se scinde elle-même en deux comme le montrent les équations (IV.31) et (IV.34): l'énergie coulombienne ponctuelle et le terme de volume. Afin d'éviter la confusion nous donnerons effectivement, dans ce qui suit, les opérateurs de potentiel électrostatique sous forme d'énergie, i.e. le potentiel multiplié par la charge de l'électron $-e$ ($=-1$ u.a.). Examinons donc une à une ces trois contributions.

- i) L'énergie cinétique; étant donné que le réseau est traité de façon discrète et que l'effet des ions sur l'énergie de l'électron est incluse de façon explicite dans le terme d'énergie potentielle, la masse de l'électron est égale à sa masse libre m_0 ($=1$ u.a.). L'opérateur énergie cinétique est donc:

$$T = -\frac{1}{2m_0} \nabla^2 = -\frac{1}{2} \nabla^2, \quad m_0=1 \quad (\text{IV.50})$$

(Encore ici, nous considérons que le trou est immobile de sorte que sa masse peut être prise comme étant infinie).

- ii) L'énergie coulombienne ponctuelle; le potentiel ponctuel V_{pi} est simplement égal à la somme des interactions coulombiennes entre l'électron et tous les ions (soit des points charges) du réseau:

$$V_{PI} = -e \sum_k \frac{z_k e}{|\underline{r} - \underline{r}_k|} = - \sum_k \frac{z_k}{|\underline{r} - \underline{r}_k|}, \quad e=1 \quad (\text{IV.51})$$

où $\underline{r}_k$ désigne la position de l'ion k , z_k sa charge et $\underline{r}$ la position de l'électron. Dans cette sommation, la distortion du réseau créée par la formation de la molécule peut être explicitement incluse en choisissant les $\underline{r}_k$ appropriés. De la même façon, pour les deux ions de la molécule, z_k est égale à la charge nette obtenue en tenant compte de la présence du trou (i.e. pour les gaz rares solides, $z_1 = z_2 = +1/2$ et $z_k = 0$ pour $k \neq 1, 2$, et pour les halogénures alcalins, $z_1 = z_2 = -1/2$, et $z_k = \pm 1$ pour $k \neq 1, 2$).

iii) La contribution de l'effet de volume; d'après les équations (IV.36) et (IV.35a), cette contribution au pseudopotentiel est donnée par:

$$V_{IS} = \sum_k [A_k + (\bar{v} - u_k) B_k] \delta(\underline{r} - \underline{r}_k) \quad (\text{IV.52})$$

La quantité u_k , que nous avons définie à l'éq.(IV.32), est égale à la somme des potentiels ponctuels subis par l'électron se trouvant sur le site k , ce qui, bien sûr, omet la contribution du site k lui-même. D'après (IV.32), on a donc:

$$u_k = -e \sum_{k' \neq k} V_{PI}(\underline{r}_k) = -e \sum_{k' \neq k} \frac{z_{k'} e}{|\underline{r}_k - \underline{r}_{k'}|} = - \sum_{k' \neq k} \frac{z_{k'}}{|\underline{r}_k - \underline{r}_{k'}|}, \quad e=1 \quad (\text{IV.53})$$

Si le réseau était parfait, i.e. s'il n'y avait aucun défaut et aucune distortion, alors u_k serait égale à l'énergie de Madelung. En effet, la constante de Madelung est donnée par

(76K1):

$$\alpha_M = a_0 \sum_{k' \neq k} \frac{z_{k'} e}{|r_k - r_{k'}|} \quad (\text{IV.54a})$$

de sorte que, en comparant avec (IV.52):

$$U_k = - \frac{2\alpha_M}{a_0} \quad (\text{IV.54b})$$

a_0 étant le paramètre de maille du réseau. Nous verrons à la section IV.5 comment U_k peut effectivement être calculé pour tenir compte de la distortion du réseau.

Le terme $\bar{V}$ apparaissant dans l'éq.(IV.52) a été défini à l'éq.(IV.12b): il est égal à la valeur moyenne du pseudopotentiel pour une fonction d'onde donnée, soit:

$$\bar{V} = \langle \phi | [V_{PI} + V_{IS}(\bar{V})] | \phi \rangle / \langle \phi | \phi \rangle \quad (\text{IV.55})$$

Ainsi, $\bar{V}$ est exprimé en fonction de lui-même à cause du terme V_{IS} ; ceci montre que l'énergie totale devra être obtenue de façon self-consistante, i.e. une valeur initiale de $\bar{V}$ est proposée, l'énergie totale et une seconde valeur de $\bar{V}$ sont calculées; cette dernière est réinsérée dans le calcul et le procédé itératif est poursuivi jusqu'à ce que des itérations successives ne modifient pas (ou peu, soit dans les limites de la précision désirée) la valeur de l'énergie totale. Ce point est assez subtil et sera étudié de plus près au paragraphe IV.3.A.

b. L'énergie de polarisation.

Les énergies obtenues avec l'hamiltonien du paragraphe C.a peuvent être corrigées pour tenir compte de la polarisation optique, tel que suggéré par Gourary et Adrian (60G1). Cette polarisation est due au fait que l'électron, dont la distribution de charge se trouve en partie à l'intérieur et en partie à l'extérieur du défaut, ne compense pas complètement la présence du trou. Leur calcul montre que l'énergie de polarisation totale peut être écrite:

$$E_{pol} = \sum_k -\frac{z_k}{r_k^2} d_k = -\sum_k \alpha_k \frac{z_k^2}{r_k^4} \quad (IV.56)$$

où z_k est la charge de l'ion k situé à une distance r_k du centre, α_k sa polarisabilité et d_k le moment dipolaire induit sur cet ion par la charge z_k .

Ils ont d'autre part établi que la contribution de la polarisation à l'énergie totale de l'électron est très faible, et encore plus faible lorsque l'interaction dipôle-dipôle est prise en considération. En fait, un tel calcul n'est qu'approximatif, puisqu'il néglige complètement le recouvrement entre les distributions de charge d'ions voisins; on ne peut donc considérer ce calcul que comme étant qualitatif. Nos calculs ont montré que ce terme, sous la forme (IV.56), produisait une contribution à l'énergie beaucoup plus importante que celle à laquelle on devrait raisonnablement s'attendre; cet effet est certainement dû à la forme très approximative de l'expression. Par conséquent, à défaut d'un calcul plus satisfaisant, et puisque de toutes façons cette correction devrait être faible (et à peu près égale pour

tous les niveaux), nous avons jugé préférable de la négliger complètement dans notre calcul.

IV.2. AMELIORATION PROPOSEE DE LA CORRECTION POUR L'EFFET DE VOLUME.

La représentation proposée par Bartram, Stoneham et Gash pour la correction de volume, soit une fonction delta centrée sur les sites atomiques, découlait logiquement d'une approximation, à savoir celle de négliger les variations de la pseudo-fonction d'onde au voisinage des ions; cette approximation a pour conséquence de supprimer la dépendance angulaire du pseudopotentiel V_p . Weber et Dick (69W1), dans un calcul similaire à celui de BSG pour le centre F, ont obtenu des résultats satisfaisants en rendant les fonctions d'essai rigoureusement constantes au voisinage des ions. Matthew et Green (71M1) ont fait remarquer que l'imposition de telles contraintes pouvait mener à des solutions erronées de la pseudo-équation de Schroedinger. Voyons donc pourquoi il a semblé nécessaire d'apporter des modifications au terme de volume de BSG.

A. Le problème: nécessité de l'amélioration.

Les calculs que nous avons faits sur l'exciton auto-capté dans les gaz rares solides (voir section IV.4) ont montré que lorsque la forme habituelle de la correction de volume est utilisée, soit une fonction delta, il peut surgir deux genres de problèmes:

- i) Le premier de ces problèmes a été soulevé par Matthew et Green (71M1). Si la fonction d'essai (ou fonction de base) proposée est trop flexible, tant pour la partie radiale que pour la

partie angulaire, on peut obtenir des énergies physiquement irréalistes et déraisonnablement basses. Cette anomalie provient du fait que la fonction de base aura tendance à prendre trop "à la lettre" cette représentation particulière de la correction de sorte qu'elle variera trop rapidement au voisinage du défaut (ce qui est d'ailleurs en désaccord avec l'hypothèse).

Il y a deux façons de remédier à cette situation: on peut soit utiliser une fonction de base moins flexible, soit remplacer la fonction delta par une représentation possédant une certaine étendue spatiale, par exemple une barrière de potentiel carrée dont la puissance est déterminée par celle de la fonction delta. Si ρ_0 est le rayon de cette barrière alors le pseudopotentiel de BSG serait reproduit dans la limite $\rho_0 \rightarrow 0$.

Matthew et Green suggèrent de prendre, pour ρ_0 , le rayon ionique; les résultats qu'ils ont obtenus pour les énergies d'ionisation des atomes alcalins (isolés) en utilisant cette méthode sont d'ailleurs en bon accord avec l'expérience. En outre, leurs calculs montrent que les résultats sont peu sensibles au choix de ρ_0 pourvu que celui-ci ne soit pas très différent du rayon ionique. Une représentation spatiale de la correction de volume devrait, en principe, supprimer les variations anormales de la fonction d'onde.

- ii) Dans le cas d'un système possédant la symétrie axiale, tel celui qui nous intéresse (voir figures II.4 et III.2), il

survient un nouveau genre de difficultés. Par exemple, pour les états moléculaires p, soit $\sigma_u (B_{3u})$ et $\pi_u (B_{1u}, B_{2u})$, la présence du terme de potentiel représenté par une fonction delta dans une direction particulière peut introduire de fortes erreurs dans le calcul de la position relative des différents niveaux d'énergie. Par exemple, la paire d'ions centraux dans notre système n'exerce son influence (à pleine puissance) que sur l'état B_{3u} alors que les états B_{1u} et B_{2u} ne sont pas du tout affectés par la correction à cause de sa forme ponctuelle (fig.IV.1.a); bien sûr, ces deux ions étant les plus rapprochés du défaut, ce sont eux qui contribuent le plus à la correction. De la même façon, les deux ions suivants, situés à une distance $a_0/2$ sur l'axe Oy de part et d'autre du centre géométrique du système, ne corrigent que l'orbitale B_{1u} , les autres orbitales p n'étant pas affectées. L'orbitale sphérique A_{1g} , pour sa part, est peu influencée par le choix particulier de la correction (fig.IV.1.b).

Il nous a donc semblé clair qu'une représentation plus réaliste de la correction de volume était désirable. En outre, il semble que l'écart systématique entre les résultats expérimentaux et pseudopotentiel des niveaux d'énergie de l'état B_{3u} de l'exciton auto-capté dans les halogénures alcalins (78W1) soit en grande partie attribuable à cet effet.

La façon la plus simple de remédier à ces deux problèmes est de remplacer la fonction delta par une barrière de potentiel carrée, tel que suggéré par Matthew et Green (voir paragraphe 'i'.ci-dessus).

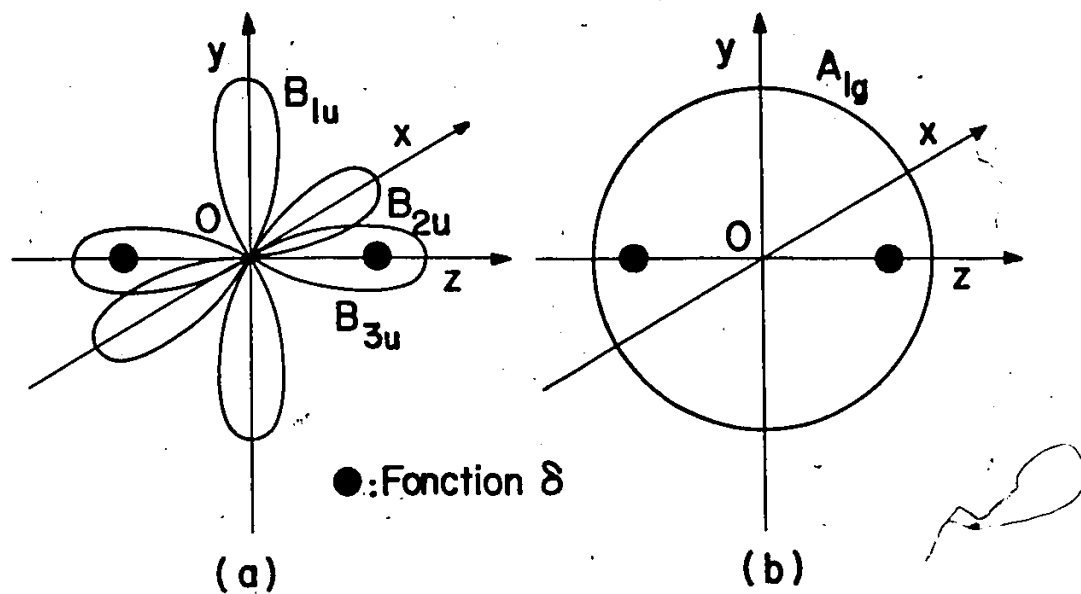


Figure IV.1: La correction de volume sous la forme d'une fonction delta et son effet sur (a) les orbitales B_{1u} , B_{2u} et B_{3u} (de type p) et (b) l'orbitale A_{1g} (de type s).

Examinons donc de plus près cette nouvelle forme de la correction.

B. Nouvelle représentation.

Nous proposons donc de mettre la correction de volume de l'éq.(IV.52) sous la forme d'une barrière de potentiel carrée:

$$V_{IS} = \sum_k C'_k \theta(|r - r_k| - \rho_k) \quad (IV.57a)$$

$$C'_k = A'_k + (\bar{V} - U_k) B'_k \quad (IV.57b)$$

où U_k est défini en (IV.53), et où r_k est la position de l'ion k et ρ_k le rayon de la barrière autour de cet ion (le choix de ce paramètre sera discuté en détail à la section IV.4.A). Les coefficients C'_k sont déterminés en stipulant que le volume de la barrière carrée soit égal à celui de la barrière delta ce qui revient, en fait, à prendre la moyenne sphérique des coefficients A_k et B_k du pseudopotentiel:

$$\int C_k \delta(r - r_k) dr = \int C'_k \theta(|r - r_k| - \rho_k) dr \quad (IV.58)$$

ce qui donne après un calcul simple:

$$C'_k = \frac{1}{\frac{4}{3} \pi \rho_k^3} C_k \quad (IV.59)$$

de sorte que la correction (IV.57a) devient:

$$V_{IS} = \sum_k \frac{1}{\frac{4}{3} \pi \rho_k^3} [A_k + (\bar{V} - U_k) B_k] \theta(|r - r_k| - \rho_k) \quad (IV.60)$$

Les coordonnées et la barrière de potentiel autour de l'ion k sont schématiquement représentées à la fig.IV.2.

Il est clair que le calcul des éléments de matrice du potentiel V_{p1} implique des intégrales à k centres et, autour de chaque centre, le potentiel possède la symétrie sphérique. Comme à l'habitude, ces potentiels peuvent être développés en expansion multipolaire de polynômes de Legendre (voir appendice C.b.i). Soit donc:

$$U(|\underline{r}-\underline{r}_k|) = \theta(|\underline{r}-\underline{r}_k| - \rho_k) \quad (\text{IV.61})$$

En accord avec (C.22), on peut écrire:

$$U(|\underline{r}-\underline{r}_k|) = \sum_{\ell} \frac{2\ell+1}{2} U_{\ell}(r, r_k) P_{\ell}(\cos \omega_k), \quad \omega_k = (\hat{\underline{r}}, \hat{\underline{r}}_k) \quad (\text{IV.62})$$

et, d'après (C.26), les coefficients de l'expansion, $U_{\ell}(r, r_k)$, sont donnés par:

$$U_{\ell}(r, r_k) = \int_{-1}^1 U(|\underline{r}-\underline{r}_k|) P_{\ell}(\cos \omega_k) d(\cos \omega_k) \quad (\text{IV.63})$$

Par définition, la transformée de Legendre est égale à la moyenne sphérique pondérée du potentiel pour un point donné et elle n'est non nulle que dans la région située à l'intérieur de la barrière, ce que nous avons représenté à la fig.IV.3. Ainsi, l'angle ω_k ne décrit pas tout l'espace angulaire; pour un rayon r donné, si on note θ_r l'angle entre $\underline{r}$ et $\underline{r}_k$, on peut écrire:

$$U(|\underline{r}-\underline{r}_k|) = \begin{cases} 1 & \cos \theta_r \leq \cos \omega_k \leq 1 \\ 0 & -1 \leq \cos \omega_k \leq \cos \theta_r \end{cases} \quad (\text{IV.64})$$

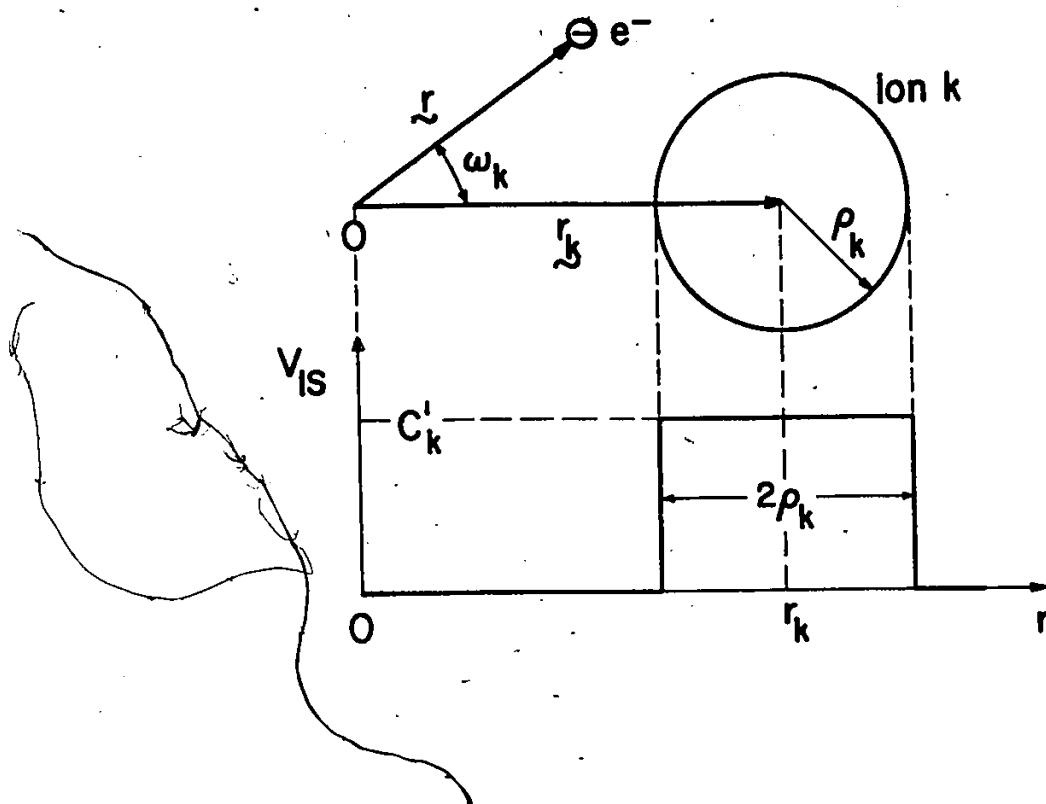


Figure IV.2: Les coordonnées de l'électron et de l'ion k par rapport à l'origine du système, et la barrière de potentiel carrée de hauteur C'_k autour de cet ion.

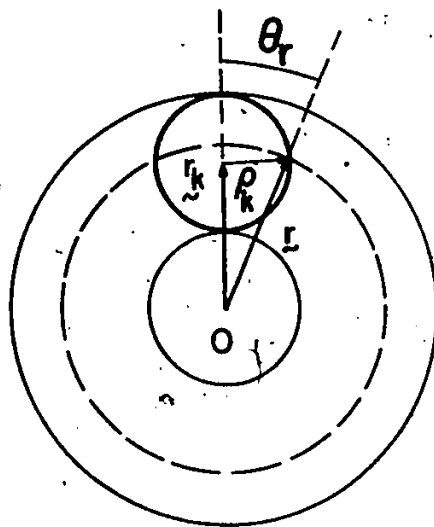


Figure IV.3: Représentation schématique de la transformée de Legendre de la barrière potentiel carrée; celle-ci n'est non nulle que dans la région intérieure au tore défini par $r_k - \rho_k < r < r_k + \rho_k$.

avec

$$r_k - \rho_k \leq r \leq r_k + \rho_k \quad (\text{IV.65})$$

Ainsi, en accord avec (IV.64), l'éq.(IV.63) devient:

$$U_2(r, r_k) = \int_{\cos \theta_r}^1 P_2(\cos \omega_k) d(\cos \omega_k) \quad (\text{IV.66})$$

où la quantité $\cos \theta_r$ est définie, pour un rayon donné r satisfaisant à l'éq.(IV.65), par (voir fig.IV.3):

$$\cos \theta_r = \frac{r^2 + r_k^2 - \rho_k^2}{2 r r_k} \quad (\text{IV.67})$$

En fait, les équations (IV.74) et (IV.75) ne font que décrire la région de l'espace où le potentiel est non nul, c'est-à-dire la région sur laquelle la transformée de Legendre doit être prise. On peut aisément vérifier notre calcul en évaluant:

$$V = \int_{r_k - \rho_k}^{r_k + \rho_k} \left[\int_{\cos \theta_r}^1 d(\cos \theta) \right] r^2 dr \int_0^{2\pi} d\phi \quad (\text{IV.68})$$

ce qui donne, en utilisant la relation (IV.67) pour $\cos \theta_r$:

$$V = \frac{4}{3} \pi \rho_k^3 \quad (\text{IV.69})$$

qui est, comme on s'y attendait, le volume de la région exclue où le potentiel est non nul. Formellement, on aurait pu évaluer $U_2(r, r_k)$ à partir de l'éq.(IV.63) en considérant la fonction $U(1r - r_k)$ comme décrivant une sphère de rayon ρ_k à une distance r_k de l'origine et en

intégrant sur tout l'espace. Il est cependant plus simple de procéder comme nous l'avons fait.

En pratique, les fonctions de base que nous avons choisies sont toutes d'ordre inférieur ou égal à 2 de sorte que les potentiels n'ont besoin d'être développés que jusqu'à l'ordre $l = 4$. Les polynômes de Legendre de l'éq. (IV.66) sont donnés dans plusieurs ouvrages (68S2, 60J1, etc.) et un calcul trivial donne immédiatement:

$$U_0 = c_1 r + c_2 + c_3 \frac{1}{r} \quad (\text{IV.70a})$$

$$U_2 = c_4 r^3 + c_5 r + c_6 \frac{1}{r} + c_7 \frac{1}{r^3} \quad (\text{IV.70b})$$

$$U_4 = c_8 r^5 + c_9 r^3 + c_{10} r + c_{11} \frac{1}{r} + c_{12} \frac{1}{r^3} + c_{13} \frac{1}{r^5} \quad (\text{IV.70c})$$

où les coefficients $c_1, \dots, c_{13}$, fonction de r_k et ρ_k , sont donnés dans la table C.2. Le potentiel V_{15} devient alors, en utilisant le théorème d'addition des harmoniques sphériques (C.27):

$$V_{15} = 2\pi \sum_k \frac{1}{\frac{4}{3}\pi \rho_k^3} C_k' \sum_{\ell} U_{\ell}(r, r_k) \sum_m Y_{\ell m}^*(\Omega_k) Y_{\ell m}(\Omega) \quad (\text{IV.71})$$

où

$$r_k - \rho_k \leq r \leq r_k + \rho_k$$

les coefficients C_k étant définis par l'éq. (IV.35).

Cette nouvelle représentation de la correction de volume, bien qu'elle demande plus de calculs que celle de BSG, devrait en principe, d'après les arguments du paragraphe A, donner des énergies plus réalistes. Avant de présenter les résultats obtenus avec ce modèle, nous allons d'abord discuter la méthode de calcul proprement dite.

IV.3. LE CALCUL DES NIVEAUX D'ENERGIE.

L'hamiltonien pour le système ayant été décrit, nous pouvons maintenant évaluer l'énergie des états qui nous intéressent. Avant de passer au calcul même des éléments de matrice, il est nécessaire de donner quelques précisions en ce qui concerne notamment le problème de l'évaluation de l'énergie totale self-consistante du système et celui du choix des fonctions de base. Après avoir analysé en détail ces deux questions, les éléments de matrice seront explicitement donnés au paragraphe C.

A. Le principe de la self-consistance.

Nous avons mentionné, au moment de la description du pseudo-hamiltonien, que l'énergie devait être calculée de façon self-consistante (voir la discussion suivant l'éq.(IV.37)) puisque le pseudopotentiel V_p est dépendant de la constante $\bar{V}$ qui est en retour déterminée par la valeur moyenne de V_p (équations (IV.12b), (IV.34) et (IV.35a)). D'autre part, la forme analytique du pseudopotentiel dans la version de BSG a été obtenue en prescrivant que $\bar{V}$ maximise V_p (eq.(IV.12a)). Examinons de plus près le principe de cette self-consistance; nous utiliserons la représentation delta de la correction de volume mais le résultat serait le même si cette correction avait la forme d'une barrière carrée.

L'énergie totale du système est donnée, d'après (IV.9) et (IV.31), par:

$$E = \langle \phi | (T + V_p) | \phi \rangle = \langle \phi | (T + V_{p1} + V_{p2}) | \phi \rangle \quad (\text{IV.72})$$

ce qui devient, en utilisant (IV.34) et (IV.35):

$$E = \bar{T} + \bar{V}_{p1} + \sum_k [A_k + (\bar{V} - u_k) B_k] |\phi(r_k)|^2 \quad (\text{IV.73a})$$

où

$$\bar{T} = \langle \phi | T | \phi \rangle \quad (\text{IV.73b})$$

et

$$\bar{V}_{p1} = \langle \phi | V_{p1} | \phi \rangle \quad (\text{IV.73c})$$

(Nous considérons ici, pour simplifier, que les fonctions de base sont proprement normalisées). Toutes les quantités dans l'expression (IV.73a) sont connues sauf, à priori, la constante $\bar{V}$ et la fonction variationnelle $|\phi\rangle$; cependant, étant donné que le pseudopotentiel a été obtenu en maximisant $\bar{V}$, on peut considérer cette constante comme étant définie, bien que pour l'instant inconnue. L'énergie E est obtenue variationnellement par rapport à un ou plusieurs paramètres définissant $|\phi\rangle$.

Si on combine (IV.12b) et (IV.72) on obtient:

$$E = \bar{T} + \bar{V} \quad (\text{IV.74})$$

ce qui donne, après identification avec (IV.73a):

$$\bar{V} = \bar{V}_{p1} + \sum_k (A_k - u_k B_k) |\phi(r_k)|^2 + \bar{V} \sum_k B_k |\phi(r_k)|^2 \quad (\text{IV.75})$$

et l'on peut écrire $\bar{V}$ de la façon suivante:

$$\bar{V} = \frac{\bar{V}_P + \sum_k (A_k + U_k B_k) |\phi(r_k)|^2}{1 - \sum_k B_k |\phi(r_k)|^2} \quad (\text{IV.76})$$

On pourrait alors être tenté de substituer cette expression dans l'éq.(IV.74) pour l'énergie totale, et ainsi déterminer $\bar{V}$ par un simple calcul variationnel par rapport à $|\phi\rangle$ (qui est maintenant la seule inconnue). Etant donné que, d'après (IV.76), $\bar{V}$ dépend du paramètre α de la fonction d'onde, un tel calcul ferait de $\bar{V}$ une quantité elle-même variationnelle. Or, ceci est tout à fait contraire à l'essence de la théorie, puisque $\bar{V}$ est une constante de définition du pseudopotentiel, ce qui ne signifie pas qu'elle ne dépende pas de α (ce que montre bien l'éq.(IV.12b)), mais plutôt que ce n'est pas une quantité variationnelle; en d'autres mots, l'éq.(IV.76) n'est valide que dans la mesure où la fonction de base est elle-même connue (ou, en approximation, optimisée).

Comment alors peut-on évaluer $\bar{V}$? On peut, par exemple, procéder "à tâtons": on propose une valeur initiale de cette quantité que l'on croit être raisonnable pour une fonction $|\phi\rangle$ entièrement précisée, puis on évalue le côté droit de l'expression (IV.75). Si la valeur calculée de $\bar{V}$ est identique à celle qui est proposée, alors celle-ci est la bonne; sinon, il faut proposer une nouvelle valeur et répéter le procédé jusqu'à ce que les deux coïncident. En fait, cette méthode est parfaitement équivalente à un calcul itératif; dans un tel cas, l'énergie totale E est calculée à l'aide de (IV.73a) pour une valeur initiale de $\bar{V}$ et minimisée par variation; $\bar{V}$ est alors réévaluée à l'aide de (IV.74), la nouvelle valeur réinsérée dans le calcul et ainsi de suite jusqu'à ce que les énergies obtenues après des itérations successives diffèrent de peu (dans les limites de la précision désirée).

L'énergie totale du système est alors approximativement égale à l'énergie obtenue après la dernière itération.

Ces observations ne nous empêchent nullement de calculer l'énergie de façon variationnelle. Toutefois, à chaque variation du paramètre, il faut imposer à $\bar{V}$ d'être calculée de façon self-consistante. En pratique, cela signifie que l'énergie est évaluée pour une famille de fonctions $\phi(\alpha)$ où α varie par pas discrets; l'énergie approximative est alors obtenue en choisissant la fonction produisant la plus basse énergie. Par ailleurs, l'équation séculaire peut être résolue de la même façon qu'avant, une fois les fonctions de base individuelles optimisées.

Il faut admettre que la différence entre les deux approches est assez subtile puisque $\bar{V}$, sans être lui-même variationnel, dépend de la valeur précise du paramètre α . On peut d'ailleurs montrer, par un calcul simple sur l'atome d'hydrogène, qu'il y a une différence entre les résultats analytiques obtenus avec l'une et l'autre méthode (78L2): les deux pseudopotentiels diffèrent par un terme d'ordre α^2 (α étant le paramètre variationnel de l'orbitale $e^{-\alpha r}$) qui est probablement, en général, assez petit. Pour comprendre l'effet de ce terme, nous avons reproduit le calcul du potentiel d'ionisation des atomes alcalins, cité en exemple par BSG (68B1), mais en définissant $\bar{V}$ analytiquement; en utilisant leur équation (4.4), l'énergie d'ionisation I est donnée par

$$I = \bar{T} + \bar{V} = -\frac{3}{14} \gamma^2 + \frac{-9\gamma/7 + 2\gamma A/14\pi}{1 - 2\gamma^3 B/14\pi}$$

où γ est le même paramètre variationnel que dans leur équation (4.1).

Nous avons alors obtenu exactement les mêmes résultats qu'ils avaient

produit de manière self-consistante. Cependant, pour un calcul plus élaboré, il a été presque impossible d'obtenir des résultats consistants et, dans certains cas, l'énergie n'avait pas même de minimum; c'est donc dire qu'il est absolument essentiel d'aborder le problème de façon self-consistante.

B. Les fonctions d'onde.

Comme nous l'avons mentionné plus haut, l'énergie de l'état A_{1g} converge moins rapidement que celle des autres états. Afin d'obtenir de meilleures énergies, nous avons donc inclus, dans la fonction d'onde de cet état, des fonctions de base d'ordre $\ell = 2$, de sorte que les potentiels doivent être développés jusqu'à l'ordre $\ell = 4$.

Nous avons le choix d'exprimer ces fonctions de base soit en harmoniques cubiques (76S2, 54B1, 47V1), c'est-à-dire en combinaison linéaire de polynômes en x , y et z , soit, comme précédemment, en harmoniques sphériques ce qui introduit dans le calcul des éléments de matrice des intégrales que l'on doit évaluer à l'aide des coefficients de Clebsch-Gordan (64M1).

De plus, il nous était possible d'exprimer ces fonctions de base sous forme symétrisée ou non, c'est-à-dire soit en formant des combinaisons linéaires de fonctions possédant la symétrie de l'état considéré (voir appendice A), soit en résolvant l'équation séculaire pour plusieurs fonctions arbitrairement choisies. Par exemple, dans le cas de A_{1g} , le calcul peut être fait avec des fonctions non symétrisées puisque la plus basse valeur propre obtenue après diagonalisation de la matrice séculaire représente nécessairement l'énergie de cet état. Pour un autre niveau, cependant, certains problèmes peuvent surgir; on

pourrait, en principe, reconnaître les énergies propres à l'état en examinant la fonction d'onde obtenue après diagonalisation: la symétrisation devrait se faire de façon implicite en rejetant les composantes qui ne sont pas de symétrie appropriée en rendant petits leurs coefficients de combinaison (voir section III.1.D.b).

La différence entre les quatre alternatives qui s'offraient à nous (à savoir harmoniques sphériques ou cubiques, symétrisées ou non) se situe principalement au niveau du calcul numérique lui-même: temps et aisance de programmation. Nous avons, en un premier temps, fait un calcul complet en termes d'harmoniques sphériques non symétrisées. Il s'est avéré que cette formule est peu commode parce que (i) il faut utiliser un plus grand nombre de fonctions de base pour atteindre la convergence, (ii) on ne peut définir d'une manière générale les intégrales d'un produit de trois harmoniques: les coefficients de Clebsch-Gordan doivent être fournis explicitement, (iii) le calcul doit être entièrement fait en nombres complexes et, enfin, (iv) il y a mélange des différents états tel qu'expliqué ci-dessus.

En un second temps, nous avons donc fait un calcul utilisant cette fois des harmoniques cubiques symétrisées pour les raisons suivantes: (i) celles-ci sont directement disponibles pour la symétrie cubique (54B1), (ii) il n'y a aucune possibilité de mélange et de confusion entre les différents états, (iii) on peut, en principe, utiliser un plus petit nombre de fonctions de base, (iv) on évite l'utilisation de nombres complexes parce que les harmoniques cubiques sont réelles et (v) on réduit les problèmes de programmation et les risques d'erreur parce que, maintenant, les intégrales de produits de trois harmoniques sont calculées explicitement; les éléments de matrice

peuvent donc être évalués d'une manière entièrement générale.

Voyons maintenant quelle forme prennent les différentes fonctions de base. Tout comme à la section III.1.B.b, la partie radiale peut être représentée par une orbitale de Slater ($r^m e^{-\alpha r}$). Dans le cas des harmoniques sphériques, nous avons utilisé, pour la partie angulaire de A_{1g} , des termes d'ordre $\ell=0$ et 2, et d'ordre $\ell=1$ seulement pour les autres états (B_{1u} , B_{2u} , B_{3u}) puisque l'énergie de ces états converge rapidement.

En ce qui concerne les harmoniques cubiques, nous avons mentionné plus haut que des tables avaient été dressées pour les fonctions de base des représentations irréductibles de tous les sous-groupes du groupe cubique O_h (5481). Tel qu'indiqué dans l'appendice A, notre système possède la symétrie du sous-groupe D_{2h} . Les tables de Bell donnent ces fonctions de base dans un système de coordonnées autre que celui que nous avons adopté; afin de pouvoir les utiliser directement, nous avons fait le second calcul en adoptant ce second système (fig.IV.4). Si (x,y,z) représente notre système et (x',y',z') celui de Bell, la transformation se fait comme suit:

$$x' = x \quad (IV.77a)$$

$$y' = \frac{1}{\sqrt{2}} (y + z) \quad (IV.77b)$$

$$z' = \frac{1}{\sqrt{2}} (-y + z) \quad (IV.77c)$$

Etant donné que chaque fonction de base d'ordre ℓ s'exprime comme une combinaison linéaire de polynômes d'ordres m différents, nous désignerons par $Z_{\ell m}$ une harmonique particulière d'ordre ℓ pour une

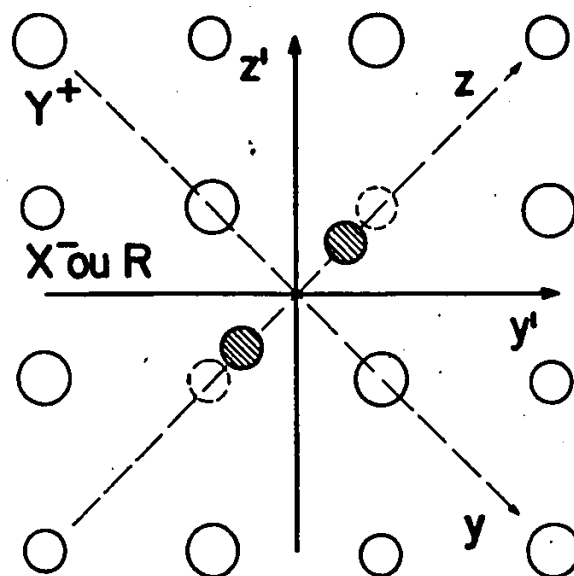


Figure IV.4: Notre système de coordonnées (x,y,z) et celui de Bell (x',y',z') ; le défaut est réparti sur les deux ions centraux (hachurés). Dans un réseau de gaz rare, les sites occupés par les ions Y^+ (dans les halogénures alcalins) sont vacants.

ℓ	$Z_{\ell\mu}$	Γ	Fonctions de base
0	Z_{01}	A_{1g}	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$
1	Z_{11}	B_{3u}	$\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \frac{1}{r} (y + z)$
1	Z_{12}	B_{2u}	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{1}{r} x$
1	Z_{13}	B_{1u}	$\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \frac{1}{r} (y - z)$
2	Z_{21}	A_{1g}	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}} \frac{1}{r^2} (2x^2 - y^2 - z^2)$
2	Z_{22}	A_{1g}	$\sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{1}{r^2} yz$
4	Z_{41}	A_{1g}	$\sqrt{\frac{525}{64\pi}} \left[\frac{1}{r^4} (x^4 + y^4 + z^4) - \frac{3}{5} \right]$
4	Z_{42}	A_{1g}	$\sqrt{\frac{735}{64\pi}} \left[\frac{1}{r^4} (2x^4 - y^4 - z^4) - \frac{1}{r^2} \frac{2}{7} (2x^2 - y^2 - z^2) \right]$
4	Z_{43}	A_{1g}	$\sqrt{\frac{2205}{16\pi}} \left[\frac{1}{r^4} x^2 yz - \frac{1}{r^2} \frac{1}{7} yz \right]$

Table IV.1: Les fonctions de base des représentations irréductibles du sous-groupe D_{2h} , dans le système de coordonnées de Bell (nous avons omis les "primes" pour simplifier la notation). Les fonctions de base d'ordre $\ell = 4$ ne sont utilisées que dans les expansions des potentiels.

symétrie donnée où μ est maintenant un indice muet. Les fonctions de base correspondant aux différentes représentations irréductibles du sous-groupe D_{2h} qui nous intéressent sont données dans la table IV.1 (voir appendice A et les tables de Bell (5481)). Cette table donne également les fonctions de base nécessaires à l'expansion des potentiels (qui sont développés jusqu'à l'ordre $\ell=4$); pour simplifier la notation, nous avons omis les indices 'prime' des coordonnées.

C. Les éléments de matrice de l'hamiltonien:

En accord avec la section IV.1.C.a, l'hamiltonien total du système excitonique est donné par:

$$H = T + V_{PI} + V_{IS}$$

$$= -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_k \frac{z_k}{|r - r_k|} + V_{IS} \quad (IV.78)$$

où V_{IS} prend la forme soit d'un potentiel delta, soit d'un potentiel carré, i.e. d'après (IV.52) et (IV.60):

$$V_{IS}^{\delta} = \sum_k [A_k + (\bar{V} - u_k) B_k] \delta(r - r_k) \quad (IV.79a)$$

et

$$V_{IS}^{\theta} = \sum_k \frac{1}{\frac{4}{3}\pi p_k^3} [A_k + (\bar{V} - u_k) B_k] \theta(|r - r_k| - p_k) \quad (IV.79b)$$

p_k étant le rayon de la barrière autour de l'ion k .

Nous avons d'autre part exprimé la partie angulaire des fonctions de base soit sous forme d'harmoniques sphériques (complexes) non symétrisées, soit sous forme d'harmoniques cubiques (réelles) symétrisées, multipliées par une orbitale de Slater: $r^{\lambda} e^{-\kappa r}$.

✓ Désignons plus généralement par $X_{\ell\mu}$ ces harmoniques et posons, pour les éléments de matrice de l'hamiltonien entre deux telles fonctions de base:

$$H_{ij} = \langle \psi_i | H | \psi_j \rangle = T_{ij} + V_{p1ij} + V_{Isij} \quad (IV.80)$$

où

$$\psi_i = N_i r^{n_i} e^{-\alpha_i r} X_{\ell_i \mu_i}(\Omega), \quad n_i = n_i - 1 \quad (IV.81)$$

et où la norme N_i est définie en (C.6). Les différentes contributions ont été évaluées dans l'appendice C.3 et nous ne mentionnerons ici que les principaux résultats.

i) L'énergie cinétique; l'opérateur est hermitique et l'on a, d'après (C.61):

$$\begin{aligned} T_{ij} &= \langle \psi_i | T | \psi_j \rangle \\ &= -\frac{1}{2} N_i N_j \left[\alpha_j^2 \frac{(n_i' + n_j' + 2)!}{(\alpha_i + \alpha_j)^{n_i' + n_j' + 3}} - 2\alpha_j (n_j' + 1) \frac{(n_i' + n_j' + 1)!}{(\alpha_i + \alpha_j)^{n_i' + n_j' + 2}} \right. \\ &\quad \left. + (n_j'(n_j' + 1) - \ell_j(\ell_j + 1)) \frac{(n_i' + n_j')!}{(\alpha_i + \alpha_j)^{n_i' + n_j' + 1}} \right] \delta_{\ell_i \ell_j} \delta_{\mu_i \mu_j} \quad (IV.82) \end{aligned}$$

ii) Le potentiel coulombien ponctuel; ce potentiel doit être développé en expansion multipolaire (éq.(C.64a)):

$$V_{p1} = \sum_{\ell} u_{\ell} \quad (IV.83a)$$

où, d'après (C.66):

$$u_{\ell} = \begin{cases} -\frac{4\pi}{2\ell+1} r^{\ell} \sum_k \frac{z_k}{r_k^{\ell+1}} \sum_{\mu} X_{\ell\mu}^*(\Omega_k) X_{\ell\mu}(\Omega), & r < r_k \\ -\frac{4\pi}{2\ell+1} \frac{1}{r^{\ell+1}} \sum_k z_k r_k^{\ell} \sum_{\mu} X_{\ell\mu}^*(\Omega_k) X_{\ell\mu}(\Omega), & r > r_k \end{cases} \quad (IV.83b)$$

L'énergie coulombienne ponctuelle s'écrit donc, en accord avec (C.68):

$$\begin{aligned}
 V_{PI_{ij}} &= \langle \psi_i | V_{PI} | \psi_j \rangle \\
 &= N_i N_j \sum_{\ell} \frac{-4\pi}{2\ell+1} \sum_{\mu} \int X_{\ell, \mu}^*(\Omega) X_{\ell, \mu}(\Omega) X_{\ell, \mu}(\Omega) d\Omega \\
 &\quad \times \sum_c \left\{ \left[\int_{r_c}^{\infty} \frac{1}{r^{\ell+1}} r^{n_i+n_j+\ell+2} e^{-(\alpha_i+\alpha_j)r} dr \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. + r_c^{\ell} \int_{r_c}^{\infty} r^{n_i+n_j-\ell-1+2} e^{-(\alpha_i+\alpha_j)r} dr \right] \sum_{k(c)} z_k X_{\ell, \mu}^*(\Omega_k) \right\} \quad (IV.84)
 \end{aligned}$$

où nous avons scindé la somme sur les ions en une somme sur les couches c de rayon r_c autour du défaut et une somme sur les ions k de la couche c . Les intégrales radiales sont évaluées analytiquement à l'aide de (C.36) et les intégrales angulaires sont discutées en détail dans l'appendice C (équations (C.71) et (C.78)).

iii) La correction de volume; dans le cas où cette correction a la forme d'un potentiel delta (IV.79a), on obtient immédiatement:

$$\begin{aligned}
 V_{PI_{ij}}^{\delta} &= \langle \psi_i | V_{PI}^{\delta} | \psi_j \rangle \\
 &= N_i N_j \sum_k [A_k + (\bar{V} - U_k) B_k] r_k^{n_i+n_j} e^{-(\alpha_i+\alpha_j)r_k} \\
 &\quad \times X_{\ell, \mu}^*(\Omega_k) X_{\ell, \mu}(\Omega_k) \quad (IV.85)
 \end{aligned}$$

Par contre, si elle prend la forme d'un potentiel carré (IV.79b), il est nécessaire de la développer en expansion multipolaire, ce qui donne (eq.(C.94)):

$$V_{ij}^0 = \langle \psi_i | V_{ij}^0 | \psi_j \rangle$$

$$= 2\pi N_i N_j \sum_k \frac{1}{\frac{4}{3}\pi P_k^3} [A_k + (\bar{V} - U_k) B_k] \sum_{l, r, p_k} \int_0^{r_k + P_k} r^{n_i + n_j + 2} e^{-(U_i + U_j)r} U_k(r, r_k) dr$$

$$\sum_{\mu} X_{j,\mu}^*(\omega_k) X_{j,\mu}^*(\omega) X_{j,\mu}(\omega) X_{j,\mu}(\omega) d\omega \quad (\text{IV.86})$$

Les coefficients U_k de l'expansion sont déterminés par l'éq.(C.93) et la table C.2; les paramètres apparaissant dans ces équations ont tous été définis plus haut.

L'énergie d'un état quelconque de l'exciton peut maintenant être obtenue en utilisant la méthode variationnelle que nous avons décrite au paragraphe III.1.D.b. Plus précisément, nous appliquons d'abord cette méthode à plusieurs fonctions de base individuelles, du type de celles qui ont été proposées au paragraphe IV.3.B, et pour chacune d'elles, nous optimisons l'énergie par variation du paramètre α de la partie radiale (eq.(IV.81)). Nous formons ensuite des combinaisons linéaires de ces fonctions puis nous résolvons l'équation séculaire (68B2) par diagonalisation de la matrice hamiltonienne; la matrice de recouvrement est donnée par (C.8):

$$S_{ij} = N_i N_j \frac{(n_i + n_j + 2)!}{(\alpha_i + \alpha_j)^{n_i + n_j + 3}} \delta_{l,l_j} \delta_{\mu_i, \mu_j} \quad (\text{IV.87})$$

Les résultats obtenus avec cette méthode pseudopotentielle pour le calcul des niveaux d'énergie de l'exciton sont présentés dans les paragraphes suivants.

IV.4. UN RESEAU INERTE: LES GAZ RARES SOLIDES.

Voyons d'abord ce cas parce qu'il est plus simple à traiter que celui d'un réseau ionique; en effet, les seuls ions présents ici sont ceux du défaut (i.e. la molécule) et chacun porte une charge $+1/2$.

A. Les paramètres de calcul.

Le premier élément requis, dans ce calcul que nous avons qualifié de "discret", est la position de tous les sites du réseau, pour lesquels nous devons évaluer le potentiel coulombien ponctuel et la correction de volume. Le réseau cubique à faces centrées peut être généré, si l'origine se trouve sur un site, par le critère:

$$\underline{r} = (n_1 \underline{i} + n_2 \underline{j} + n_3 \underline{k}) a_0 \quad (\text{IV.88a})$$

où a_0 est le paramètre de maille, sous la condition:

$$(n_1 + n_2 + n_3) \text{ pair} \quad (\text{IV.88b})$$

Nous pouvons alors opérer des translations ou des rotations pour amener l'origine du système au point désiré (fig.IV.4).

Bien sûr, les deux ions moléculaires n'obéissent pas aux équations (IV.88) puisque nous avons vu qu'ils subissaient une distortion au moment de la formation du système R_2^* ou X_2^{2-*} . Nous avons pris, pour leur position $\underline{r}$ par rapport au mi-point du système (soit la demie de la distance inter-ionique) les valeurs obtenues par

Druger et Knox (69D1) et discutées à la section III.2.A.a pour le calcul de la masse efficace. Ce paramètre et α , sont indiqués dans la table IV.3.

Les paramètres du pseudopotentiel, A_k et B_k (éq.(IV.79)), doivent être déterminés pour les deux types d'ions en présence dans le réseau, soit R° et $R^{+1/2}$. Dans le cas de R° , ils peuvent être évalués en utilisant, dans les équations (IV.44), (IV.47) et (IV.49) pour les R_{nl} , les fonctions d'onde atomiques calculées par Clementi et Roetti (74C1). De telles fonctions n'existent évidemment pas pour l'ion $R^{+1/2}$; tout comme Song, Stoneham et Harker (75S1) nous avons pris, pour les paramètres de volume de $R^{+1/2}$, la moyenne des valeurs calculées pour R° et R^{+1} ce qui, bien sûr, n'est qu'une approximation (justifiable, à défaut de faire mieux). Notre programme d'ordinateur évalue séparément, pour le terme d'échange, la contribution de l'état singulet et celle de l'état triplet; le coefficient A_k est donc obtenu en faisant la moyenne de ces deux contributions (puisque nous ne les distinguons pas dans le calcul de l'énergie). La valeur de ces coefficients est indiquée à la table IV.2 et l'on notera, d'après (IV.35), que A s'exprime en unités de (énergie) $\times$ (longueur)³ et B de (longueur)³.

Le rayon ρ de la barrière de potentiel carrée autour d'un ion quelconque est plus difficile à évaluer. Tout comme nous l'avions fait pour la correction de la cellule centrale, il est raisonnable de supposer que le rayon de cette barrière soit égal au rayon ionique cristallin, ce qui soulève des problèmes dans le cas de $R^{+1/2}$; on pourrait en effet prendre la moyenne des rayons de R° et R^{+1} , ce qui donne une valeur légèrement supérieure à la demie de la distance inter-ionique de la molécule, r_e . Plutôt que d'ajuster ρ , nous avons

	A_H	1A_x	A_x	3A_x	1A	A	3A	B
Ar^0	33.554		-.942			32.612		93.976
$Ar^{+1/2}$	77.074	2.052		.968	79.126	78.584	78.042	87.626
Ar^{+1}	120.594	5.046		2.878	125.640		123.472	81.264
Kr^0	38.285		1.069			39.354		131.484
$Kr^{+1/2}$	93.525	3.403		1.436	96.928	95.945	94.961	123.446
Kr^{+1}	148.765	5.737		1.803	154.502		150.568	115.404
Xe^0	42.669		4.508			47.177		212.487
$Xe^{+1/2}$	119.211	7.181		4.455	126.392	125.029	123.666	199.401
Xe^{+1}	195.753	9.854		4.402	205.607		200.155	186.315

Table IV.2: Les coefficients A et B du pseudopotentiel pour les ions R^0 , $R^{+1/2}$, R^{+1} considérés; A et B s'expriment en unités de Rydberg (Bohr)³ et (Bohr)³ respectivement. A est obtenu en prenant la moyenne de 1A et 3A .

	a_0 (a)	r_0 (a)	$\rho(R^0)$ (b)	$\rho(R^{+1/2})$ (c)
Ar	10.036	2.236	2.911	2.236
Kr	10.669	2.377	3.195	2.377
Xe	11.527	2.568	3.592	2.568

Table IV.3: Le paramètre de maille a_0 , la distance d'équilibre r_0 de la molécule R_2^* et le rayon ρ de la correction de volume pour les gaz rares solides (en unités atomiques).

Sources: (a) 69D1; (b) 60P1; (c) voir texte.

préférez le considérer de valeur égale à r_0 pour les deux ions centraux seulement; le problème ne se pose pas pour les autres atomes du réseau pour lesquels nous avons adopté le rayon atomique de Pauling (60P1). Ces données sont également indiquées à la table IV.3.

Examinons maintenant la constante U_k apparaissant dans le terme de volume (équations (IV.85) et (IV.86)). Cette quantité a été définie au paragraphe IV.1.C.a et l'on a, d'après (IV.53):

$$U_k = - \sum_{k' \neq k} \frac{z_{k'}}{|r_k - r_{k'}|} \quad (\text{IV.89})$$

Mais, dans le cas d'un réseau inerte, z_k n'est non nul que pour les deux ions moléculaires: $z_1 = z_2 = 1/2$; on a donc, pour un atome quelconque du réseau, puisque $r_1 = r_2$ et $r_3 = -r_2$:

$$U_k = -\frac{1}{2} \left[\frac{1}{|r_k - r_1|} + \frac{1}{|r_k + r_1|} \right], \quad k \neq 1, 2 \quad (\text{IV.90})$$

où les coordonnées des vecteurs r_k et r_2 ont été déterminées plus haut. Dans le cas particulier où k représente l'un des ions de la molécule, seul l'autre ion contribue à U_k et l'on a immédiatement:

$$U_k = -\frac{1}{4r_0}, \quad k=1, 2 \quad (\text{IV.91})$$

(Nous verrons que dans le cas d'un réseau ionique, le problème de l'évaluation de U_k n'est plus aussi simple).

Nous avons donc maintenant en main tous les ingrédients nécessaires au calcul des niveaux d'énergie; nous les avons obtenus pour différents degrés d'approximation et les résultats sont présentés dans

les paragraphes suivants. Dans tous les cas, l'énergie a été calculée de façon self-consistante à une précision de .001 Rydberg.

B. Résultats dans la version de Bartram, Stoneham et Gash.

Les paramètres A et B du pseudopotentiel ont été évalués en supposant que la pseudo-fonction d'onde variait peu dans la région ionique ce qui, bien sûr, est une simplification. Comme nous l'avons mentionné plus haut, BSG ont introduit un facteur semi-empirique T affectant les paramètres A lorsque l'ion sous considération ne se trouve pas au centre du défaut et ils ont obtenu, comme valeur optimale, $T = .53$. Ce problème a été examiné pour notre cas particulier et nous en avons conclu que pour l'exciton auto-capté des résultats raisonnables étaient obtenus en utilisant le même critère que pour les centres colorés dans les réseaux ioniques; nous avons donc fixé $T = 1.0$ pour les ions centraux et $T = .53$ pour les autres: nous n'avons pas essayé de l'ajuster pour optimiser les résultats.

a. Représentation ponctuelle de l'effet de volume des ions.

En un premier temps, nous avons utilisé la forme conventionnelle de la correction de volume telle que suggérée par BSG, soit un potentiel delta (équ.(IV.79a)). Nous n'avons utilisé, dans tous les cas, qu'une seule orbitale Slater multipliée par l'harmonique sphérique d'ordre le plus bas. Par exemple, dans le cas de A_{1g} , une fonction de base de type 2s ($r e^{-\alpha r} Y_{00}$) donnait une énergie nettement meilleure qu'une fonction de type 1s ($e^{-\alpha r} Y_{00}$). Encore ici, nous avons fait un calcul approximatif de l'énergie du système moléculaire isolé R_1^* (i.e. la phase gazeuse) mais n'avons pas évalué l'énergie de l'état

		A_{1g}	B_{3u}	B_{1u}
		1S	2S	
Ar	S	-.089 (.14)	-.141 (.34)	-.062 (.18)
	G	-.172 (.16)	-.217 (.32)	-.134 (.20)
Kr	S	-.065 (.10)	-.114 (.30)	-.053 (.10)
	G	-.155 (.14)	-.200 (.30)	-.125 (.18)
Xe	S	-.046 (.06)	-.072 (.26)	-.046 (.08)
	G	-.135 (.12)	-.181 (.26)	-.114 (.16)

Table IV.4: Les niveaux d'énergie de l'exciton auto-capté en utilisant la représentation conventionnelle de la correction de volume (fonction delta) pour les phases solide (S) et gazeuse (G). Les nombres entre parenthèses sont les valeurs de α qui optimisent l'énergie (Toutes les énergies en Rydberg).

A_{1g}^* . Ces résultats sont tous présentés dans la table IV.4 où nous indiquons les valeurs du paramètre α qui minimisent l'énergie.

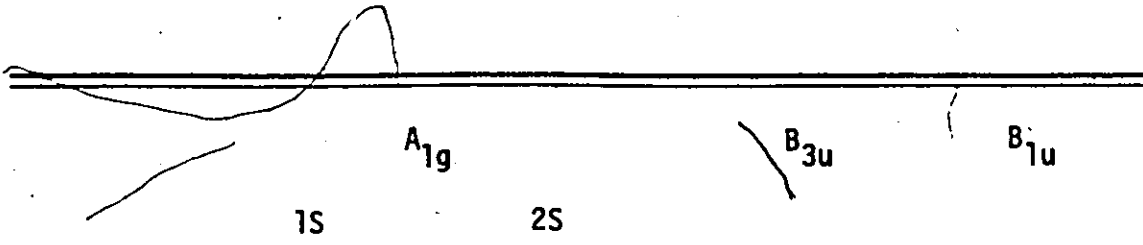
Cette table nous permet de faire quelques observations. En particulier, on note un très large écart entre les états B_{1u} et B_{3u} contrairement à ce que montrent les résultats expérimentaux (voir plus bas); cet écart est si grand que, en général, l'état B_{1u} se trouve même plus bas que A_{1g} , ce qui, évidemment, est invraisemblable. On sait que la correction de volume introduit un potentiel fortement répulsif autour des ions positifs; cependant, comme nous l'avons vu à la section IV.2.A, l'état B_{1u} ne subit aucunement cette correction à cause de sa forme ponctuelle de sorte que son énergie est relativement beaucoup plus basse que celle des autres états qui, eux, sont affectés. En fait, cela revient à calculer l'énergie de B_{1u} avec l'approximation ponctuelle du réseau (section IV.1.A.a) et celles de A_{1g} et B_{3u} avec le modèle pseudopotentiel. On peut, de façon approximative, remédier à cet état de choses en procédant de la manière exposée ci-dessous.

b. La moyenne angulaire.

En un second temps, nous avons utilisé une forme modifiée du terme de volume de BSG dans laquelle le potentiel delta est remplacé, pour les deux ions centraux (dont l'effet est prédominant), par la moyenne entre le potentiel delta et la moyenne sphérique de ce même potentiel soit, d'après (IV.79a):

$$V_{IS}^m = \sum_k [A_k + (\bar{V} - u_k) B_k] \cdot \frac{1}{2} \left[\delta(r - r_k) + \frac{1}{4\pi r_k^2} \delta(r - r_k) \right] \quad (IV.92)$$

La moyenne sphérique de la fonction delta est obtenue en ne considérant



	1S	2S	A_{1g}	B_{3u}	B_{1u}
S	-.088 (.14)	-.141 (.34)	-.085 (.24)	-.075 (.32)	
Ar					
G	-.172 (.16)	-.217 (.32)	-.149 (.24)	-.169 (.30)	
S	-.065 (.10)	-.114 (.30)	-.068 (.22)	-.058 (.30)	
Kr					
G	-.155 (.14)	-.200 (.30)	-.140 (.22)	-.162 (.28)	
S	-.046 (.06)	-.072 (.26)	-.045 (.20)	-.026 (.28)	
Xe					
G	-.135 (.12)	-.181 (.20)	-.128 (.20)	-.153 (.26)	

Table IV.5: Les niveaux d'énergie de l'exciton auto-capté en utilisant la forme (IV.92) de la correction de volume (Toutes les énergies sont en Rydberg, S = Solide, G = Gaz).

que le premier terme de son expansion multipolaire, tout comme nous l'avons fait dans l'appendice C (éq.(C.51)). Soulignons qu'un tel calcul n'est fait que dans le but de mieux comprendre la portée de la correction de volume sur les niveaux d'énergie. Les résultats ainsi obtenus sont présentés dans la table IV.5.

Ce calcul montre que l'effet de la correction sur l'énergie de B_{1u} est important. L'écart entre les niveaux B_{1u} et B_{2u} a été nettement réduit, ce à quoi on s'attendait; d'autre part, on voit que l'état A_{1g} demeure inchangé par rapport au calcul précédent: d'après (C.50), il n'y a de toute façon que le premier terme de l'expansion qui contribue au potentiel delta pour l'état A_{1g} si l'on n'utilise que des fonctions d'ordre $l=0$.

C. Résultats dans la version améliorée.

a. La série de Rydberg de l'exciton auto-capté.

Il est certainement beaucoup plus satisfaisant de remplacer le potentiel delta par une barrière de potentiel carrée étendue sur un volume fermé autour de chaque atome, tel que nous l'avons suggéré au paragraphe IV.2. Raisonnablement, le volume de cette barrière devrait être comparable au volume ionique; cependant, nos calculs montrent que l'énergie des niveaux B_u est quelque peu sensible au choix du rayon ρ de la cellule. Typiquement, nous avons obtenu des variations de l'ordre de .01 Rydberg pour les énergies de transition lorsque ρ est réduit d'un facteur de 20% pour les deux ions les plus influents, soit ceux de la molécule. Cependant, afin d'éviter d'introduire inutilement des paramètres ajustables dans ce calcul, nous avons fixé les valeurs de ρ pour les différents atomes comme nous l'avons précisé plus haut.

Encore ici, nous avons fait un premier calcul en n'utilisant pour la partie angulaire que l'harmonique sphérique d'ordre le plus bas, et en n'adoptant cette forme de la correction de volume que pour les deux ions centraux, le reste étant traité avec la forme ponctuelle; ces résultats sont donnés dans la table IV.6.

Afin d'illustrer l'effet des trois niveaux d'approximation que nous venons de discuter, nous présentons, dans la table IV.7, une synthèse des trois séries de résultats obtenus. Celle-ci montre clairement l'effet de la correction de volume; en outre, l'énergie de l'état B_{1u} remonte de façon très marquée par rapport à celle que l'on obtiendrait avec le potentiel delta de BSG, alors que les états A_{1g} et B_{3u} , qui de toute façon "voyaient" la correction, descendent légèrement. Les trois séries de résultats ne diffèrent que dans la façon de traiter les deux ions centraux, les autres étant tous traités avec le potentiel delta habituel. Notons que notre calcul de barrière carrée a été vérifié numériquement en prenant la limite où le rayon ρ devient nul; nous avons bien retrouvé les résultats obtenus plus tôt avec la forme ponctuelle.

Enfin, nous avons fait un calcul plus élaboré en incluant, pour la partie angulaire de A_{1g} (qui, rappelons-le, converge lentement), des harmoniques sphériques d'ordre $\ell = 2$ et un grand nombre d'orbitales Slater pour la partie radiale des fonctions d'onde de tous les états. Etant donné que la contribution du terme de volume devient très petite pour un ion suffisamment éloigné du centre, et afin d'économiser le temps d'ordinateur que demanderait un calcul complet, nous n'avons traité que les trois premières couches d'ions avec la représentation carrée; tous les autres sont traités avec la forme

		A_{1g}		B_{3u}	B_{1u}
		1S	2S		
Ar	S	-.103 (.16)	-.152 (.38)	-.075 (.24)	-.081 (.34)
	G	-.183' (.16)	-.220 (.36)	-.143 (.22)	-.171 (.30)
Kr	S	-.074 (.14)	-.122 (.34)	-.058 (.22)	-.064 (.34)
	G	-.165 (.16)	-.203 (.32)	-.134 (.20)	-.164 (.28)
Xe	S	-.047 (.06)	-.077 (.30)	-.046 (.08)	-.045 (.08)
	G	-.142 (.12)	-.182 (.28)	-.122 (.18)	-.155 (.26)

Table IV.6: Les niveaux d'énergie de l'exciton auto-capté en représentant la correction de volume par une barrière de potentiel carrée. (Toutes les énergies en Rydberg; S = solide, G = gaz).

		A_{1g}			B_{3u}			B_{1u}		
		(i)	(ii)	(iii)	(i)	(ii)	(iii)	(i)	(ii)	(iii)
Ar	S	-.141	-.141	-.152	-.062	-.085	-.075	-.176	-.075	-.081
	G	-.217	-.217	-.220	-.134	-.149	-.143	-.205	-.169	-.171
Kr	S	-.114	-.114	-.122	-.053	-.068	-.058	-.181	-.058	-.064
	G	-.200	-.200	-.203	-.125	-.140	-.134	-.202	-.162	-.164
Xe	S	-.072	-.072	-.077	-.046	-.045	-.046	-.195	-.026	-.045
	G	-.181	-.181	-.182	-.114	-.128	-.122	-.197	-.153	-.155

Table IV.7: Comparaison des résultats obtenus pour l'exciton auto-capté en utilisant différents degrés d'approximation pour la correction de volume: (i) la forme ponctuelle, (ii) la moyenne de l'éq. (IV.92) et (iii) la barrière carrée. Dans tous les cas, la fonction d'onde n'est constituée que d'une seule orbitale (Toutes les énergies en Rydberg; S = solide, G = gaz).

		A_{1g}	B_{2u}	B_{1u}	A_{1g}^*
Ar	S	-.172	-.109	-.088	-.053
	G	-.241	-.167	-.180	-.104
Kr	S	-.153	-.098	-.070	-.050
	G	-.226	-.159	-.174	-.103
Xe	S	-.130	-.049	-.048	-.046
	G	-.208	-.149	-.166	-.100

Table IV.8: La série de Rydberg de l'exciton auto-capté dans les gaz rares pour la phase solide (S) et la molécule isolée R_2^* (G), en utilisant un grand nombre de fonctions de base et des harmoniques sphériques d'ordre $\ell = 2$ pour A_{1g} . La correction de volume est représentée par une barrière carrée pour les trois premières couches d'ions et par une fonction delta pour le reste du réseau (toutes les énergies en Rydberg).

ponctuelle de la correction. Afin de vérifier le bien-fondé de cette approximation, nous avons fait un essai dans lequel notre forme carrée de la correction est étendue au neuf premières couches d'ions; ce calcul a montré que tous les niveaux, sauf A_{1g}^* , remontaient légèrement, produisant ainsi une variation maximale d'environ .05 eV dans les énergies de transition entre les différents niveaux. Les énergies des états B_u n'ont été calculées qu'avec les fonctions de base d'ordre le plus bas, leur convergence étant très rapide; d'autre part, la séparation $B_u - B_{3u}$ étant faible, nous avons seulement calculée l'énergie de B_u . Ces résultats sont présentés dans la table IV.8.

b. Discussion.

Les résultats obtenus pour la série de Rydberg de l'exciton auto-capté dans les gaz rares solides peuvent être comparés avec les résultats expérimentaux si nous calculons les différences d'énergie entre le premier niveau excité (A_{1g}) et les niveaux excités supérieurs (B_u, B_{3u}, A_{1g}^*), tout comme nous l'avons fait au paragraphe III.2.C. Cette comparaison est faite dans la table IV.9 où nous rappelons également les résultats obtenus dans l'approximation de la masse efficace. Cette table montre que l'accord avec l'expérience pour l'une et l'autre méthode est satisfaisant; on en conclut donc que les deux approches sont adéquates pour décrire les états excités de l'électron dans l'exciton auto-capté, tant dans la phase solide que dans la phase gazeuse.

Il y a cependant quelques différences entre la molécule isolée R_2 et l'exciton auto-capté dans les gaz rares solides; entre autres, les états B_{3u} et B_u n'apparaissent pas dans le même ordre dans la

		$A_{1g} - B_{3u}$			$A_{1g} - B_{1u}$			$A_{1g} - A_{1g}^*$		
		(i)	(ii)	Exp	(i)	(ii)	Exp	(i)	(ii)	Exp
Ar	S	.86	1.02	1.23 ^(a)	1.14	1.12	1.38 ^(a)	1.62	1.33	1.4-1.6 ^(b,c)
	G	1.01	.77	1.01 ^(a)	.83	1.44	1.27 ^(a)	1.86	2.59	
Kr	S	.79	.95	<1.1 ^(a)	1.13	1.03	1.19 ^(a)	1.40	1.19	.6 ^(f)
	G	.91	.66		.71	1.33	1.3 ^(d)	1.67	2.47	
Xe	S	1.10	.78		1.12 ^y	.80	<1.1 ^(a)	1.14	.80	.55 ^(c)
	G	.80	.53	.5 ^(e)	.57	1.20	1.08 ^(e)	1.47	2.34	1.44 ^(e)

Table IV.9: Transitions d'énergie et comparaison avec les résultats expérimentaux de spectroscopie. Les résultats présentés ont été obtenus (i) avec l'approximation de la masse efficace (chapitre III) et (ii) avec le modèle pseudopotentiel selon notre approche. Sources: (a) 77S1, 78S1; (b) 74B1, 74B2; (c) 73G1, 73C1; (d) 74O1; (e) 70M1; (f) 79Z1.

phase solide et dans la phase gazeuse pour ce calcul pseudopotentiel, comme le montre la table IV.9. Tel qu'indiqué au paragraphe III.2.A.c, on croit en général que l'état B_{3u} est d'énergie plus basse que B_{1u} (comme dans les molécules diatomiques légères, par exemple H_2). En termes qualitatifs, cet effet est ici dû à la grandeur de la correction de volume qui produit un potentiel répulsif autour des ions positifs; cet effet s'accroît à mesure qu'augmente le poids de l'ion de sorte que B_{3u} est repoussé vers le haut relativement à B_{1u} , comme le montre bien d'ailleurs la table IV.8. Par contre, en phase cristalline, il semble que la présence des autres ions ait tendance à réduire et même inverser le phénomène produisant pour B_{3u} une énergie plus basse que celle de B_{1u} . Un exposé détaillé des diverses mesures expérimentales a déjà été donné à la section III.2.A.c.

Il est clair que la représentation que nous avons proposé pour la correction de volume est plus réaliste que la forme ponctuelle de BSG; elle supprime adéquatement l'un des défauts inhérents à la formulation initiale, qui peut être sérieux dans certains problèmes particuliers comme, par exemple, un système semblable au nôtre qui possède la symétrie axiale. Notre méthode a cependant le désavantage d'introduire un paramètre additionnel (le rayon de la barrière de potentiel) duquel l'énergie des divers états dépend quelque peu. Il serait certainement souhaitable d'examiner plus à fond ce problème et de proposer des valeurs plus sûres pour le paramètre. En effet, les valeurs que nous avons adoptées sont celles de Pauling (60P1) et elles ont été calculées à l'aide d'arguments de mécanique classique appliqués aux cristaux. D'autres valeurs ont été proposées, évaluées cette fois en invoquant les principes de la mécanique ondulatoire (76F1). Il n'y a

évidemment rien de tel qu'un rayon ionique absolu: il dépend de la définition qu'on lui donne puisque les ions ne sont pas des boules solides mais bien des nuages de charge. Il serait donc utile d'élaborer quelque peu sur ce point.

D. Force d'oscillateur des transitions $A_{1g} \rightarrow B_{3u}^0$ et $A_{1g}^* \rightarrow B_{3u}^*$.

Afin de justifier notre hypothèse d'attribuer la seconde bande de luminescence à la recombinaison à partir d'un deuxième état de symétrie A_{1g} jusqu'à l'état fondamental B_{3u}^0 , il est intéressant de calculer la force d'oscillateur des transitions $A_{1g} \rightarrow B_{3u}^0$ et $A_{1g}^* \rightarrow B_{3u}^*$. Il est tout d'abord nécessaire, cependant, d'évaluer le moment dipolaire électrique du système.

a. Moments dipolaires.

Si on note Ψ la fonction d'onde de l'état excitonique (A_{1g} ou A_{1g}^*) et Ψ_0 celle de l'état fondamental (B_{3u}^0), le moment dipolaire électrique du système pour ces transitions est donné par:

$$d = \langle \Psi | \vec{r} | \Psi_0 \rangle \quad (\text{IV.93a})$$

$\vec{r}$ doit ici avoir la symétrie de B_{3u} ; on ne s'intéresse donc qu'à la composante z et (IV.93a) devient:

$$d = \langle \Psi | r \cos \theta | \Psi_0 \rangle \quad (\text{IV.93b})$$

On peut décrire l'état B_{3u}^0 par les fonctions d'onde atomiques de Clementi et Roetti (74Cl); étant donné que le centre est réparti sur les

deux sites $\pm r_0$, on a:

$$|\Psi_0\rangle = N[R(r')Y_{10}(\Omega_{r'}) + R(r'')Y_{10}(\Omega_{r''})] \quad (\text{IV.94})$$

où Y_{10} représente la partie angulaire symétrisée de la fonction d'onde de B_{3u}^* . $R(r')$ et $R(r'')$ sont les fonctions de Clementi et Roetti où, comme l'indique la figure IV.5:

$$r' = \sqrt{r^2 + r_0^2 - 2rr_0 \cos \theta} \quad (\text{IV.95a})$$

$$r'' = \sqrt{r^2 + r_0^2 + 2rr_0 \cos \theta} \quad (\text{IV.95b})$$

En exprimant l'harmonique sphérique Y_{10} sous forme de polynôme (68S2), il vient:

$$\begin{aligned} |\Psi_0\rangle &= N \left[\frac{R(r')}{r'} \sqrt{\frac{3}{4\pi}} (z - r_0) + \frac{R(r'')}{r''} \sqrt{\frac{3}{4\pi}} (z + r_0) \right] \\ &\equiv N[f_1 + f_2] \end{aligned} \quad (\text{IV.96})$$

Les fonctions de Clementi-Roetti sont normalisées et par conséquent la norme N de la fonction est donnée par:

$$N = \frac{1}{\sqrt{2(1+S_z)}}, \quad S_z = \langle f_1 | f_2 \rangle \quad (\text{IV.97})$$

On obtient aisément:

$$S_z = \frac{3}{2} \int_0^\infty \left[\int_{-1}^{+1} \frac{R(r')}{r'} (r \cos \theta - r_0) \frac{R(r'')}{r''} (r \cos \theta + r_0) d(\cos \theta) \right] r^2 dr \quad (\text{IV.98})$$

On peut exprimer les fonctions de l'état excité de la façon

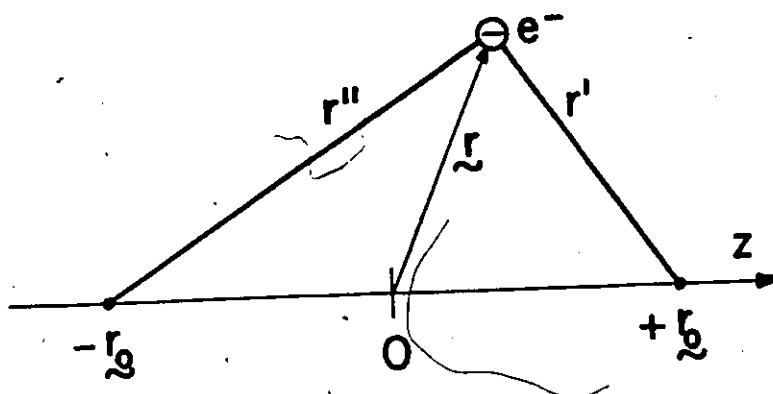


Figure IV.5: La position de l'électron par rapport à chacun des deux sites du défaut.

suivante:

$$|\psi\rangle = \sum_{n\ell m} R_{n\ell}(r) Y_{\ell m}(\theta, \phi) \quad (\text{IV.99})$$

On voit facilement que la contribution au moment dipolaire est la même pour les deux centres et ainsi (IV.93b) devient:

$$d = \frac{2}{\sqrt{2(1+S_z)}} \sum_{n\ell m} \int R_{n\ell}(r) Y_{\ell m}(\theta, \phi) r \cos\theta \times \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{R(r')}{r'} (z-r_0) r'^2 dr' d(\cos\theta) d\phi \quad (\text{IV.100})$$

Il est clair que seules les composantes de $|\psi\rangle$ pour lesquelles $m=0$ (i.e. la partie angulaire en ϕ est égale à 1) donneront une contribution non nulle à l'intégrale (il suffit d'invoquer des arguments de parité) et il vient alors:

$$d = \sqrt{\frac{6\pi}{1+S_z}} \sum_{n\ell} \int_0^\infty R_{n\ell}(r) \int_{-1}^1 Y_{\ell 0}(\theta, \phi) \cos\theta \frac{R(r')}{r'} \times (r \cos\theta - r_0) d(\cos\theta) r'^3 dr' \quad (\text{IV.101})$$

La partie radiale des fonctions d'onde des états excités a été déterminée par un calcul variationnel de l'énergie; les intégrales ci-dessus ont été évaluées numériquement à l'aide des méthodes de Gauss et Laguerre (64A1).

b. Force d'oscillateur et probabilité de transition.

La force d'oscillateur est donnée d'une manière générale par

(77C1):

$$f = \frac{2m\Delta E}{\hbar^2} \langle \psi | r \cos \theta | \psi_0 \rangle^2 \quad (\text{IV.102a})$$

où

$$\Delta E = E - E_0 \quad (\text{IV.102b})$$

E étant l'énergie de l'état excité et E_0 celle de l'état fondamental.

En unités atomiques, $m = \hbar = 1$ et l'on a donc:

$$f = 2\Delta E d^2 \quad (\text{IV.103})$$

où le moment dipolaire d est défini par (IV.101).

Nos calculs ne nous donnent pas directement la quantité ΔE ; nous connaissons simplement la différence $A_{1g}^* - A_{1g}$. Par contre, les énergies de transition $A_{1g} - B_{3u}^0$ ont été mesurées par Zimmerer (7921) et la différence $A_{1g}^* - B_{3u}^0$ peut alors être déterminée;

$$A_{1g}^* - B_{3u}^0 = (A_{1g}^* - A_{1g}) + (A_{1g} - B_{3u}^0) \quad (\text{IV.104})$$

Les $R_{nl}(r)$ étant représentées par les meilleures fonctions d'onde variationnelles obtenues (celles qui ont produit les énergies de la table IV.8), le moment dipolaire d et la force d'oscillateur f peuvent être calculés. Les résultats sont présentés dans la table IV.10 où nous indiquons également les différences d'énergie ΔE (voir table IV.9 et éq.(IV.104)).

On ne peut, en principe, utiliser les forces d'oscillateur pour comparer l'intensité des deux bandes: on doit plutôt comparer les probabilités de transition. Désignons par m dans l'état fondamental et n dans l'état excité les oscillateurs harmoniques u^f et u^e

	$A_{1g} - B_{3u}^0$			$A_{1g}^* - B_{3u}^0$		
	$\Delta E(\text{eV})$	d	f	$\Delta E(\text{eV})$	d	f
Ar	9.8	.721	.374	11.1	.765	.477
Kr	8.4	.861	.458	9.6	.932	.613
Xe	7.1	1.164	.707	7.9	1.274	.942

Table IV.10: Le moment dipolaire d et la force d'oscillateur f entre les états A_{1g} et A_{1g}^* , et B_{3u}^0 (l'énergie ΔE est ici exprimée en eV).

(représentant les deux niveaux dont les courbes d'énergie sont paraboliques). A la transition depuis le niveau vibrationnel n de l'état excité (e) jusqu'au niveau vibrationnel m de l'état fondamental (f) correspond l'émission d'une raie de fréquence:

$$\omega_{nm} = \frac{E_n^e - E_m^f}{h} = \frac{\Delta E}{h} \quad (\text{IV.105})$$

La probabilité de transition par unité de temps, W_{nm} , vaut (77C1):

$$W_{nm} = C_{nm} I(\omega_{nm}) \quad (\text{IV.106})$$

où $I(\omega_{nm})$ est l'intensité incidente pour la fréquence de résonance ω_{nm} et C_{nm} est donnée par:

$$C_{nm} = 4\pi^2 d^2 \kappa_F = \frac{2\pi^2 \alpha_F}{\Delta E} f \quad (\text{IV.107})$$

α_F étant la constante de structure fine. L'intensité lumineuse I pour une transition dipolaire est (60C1):

$$I(\omega_{nm}) = \frac{4}{3c^3} \omega_{nm}^4 |\mu_{nm}|^2 \quad (\text{IV.108})$$

Dans l'approximation de Condon, on admet que μ_{nm} est proportionnel à l'intégrale de recouvrement. Soient $\underline{x}$ les coordonnées de l'électron et r la coordonnée de configuration des ions (i.e. la séparation moléculaire); on peut séparer la fonction d'onde totale en partie électronique $\Psi(\underline{x}, r)$ et partie vibrationnelle $\Psi(r)$ de sorte que:

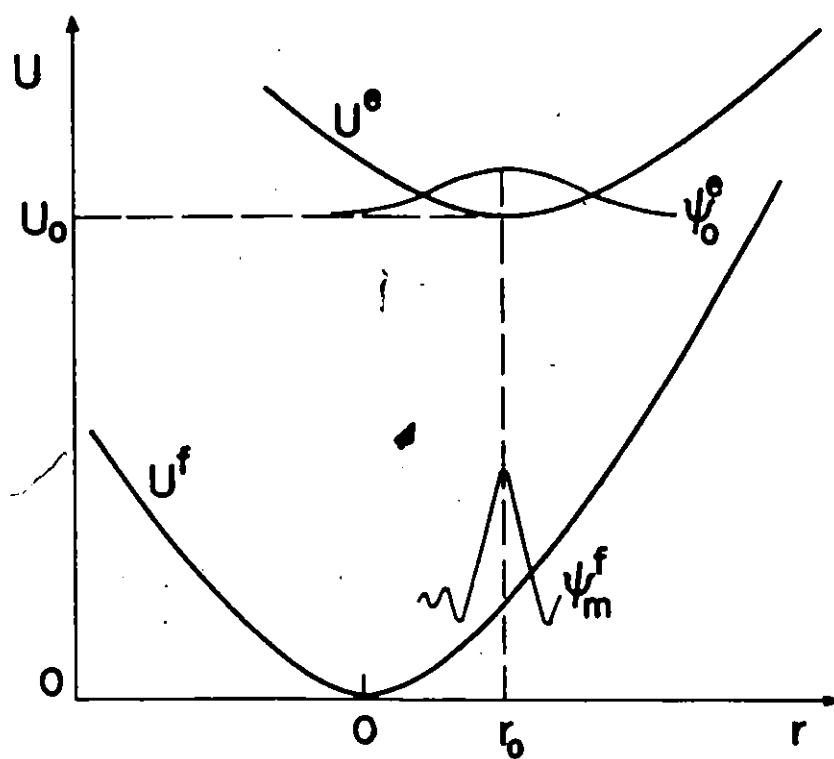


Figure IV.6: Courbes d'énergie schématiques de l'état fondamental m et de l'état excité n , et leurs fonctions d'onde.

$$\begin{aligned}
 \mu_{nm} &= \int \phi_0^*(z, r) \psi_m^e(r-r_0) e z \phi_f(z, r) \psi_m^f(r) dz dr \\
 &\approx \int \phi_0^*(z, r_0) e z \phi_f(z) dz \int \psi_m^e(r-r_0) \psi_m^f(r) dr \\
 &= \mu_{nm}^{el} \mu_{nm}^{vib}
 \end{aligned}
 \tag{IV.109}$$

Le système et ses coordonnées sont schématiquement représentés à la fig.IV.6.

L'équation (IV.109) montre que la probabilité de transition W_{nm} dépend de la position r_0 . Des courbes de potentiel semblables à IV.6 ont été calculées pour les systèmes moléculaires A_{1g}^+ (76S3) et X_{e2}^+ (70M1) pour plusieurs états de symétrie, notamment B_{2u}^+ et A_{1g} ; cependant, A_{1g}^+ n'a jamais été déterminé et les courbes d'énergie de cet état ne sont pas directement disponibles des mesures expérimentales.

Il est donc impossible, pour l'instant, de comparer les probabilités de transition entre $A_{1g} \rightarrow B_{2u}^+$ et $A_{1g}^+ \rightarrow B_{2u}^+$. Les intégrales de recouvrement pouvant être fort différentes, on ne peut se hasarder à comparer directement les forces d'oscillateur obtenues pour les deux transitions (table IV.10; on remarquera, cependant, qu'elles sont dans un rapport à peu près constant de 1.3). Si les paramètres requis étaient connus, ce calcul pourrait donner des indications sur le bien-fondé de notre hypothèse quant à l'origine de la seconde bande.

IV.5. UN RESEAU IONIQUE: LES HALOGENURES ALCALINS.

Ce cas est plus compliqué que le premier, le réseau était alors inerte, parce que le calcul des éléments de matrice implique

maintenant des sommes sur les ions qui sont en principe infinies.

D'autre part, pour un volume donné, il y a beaucoup plus d'ions que dans le cas des gaz rares solides; enfin, comme nous le verrons, la correction de volume sera, du fait que les ions en présence alternent de signe, tantôt attractive et tantôt répulsive. Avant de présenter les résultats proprement dits, décrivons brièvement la méthode qui a été utilisée pour évaluer ces sommes.

A. Les sommes sur le réseau.

a. L'énergie coulombienne.

Dans le cas d'un réseau ionique, où les sommes sont infinies, une expression telle que (IV.84) ne converge que très lentement.

Cependant, on peut remodeler le potentiel coulombien (IV.83) de façon à réduire la quantité de calculs sans toutefois affecter la convergence.

Il est en effet possible d'écrire, de façon similaire à (IV.83):

$$V_{PI} = - \sum_{\ell} \sum_{\mu} V_{\ell\mu}(r) X_{\ell\mu}(\Omega) \quad (IV.110)$$

où

$$V_{\ell\mu}(r) = e_{\ell\mu} r^{\ell} + \sum_{\substack{k \\ k < r}} f_{\ell\mu}^k \left(\frac{r_k^{\ell}}{r^{\ell+1}} - \frac{r^{\ell}}{r_k^{\ell+1}} \right) \quad (IV.111)$$

Les sommes sur le réseau sont définies de la façon suivante:

$$e_{\ell\mu} = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{4\pi}{2\ell+1} \frac{z_k}{r_k^{\ell+1}} X_{\ell\mu}(\Omega_k) \quad (IV.112a)$$

et

$$f_{\ell\mu}^k = \frac{4\pi}{2\ell+1} \bar{z}_k X_{\ell\mu}(\Omega_k) \quad (\text{IV.112b})$$

Il est clair que les quantités $e_{\ell\mu}$ et $f_{\ell\mu}^k$ sont des constantes par rapport à l'éventuelle intégration spatiale impliquées par les éléments de matrice. En effet, pour les fonctions de base du type (IV.81), on obtient immédiatement:

$$\begin{aligned} V_{PI_{ij}} &= \langle \Psi_i | V_{PI} | \Psi_j \rangle \\ &= -N_i N_j \sum_{\ell} \sum_{\mu} \int X_{\ell\mu}^*(\Omega) X_{\ell\mu}(\Omega) X_{\ell\mu}(\Omega) d\Omega \\ &\quad \times \left\{ e_{\ell\mu} \int_0^{\infty} r^{n_i+n_j+2+\ell} e^{-(\kappa_i+\kappa_j)r} dr \right. \\ &\quad \left. + \sum_c \left[\sum_{k(c)} f_{\ell\mu}^k \right] \int_{r_c}^{\infty} r^{n_i+n_j+2} e^{-(\kappa_i+\kappa_j)r} \right. \\ &\quad \left. \times \left(\frac{r_c^{\ell}}{r^{\ell+1}} - \frac{r^{\ell}}{r_c^{\ell+1}} \right) dr \right\} \quad (\text{IV.113}) \end{aligned}$$

On vérifiera aisément que cette expression est identique à (IV.84).

Encore ici, c représente la couche de rayon r_c et $k(c)$ l'ion k de cette couche. Etant donné notre choix de l'origine (voir fig.IV.4), on verra que chaque couche (sauf les deux premières) comporte autant d'ions Y^+ que d'ions X^- , ce qui facilitera le calcul des sommes sur le réseau.

Les intégrales de l'éq.(IV.113) peuvent toutes être évaluées sans difficulté. Le problème est donc réduit au calcul de $e_{\ell\mu}$ et $f_{\ell\mu}^k$ pour les différents ordres ℓ et μ de l'expansion multipolaire du potentiel et pour un certain nombre de couches dans le cas de $f_{\ell\mu}^k$. La méthode que nous avons utilisée pour calculer ces quantités est systématique: dans le cas de $e_{\ell\mu}$, nous avons simplement sommé sur un

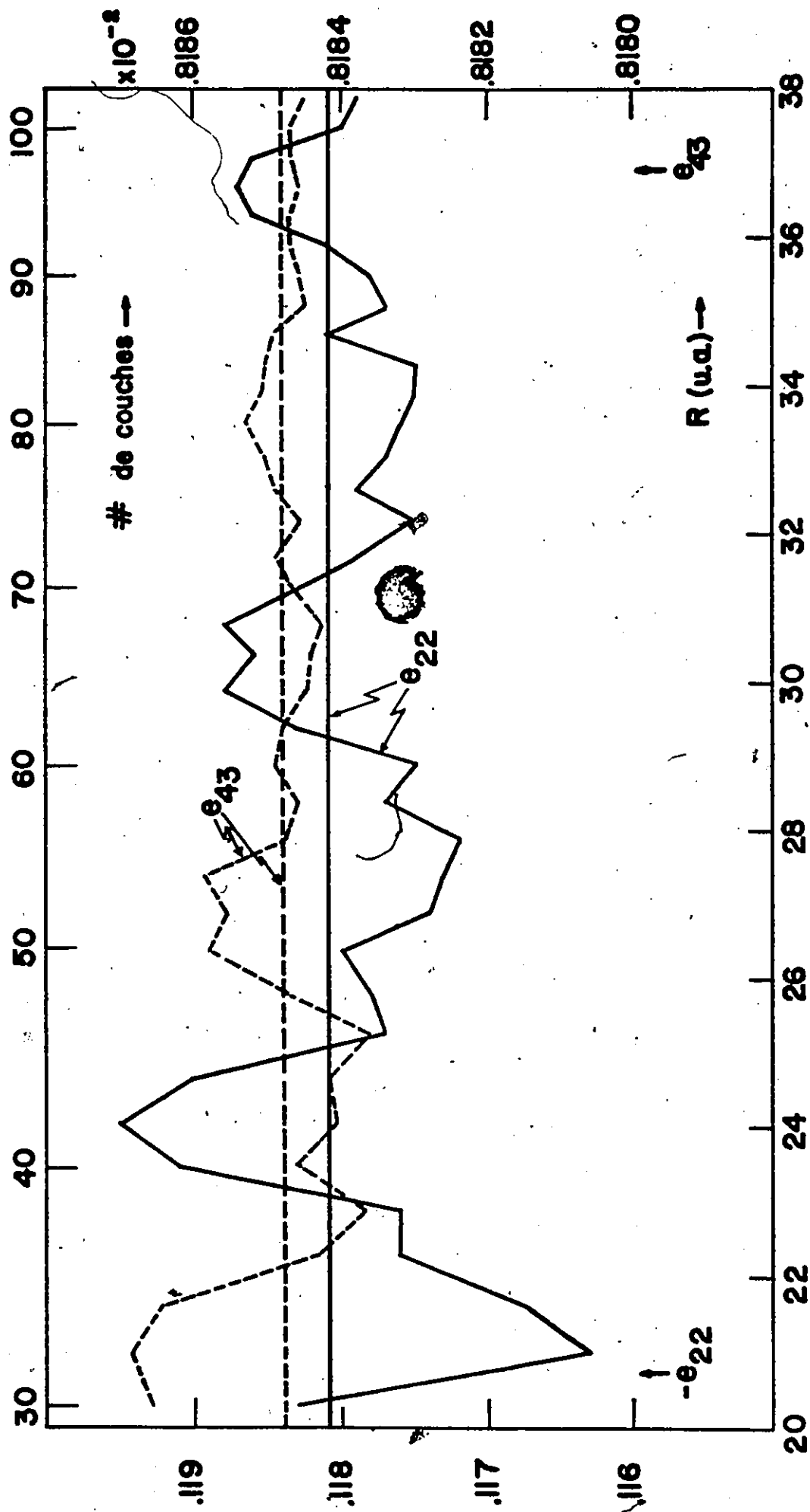


Figure IV.7: Les deux seules sommes sur le réseau e_{μ} qui ne soient nulles, e_{22} et e_{43} , pour la région de l'espace décrite par $20 < R < 38$ u.a., i.e. entre la 30ième et la 100ième couche (dans le cas du NaCl). Les deux lignes horizontales représentent les valeurs des sommes à la convergence.

nombre de couches suffisamment grand pour obtenir une convergence raisonnable (i.e. les variations deviennent négligeables lorsqu'un plus grand nombre de couches est utilisé). Le cas de f_{μ}^h est légèrement différent, parce que chaque terme représente une somme partielle sur une couche; la convergence doit donc être vérifiée dans le calcul même des éléments de matrice; typiquement, la somme sur c dans l'éq.(IV.113) a été faite sur une centaine de couches. Cette méthode de calcul, bien que passablement rapide, n'est pas très judicieuse: il existe d'autres approches visant à accélérer la convergence, mais nous n'avons pas voulu investir un temps substantiel sur ce point.

Nous avons indiqué, à la fig.IV.7, les valeurs des deux sommes sur le réseau e_{μ} qui sont non nulles, soit e_{11} et e_{43} , ainsi que leurs valeurs à la convergence. On voit que ces sommes varient de façon discrète et aléatoire vers la convergence.

b. Le potentiel ponctuel U_k .

Ce potentiel ponctuel doit être évalué tel que "vu" par un électron se trouvant sur un site ionique (qui n'est pas nécessairement à sa position parfaite), en négligeant bien sûr la contribution même de ce site, et en incluant la distortion du réseau causée par la présence du défaut. On peut réécrire l'éq.(IV.89) pour U_k sous la forme:

$$U_k = -\frac{1}{a_0} \sum_{k' \neq k} \frac{z_{k'}}{R_{kk'}} , \quad R_{kk'} = |R_k - R_{k'}| \quad (\text{IV.114})$$

où R_k désigne maintenant la distance entre l'ion k et l'origine en unités de paramètre de maille (deux fois la distance entre proches voisins).

Intéressons-nous au cas général où n ions subissent ou bien un déplacement par rapport à la position qu'ils occupaient dans un réseau exempt de défaut, ou bien une modification de la charge qu'ils portent, ou bien les deux. Les ions ne subissant pas cette distortion seront dits "typiques". L'expression (IV.114) peut alors être réécrite:

$$U_k = -\frac{1}{a_0} \left\{ \sum_{\substack{k' \neq k \\ k'=1,2,\dots,n}} \frac{z_{k'}^0}{R_{kk'}} + \sum_{k'=1,2,\dots,n} \frac{z_k}{R_{kk'}} \right\} \quad (\text{IV.115})$$

où l'indice 'o' indique que l'ion k' (et non pas k) est typique. On peut scinder la première somme pour obtenir:

$$U_k = -\frac{1}{a_0} \left\{ \sum_{k' \neq k} \frac{z_{k'}^0}{R_{kk'}} - \sum_{\substack{k' \neq k \\ k'=1,2,\dots,n}} \frac{z_{k'}^0}{R_{kk'}} + \sum_{\substack{k' \neq k \\ k'=1,2,\dots,n}} \frac{z_{k'}}{R_{kk'}} \right\} \\ = -\frac{1}{a_0} \left\{ \sum_{k' \neq k} \frac{z_{k'}^0}{R_{kk'}} + \sum_{\substack{k' \neq k \\ k'=1,2,\dots,n}} \left[-\frac{z_{k'}^0}{R_{kk'}} + \frac{z_{k'}}{R_{kk'}} \right] \right\} \quad (\text{IV.116})$$

Notons que cette expression n'exige pas que l'ion k soit typique. Des sommes telles que la première ont été évaluées par Hajj (70H1) pour un point quelconque k de la première cellule (d'un réseau de Bravais cubique à faces centrées, tel que NaCl). Ainsi, on considère que le réseau est parfait, sauf peut-être pour l'ion k ; on retranche alors la contribution typique des ions subissant une distortion et on rajoute leur contribution réelle.

Si l'on désigne par V_k^H la première somme de (IV.116), on peut alors écrire:

$$u_k = -\frac{1}{a_0} \left\{ V_k^H + \sum_{\substack{k' \neq k \\ k'=1,2,\dots,n}} \left[-\frac{z_{kk'}}{R_{kk'}^0} + \frac{z_{kk'}}{R_{kk'}} \right] \right\} \quad (\text{IV.117})$$

La seconde somme est simple à évaluer, une fois connue la distortion du réseau.

B. Les paramètres de calcul.

Dans ce calcul de l'exciton auto-capté dans les halogénures alcalins, nous avons étudié cinq substances différentes, choisies pour leur représentativité du groupe, mais également en fonction des données expérimentales disponibles.

Le réseau est encore ici généré par la condition (IV.88a) mais, cette fois, toutes les valeurs de $(n_1 + n_2 + n_3)$ sont admises; tous les ions d'une espèce seront obtenues en prenant $(n_1 + n_2 + n_3)$ pair et ceux de l'autre en le prenant impair. Nous avons adopté, pour le paramètre de maille a_0 , les valeurs proposées dans Kittel (76K1) et Fowler (68F1). Pour ce qui est de la séparation inter-nucléaire du système X_2^{2-*} , soit $2r_0$, nous avons utilisé les mêmes valeurs que Harker et al. (77H1), calculées par Tasker et al. (76T1). Le rayon de la barrière autour de chaque ion, pour sa part, est choisi de la même façon que nous l'avons fait dans le cas des gaz rares solides (section IV.4.A), soit en prenant la demie de la distance inter-ionique pour les deux ions qui participent au défaut, et le rayon ionique de Pauling (60P1) pour tous les autres. Tous ces paramètres sont réunis dans la table IV.11.

Les coefficients du pseudopotentiel, A_k et B_k , ont déjà été calculés ailleurs (68B1, 75S1, 77H1) et nous n'avons donc pas reproduit ce calcul; les résultats sont donnés dans la table IV.12 où nous indiquons

YX	r_0 (a)	a_0 (b)	$\rho(X^{-\frac{1}{2}})$ (c)	$\rho(X^-)$ (d)	$\rho(Y^+)$ (d)
NaCl	2.56	10.658	2.56	3.420	1.795
NaBr	2.74	11.296	2.74	3.685	1.795
NaI	3.10	12.234	3.10	4.082	1.795
KCl	2.56	11.893	2.56	3.420	2.513
KBr	2.74	12.464	2.74	3.685	2.513

Table IV.11: Paramètres caractéristiques utilisés dans le calcul pseudopotentiel, pour quelques halogénures alcalins.
Sources: (a) 77H1, 76T1; (b) 76K1; (c) voir texte;
(d) 60P1. (en unités atomiques)

	A_H	1A_x	A_x	3A_x	1A	A	3A	B
$Na^+(a)$	50.00		4.99			54.99		18.67
$K^+(a)$	105.80		3.03			108.83		64.40
$Cl^0(b)$	38.23	5.71		1.77	43.94		40.00	123.86
$Cl^{-\frac{1}{2}}(b)$	-28.32	-6.92		-8.88	-35.24	-36.22	-37.20	134.34
$Cl^{-1}(b)$	-94.87		-19.54			-114.41		144.82
$Br^0(b)$	44.37	2.34		-5.91	-46.71		-38.47	161.91
$Br^{-\frac{1}{2}}(b)$	-36.35	-10.84		-14.97	-47.19	-49.26	-51.32	176.21
$Br^{-1}(b)$	-117.82		-24.02			-141.84		190.50
$I^0(c)$						52		258
$I^{-\frac{1}{2}}(c)$						-67		286
$I^{-1}(c)$						-186		314

Table IV.12: Les paramètres A et B du pseudopotentiel, pour les différentes espèces d'ions en présence. Sources: (a) 68B1; (b) 75S1; (c) 77H1 (A est exprimé en Rydberg (Bohr)³ et B en (Bohr)³).

également les coefficients des ions $X^{-1/2}$, obtenus de la même façon qu'en IV.4.A, soit en prenant la moyenne de ces quantités pour X^0 et X^{-1} .

Finalement, nous avons besoin, dans ce calcul, du potentiel de Hajj lorsque la distortion entre en ligne de compte. Nous n'avons considéré ici, outre le déplacement des deux ions centraux, que la distortion affectant les deux ions alcalins les plus rapprochés du centre (fig.IV.8); ceux-ci se déplacent radialement vers l'extérieur, alors que les deux ions halogènes participant au défaut se déplacent radialement vers le centre, d'une quantité u_- par rapport à leur position parfaite; connaissant v_0 , on peut écrire:

$$u_- = \frac{a_0}{2\sqrt{2}} - v_0 \quad (\text{IV.118})$$

Par ailleurs, le déplacement u_+ des ions alcalins a été calculé par Jette, Gilbert et Das (69J1), et l'on a:

$$u_+ = b + c u_- \quad (\text{IV.119})$$

Les paramètres b et c n'ont cependant été calculés que pour deux des substances qui nous intéressent. Etant donné que c'est le déplacement de l'ion alcalin que nous cherchons, il est raisonnable de supposer que ces paramètres ne varient que peu dans les catégories Na^+X^- et K^+X^- ; pour cette même raison, la séparation $X^{-1/2} - X^{-1/2}$ a été prise comme indépendante de l'ion Y^+ auquel X^- est couplé (voir table IV.11). Une fois les quantités u_- et u_+ évaluées, on peut obtenir le potentiel ponctuel des ions concernés en consultant les tables de Hajj (70H1); ces

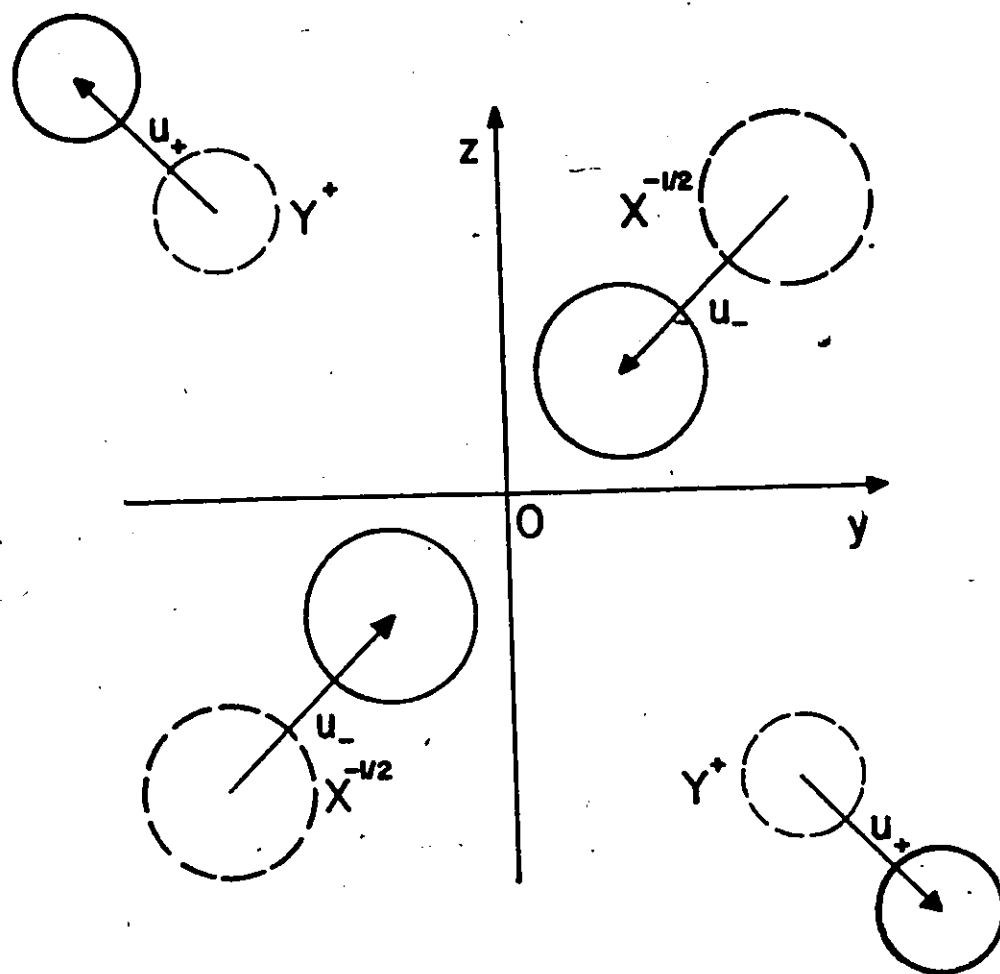


Figure IV.8: Le déplacement radial vers le centre (u_-) des ions halogènes $X^{-1/2}$ et vers l'extérieur (u_+) des ions alcalins Y^+ , et le système de coordonnées.

	u_-	$V_{u_-}^H$	b	c	u_+	$V_{u_+}^H$
NaCl	1.208	3.487018	.650	.304	1.017	-3.490202
NaBr	1.254	3.487425	.689	.304	1.070	-3.490238
NaI	1.225	3.489300	.746	.304	1.119	-3.490800
KCl	1.645	3.482704	.636	.340	1.196	-3.489229
KBr	1.667	3.483497	.667	.340	1.234	-3.489498

Table IV.13: Les distortions u_- et u_+ des ions $X^{-\frac{1}{2}}$ et Y^+ , et leurs potentiels ponctuels (voir texte) (toutes les quantités sont en unités atomiques et les potentiels en Rydbergs).

tables donnent le potentiel pour un ensemble de points discrets: nous avons donc obtenu les valeurs correspondant à notre situation précise par interpolation linéaire (les variations étant faibles); les quantités u_- , b , c et u_+ et les potentiels $V_{u_-}^H$ et $V_{u_+}^H$ sont présentées dans la table IV.13; on se souviendra que la constante de Madelung α_M vaut -3.495129.

C. Les résultats.

La série de Rydberg de l'exciton auto-capté dans les halogénures alcalins peut maintenant être calculée. Tout comme nous l'avions fait dans les gaz rares solides, nous avons affecté les paramètres A d'un facteur T lorsque l'ion sous considération ne se trouve pas au centre du défaut; encore une fois, nous n'avons pas cherché à optimiser T , mais l'avons fixé en utilisant le même critère que précédemment.

a. Représentation spatiale de l'effet de volume.

Un calcul semblable à celui-ci a déjà été réalisé par d'autres chercheurs (75S1,77H1) en utilisant la forme conventionnelle de la correction de volume, i.e. celle de Bartram et al. (68B1): nous ne l'avons donc pas reproduit. Nous avons plutôt utilisé directement notre représentation de ce potentiel, soit une barrière carrée, qui a tendance à réduire les effets d'anisotropie.

Avant de présenter les résultats obtenus, l'on se doit d'exposer brièvement notre méthode de calcul. Tel que mentionné plus haut, le problème des halogénures alcalins est quelque peu différent de celui des gaz rares solides, à cause du potentiel coulombien (qui est

maintenant représenté par une somme infinie), mais aussi parce que la densité d'ions est ici beaucoup plus élevée. Il se trouve alors que si l'on cherche à optimiser les fonctions de base une par une, l'électron tend à être repoussé vers l'extérieur de la boule décrite par la correction de volume, de sorte que la densité de charge devient très faible au voisinage du défaut; ceci est évidemment en contradiction avec l'hypothèse. On peut éliminer ce problème en contraignant la fonction d'onde à demeurer à l'intérieur de la boule; ceci peut être fait en dressant un déterminant séculaire tel que toutes les fonctions de base soit suffisamment compactes (i.e. les paramètres α des orbitales Slater sont fixés à des valeurs suffisamment grandes). Nous avons calculé, dans le cas du NaCl, les valeurs minimum de α produisant une densité de charge supérieure à 90% à l'intérieur de la boule: il est clair que si cette densité de charge est trop faible, la correction de volume perd de son importance et, à la limite, le calcul devient essentiellement ponctuel. Les résultats pour des boules de 16.4 u.a. (20 couches) et 23.5 u.a. (40 couches) sont présentés dans la table IV.14 pour des fonctions de nombre quantique principal variant entre 1 et 5.

Cette méthode de calcul pose cependant des problèmes; en effet, il est très difficile de dresser le déterminant séculaire optimal produisant la plus basse énergie: nous sommes donc forcés de prendre un nombre de bases plus important. On peut toutefois se guider sur le calcul ponctuel (i.e. aucune correction de volume). Les résultats de ce calcul simple sont présentés dans la table IV.15, où nous indiquons, pour quelques fonctions de base de la table IV.1, les valeurs optimales de l'énergie et les coefficients α correspondants pour le NaCl.

Dans le présent calcul, la correction de volume a été étendue

n	16.4 u.a. (20 couches)	23.5 u.a. (40 couches)
1	.18	.12
2	.26	.18
3	.34	.24
4	.40	.28
5	.48	.34

Table IV.14: Valeurs de l'exposant α (en u.a.⁻¹) des orbitales Slater $r^{n-1}e^{-\alpha r}$ (n étant le nombre quantique principal) donnant une densité de charge supérieure à 90% à l'intérieur d'une boule de 16.4 u.a. et de 23.5 u.a.

		$\mu = 1$	$\mu = 2$	$\mu = 3$
$l = 0$	$n = 0$	-3.54(.24)		
	$n = 1$	-3.83(.46)		
	$n = 2$	-3.80(.66)		
$l = 1$	$n = 1$	-2.88(.28)	-2.09(.28)	-2.91(.44)
	$n = 2$	-3.24(.48)	-2.15(.44)	-3.26(.72)
$l = 2$	$n = 2$	-1.38(.28)	-1.82(.40)	
	$n = 4$	-1.35(.48)	-1.78(.72)	

Table IV.15: Energies optimisées, dans le modèle ponctuel, de plusieurs fonctions de base de la table IV.1, i.e. du type $r^{n-1}e^{-\alpha r}Z_{l\mu}$ et, entre parenthèses, les valeurs de l'exposant α au minimum (pour le NaCl; les énergies sont en eV).

aux 20 premières couches autour du centre (une couche est définie comme ne comportant qu'un seul type d'ions), ce qui englobe environ le même nombre de sites que dans le cas des gaz rares solides. Néanmoins, nous avons fait un calcul d'essai en utilisant 40 couches et nous avons constaté que pour un ensemble de bases donné, l'énergie remontait légèrement; cependant, la différence devenait négligeable lorsque ces fonctions de base étaient ré-optimisées. Enfin, nous avons adopté notre représentation spatiale (barrière carrée) de la correction de volume pour les 4 premières couches d'ions: le phénomène décrit ci-dessus se reproduit lorsqu'un plus grand nombre de couches est utilisé.

Dans la table IV.16, un certain nombre de résultats est présenté: ceux que l'on a obtenus avec notre représentation spatiale de l'effet de volume, les résultats du modèle ponctuel (que nous avons entièrement recalculés) et enfin, dans le cas du NaCl, les niveaux d'énergie obtenus avec la forme ponctuelle de la correction.

Cette table nous permet de faire plusieurs observations. On note tout d'abord, pour ce qui est de la série des halogénures de sodium, l'effet prononcé de la correction de volume (en comparant avec les énergies du modèle ponctuel). On remarque également que la représentation spatiale fait remonter l'énergie de façon substantielle par rapport à la forme ponctuelle, bien que cet effet soit beaucoup plus important dans le cas de B_{3u} que dans celui de A_{1g} (notons que les mêmes ensembles de bases sont utilisés d'un cas à l'autre; il y aurait probablement lieu de les ré-optimiser). Ainsi, il apparaît que la correction de volume est un effet qui n'est pas du tout négligeable. En ce qui concerne la série des halogénures de potassium maintenant, il semble que l'état B_{3u} ne soit que plutôt faiblement affecté par la

		A_{1g}	B_{1u}	B_{2u}	B_{3u}	A_{1g}^*
	(1)	-3.54	-.83	-.83	-1.17	-.89
NaCl	(2)	-3.83	-3.26	-2.15	-3.24	
	(3)	-3.08			-2.45	
NaBr	(1)	-3.41	-.79	-.79	-1.14	-.83
	(2)	-3.67	-3.27	-2.09	-3.13	
NaI	(1)	-3.50	-.71	-.69	-.69	-.84
	(2)	-3.50	-3.31	-2.03	-2.95	
KCl	(1)	-3.36	-.78	-.79	-2.36	-.77
	(2)	-3.46	-3.10	-2.01	-3.08	
KBr	(1)	-3.35	-.74	-.75	-2.18	-.79
	(2)	-3.35	-3.11	-1.96	-2.99	

Table IV.16: Les niveaux d'énergie de l'exciton auto-capté pour quelques halogénures alcalins dans les différents cas suivants: (1) 4 couches d'ions représentées par une barrière carrée et 16 couches par une barrière delta, (2) aucune correction de volume (le modèle ponctuel) et (3) 20 couches représentées par une barrière delta et aucune par une barrière carrée.

(Toutes les énergies en eV)

correction. Ce problème est encore mal compris, et nous y reviendrons un peu plus loin au moment de la discussion.

b. L'effet de la distortion.

Un second problème d'importance est soulevé dans le cas des halogénures alcalins: il s'agit de la distortion du réseau occasionnée par la formation du défaut et qui se produit par l'intermédiaire des forces coulombiennes. Toutefois, il n'y a pas de mesures ou calculs présentement disponibles de ce phénomène: Jette et al. (69J1) ont bien fait des calculs similaires, mais ils ont traité le cas où l'électron est complètement libéré, i.e. l'exciton est ionisé. Evidemment, ceci ne correspond pas tout à fait à notre cas; cependant, à défaut d'autres valeurs, nous avons calculé les niveaux d'énergie en supposant que les deux ions Y^+ les plus rapprochés du défaut subissaient une distortion telle que calculée par Jette et al., soit environ 10%. Les résultats ainsi obtenus sont donnés dans la table IV.17.

Les fonctions de base utilisées dans ce calcul sont les mêmes que les précédentes. On remarque une variation substantielle de certains niveaux d'énergie par rapport au calcul précédent. Il est probable que A_{1g} pourrait être amélioré, mais peu probable pour les états B_u qui convergent plus rapidement; on notera cependant que la différence $B_{3u} - A_{1g}$ est plutôt inchangée. Néanmoins, ceci montre que le problème de la distortion est sérieux. En outre, il n'est même pas sûr que le déplacement des ions Y^+ se fasse vers l'extérieur. D'autre part, il faudrait probablement tenir compte de la distortion des ions avoisinants, dans le cas où des mesures précises seraient disponibles.

	A_{1g}	B_{1u}	B_{3u}	A_{1g}^*
NaCl	-2.97	-.84	-.85	-.89
NaBr	-2.89	-.81	-.80	-.83
NaI	-3.09	-.72	-.69	-.84
KCl	-2.79	-.80	-1.97	-.77
KBr	-2.82	-.76	-1.82	-.79

Table IV.17: Niveaux d'énergie de l'exciton auto-capté dans le cas où la distortion est prise en ligne de compte; les 4 premières couches sont représentées par une barrière carrée et les 16 suivantes par une fonction delta (toutes les énergies en eV).

c. Discussion.

Pour juger de la qualité de notre calcul, il est certes très utile de le comparer avec les résultats expérimentaux, que nous avons déjà discutés plus haut (section II.3.C); ces expériences sont d'ailleurs entièrement analogues à celles qui ont été réalisées dans les gaz rares solides et ont fait l'objet de nombreuses publications (e.g. 67K1, 74W1). Les résultats que nous avons obtenu sont comparés avec les mesures expérimentales dans la table IV.18.

On voit donc que les résultats sont, d'une manière générale, satisfaisants, sauf pour ce qui est du niveau B_{3u} dans les halogénures de potassium. Il est clair qu'un calcul incluant la distortion, si ces valeurs étaient disponibles, devrait améliorer le résultat (notre calcul est plutôt qualitatif). Cependant, une étude approfondie de ce problème dépasse largement les frontières de ce travail. Autrement, on pourrait sûrement expliquer le comportement des halogénures de potassium (il semble en outre que la grosseur des ions et leur distance au centre aient une influence prépondérante sur les niveaux d'énergie) et il serait aussi possible d'obtenir des énergies beaucoup plus réalistes pour les autres états.

Mentionnons enfin un dernier problème qui s'est détaché de notre étude. Nous avons adopté, pour la correction de volume, un potentiel de forme carrée et en sommes venu à la conclusion que cette représentation était meilleure qu'une fonction delta. Cependant, il reste qu'un tel potentiel offre une discontinuité et les résultats seraient probablement meilleurs avec une représentation spatiale différente, possédant cette fois un caractère continu, par exemple une gaussienne (la fonction d'onde elle-même est douce au voisinage du défaut). Ceci pourra toutefois faire l'objet de recherches futures.

	$A_{1g} - B_{1u}$			$A_{1g} - B_{3u}$			$A_{1g} - A_{1g}^*$		
	(1)	(2)	Exp ^(a)	(1)	(2)	Exp ^(a)	(1)	(2)	Exp ^(b)
NaCl	2.71	2.13	2.02	2.37	2.13	2.02	2.66	2.09	2.22
NaBr	2.61	2.09	<1.1	2.27	2.09	<1.1	2.63	2.05	—
NaI	2.79	2.37	<1.2	2.80	2.40	<1.2	2.72	2.32	—
KCl	2.58	2.00	2.12	1.00	.83	1.87	2.54	1.97	—
KBr	2.60	2.06	1.76	1.16	.99	1.58	2.55	2.02	2.15

Table IV.18: La série de Rydberg de l'exciton auto-capté dans les halogénures alcalins et comparaison avec les résultats expérimentaux, pour les deux cas suivants: (1) sans distortion et (2) avec distortion; la correction de volume est représentée par une barrière carrée pour les 4 premières couches et par une fonction delta pour les 16 suivantes. Sources: (a) 74W1; (b) 67K1. (Toutes les énergies sont en eV).

CHAPITRE V

CONCLUSION

Le but de ce travail était de calculer la série de Rydberg de l'exciton auto-capté dans les gaz rares solides et les halogénures alcalins. Avant de passer aux conclusions proprement dites, rappelons brièvement les différentes étapes de cette étude.

Après avoir rapidement décrit les antécédents du problème, soit la structure de l'exciton et son mécanisme d'auto-capture, nous avons vu qu'il était possible de l'étudier par analogie avec le système moléculaire R_1^* ou X_1^{2-*} et ainsi déterminer sa structure énergétique et ses différentes possibilités de transition. Nous avons ensuite donné un aperçu des observations expérimentales s'y reliant ainsi que de leur interprétation.

Deux modèles ont alors été proposés pour calculer les niveaux d'énergie de l'exciton auto-capté. En premier lieu, nous avons développé un modèle "continuum" fondé sur l'approximation de la masse efficace auquel plusieurs facteurs correctifs ont été apportés pour tenir compte de l'effet du défaut sur la masse efficace et la constante diélectrique. Ensuite, nous avons présenté un modèle pseudopotentiel qui est en fait une version perfectionnée de l'approximation ponctuelle du réseau; celle-ci ajoute à l'hamiltonien un terme ayant pour but de décrire les effets attribuables à l'extension spatiale des ions (échange et orthogonalisation). Nous avons alors proposé une amélioration de

cette correction (dite de volume ou "ion-size") ayant pour résultat de supprimer les variations rapides de la fonction d'onde excitonique au voisinage des ions et certaines anomalies surgissant lorsque le système étudié possède la symétrie axiale. La série de Rydberg de l'exciton est alors finalement calculée.

En outre, nos calculs ont montré que:

i) Les deux méthodes décrivent adéquatement les états excités de l'électron dans l'exciton auto-capté et, en particulier, que le modèle pseudopotentiel est parfaitement bien adapté au calcul des états excités du défaut pour lesquels la convergence est rapide; l'accord avec l'expérience s'est avéré satisfaisant.

ii) La représentation de la correction de volume par une barrière de potentiel carrée plutôt que par une fonction delta fournit une description physiquement plus réaliste du système, particulièrement lorsque celui-ci est de symétrie axiale; l'anomalie concernant la position relative des niveaux B_{1u} et A_{1g} dans l'ancienne représentation a ainsi pu être supprimée.

Nos résultats reproduisent de façon satisfaisante les mesures expérimentales d'absorption optique (transitions entre A_{1g} et les niveaux B_u) et de luminescence (recombinaison avec le trou, i.e. les transitions $A_{1g}, A_{1g}^* \rightarrow B_{1u}$); dans ce dernier cas, les observations révèlent l'existence de deux bandes de cette nature et il est maintenant généralement accepté que ces deux bandes radiatives proviennent, dans les halogénures alcalins, et lorsqu'elles apparaissent toutes les deux, de deux états de Rydberg excitoniques distincts de symétrie A_{1g} (on attribue à des procédés complexes de recombinaison non-radiative

l'absence de la seconde bande dans certains cas).

Nous proposons que la seconde bande de luminescence dans les gaz rares solides, encore mal comprise, provienne, par analogie avec un système similaire dans les halogénures alcalins, de la recombinaison avec le trou (σ_{3u}^p) d'un second état de symétrie A_{1g} (ou σ_g) soit A_{1g}^* . On peut donc comparer, si notre hypothèse est exacte, la différence d'énergie $A_{1g}^* - A_{1g}$ calculée avec la différence entre les deux bandes observées: notre calcul montre que l'accord est bon. Il serait cependant souhaitable de procéder à des mesures de durée de vie des niveaux et de polarisation de la lumière émise afin de nous éclairer sur l'origine de cette seconde bande émissive.

Cette étude n'est certes pas exhaustive: plusieurs améliorations pourraient y être apportées et certains points moins satisfaisants pourraient être réexaminés en profondeur. Entre autres, un traitement complet du problème de l'énergie de polarisation est désirable puisque les modèles existants sont avant tout qualitatifs et ne permettent guère de tirer des conclusions non équivoques; ce problème constitue en soi un travail d'envergure. Il serait également intéressant d'examiner en détail le problème de la réduction du paramètre de volume A et celui du choix de la barrière carrée pour cette correction.

Et nous concluerons sur ce mot de Sir Francis Bacon: "Truth comes out of error more easily than out of confusion".

APPENDICE A

FONCTIONS DE BASE POUR LES REPRESENTATIONS

IRREDUCTIBLES DU GROUPE D_{2h}

A.1. QUELQUES REMARQUES.

Nous voulons ici montrer comment les fonctions de base pour les différentes représentations irréductibles du groupe de symétrie auquel appartient notre système peuvent être obtenues. De nombreux ouvrages de théorie des groupes traitent de cette question (74L1, 59W1, 60H1) et nous serons donc très bref.

Dans leur état normal, c'est-à-dire en absence de tout défaut ou impureté, les substances que nous étudions (qui ont la structure cubique à faces centrées) ont la symétrie du groupe ponctuel O_h (le groupe cubique total); celui-ci compte 24 éléments de symétrie, ou 48 si on inclut l'inversion de chaque élément par rapport au centre.

Cependant, dans le cas qui nous intéresse, les deux ions centraux subissent un déplacement de sorte que la symétrie du système obtenu est beaucoup plus basse que celle du réseau parfait. On voit aisément que le nouveau système ne compte plus maintenant que 4 éléments de symétrie, ou 8 en tenant compte de l'inversion, à savoir: l'identité (E) et des rotations de π autour de Ox , Oy et Oz (appelées respectivement C_{2x} , C_{2y} et C_{2z}). On en déduit immédiatement (74L1) qu'il y a pour ce groupe 4 représentations irréductibles puisque la seule façon de décomposer 4 (le nombre d'éléments du groupe) en une

somme de carrés est d'écrire $4 = n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 + n_4^2$, $n_i = 1$, chacun des n_i étant égal à la dimension de la i ème représentation irréductible. Le sous-groupe du groupe cubique formé des 4 éléments de symétrie ci-dessus est appelé D_{2h} .

La table des caractères $\chi_i^{(\alpha)}$ du groupe D_{2h} peut facilement être dressée en utilisant les relations suivantes:

$$\sum_{\alpha=1}^r h_i \chi_i^{(\alpha)} = g \delta_{\alpha,1} \quad (A.1)$$

et

$$\sum_{i=1}^r n_{\alpha} \chi_i^{(\alpha)} = g \delta_{i,1} \quad (A.2)$$

où les différents indices et paramètres sont définis comme suit:

r = nombre de classes = nombre de représentations irréductibles,

i = indice de la classe,

α = indice de la représentation irréductible,

h_i = ordre de la classe $\mathcal{C}_i$ (nombre d'éléments de cette classe),

n_{α} = dimension de la représentation irréductible T_{α} ,

g = dimension du groupe.

D'autre part, la représentation identité qui est contenue dans chaque groupe est unidimensionnelle et, de plus, de caractère toujours égal à 1; par conséquent $\chi_i^{(1)} = 1$ pour tout i ; de plus, le caractère de la classe identité est égal à la dimension de la représentation irréductible considérée: $\chi_E^{(\alpha)} = n_{\alpha}$ quel que soit α . Dans le cas qui nous intéresse, comme nous l'avons vu ci-dessus, $r=4$, $h_i = 1 \forall i$, $n_{\alpha} = 1 \forall \alpha$ et $g=4$. Les relations (A.1) et (A.2) donnent alors les autres caractères du groupe (voir table A.1).

Il est utile de faire quelques remarques au sujet de la

		C_1	C_2	C_3	C_4
		E	C_{2x}	C_{2y}	C_{2z}
Γ_1	A_1	1	1	1	1
Γ_2	B_1	1	-1	1	-1
Γ_3	B_3	1	-1	-1	1
Γ_4	B_2	1	1	-1	-1

Table A.1: Les caractères du groupe ponctuel D_{2h} et ses représentations irréductibles.

notation. Dans le problème que nous considérons, nous avons choisi de prendre Oz comme axe de la molécule et nous avons appelé B_{3u} (soit la composante impaire de B_3 , ce dont nous discuterons plus loin) la représentation irréductible qui laisse la molécule invariante par rapport à la rotation autour de Oz, i.e. la représentation ayant pour caractère +1 par rapport à l'opérateur (ou élément de symétrie) C_{2z} , tel qu'indiqué dans la table A.1 (on doit évidemment ici omettre la représentation identité). Lax, pour sa part, choisit Ox comme axe de la molécule (74L1) de sorte que sa représentation B_1 est la même que notre représentation B_3 . On dit que B_3 se transforme comme z. En faisant de même pour les autres éléments de symétrie, on voit que B_1 se transforme comme y et B_2 comme x.

Une fois dressée la table des caractères, il est relativement simple de déterminer les fonctions de base appartenant aux différentes représentations irréductibles, c'est-à-dire se transformant de la même façon, en accord avec les remarques suivantes:

- i) Pour une symétrie paire ("g"), la fonction ne change pas de caractères par rapport à l'inversion, et
- ii) Pour une symétrie impaire ("u"), les caractères changent de signe par rapport à l'inversion.

Examinons donc les deux types de fonctions qui nous intéressent, soit les harmoniques sphériques et cubiques.

A.2. LES HARMONIQUES SPHERIQUES.

Les harmoniques sphériques sont fonction des coordonnées angulaires θ et ϕ , mais peuvent également, en formant des combinaisons

linéaires, être mises sous la forme de polynômes en x , y , et z (68S2). Etant donné que les éléments de symétrie sont définis en fonction des coordonnées cartésiennes, il est plus facile de travailler avec des polynômes.

Il est utile de calculer d'abord les transformations des coordonnées x , y , et z sous l'effet des opérateurs de symétrie du groupe, après quoi nous calculerons les caractères des transformations d'une fonction $F(x,y,z)$. Dans les cas les plus simples, les fonctions de base peuvent être déterminées par inspection, alors que dans un cas plus général, les différentes représentations irréductibles sont obtenues par projection. Si on appelle R un des quatre opérateurs et si F se transforme comme l'une des quatre représentations, on peut en effet écrire:

$$RF(x,y,z) = \chi F(x,y,z) \quad (\text{A.3})$$

où χ est le caractère ou "valeur propre" de la transformation. En comparant avec la table A.1 des caractères du groupe, nous pouvons savoir à quelle représentation irréductible appartient la fonction F .

La table A.2 indique les caractères des fonctions x , y et z pour les 8 opérateurs du groupe D_{2h} , incluant l'inversion. Si on compare avec la table A.1, on voit que x se transforme comme B_2 , y comme B_1 et z comme B_3 , comme il fallait s'y attendre (voir remarques en 1' ci-dessus); étant donné d'autre part que les caractères changent de signe par rapport à l'inversion, on en déduit que les trois fonctions sont de symétrie impaire ("u"). En faisant de même pour les diverses harmoniques, on obtient la table A.3. Les harmoniques "cosinus" (Y_m)

	E	C_{2x}	C_{2y}	C_{2z}	I	$C_{2x} \times I$	$C_{2y} \times I$	$C_{2z} \times I$	Γ
x	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	B_{2u}
y	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	B_{1u}
z	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	B_{3u}

Table A.2: Transformations des coordonnées sous l'effet des huit opérateurs du groupe (incluant l'inversion), c'est-à-dire les caractères de ces transformations; nous indiquons également les représentations irréductibles correspondantes.

F	E	C_{2x}	C_{2y}	C_{2z}	I	$C_{2x \times I}$	$C_{2y \times I}$	$C_{2z \times I}$	r
Y_{00}	1	1	1	1	1	1	1	1	A_{1g}
Y_{10}	z	1	-1	-1	1	-1	1	-1	B_{3u}
Y_{11}^C	x	1	1	-1	-1	-1	-1	1	B_{2u}
Y_{11}^S	y	1	-1	1	-1	1	-1	1	B_{1u}
Y_{20} $3z^2 - r^2$	1	1	1	1	1	1	1	1	A_{1g}
Y_{21}^C xz	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	B_{1g}
Y_{21}^S yz	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	B_{2g}
Y_{22}^C $x^2 - y^2$	1	1	1	1	1	1	1	1	A_{1g}
Y_{22}^S xy	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	B_{3g}
xyz	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	A_{1u}

Table A.3: Les caractères de diverses harmoniques sphériques sous l'effet des opérateurs du groupe D_{2h} , et leurs représentations irréductibles; x, y et z doivent être divisés par r ($r^2 = x^2 + y^2 + z^2$) et les constantes de normalisation sont omises.

et "sinus" ($Y_{\ell m}^s$) sont définies de la façon suivante:

$$Y_{\ell m}^c = \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{\ell \bar{m}} - Y_{\ell m}) \quad (\text{A.4})$$

$$Y_{\ell m}^s = \frac{-i}{\sqrt{2}} (Y_{\ell \bar{m}} + Y_{\ell m}) \quad (\text{A.5})$$

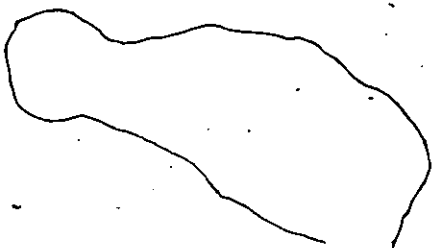
Dans la définition des harmoniques sphériques, nous avons adopté la convention de phase de Condon et Shortley (57C2). Enfin, notons que les états B_{1g} , B_{2g} , B_{3g} et A_{1u} ne sont probablement pas liés et que nous ne nous intéressons qu'aux états de symétrie B_{1u} , B_{2u} , B_{3u} et A_{1g} (éq.(III.10)). De toutes façons, seules les transitions $A_{1g} \rightarrow T_1$ optiquement permises seront calculées.

A.3. LES HARMONIQUES CUBIQUES.

Les fonctions de base sous forme d'harmoniques cubiques pour les représentations irréductibles de tous les sous-groupes du groupe cubique O_h ont été calculées par D.G. Bell (54B1); en particulier, pour le sous-groupe O_{2h} ("C" dans sa notation), elle donne les fonctions de base pour les 8 représentations incluant l'inversion. Comme nous l'avons mentionné au paragraphe IV.3.8, son système de coordonnées est différent du nôtre (voir fig.IV.4). Etant donné que nous avons défini les éléments de matrice par rapport à notre système de référence (lequel, du reste, est plus naturel), nous devons d'abord exprimer les coordonnées (x' , y' , z') de Bell en fonction des nôtres, puis examiner leur transformation par rapport aux 4 opérateurs. Tel qu'indiqué par l'éq.(IV.87), on a:

	E	C_{2x}	C_{2y}	C_{2z}	I	$C_{2x} \times I$	$C_{2y} \times I$	$C_{2z} \times I$
x'	x'	x'	$-x'$	$-x'$	$-x'$	$-x'$	x'	x'
y'	y'	$-y'$	$-z'$	z'	$-y'$	y'	z'	$-z'$
z'	z'	$-z'$	$-y'$	y'	$-z'$	z'	y'	$-y'$

Table A.4: Transformations des coordonnées de Bell, en accord avec les équations (A.6) et la table A.2.



F	E	C_{2x}	C_{2y}	C_{2z}	I	$C_{2x \times I}$	$C_{2y \times I}$	$C_{2z \times I}$	Γ_B	Γ
1	1	1	1	1	1	1	1	1	G_s	A_{1g}
$y'^2 - z'^2$	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	G_d	B_{2g}
$x'(z' - y')$	1	-1	1	1	1	-1	-1	1	$G_{d'}$	B_{3g}
$x'(z' + y')$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	$G_{d''}$	B_{1g}
$(y'^2 - z'^2)x'$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	G_f	A_{1u}
z'	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	G_p	B_{2u}
$y' + z'$	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	$G_{p'}$	B_{3u}
$y' - z'$	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	$G_{p''}$	B_{1u}

Table A.5: Les caractères des harmoniques cubiques d'ordre le plus bas pour les huit représentations irréductibles du groupe D_{2h} (Γ_B dans la notation de Bell et Γ dans la nôtre); x' , y' et z' doivent être divisées par r' , et les constantes de normalisation sont omises.

$$x' = x \quad (A.6a)$$

$$y' = \frac{1}{\sqrt{2}} (y + z) \quad (A.6b)$$

$$z' = \frac{1}{\sqrt{2}} (-y + z) \quad (A.6c)$$

Ceci équivaut à étudier la transformation des trois fonctions (A.6), comme nous l'avons fait au paragraphe 2, à l'aide des résultats de la table A.2. Les caractères sont donnés dans la table A.4.

Notons au passage que la table A.4 montre que les fonctions y' et z' ne se transforment comme aucune représentation irréductible, puisqu'elles ne sont pas des vecteurs propres de tous les éléments du groupe; il faudra donc les combiner avec d'autres fonctions; x' pour sa part se transforme comme B_{2u} .

En étudiant maintenant la transformation des huit fonctions de base d'ordre le plus bas données par Bell, on peut établir le lien entre les représentations irréductibles dans sa notation et les nôtres, ce que nous avons indiqué dans la table A.5.

Encore ici, nous ne nous intéressons qu'aux états liés A_{1g} , B_{2u} , B_{1u} et B_{3u} . Les fonctions de base d'ordre plus élevé sont disponibles directement des tables de Bell, le rapport entre sa notation et la nôtre étant indiqué ci-dessus. Enfin, notons que $y'+z'$ se transforme comme B_{3u} , ce à quoi il fallait s'attendre, puisque $y'+z' \propto z$, l'axe de rotation privilégié de la molécule, représentant la symétrie B_{3u} (voir '1' ci-dessus).

APPENDICE B

CALCUL DES COEFFICIENTS DU PSEUDOPOTENTIEL

Nous allons montrer dans cet appendice comment les coefficients A_k et B_k du pseudopotentiel de Bartram, Stoneham et Gash peuvent être calculés.

La forme générale du coefficient A (pour simplifier la notation, nous laisserons tomber l'indice k) est donnée par l'éq.(IV.35.b):

$$A = \int (1-P)(V-V_{PI}) d\mathbf{r} - \int P V_{PI} d\mathbf{r} \quad (B.1)$$

que l'on peut réécrire, en décomposant le potentiel V en contributions Hartree et d'échange:

$$A = \int (1-P)(V_H - V_{PI}) d\mathbf{r} - \int P V_{PI} d\mathbf{r} + \int (1-P)V_X d\mathbf{r} \quad (B.2)$$

$$= A_H + A_X \quad (B.3)$$

L'opérateur projection, qui projette sur les orbitales profondes, est donné par:

$$P = \sum_n |\Psi_n\rangle \langle \Psi_n| \quad (B.4)$$

où les orbitales Ψ_n peuvent être mises sous la forme:

$$\Psi_m = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (B.5)$$

Enfin, le coefficient B s'écrit (éq.(IV.35c)):

$$B = \int P d\tau \quad (B.6)$$

Evaluons donc un à un les trois coefficients A_H , A_X et B.

B.1. CONTRIBUTION HARTREE: LE COEFFICIENT A_H .

Le coefficient A_H de l'équation (B.3) s'écrit:

$$\begin{aligned} A_H &= \int (1-P)(V_H - V_{PI}) d\tau - \int P V_{PI} d\tau \\ &= \int (V_H - V_{PI}) d\tau - \int P(V_H - V_{PI} + V_{PI}) d\tau \end{aligned} \quad (B.7)$$

Le potentiel Hartree V_H a été défini par l'éq.(IV.39) et l'on a:

$$V_H(1) = -\frac{Z}{r_1} + \sum_c |\Psi_c(2)|^2 \frac{1}{r_{12}} d\tau_2 \quad (\text{Hartree}) \quad (B.8)$$

Considérons le second terme de (B.7) qui est de la forme $\int P V d\tau$ (où $d\tau$ est un élément de volume). Formellement, en représentation position, on doit écrire (77C1):

$$\int P V d\tau = \langle \tau | P | V \rangle d\tau \quad (B.9)$$

En utilisant la définition (B.4) pour P, ceci devient:

$$\begin{aligned} \int P V d\mathbf{r} &= \sum_n \int \langle \mathbf{r} | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | V \rangle d\mathbf{r} \\ &= \sum_n \langle \Psi_n | V \rangle \int \Psi_n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (B.10)$$

puisque, dans cette représentation, $\langle \mathbf{r} | \Psi_n \rangle = \Psi_n(\mathbf{r})$ et que la quantité $\langle \Psi_n | V \rangle$ est, par définition, un nombre et on peut donc le sortir de l'intégrale; en fait, ce nombre représente lui-même une intégrale; étant donné que $\int |\mathbf{r}\rangle \langle \mathbf{r}| d\mathbf{r} = 1$, on peut écrire:

$$\langle \Psi_n | V \rangle = \int \langle \Psi_n | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | V \rangle d\mathbf{r} = \int \Psi_n^*(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (B.11)$$

et par conséquent,

$$\int P V d\mathbf{r} = \sum_n \int \Psi_n^*(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \cdot \int \Psi_n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (B.12)$$

En utilisant l'expression (B.5) pour Ψ_n , il vient:

$$\begin{aligned} \int P V d\mathbf{r} &= \sum_n \int_0^\infty R_{ne}(r) Y_{lm}^*(\Omega) V(r) r^2 dr d\Omega \\ &\quad \times \int_0^\infty R_{ne}(r) r^2 dr \int Y_{lm}(\Omega) d\Omega \end{aligned} \quad (B.13)$$

où

$$V = V_H - V_{pI} + V_{pI} \quad (B.14)$$

Il est commode de laisser le potentiel sous cette forme. En effet, représente le potentiel ponctuel dû à un ion de charge nette Q à une distance r :

$$V_{pI}(r) = -\frac{Q}{r} \quad (B.15)$$

et $V_H(r) - V_{PI}(r)$ est le potentiel total au point r , soit la somme des potentiels à l'intérieur et à l'extérieur d'une sphère de rayon r .

Cette contribution peut être calculée à l'aide du théorème de Gauss (6231):

- i) A l'extérieur de la sphère, la charge est considérée comme étant concentrée à l'origine et l'énergie potentielle est donc inversement proportionnelle à la distance à l'origine. Si on appelle $\rho(r)$ la densité de charge en fonction du rayon, on a:

$$V_{ext} = \int_r^\infty \frac{\rho(r')}{r'} dr' = \int_r^\infty \frac{\rho(r')}{r'} r'^2 dr' \int d\Omega \quad (B.16)$$

- ii) A l'intérieur de la sphère, le potentiel est constant et égal au potentiel au point r et on a alors:

$$V_{int} = \frac{1}{r} \int_0^r \rho(r') dr' = \frac{1}{r} \int_0^r \rho(r') r'^2 dr' \int d\Omega \quad (B.17)$$

En combinant (B.16) et (B.17) on obtient:

$$V_H(r) - V_{PI}(r) = 4\pi \left[\int_r^\infty \frac{\rho(r')}{r'} r'^2 dr' + \int_0^r \frac{\rho(r')}{r} r'^2 dr' \right] \quad (B.18)$$

Le second terme peut être réécrit de la façon suivante, puisque $\int_0^\infty \rho(r') dr' = 0$ (le système est dans l'ensemble neutre):

$$\int_0^r \frac{\rho(r')}{r} r'^2 dr' = \left[\int_0^\infty - \int_r^\infty \right] \frac{\rho(r')}{r} r'^2 dr' = - \int_r^\infty \frac{\rho(r')}{r} r'^2 dr' \quad (B.19)$$

et par conséquent:

$$V_H(r) - V_{PT}(r) = 4\pi \int_r^\infty \rho(r') \left(\frac{1}{r'} - \frac{1}{r} \right) r'^2 dr' \quad (B.20)$$

La densité de charge $\rho(r)$ est donnée par:

$$\begin{aligned} \rho(r) &= 2 \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{\ell=0}^n \sum_{m=-\ell}^{\ell} |\psi_n|^2 \\ &= 2 \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{\ell=0}^n R_{n\ell}(r)^2 \sum_{m=-\ell}^{\ell} |Y_{\ell m}|^2 \end{aligned} \quad (B.21a)$$

où le facteur 2 provient de la somme sur les spins. Mais la règle de sélection pour le carré des harmoniques sphériques (6231) s'écrit:

$$\sum_{m=-\ell}^{\ell} |Y_{\ell m}|^2 = \frac{2\ell+1}{4\pi} \quad (B.21b)$$

de sorte que la densité de charge devient:

$$\rho(r) = \frac{1}{4\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{\ell=0}^n 2(2\ell+1) R_{n\ell}(r)^2 \quad (B.21c)$$

On voit donc que le potentiel V de l'équation (B.14) n'est fonction que de la variable r ; en combinant (B.15) et (B.20), il vient:

$$V(r) = 4\pi \int_r^\infty \rho(r') \left(\frac{1}{r'} - \frac{1}{r} \right) r'^2 dr' - \frac{Q}{r} \quad (B.22)$$

et l'expression (B.13) devient:

$$\int PV d\tau = \sum_n \int_0^\infty R_{nl}(r) V(r) r^2 dr \int Y_{lm}^*(\Omega) d\Omega$$

$$\times \int_0^\infty R_{nl}(r) r^2 dr \int Y_{lm}(\Omega) d\Omega \quad (B.23)$$

En utilisant la relation d'orthonormalité des harmoniques sphériques (éq.(III.8b)) et puisque $1 = \sqrt{4\pi} Y_{00}$, on tire:

$$\int PV(\tau) d\tau = 4\pi \sum_n \int_0^\infty R_{n0}(r) V(r) r^2 dr \int_0^\infty R_{n0}(r) r^2 dr \quad (B.24)$$

Ainsi, l'équation (B.7) pour A_H devient finalement, en combinant avec (B.24) (le premier terme est facilement évalué):

$$A_H = 4\pi \left\{ \int_0^\infty [V_H(r) - V_{PI}(r)] r^2 dr \right.$$

$$\left. - \sum_n \int_0^\infty R_{n0}(r) [V_H(r) - V_{PI}(r) - \frac{Q}{r}] r^2 dr \int_0^\infty R_{n0}(r) r^2 dr \right\} \quad (B.25)$$

où la quantité $V_H(r) - V_{PI}(r)$ est donnée par l'éq.(B.20). Cette expression est la même que celle qui est donnée par Bartram, Stoneham et Gash (68B1) sauf pour un facteur de 2 qui provient de l'utilisation de Rydbergs (=1/2 Hartree). Dans l'équation ci-dessus, on considère que la partie radiale de Ψ_n est indépendamment normalisée à l'unité:

$$\int_0^\infty R_{nl}(r)^2 r^2 dr = 1 \quad (B.26)$$

B.2. CONTRIBUTION D'ECHANGE: LE COEFFICIENT A_X .

Le coefficient A_X de l'éq.(B.3) peut être mis sous la forme:

$$A_x = \int (1-P) V_x d\mathbf{r}_2 = \int V_x d\mathbf{r}_2 - \int P V_x d\mathbf{r}_2 \equiv A_{x_1} + A_{x_2} \quad (\text{B.27})$$

où le potentiel d'échange, qui est un opérateur non-local, est défini par (68B1):

$$V_x \kappa(1) = - \sum_{\text{spin } 2} \left(\int \Psi_m^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \kappa(2) d\mathbf{r}_2 \right) \Psi_m(\mathbf{r}_1) \quad (\text{B.28})$$

On peut calculer le premier terme A_{x_1} de l'éq.(B.27) en opérant sur une orbitale de spin $\kappa(1)$:

$$A_{x_1} \kappa(1) = \int V_x \kappa(1) d\mathbf{r}_2 \quad (\text{B.29})$$

Pour évaluer cette intégrale, on développe le potentiel en expansion multipolaire (56M1, 62J1):

$$\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \frac{1}{r_1} \sum_l \left(\frac{r_2}{r_1} \right)^l P_l(\cos \theta), \quad \theta = (\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2) \quad (\text{B.30})$$

où r_1 (r_2) est la longueur du plus grand (petit) des deux vecteurs $\mathbf{r}_1$ et $\mathbf{r}_2$. En utilisant le théorème d'addition des harmoniques sphériques (76S2; voir aussi l'éq.(C.27)), il vient:

$$\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \frac{1}{r_1} \sum_l \left(\frac{r_2}{r_1} \right)^l \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l Y_{lm}^*(\Omega_1) Y_{lm}(\Omega_2) \quad (\text{B.31})$$

Par conséquent, (B.28) devient:

$$V_X \chi^{(1)} = - \sum_n \left(\int \Psi_n^*(r_2) \frac{1}{r_2} \sum_{\ell} \left(\frac{r_2}{r_1} \right)^{\ell} \frac{4\pi}{2\ell+1} \right. \\ \left. \times \sum_{m=-\ell}^{\ell} Y_{\ell m}^*(\Omega_2) Y_{\ell m}(\Omega_2) \chi(z) dr_2 \right) \Psi_n(r_1) \quad (B.32)$$

En utilisant l'expression (B.5) pour Ψ_n et en substituant dans (B.29), on obtient:

$$A_{X_1} \chi^{(1)} = - \sum_n \int \left[\int_0^{\infty} R_{n\ell}(r_2) \frac{1}{r_2} \sum_{\ell} \left(\frac{r_2}{r_1} \right)^{\ell} \frac{4\pi}{2\ell+1} \sum_m \int Y_{\ell m}^*(\Omega_2) Y_{\ell m}(\Omega_2) d\Omega_2 \right. \\ \left. \times Y_{\ell m}^*(\Omega_1) r_2^2 dr_2 \right] \\ \times R_{n\ell}(r_1) Y_{\ell m}(\Omega_1) dr_1 \chi(z) \\ = - \sum_n \int \left[\int_0^{\infty} R_{n\ell}(r_2) \frac{1}{r_2} \sum_{\ell} \left(\frac{r_2}{r_1} \right)^{\ell} \frac{4\pi}{2\ell+1} \right. \\ \left. \times \sum_m Y_{\ell m}^*(\Omega_2) Y_{\ell m}(\Omega_2) R_{n\ell}(r_1) \right] dr_2 \\ = - \sum_n \sum_{\ell=0}^{n-1} \frac{4\pi}{2\ell+1} \int_0^{\infty} F_{n\ell}(r_1) \left[\sum_m \int Y_{\ell m}^*(\Omega_2) Y_{\ell m}(\Omega_2) d\Omega_2 \right] \\ \times R_{n\ell}(r_1) r_1^2 dr_1 \chi(z) \\ = - 4\pi \sum_n \sum_{\ell=0}^{n-1} \int_0^{\infty} F_{n\ell}(r_1) R_{n\ell}(r_1) r_1^2 dr_1 \chi(z) \quad (B.33)$$

où nous avons utilisé la relation d'orthonormalité (III.8b). Dans cette expression, la fonction $F_{n\ell}(r_1)$ est donnée par:

$$F_{n\ell}(r_1) = \int_0^{\infty} R_{n\ell}(r_2) \frac{1}{r_2} \left(\frac{r_2}{r_1} \right)^{\ell} r_2^2 dr_2 \\ = \frac{1}{r_1^{\ell+1}} \int_0^{r_1} R_{n\ell}(r_2) r_2^{\ell+2} dr_2 + r_1^{\ell} \int_{r_1}^{\infty} R_{n\ell}(r_2) \frac{1}{r_2^{\ell-1}} dr_2 \quad (B.34)$$

Examinons maintenant le terme A_{X_2} ; d'une façon analogue à (B.29), on peut écrire:

$$A_{\chi_2} \chi(i) = - \int P Y_{\chi} \chi(i) d\tilde{r}_i \quad (B.35)$$

où l'opérateur P est donné par (B.4). On a donc, en utilisant (B.32), (B.12) et (B.5):

$$\begin{aligned} A_{\chi_2} \chi(i) &= - \sum_m \Psi_m^*(\tilde{r}_i) V_{\chi} \chi(i) d\tilde{r}_i \cdot \int \Psi_m(\tilde{r}_j) d\tilde{r}_j \\ &= - \sum_m \int R_{\chi_2}(\tilde{r}_j) Y_{\ell m}^*(\Omega_j) \left\{ - \sum_n \int \Psi_n^*(\tilde{r}_2) \frac{1}{r_2} \sum_{\ell} \left(\frac{r_2}{r_3} \right)^{\ell} \frac{4\pi}{2\ell+1} \right. \\ &\quad \times \sum_{m=-\ell}^{\ell} Y_{\ell m}^*(\Omega_1) Y_{\ell m}(\Omega_2) \chi(z) d\tilde{r}_2 \Psi_n(\tilde{r}_j) \Big\} d\tilde{r}_j \\ &\quad \times \int R_{\chi_2}(\tilde{r}_i) r_i^2 d\tilde{r}_i \int Y_{\ell m}(\Omega_1) d\Omega_1 \\ &= + \sum_m \int R_{\chi_2}(\tilde{r}_i) Y_{\ell m}^*(\Omega_i) \sum_n \sum_{\ell=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2\ell+1} \int_0^{\infty} R_{\chi_2}(\tilde{r}_2) \frac{1}{r_2} \sum_{\ell} \left(\frac{r_2}{r_3} \right)^{\ell} r_2^2 d\tilde{r}_2 \\ &\quad \times \sum_{m=-\ell}^{\ell} \int Y_{\ell m}^*(\Omega_2) Y_{\ell m}(\Omega_2) d\Omega_2 \\ &\quad \times Y_{\ell m}^*(\Omega_1) R_{\chi_2}(\tilde{r}_i) Y_{\ell m}(\Omega_1) d\tilde{r}_i \chi(z) \\ &\quad \times \int R_{\chi_2}(\tilde{r}_i) r_i^2 d\tilde{r}_i \int Y_{\ell m}(\Omega_1) d\Omega_1 \quad (B.36) \end{aligned}$$

- c On reconnaît ici l'expression $F_{\ell\ell}(\tilde{r}_i)$. D'autre part, en utilisant l'éq. (III.8b) et l'identité $1 = \sqrt{4\pi} Y_{00}$, il vient:

$$\begin{aligned}
A_{X_2} \mathcal{N}(1) &= \sum_{n'} \int R_{n'l'} Y_{l'm'}^*(\Omega_2) \sum_n \sum_{\ell=0}^{n-1} \frac{4\pi}{2\ell+1} F_{n\ell}(r_1) \\
&\quad \times \sum_{m=-\ell}^{\ell} Y_{l'm}^*(\Omega_1) R_{n\ell}(r_1) Y_{l'm}(\Omega_1) dr_1 \\
&\quad \times \int_0^{\infty} R_{n'\ell'}(r_1) r_1^2 dr_1 \sqrt{4\pi} \delta_{\ell'0} \delta_{m'0} \\
&= 4\pi \sum_{n'} \int_0^{\infty} R_{n'0}(r_1) r_1^2 dr_1 \sum_n \sum_{\ell=0}^{n-1} \frac{1}{2\ell+1} \int_0^{\infty} R_{n0}(r_1) F_{n\ell}(r_1) R_{n\ell}(r_1) r_1^2 dr_1 \\
&\quad \times \sum_{m=-\ell}^{\ell} \int Y_{l'm}^*(\Omega_1) Y_{l'm}(\Omega_1) d\Omega_1 \mathcal{N}(2)
\end{aligned} \tag{B.37}$$

puisque $Y_{l'm}^*(\Omega_1) \delta_{\ell'0} \delta_{m'0} = 1/\sqrt{4\pi}$. La somme sur m est égale à $(2\ell+1)$ et il vient, en interchangeant les variables muettes n et n' :

$$\begin{aligned}
A_{X_2} \mathcal{N}(1) &= 4\pi \sum_n \int_0^{\infty} R_{n0}(r_1) r_1^2 dr_1 \\
&\quad \times \sum_{n'} \sum_{\ell=0}^{n'-1} \int_0^{\infty} R_{n'0}(r_1) F_{n\ell}(r_1) R_{n\ell}(r_1) r_1^2 dr_1 \mathcal{N}(2)
\end{aligned} \tag{B.38}$$

La contribution d'échange au coefficient A peut maintenant être obtenue en combinant (B.33) et (B.38) ce qui donne, puisque $\mathcal{N}(1) = \mathcal{N}(2)$ (les spins sont parallèles):

$$\begin{aligned}
A_X &= 4\pi \sum_n \left\{ - \sum_{\ell=0}^{n-1} \int_0^{\infty} F_{n\ell}(r) R_{n\ell}(r) r^2 dr \right. \\
&\quad \left. + \int_0^{\infty} R_{n0}(r) r^2 dr \sum_{n'} \sum_{\ell=0}^{n'-1} \int_0^{\infty} R_{n'0}(r) F_{n\ell}(r) R_{n\ell}(r) r^2 dr \right\}
\end{aligned} \tag{B.39}$$

où nous avons fait la substitution $r=r_1$ et où la fonction $F_{n\ell}(r)$ est définie par l'équation (B.34).

B.3. LE COEFFICIENT B.

Ce coefficient est simple à évaluer. Par définition (éq.(B.6)), il est donné par:

$$B = \int P dr$$

d'où il vient, en utilisant (B.12) pour $V(r)=1$:

$$\begin{aligned} B &= \sum_m \int \psi_m^*(r) dr \cdot \int \psi_m(r) dr \\ &= \sum_m \int R_{m\ell}(r) r^2 dr \int Y_{\ell m}^*(\vartheta) d\vartheta \int R_{m\ell}(r) r^2 dr \int Y_{\ell m}(\vartheta) d\vartheta \\ &= \sum_m \left(\int R_{m\ell}(r) r^2 dr \right)^2 4\pi \delta_{\ell 0} \delta_{m 0} \\ &= 4\pi \sum_m \left(\int R_{m0}(r) r^2 dr \right)^2 \end{aligned} \quad (B.40)$$

puisque $1 = Y_{00} \sqrt{4\pi} = Y_{00}^* \sqrt{4\pi}$.

APPENDICE C

CALCUL DES ELEMENTS DE MATRICE

Nous présentons, dans cet appendice, le calcul détaillé et aride des éléments de matrice des deux hamiltoniens proposés pour des fonctions d'onde hydrogénoïdes de type Slater (éq.(III.71)):

$$\psi_i = N_i r^{n_i} e^{-\alpha r} Y_{l_i m_i}(\theta, \phi), \quad n_i = m_i - 1 \quad (C.1)$$

Nous calculerons, dans le premier paragraphe, la norme N_i de ces fonctions de base et leur intégrale de recouvrement, donnée par (II.13c):

$$S_{ij} = \int \psi_i^* \psi_j d\tau \quad (C.2)$$

Dans la section C.2, nous évaluerons les éléments de matrice de l'hamiltonien proposé pour l'approximation de la masse efficace (section III.1.B,C) et, dans le paragraphe C.3, ceux de l'hamiltonien du pseudopotentiel (sections IV.1.C et IV.2.B).

C.1. NORME ET MATRICE DE RECOUVREMENT.

Les fonctions de base (C.1) sont normalisées à l'unité (éq.(III.8a)) et l'on a donc:

$$\langle \Psi_i | \Psi_i \rangle = 1$$

(C.3)

i.e.

$$N_i^2 \int r^{n_i} e^{-\alpha_i r} Y_{l_i, m_i}^*(\Omega) r^{n_i} e^{-\alpha_i r} Y_{l_i, m_i}(\Omega) dr$$

$$= N_i^2 \int_0^\infty r^{2n_i} e^{-2\alpha_i r} r^2 dr \int Y_{l_i, m_i}^*(\Omega) Y_{l_i, m_i}(\Omega) d\Omega = 1 \quad (C.4)$$

où $d\Omega = d(\cos\theta) d\phi$; sauf indication contraire, les intégrales sont évaluées sur tout l'espace, radial et angulaire. En utilisant (III.8b) et le résultat bien connu (66W1)

$$\int_0^\infty e^{-ax} x^n dx = \frac{n!}{a^{n+1}} \quad (C.5)$$

l'équation (C.4) devient:

$$N_i^2 (2n_i + 2)! / (2\alpha_i)^{2n_i+3} = 1$$

i.e.

$$N_i = \left[\frac{(2\alpha_i)^{2n_i+3}}{(2n_i+2)!} \right]^{1/2} \quad (C.6)$$

De même, la matrice de recouvrement est donnée par

$$S_{ij} = \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = N_i N_j \int r^{n_i+m_j} e^{-(\alpha_i+\alpha_j)r} r^2 dr \int Y_{l_i, m_i}^*(\Omega) Y_{l_j, m_j}(\Omega) d\Omega \quad (C.7)$$

ce qui s'écrit, en utilisant de nouveau (III.8b) et (C.5):

$$S_{ij} = N_i N_j \frac{(n_i + m_j + 2)!}{(\alpha_i + \alpha_j)^{n_i + m_j + 3}} \delta_{l_i, l_j} \delta_{m_i, m_j} \quad (C.8)$$

On vérifie bien, en posant $i=j$ et en utilisant (C.6), que $S_{ii}=1$.

C.2. L'HAMILTONIEN: L'APPROXIMATION DE LA MASSE EFFICACE.

Dans l'approximation de la masse efficace, l'hamiltonien est composé de trois contributions: l'énergie cinétique, incluant la variation radiale de la masse efficace, l'énergie potentielle coulombienne, corrigée pour la variation radiale de la constante diélectrique et, enfin, la correction de la cellule centrale que nous avons représentée par des fonctions delta sises en $\pm r_0$. Examinons ces trois termes un à un.

a. L'énergie cinétique.

L'opérateur énergie cinétique T , donné par (III.4) et (III.23),

$$T = -\frac{1}{2} \left[\frac{1}{m_0^*} + \left(1 - \frac{1}{m_0^*}\right) e^{-r/a_0} \right] \nabla^2 \quad (C.9)$$

n'étant pas symétrisé (∇^2 et e^{-r/a_0} ne commutent pas), les éléments de matrice s'écrivent:

$$\begin{aligned} T_{ij} &= \frac{1}{2} [\langle \Psi_i | T | \Psi_j \rangle + \langle \Psi_j | T | \Psi_i \rangle] \\ &= \frac{1}{2} [\langle \Psi_i | T | \Psi_j \rangle + \langle \Psi_i | T^\dagger | \Psi_j \rangle] \end{aligned} \quad (C.10)$$

puisque ceux-ci sont réels. D'autre part, T étant également un opérateur réel, $T^\dagger$ est simplement égal à la transposée de T ,

$$T^+ = -\frac{1}{2} \nabla^2 \left[\frac{1}{m_0^2} + \left(1 - \frac{1}{m_0^2}\right) e^{-r/a_0} \right] \quad (C.11)$$

En combinant (C.9), (C.10) et (C.11), on obtient:

$$T_{ij} = \frac{1}{2} \left\{ \langle \Psi_i | -\frac{1}{2} \left[\frac{1}{m_0^2} + \left(1 - \frac{1}{m_0^2}\right) e^{-r/a_0} \right] \nabla^2 \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{1}{2} \nabla^2 \left[\frac{1}{m_0^2} + \left(1 - \frac{1}{m_0^2}\right) e^{-r/a_0} \right] | \Psi_j \rangle \right\} \quad (C.12)$$

que l'on peut réécrire:

$$T_{ij} = \frac{1}{2} \langle \Psi_i | \left[-\frac{1}{m_0^2} \nabla^2 - \frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{m_0^2}\right) (e^{-r/a_0} \nabla^2 + \nabla^2 e^{-r/a_0}) \right] | \Psi_j \rangle \quad (C.13)$$

Le laplacien ∇^2 s'écrit, en coordonnées sphériques (68S1):

$$\nabla^2 = \nabla_r^2 - \frac{1}{r^2} L^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{1}{r^2} l(l+1) \quad (C.14)$$

(unités atomiques), de sorte que l'on obtient, par un calcul direct, pour une fonction d'onde de type (C.1):

$$\nabla^2 \Psi_j = N_j \left[\alpha_j^2 r^{n_j} - 2\alpha_j (n_j+1) r^{n_j-1} \right. \\ \left. + (n_j(n_j+1) - l_j(l_j+1)) r^{n_j-2} \right] e^{-\alpha_j r} Y_{l_j m_j} \quad (C.15)$$

La quantité $\nabla^2 e^{-r/a_0} \Psi_j$ peut être obtenue de (C.15) en faisant la substitution $\alpha_j \rightarrow \alpha_j + 1/a_0$ et l'on obtient:

$$\nabla^2 e^{-r/a_0} \Psi_j = N_j \left[\left(\alpha_j + \frac{1}{a_0} \right)^2 r^{n_j} - 2 \left(\alpha_j + \frac{1}{a_0} \right) (n_j+1) r^{n_j-1} \right. \\ \left. + (n_j(n_j+1) - l_j(l_j+1)) r^{n_j-2} \right] e^{-\alpha_j r} e^{-r/a_0} Y_{l_j m_j} \quad (C.16)$$

En substituant (C.15) et (C.16) dans (C.13) il vient:

$$\begin{aligned}
 T_{ij} = & \frac{1}{2} \int N_i r^{n_i} e^{-\alpha_i r} Y_{\ell_i m_i}^*(\Omega) \left(-\frac{1}{m_i^2} \right) N_j \left[\alpha_j^2 r^{n_j} - 2\alpha_j (n_j+1) r^{n_j-1} \right. \\
 & \left. + (n_j(n_j+1) - \ell_j(\ell_j+1)) r^{n_j-2} \right] e^{-\alpha_j r} Y_{\ell_j m_j}(\Omega) dr \\
 & + \frac{1}{2} \int N_i r^{n_i} e^{-\alpha_i r} Y_{\ell_i m_i}^*(\Omega) \left[-\frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{m_i^2} \right) \right] \\
 & \times \left\{ N_j \left[\alpha_j^2 r^{n_j} - 2\alpha_j (n_j+1) r^{n_j-1} + (n_j(n_j+1) - \ell_j(\ell_j+1)) r^{n_j-2} \right] \right. \\
 & \left. + N_j \left[\left(\alpha_j + \frac{1}{a_0} \right)^2 r^{n_j} - 2 \left(\alpha_j + \frac{1}{a_0} \right) (n_j+1) r^{n_j-1} \right. \right. \\
 & \left. \left. - (n_j(n_j+1) - \ell_j(\ell_j+1)) r^{n_j-2} \right] \right\} \\
 & \times e^{-\alpha_j r} e^{-r/a_0} Y_{\ell_j m_j}(\Omega) dr
 \end{aligned} \tag{C.17}$$

qui devient, après simplification:

$$\begin{aligned}
 T_{ij} = & -\frac{1}{2m_i^2} N_i N_j \int_0^\infty e^{-(\alpha_i + \alpha_j) r} \left[\alpha_j^2 r^{n_i+n_j} - 2\alpha_j (n_j+1) r^{n_i+n_j-1} \right. \\
 & \left. + (n_j(n_j+1) - \ell_j(\ell_j+1)) r^{n_i+n_j-2} \right] r^2 dr \delta_{\ell_i \ell_j} \delta_{m_i m_j} \\
 & - \frac{1}{4} \left(1 - \frac{1}{m_i^2} \right) N_i N_j \int_0^\infty e^{-(\alpha_i + \alpha_j) r} e^{-r/a_0} \left[\left(\alpha_j + \frac{1}{a_0} \right)^2 r^{n_i+n_j} \right. \\
 & \left. - 2 \left(\alpha_j + \frac{1}{a_0} \right) (n_j+1) r^{n_i+n_j-1} \right. \\
 & \left. + 2 (n_j(n_j+1) - \ell_j(\ell_j+1)) r^{n_i+n_j-2} \right] \\
 & \times r^2 dr \delta_{\ell_i \ell_j} \delta_{m_i m_j}
 \end{aligned} \tag{C.18}$$

où nous avons utilisé la relation d'orthonormalité (III.8b).

Il est intéressant de remarquer que, dans l'éq.(C.18), le premier terme représente l'énergie cinétique qu'aurait l'électron si sa masse était égale à la masse efficace de bande de conduction, alors que

le second représente les corrections apportées pour décrire les variations radiales. Pour cette raison, il est commode de conserver l'expression (C.18) pour T_{ij} sous cette forme.

Si les paramètres n' ($=n-1$), κ , ℓ et m des fonctions d'onde Ψ_i et Ψ_j sont précisés, l'expression (C.18) est relativement facile à évaluer, puisque de telles intégrales peuvent être calculées analytiquement à l'aide de (C.5) et l'on a:

$$\begin{aligned}
 T_{ij} = & -\frac{1}{2m_0} N_i N_j \left[\alpha_j^2 \frac{(n'_i + n'_j + 2)!}{(\kappa_i + \kappa_j)^{n'_i + n'_j + 3}} - 2\alpha_j (n'_j + 1) \frac{(n'_i + n'_j + 1)!}{(\kappa_i + \kappa_j)^{n'_i + n'_j + 2}} \right. \\
 & \left. + (n'_j (n'_j + 1) - \ell_j (\ell_j + 1)) \frac{(n'_i + n'_j)!}{(\kappa_i + \kappa_j)^{n'_i + n'_j + 1}} \right] \delta_{\ell_i \ell_j} \delta_{m_i m_j} \\
 & - \frac{1}{4} \left(1 - \frac{1}{m_0} \right) N_i N_j \left[(\alpha_j^2 + (\kappa_j + \frac{1}{a_0})^2) \frac{(n'_i + n'_j + 2)!}{(\kappa_i + \kappa_j + 1/a_0)^{n'_i + n'_j + 3}} \right. \\
 & \left. - 2(\alpha_j (n'_j + 1) + (\kappa_j + \frac{1}{a_0}) (n'_j + 1)) \frac{(n'_i + n'_j + 1)!}{(\kappa_i + \kappa_j + 1/a_0)^{n'_i + n'_j + 2}} \right. \\
 & \left. + 2(n'_j (n'_j + 1) - \ell_j (\ell_j + 1)) \frac{(n'_i + n'_j)!}{(\kappa_i + \kappa_j + 1/a_0)^{n'_i + n'_j + 1}} \right] \\
 & \times \delta_{\ell_i \ell_j} \delta_{m_i m_j} \quad (C.19)
 \end{aligned}$$

On voit donc que l'énergie cinétique est nulle pour les éléments de matrice entre deux fonctions de base de parties angulaires différentes.

b. L'énergie potentielle coulombienne.

Nous avons obtenu, au paragraphe III.1.C, une expression pour le potentiel coulombien dans le cas où le trou est réparti sur deux centres portant chacun une charge $z=1/2$ et tenant compte de la variation radiale de la constante diélectrique:

$$\frac{1}{\epsilon(|\underline{r} \pm \underline{r}_j|)} = \frac{1}{\epsilon_0} + \left(1 - \frac{1}{\epsilon_0}\right) e^{-q|\underline{r} \pm \underline{r}_j|} \quad (\text{C.20})$$

L'équation (III.22) pour l'énergie coulombienne s'écrivait alors:

$$V_c = -\frac{1}{2} \left\{ U(|\underline{r} - \underline{r}_j|) + U(|\underline{r} + \underline{r}_j|) \right\} \quad (\text{C.21a})$$

où

$$U(|\underline{r} \pm \underline{r}_j|) = \frac{1}{\epsilon(|\underline{r} \pm \underline{r}_j|)} \frac{1}{|\underline{r} \pm \underline{r}_j|} \quad (\text{C.21b})$$

On voit donc que le calcul des éléments de matrice implique des intégrales à deux centres; celles-ci sont aisément évaluées à l'aide de l'expansion multipolaire en polynômes de Legendre. Examinons d'abord la forme générale de cette expansion, puis nous l'appliquerons à notre cas particulier.

i. L'expansion multipolaire en polynômes de Legendre.

D'une manière générale, une fonction $U(|\underline{r} - \underline{R}_j|)$ de symétrie sphérique peut être exprimée sous la forme (76S2):

$$U(|\underline{r} - \underline{R}_j|) = \sum_{\ell} \frac{2^{\ell+1}}{2} U_{\ell}(r, R_j) P_{\ell}(\cos \omega_j), \quad \omega_j = (\underline{r}, \underline{R}_j) \quad (\text{C.22})$$

Les coefficients de l'expansion, $U_{\ell}(r, R_j)$, qui ne dépendent que des coordonnées radiales, peuvent être calculés de la façon suivante: en multipliant les deux côtés de (C.22) par $P_{\ell}'(\cos \omega_j)$ et en intégrant par rapport à $\cos \omega_j$ sur tout l'espace angulaire décrit par ω_j , il vient:

$$\begin{aligned} & \int_{-1}^{+1} U(r, R_j) P_{\ell'}(\cos \omega_j) d(\cos \omega_j) \\ &= \sum_{\ell} \frac{2\ell+1}{2} U_{\ell}(r, R_j) \int_{-1}^{+1} P_{\ell}(\cos \omega_j) P_{\ell'}(\cos \omega_j) d(\cos \omega_j) \end{aligned} \quad (C.23)$$

En utilisant la relation d'orthogonalité des polynômes de Legendre (68S2)

$$\int_{-1}^{+1} P_{\ell}(\cos \omega_j) P_{\ell'}(\cos \omega_j) d(\cos \omega_j) = \frac{2}{2\ell+1} \delta_{\ell\ell'} \quad (C.24)$$

l'équation (C.23) devient:

$$\begin{aligned} & \int_{-1}^{+1} U(r, R_j) P_{\ell'}(\cos \omega_j) d(\cos \omega_j) \\ &= \sum_{\ell} \frac{2\ell+1}{2} U_{\ell}(r, R_j) \frac{2}{2\ell+1} \delta_{\ell\ell'} \end{aligned} \quad (C.25)$$

La somme sur ℓ est donc restreinte au terme $\ell = \ell'$ et l'on en déduit:

$$U_{\ell}(r, R_j) = \int_{-1}^{+1} U(r, R_j) P_{\ell}(\cos \omega_j) d(\cos \omega_j) \quad (C.26)$$

D'autre part, le théorème d'addition des harmoniques sphériques (76S2, 62J1) permet d'écrire:

$$P_{\ell}(\cos \omega_j) = \frac{4\pi}{2\ell+1} \sum_{m=-\ell}^{\ell} Y_{\ell m}^*(\Omega_j) Y_{\ell m}(\Omega) \quad (C.27)$$

de sorte que l'expression (C.22) pour $U(r, R_j)$ devient:

$$U(r, R_j) = 2\pi \sum_{\ell} U_{\ell}(r, R_j) \sum_{m=-\ell}^{\ell} Y_{\ell m}^*(\Omega_j) Y_{\ell m}(\Omega) \quad (C.28)$$

où $\Omega = (\theta, \phi)$ et où les coefficients $U_j(r, R_j)$ sont donnés par l'éq. (C.26).

ii. L'énergie coulombienne.

Évaluons d'abord le terme $U(|\underline{r} - \underline{r}_2|)$ de l'éq. (C.21) à l'aide de (C.26) et (C.28). Notons que dans ce cas particulier $\omega_j = \omega_{r_2}$ est égal à l'angle azimuthal θ de l'électron puisque $\theta_{r_2} = 0$ (fig. III.2). L'équation (C.26) s'écrit donc:

$$U_j(r, r_2) = \int_{-1}^{+1} U(|\underline{r} - \underline{r}_2|) P_l(\cos \theta) d(\cos \theta) \quad (\text{C.29a})$$

où $U(|\underline{r} - \underline{r}_2|)$ est donné par (C.21). A l'ordre 0, $P_0(\cos \theta) = 1$ (6031) et l'on a:

$$\begin{aligned} U_0(r, r_2) &= \int_{-1}^{+1} \left[\frac{1}{\epsilon_0} + \left(1 - \frac{1}{\epsilon_0}\right) e^{-Q|\underline{r} - \underline{r}_2|} \right] \frac{1}{|\underline{r} - \underline{r}_2|} d(\cos \theta) \\ &= \int_{-1}^{+1} \left[\frac{1}{\epsilon_0} + \left(1 - \frac{1}{\epsilon_0}\right) e^{-Q\sqrt{r^2 + r_2^2 - 2rr_2 \cos \theta}} \right] \\ &\quad \times \frac{1}{\sqrt{r^2 + r_2^2 - 2rr_2 \cos \theta}} d(\cos \theta) \end{aligned} \quad (\text{C.29b})$$

puisque $|\underline{r} - \underline{r}_2| = \sqrt{r^2 + r_2^2 - 2rr_2 \cos \theta}$. Pour évaluer cette intégrale, on pose

$$\rho^2 = r^2 + r_2^2 - 2rr_2 \cos \theta \quad \text{i.e.} \quad \cos \theta = \frac{r^2 + r_2^2 - \rho^2}{2rr_2} \quad (\text{C.30a})$$

et

$$d(\cos \theta) = - \frac{\rho d\rho}{rr_2} \quad (\text{C.30b})$$

L'équation (C.20) devient alors:

$$U_0(r, r_0) = -\frac{1}{rr_0} \int_{r+r_0}^{|r-r_0|} \left[\frac{1}{\epsilon_0} + \left(1 - \frac{1}{\epsilon_0}\right) e^{-a\rho} \right] d\rho \quad (C.31)$$

ce qui donne:

$$U_0(r, r_0) = -\frac{1}{rr_0} \left[\frac{1}{\epsilon_0} (|r-r_0| - r - r_0) + \left(1 - \frac{1}{\epsilon_0}\right) \frac{1}{a} (e^{-a|r-r_0|} - e^{-a(r+r_0)}) \right] \quad (C.32)$$

Il faut donc distinguer entre les deux cas $r < r_0$ et $r > r_0$ et on obtient ainsi:

$$U_0(r, r_0) = \begin{cases} \frac{2}{\epsilon_0 r_0} - \frac{1}{rr_0} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_0}\right) \frac{1}{a} e^{-ar_0} (e^{ar} - e^{-ar}) & r < r_0 \\ \frac{2}{\epsilon_0 r} - \frac{1}{rr_0} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_0}\right) \frac{1}{a} e^{-ar} (e^{ar_0} - e^{-ar_0}) & r > r_0 \end{cases} \quad (C.33)$$

D'autre part, il est clair que l'on obtiendrait le même résultat pour $U(|r+r_0|)$ puisque le système est symétrique par rapport à une rotation de 180° autour Ox ou Oy qui laisse l'hamiltonien invariant.

A l'ordre 2 maintenant, $P_2(\cos\theta) = \frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1)$ et

l'éq.(C.29a) s'écrit:

$$U_2(r, r_0) = \int_{r+r_0}^{|r-r_0|} \left[\frac{1}{\epsilon_0} + \left(1 - \frac{1}{\epsilon_0}\right) e^{-a\rho} \right] \frac{1}{\rho} \frac{1}{2} \times \left[3 \left(\frac{r^2 + r_0^2 - \rho^2}{2rr_0} \right)^2 - 1 \right] \left(-\frac{\rho d\rho}{rr_0} \right) \quad (C.34)$$

où nous avons utilisé les équations (C.30). Cette expression se réduit alors à:

$$U_2(r, r_0) = -\frac{3}{8} \frac{1}{(r r_0)^3} \int_{r+r_0}^{|r-r_0|} \left[\frac{1}{\epsilon_0} + \left(1 - \frac{1}{\epsilon_0}\right) e^{-\alpha \rho} \right] \times \left[(r^2 + r_0^2)^2 - 2\rho^2(r^2 + r_0^2) + \rho^4 \right] d\rho - \frac{1}{2} U_0 \quad (C.35)$$

Une telle intégrale peut être évaluée analytiquement à l'aide de la formule (66W1):

$$\int x^m e^{ax} dx = e^{ax} \sum_{n=0}^m (-1)^n \frac{m! x^{m-n}}{(m-n)! a^{n+1}} \quad (C.36)$$

Cependant, ces expressions sont très encombrantes à manipuler et nous avons donc décidé de les évaluer sur ordinateur, mais analytiquement. Nous ne développerons donc pas (C.35) davantage.

Comme nous l'avons expliqué plus haut, l'expansion de $U(|\underline{r} + \underline{r}_0|)$ est égale à celle de $U(|\underline{r} - \underline{r}_0|)$ de sorte que le potentiel V_C (C.21) devient:

$$V_C = -U(|\underline{r} - \underline{r}_0|) \quad (C.37)$$

La forme générale de l'expansion du potentiel (C.28) permet d'écrire pour le terme de premier ordre de V_C :

$$\begin{aligned} V_C^{(0)} &= -2\pi U_0(r, r_0) Y_{\infty}^*(\underline{\Omega} - \underline{r}_0) Y_{\infty}(\underline{\Omega}) \\ &= -\frac{1}{2} U_0(r, r_0) \end{aligned} \quad (C.38)$$

puisque $Y_{\infty} = 1/\sqrt{4\pi}$. Les éléments de matrice s'écrivent donc:

$$\begin{aligned}
 V_{C_{ij}}^{(0)} &= \langle \Psi_i | V_C^{(0)} | \Psi_j \rangle \\
 &= -\frac{1}{2} N_i N_j \int_0^\infty r^{n_i + n_j} e^{-(\alpha_i + \alpha_j)r} U_0(r, r_0) r^2 dr \delta_{\ell_i \ell_j} \delta_{m_i m_j} \quad (C.39)
 \end{aligned}$$

En utilisant l'expression (C.33) pour $U_0(r, r_0)$, il vient:

$$\begin{aligned}
 V_{C_{ij}}^{(0)} &= -\frac{1}{2} N_i N_j \left\{ \int_0^{r_0} r^{n_i + n_j} e^{-(\alpha_i + \alpha_j)r} \left[\frac{2}{\epsilon_0 r_0} - \frac{1}{r r_0} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \frac{1}{Q} \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. \times (e^{Qr} - e^{-Qr}) \right] r^2 dr \right. \\
 &\quad \left. + \int_{r_0}^\infty r^{n_i + n_j} e^{-(\alpha_i + \alpha_j)r} \left[\frac{2}{\epsilon_0 r} - \frac{1}{r r_0} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \frac{1}{Q} \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. \times (e^{Qr_0} - e^{-Qr_0}) \right] r^2 dr \right\} \\
 &\quad \times \delta_{\ell_i \ell_j} \delta_{m_i m_j} \quad (C.40)
 \end{aligned}$$

Encore ici, ces intégrales sont pénibles à évaluer et nous avons utilisé la formule (C.36) dans notre programme d'ordinateur.

A l'ordre 0, on voit que les fonctions de base impliquées doivent avoir la même partie angulaire; ceci est une particularité de ce terme. D'une manière plus générale, l'expansion pour V_C s'écrit (équations (C.28) et (C.37)):

$$V_C = -2\pi \sum_{\ell} U_{\ell}(r, r_0) \sum_{m=-\ell}^{\ell} Y_{\ell m}^*(\Omega_{r_0}) Y_{\ell m}(\Omega) \quad (C.41)$$

L'élément de matrice $V_{C_{ij}}^{(\ell)}$ est donc:

$$\begin{aligned}
 V_{C_{ij}}^{(\ell)} &= -2\pi N_i N_j \sum_{\ell} \int_0^\infty r^{n_i + n_j} e^{-(\alpha_i + \alpha_j)r} U_{\ell}(r, r_0) r^2 dr \\
 &\quad \times \sum_{m=-\ell}^{\ell} Y_{\ell m}^*(\Omega_{r_0}) \int Y_{\ell_i m_i}^*(\Omega) Y_{\ell m}(\Omega) Y_{\ell_j m_j}(\Omega) d\Omega \quad (C.42)
 \end{aligned}$$

Nous obtenons ainsi des intégrales d'un produit de trois harmoniques sphériques, que l'on évalue à l'aide des coefficients de Clebsh-Gordan (64M1):

$$\begin{aligned} & \int Y_{\ell_1 m_1}(\Omega) Y_{\ell_2 m_2}(\Omega) Y_{\ell_3 m_3}(\Omega) d\Omega \\ &= \left[\frac{(2\ell_1+1)(2\ell_2+1)(2\ell_3+1)}{4\pi} \right]^{1/2} \begin{pmatrix} \ell_1 & \ell_2 & \ell_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell_1 & \ell_2 & \ell_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \quad (C.43) \end{aligned}$$

(Ces coefficients peuvent être trouvés dans les tables de Rotenberg et al. (59R1)). En particulier, l'intégrale (C.43) est nulle si $\ell_1 + \ell_2 + \ell_3 \neq 0$ lorsque $m_1 = m_2 = m_3 = 0$.

c. La correction de la cellule centrale.

Nous avons mentionné, à la section III.1.C.b que l'opérateur "correction de la cellule centrale" pouvait être exprimé, en première approximation, sous la forme:

$$\Delta V_{cc} \simeq \overline{\Delta V}_{cc} \frac{1}{4\pi r^2} \delta(r-r_0) \quad (C.44)$$

Démontrons ce résultat en utilisant l'expansion multipolaire, quoique sous une forme légèrement différente de celle du paragraphe b.i de cet appendice.

Nous avons convenu de remplacer la correction de la cellule centrale par une barrière de potentiel de type delta (eq. (III.27)); ce potentiel possède la symétrie sphérique et on peut donc écrire, en comparant avec (C.22):

$$\delta(r-r_0) = \sum_{\ell} \frac{2\ell+1}{2} \Delta_{\ell}(r, r_0) P_{\ell}(\cos\theta) \quad (C.45)$$

En utilisant le théorème d'addition des harmoniques sphériques (C.27), il vient:

$$\delta(\underline{r}-\underline{r}_2) = 2\pi \sum_{\ell} \Delta_{\ell}(r, r_2) \sum_{m=-\ell}^{\ell} Y_{\ell m}^*(\Omega_{r_2}) Y_{\ell m}(\Omega) \quad (\text{C.46})$$

où (62J1):

$$\delta(\underline{r}-\underline{r}_2) = \frac{1}{r^2} \delta(r-r_2) \delta(\cos\theta - \cos\theta_2) \delta(\phi - \phi_2) \quad (\text{C.47})$$

Les coefficients de l'expansion sont obtenus en multipliant chaque côté de (C.46) par $Y_{\ell' m'}^*(\Omega)$ et en intégrant sur tout l'espace angulaire; on a donc:

$$\begin{aligned} \int Y_{\ell' m'}^*(\Omega) \frac{1}{r^2} \delta(r-r_2) \delta(\cos\theta - \cos\theta_2) \delta(\phi - \phi_2) d\Omega \\ = 2\pi \sum_{\ell} \Delta_{\ell}(r, r_2) \sum_{m=-\ell}^{\ell} Y_{\ell m}^*(\Omega_{r_2}) \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'} \end{aligned} \quad (\text{C.48})$$

où nous avons utilisé la relation d'orthonormalité (III.8b). En intégrant le côté gauche, on en déduit que:

$$\Delta_{\ell}(r, r_2) = \frac{1}{2\pi r^2} \delta(r-r_2) \quad (\text{C.49})$$

où l'on voit que les coefficients sont indépendants de l'ordre ℓ du terme. En substituant dans (C.46), il vient:

$$\delta(\underline{r}-\underline{r}_2) = \frac{1}{r^2} \delta(r-r_2) \sum_{\ell} \sum_{m=-\ell}^{\ell} Y_{\ell m}^*(\Omega_{r_2}) Y_{\ell m}(\Omega) \quad (\text{C.50})$$

En première approximation, $\delta(\underline{r}-\underline{r}_2)$ est à peu près égal au terme

d'ordre 0:

$$\delta(\underline{r}-\underline{r}_0) \simeq \frac{1}{r^2} \delta(r-r_0) Y_{00}^*(\Omega_{\underline{r}_0}) Y_{00}(\Omega)$$

i.e.,

$$\delta(\underline{r}-\underline{r}_0) \simeq \frac{1}{r^2} \frac{1}{4\pi} \delta(r-r_0) \quad (\text{C.51})$$

puisque $Y_{00}=1/\sqrt{4\pi}$. Par conséquent, à l'ordre 0, la correction de la cellule centrale s'écrit, en remarquant que le résultat pour $\delta(\underline{r}+\underline{r}_0)$ est le même que (C.51) par symétrie et en utilisant (III.27), (III.29) et (III.30):

$$\Delta V_{cc} \simeq \frac{1}{4\pi r^2} \delta(r-r_0) (\overline{\Delta V}_{cc}^{r_0} + \overline{\Delta V}_{cc}^{-r_0}) = \overline{\Delta V}_{cc} \frac{1}{4\pi r^2} \delta(r-r_0) \quad (\text{C.52})$$

ce qui est bien identique à l'éq.(C.44).

La valeur moyenne $\overline{\Delta V}_{cc}$ de l'éq.(III.30) est calculée en prenant, pour $\epsilon(r)$, la formule d'extrapolation (III.20) et l'on a donc:

$$\overline{\Delta V}_{cc} = 4\pi \int_0^{R_0} \left[\frac{1}{\epsilon_0} + \left(1 - \frac{1}{\epsilon_0}\right) e^{-Qr} \right] r dr \quad (\text{C.53})$$

ce qui donne immédiatement:

$$\overline{\Delta V}_{cc} = \frac{4\pi}{\epsilon_0} \frac{\rho_0^2}{2} - \frac{4\pi}{Q^2} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_0}\right) [e^{-QR_0} (QR_0 + 1) - 1] \quad (\text{C.54})$$

soit une constante dépendant des paramètres Q , ρ_0 et ϵ_0 de la substance sous considération.

Les éléments de matrice de l'opérateur (eq.(C.52)) peuvent donc maintenant être calculés:

$$\begin{aligned}
 \Delta V_{ccij} &= \langle \psi_i | \Delta V_{cc} | \psi_j \rangle \\
 &= \overline{\Delta V_{cc}} N_i N_j \int r_i^{n_i} e^{-\kappa_i r} Y_{\ell_i m_i}^*(\Omega) \\
 &\quad \times \frac{1}{4\pi r^2} \delta(r-r_0) r_j^{n_j} e^{-\kappa_j r} Y_{\ell_j m_j}(\Omega) dr \quad (C.55)
 \end{aligned}$$

ce qui donne finalement, en intégrant la partie radiale à l'aide des propriétés de la fonction delta:

$$\Delta V_{ccij} = \overline{\Delta V_{cc}} N_i N_j \frac{1}{4\pi} r_0^{n_i+n_j} e^{-(\kappa_i+\kappa_j)r_0} \delta_{\ell_i \ell_j} \delta_{m_i m_j} \quad (C.56)$$

C.3. L'HAMILTONIEN: LE MODELE PSEUDOPOTENTIEL.

Comme nous l'avons mentionné au paragraphe IV.3.B, nous avons utilisé, dans le calcul pseudopotentiel, pour la partie angulaire des fonctions de base, soit des harmoniques sphériques complexes soit des harmoniques cubiques réelles. Les calculs sont très similaires avec l'une et l'autre forme et nous essayerons autant que possible de traiter conjointement les deux cas mais, au besoin, les distinguerons. La principale différence se situe au niveau du calcul des éléments de matrice des potentiels développés en expansion multipolaire ce qui, nous le verrons, implique des intégrales de produits de trois harmoniques.

Les harmoniques cubiques étant en fait des combinaisons linéaires symétrisées d'harmoniques sphériques $Y_{\ell m}$ exprimées sous forme de polynômes en x , y et z d'ordres ℓ et m différents, nous les désignerons par le symbole $Z_{\ell \mu}$ où μ est un indice muet en ce sens qu'il n'est plus le nombre quantique magnétique mais représente la

ℓ -ième harmonique d'ordre ℓ . D'autre part, nous noterons X_{ℓ, μ_i} la i -ième harmonique cubique ou sphérique (dans ce cas, $\mu_i = m_i$); on peut alors, comme en (C.1), écrire la fonction de base Ψ_i de la façon suivante:

$$\Psi_i = N_i r^{n_i} e^{-\alpha_i r} X_{\ell, \mu_i}(\Omega), \quad n_i = m_i - 1 \quad (C.57)$$

où les harmoniques, tant cubiques que sphériques, obéissent à la relation d'orthonormalité (76S2):

$$\int X_{\ell, \mu_i}^*(\Omega) X_{\ell, \mu_j}(\Omega) d\Omega = \delta_{\ell, \ell_j} \delta_{\mu_i, \mu_j} \quad (C.58)$$

Encore ici, le pseudo-hamiltonien est égal à la somme de trois contributions: l'énergie cinétique, le potentiel ponctuel, et la correction de volume pour laquelle deux représentations ont été proposées: la forme delta et la barrière carrée.

a. Norme, recouvrement, et énergie cinétique.

On vérifiera aisément que la norme N_i et le recouvrement des fonctions de base (C.57) sont donnés de la même façon qu'en (C.6) et (C.8) en substituant $m_i = \mu_i$. D'autre part, en ce qui concerne l'énergie cinétique; l'élément de matrice est défini par:

$$T_{ij} = \langle \Psi_i | T | \Psi_j \rangle \quad (C.59)$$

ce qui, d'après (IV.50), devient, puisque l'opérateur est ici symétrisé (i.e. $T^\dagger = T$):

$$T_{ij} = \langle \Psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \Psi_j \rangle \quad (C.60)$$

D'après les remarques que nous avons faites au paragraphe C.2.a (voir la discussion suivant (C.18)), l'énergie cinétique peut dans ce cas être obtenue de l'éq.(C.18) en négligeant le second terme (qui représente une correction ici absente) et en posant $m_0^* = m_0 = 1$ dans le premier; il vient alors immédiatement:

$$\begin{aligned} T_{ij} = & -\frac{1}{2} N_i N_j \left[\alpha_j^2 \frac{(n_i' + n_j' + 2)!}{(\alpha_i + \alpha_j)^{n_i' + n_j' + 3}} \right. \\ & - 2\alpha_j (n_j' + 1) \frac{(n_i' + n_j' + 1)!}{(\alpha_i + \alpha_j)^{n_i' + n_j' + 2}} \\ & \left. + (n_j'(n_j' + 1) - l_j(l_j + 1)) \frac{(n_i' + n_j')!}{(\alpha_i + \alpha_j)^{n_i' + n_j' + 1}} \right] \delta_{l_i, l_j} \delta_{m_i, m_j} \quad (C.61) \end{aligned}$$

b. Le potentiel coulombien ponctuel.

Les éléments de matrice de ce potentiel sont donnés, en utilisant l'éq.(IV.51), par:

$$\begin{aligned} V_{pL_{ij}} &= \langle \Psi_i | V_{pL} | \Psi_j \rangle \\ &= - \sum_k z_k \langle \Psi_i | \frac{1}{|r - r_k|} | \Psi_j \rangle \quad (C.62) \end{aligned}$$

Nous avons donc encore ici affaire à une somme de potentiels de symétrie sphérique centrés sur différents sites atomiques et que l'on peut développer en expansion multipolaire pour faciliter le calcul des éléments de matrice. Dans le cas du potentiel coulombien

$$U(|r - r_k|) = - \sum_k \frac{z_k}{|r - r_k|} \quad (C.63)$$

l'expansion multipolaire prend la forme particulière (56M1,62J1):

$$U(|\underline{r} - \underline{r}_k|) = \sum_{\ell} U_{\ell} \quad (\text{C.64a})$$

$$U_{\ell} = \begin{cases} -r^{\ell} \sum_k \frac{z_k}{r_k^{\ell+1}} P_{\ell}(\cos \omega_k) & r < r_k \\ -\frac{1}{r^{\ell+1}} \sum_k z_k r_k^{\ell} P_{\ell}(\cos \omega_k) & r > r_k \end{cases} \quad (\text{C.64b})$$

où ω_k est l'angle entre $\underline{r}$ et $\underline{r}_k$. Mais le théorème d'addition des harmoniques, cubiques ou sphériques, s'écrit:

$$P_{\ell}(\cos \omega_k) = \frac{4\pi}{2\ell+1} \sum_{\mu} X_{\ell\mu}^*(\Omega_k) X_{\ell\mu}(\Omega) \quad (\text{C.65})$$

de sorte que (C.64b) devient:

$$U_{\ell} = \begin{cases} -\frac{4\pi}{2\ell+1} r^{\ell} \sum_k \frac{z_k}{r_k^{\ell+1}} \sum_{\mu} X_{\ell\mu}^*(\Omega_k) X_{\ell\mu}(\Omega) & r < r_k \\ -\frac{4\pi}{2\ell+1} \frac{1}{r^{\ell+1}} \sum_k z_k r_k^{\ell} \sum_{\mu} X_{\ell\mu}^*(\Omega_k) X_{\ell\mu}(\Omega) & r > r_k \end{cases} \quad (\text{C.66})$$

L'équation (C.62) devient alors, pour les fonctions de base (C.57):

$$\begin{aligned}
 V_{PI_{ij}} = & \sum_{\ell} \frac{-4\pi}{2\ell+1} N_i N_j \sum_k \left\{ \left[\frac{1}{r_k^{2\ell+1}} \int_0^{r_k} r^{m_i+m_j+\ell+2} e^{-(\alpha_i+\alpha_j)r} dr \right. \right. \\
 & \left. \left. + r_k^{\ell} \int_{r_k}^{\infty} r^{m_i+m_j-\ell-1+2} e^{-(\alpha_i+\alpha_j)r} dr \right] \right. \\
 & \left. \times \sum_{\mu} X_{\ell\mu}^*(\alpha_k) \int X_{\ell\mu}^*(\alpha) X_{\ell\mu}(\alpha) X_{\ell\mu_i}(\alpha) d\alpha \right\}
 \end{aligned}
 \tag{C.67}$$

Notons qu'il est en général plus économique de classer le réseau par ordre de couches d'ions situés à la même distance du centre du système; on peut ainsi écrire:

$$\begin{aligned}
 V_{PI_{ij}} = & N_i N_j \sum_{\ell} \frac{-4\pi}{2\ell+1} \sum_{\mu} \int X_{\ell\mu_i}^*(\alpha) X_{\ell\mu}(\alpha) X_{\ell\mu_j}(\alpha) d\alpha \\
 & \times \sum_c \left\{ \left[\frac{1}{r_c^{2\ell+1}} \int_0^{r_c} r^{m_i+m_j+\ell+2} e^{-(\alpha_i+\alpha_j)r} dr \right. \right. \\
 & \left. \left. + r_c^{\ell} \int_{r_c}^{\infty} r^{m_i+m_j-\ell-1+2} e^{-(\alpha_i+\alpha_j)r} dr \right] \right. \\
 & \left. \times \sum_{k \in c} z_k X_{\ell\mu}^*(\alpha_k) \right\}
 \end{aligned}
 \tag{C.68}$$

où $\sum_c$ désigne la somme sur les couches et $\sum_{k \in c}$ la somme sur les sites k de la couche c . Bien qu'il soit possible d'obtenir une expression complètement analytique pour les parties radiales de ces éléments de matrice (i.e. les intégrales radiales peuvent effectivement être calculées), nous préférons les laisser sous cette forme; les calculs sont faits par une sous-routine d'ordinateur utilisant la relation de récurrence (C.36).

Comme le montre l'éq.(C.68), les éléments de matrice du

potentiel V_{PI} impliquent le calcul d'intégrales de produits de trois harmoniques. Ces intégrales ne sont pas évaluées de la même façon pour les deux types d'harmoniques considérées: si elles sont sphériques, on doit faire appel aux coefficients de Clebsch-Gordan, alors que si elles sont cubiques, le calcul peut être fait de façon analytique.

i. Intégrale d'un produit de trois harmoniques sphériques.

Notons cette intégrale F_{Ω} :

$$F_{\Omega} = \int Y_{l_1 m_1}^*(\Omega) Y_{l_2 m_2}(\Omega) Y_{l_3 m_3}(\Omega) d\Omega \quad (C.69)$$

(où nous avons substitué $\mu=m$). Ici, Y_{lm} représente l'harmonique provenant du potentiel; les inégalités triangulaires (64M1) exigent que:

$$|l_1 - l_2| \leq l \leq l_1 + l_2 \quad (C.70)$$

L'intégrale F_{Ω} peut être évaluée grâce aux coefficients de Clebsch-Gordan (59R1):

$$\begin{aligned} & \int Y_{l_1 m_1}(\Omega) Y_{l_2 m_2}(\Omega) Y_{l_3 m_3}(\Omega) d\Omega \\ &= \left[\frac{(2l_1+1)(2l_2+1)(2l_3+1)}{4\pi} \right]^{1/2} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \quad (C.71) \end{aligned}$$

Pour que ces coefficients soient non nuls, la règle de sélection sur les nombres quantiques de moment magnétique impose la condition (64M1):

$$m_1 + m_2 + m_3 = 0 \quad (C.72)$$

$\langle Y_{l_1 m_1} Y_{l_2 m_2} \rangle$		F_{Ω}		
		$l=0$	$l=2$	$l=4$
$\langle Y_{00} Y_{00} \rangle$		$\frac{1}{\sqrt{4\pi}} \delta_{l0} \delta_{m0}$	—	—
$\langle Y_{00} Y_{20} \rangle$		0	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}} \delta_{l2} \delta_{m0}$	—
$\langle Y_{00} Y_{22} \rangle$		0	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}} \delta_{l2} \delta_{m2}$	—
$\langle Y_{00} Y_{2\bar{2}} \rangle$		0	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}} \delta_{l2} \delta_{m2}$	—
$\langle Y_{20} Y_{20} \rangle$		$\frac{1}{\sqrt{4\pi}} \delta_{l0} \delta_{m0}$	$\frac{\sqrt{5}}{7\sqrt{\pi}} \delta_{l2} \delta_{m0}$	$\frac{3}{7\sqrt{\pi}} \delta_{l4} \delta_{m0}$
$\langle Y_{20} Y_{22} \rangle$		0	$\frac{-\sqrt{5}}{7\sqrt{\pi}} \delta_{l2} \delta_{m2}$	$\frac{\sqrt{15}}{14\sqrt{\pi}} \delta_{l4} \delta_{m2}$
$\langle Y_{20} Y_{2\bar{2}} \rangle$		0	$\frac{-\sqrt{5}}{7\sqrt{\pi}} \delta_{l2} \delta_{m2}$	$\frac{\sqrt{15}}{14\sqrt{\pi}} \delta_{l4} \delta_{m2}$
$\langle Y_{22} Y_{22} \rangle$		$\frac{1}{\sqrt{4\pi}} \delta_{l0} \delta_{m0}$	$\frac{-\sqrt{5}}{7\sqrt{\pi}} \delta_{l2} \delta_{m0}$	$\frac{1}{14\sqrt{\pi}} \delta_{l4} \delta_{m0}$
$\langle Y_{22} Y_{2\bar{2}} \rangle$		0	0	$\frac{1}{14\sqrt{\pi}} \delta_{l4} \delta_{m4}$
$\langle Y_{2\bar{2}} Y_{2\bar{2}} \rangle$		$\frac{1}{\sqrt{4\pi}} \delta_{l0} \delta_{m0}$	$\frac{-\sqrt{5}}{7\sqrt{\pi}} \delta_{l2} \delta_{m0}$	$\frac{1}{14\sqrt{\pi}} \delta_{l4} \delta_{m0}$

Table C.1: Diverses intégrales de produits de trois harmoniques sphériques; les termes désignés par '—' sont nuls d'après (C.70).

Enfin, dans le cas où $m_1 = m_2 = m_3 = 0$, on a:

$$\begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = 0 \quad \text{pour } l_1 + l_2 + l_3 \text{ impair} \quad (\text{C.73})$$

Dans le cas qui nous intéresse, nous n'avons utilisé les harmoniques sphériques que dans le calcul de l'énergie de l'état A_{1g} , dont les fonctions de base sont toutes d'ordre l_i et m_i pairs. Les intégrales F_Q pour cet état particulier ne seront donc non nulles que dans le cas où, d'après (C.72) et (C.73):

- i) $m = -(m_i + m_j)$, m pair, et
- ii) $l_i + l + l_j$ pair, soit $|l_i - l_j| \leq l \leq l_i + l_j$ par pas de 2, puisque l_i et l_j sont pairs.

Par conséquent, nous avons évalué F_Q pour les 10 combinaisons de Y_{00} et Y_{2m} ($m = -2, 0, 2$) considérées et pour les 3 valeurs admises de l (0, 2 et 4). Les résultats sont donnés dans la table C.1. Les harmoniques d'ordre 4 sont (60J1):

$$Y_{40} = \frac{3}{8} \frac{1}{\sqrt{4\pi}} (35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3) \quad (\text{C.74a})$$

$$Y_{42} = \frac{15}{4\sqrt{10}} \frac{1}{\sqrt{4\pi}} (1 - \cos^2 \theta)(7 \cos^2 \theta - 1) e^{2i\phi} \quad (\text{C.74b})$$

$$Y_{44} = \frac{105}{8\sqrt{70}} \frac{1}{\sqrt{4\pi}} (1 - \cos^2 \theta)^2 e^{4i\phi} \quad (\text{C.74c})$$

$$Y_{l\bar{m}} = (-1)^{\bar{m}} Y_{lm}^* \quad (\text{C.74d})$$

ii. Intégrale d'un produit de trois harmoniques cubiques.

Les harmoniques cubiques étant réelles, on a cette fois:

$$F_{\Omega} = \int Z_{\ell, \mu_i}(\Omega) Z_{\ell, \mu}(\Omega) Z_{\ell, \mu_j}(\Omega) d\Omega \quad (C.75)$$

Nous avons vu que chacune des fonctions $Z_{\ell, \mu}$ représente une combinaison linéaire de polynômes en x , y et z ; on note:

$$Z_{\ell, \mu} = N \sum_{\lambda=1}^n c_{\lambda} x^{n_x^{\lambda}} y^{n_y^{\lambda}} z^{n_z^{\lambda}} / r^{(n_x^{\lambda} + n_y^{\lambda} + n_z^{\lambda})} \quad (C.76)$$

où N est la norme de la fonction, n le nombre de composantes, λ

l'indice des composantes, c_{λ} les coefficients de combinaison et n_x^{λ} , n_y^{λ} et n_z^{λ} les exposants de x , y et z des différentes composantes.

En posant

$$L = n_x^{\lambda_i} + n_x^{\lambda} + n_x^{\lambda_j} \quad (C.77a)$$

$$M = n_y^{\lambda_i} + n_y^{\lambda} + n_y^{\lambda_j} \quad (C.77b)$$

$$N = n_z^{\lambda_i} + n_z^{\lambda} + n_z^{\lambda_j} \quad (C.77c)$$

On peut réécrire l'intégrale (C.75) sous la forme:

$$F_{\Omega} = N_i N N_j \sum_{\lambda_i=1}^{n_i} \sum_{\lambda=1}^n \sum_{\lambda_j=1}^{n_j} c_{\lambda_i} c_{\lambda} c_{\lambda_j} \int \left(\frac{x}{r}\right)^L \left(\frac{y}{r}\right)^M \left(\frac{z}{r}\right)^N d\Omega \quad (C.78)$$

soit une somme d'intégrales du type:

$$I_{\Omega} = \int \left(\frac{x}{r}\right)^L \left(\frac{y}{r}\right)^M \left(\frac{z}{r}\right)^N d\Omega \quad (C.79)$$

On peut évaluer ces intégrales en transformant les coordonnées

cartésiennes en coordonnées sphériques (68S2, 65M1), i.e.:

$$\frac{x}{r} = \sin \theta \cos \phi \quad (\text{C.80a})$$

$$\frac{y}{r} = \sin \theta \sin \phi \quad (\text{C.80b})$$

$$\frac{z}{r} = \cos \theta \quad (\text{C.80c})$$

L'expression (C.79) devient alors:

$$\begin{aligned} I_Q &= \int_0^\pi \sin^{L+M+1} \theta \cos^N \theta d\theta \int_0^\pi \sin^M \phi \cos^L \phi d\phi \\ &= I_\theta I_\phi \end{aligned} \quad (\text{C.81})$$

Considérons l'intégrale I_ϕ , que l'on peut réécrire:

$$I_\phi = \int_0^\pi \sin^M \phi \cos^L \phi d\phi + \int_\pi^{2\pi} \sin^M \phi \cos^L \phi d\phi \quad (\text{C.82a})$$

En faisant la substitution $\phi = \phi' + \pi$ dans la seconde intégrale, on obtient facilement:

$$I_\phi = [1 + (-1)^{M+L}] \int_0^\pi \sin^M \phi \cos^L \phi d\phi \quad (\text{C.82b})$$

En combinant (C.81) et (C.82b), il vient finalement:

$$I_Q = [1 + (-1)^{M+L}] \int_0^\pi \sin^{L+M+1} \theta \cos^N \theta d\theta \int_0^\pi \sin^M \phi \cos^L \phi d\phi \quad (\text{C.83})$$

Les intégrales de cette forme sont faciles à évaluer; on a:

$$\int_0^\pi \sin^m x \cos^n x dx = \begin{cases} 0 & n \text{ impair} \\ \frac{2(m-1)!!(n-1)!!}{(m+n)!!} & n \text{ impair, } n \text{ pair} \\ \frac{\pi(m-1)!!(n-1)!!}{(m+n)!!} & m, n \text{ pairs} \end{cases} \quad (\text{C.84a})$$

pour $m, n \geq 1$, et où

$$\begin{aligned} n!! &= n(n-2)(n-4) \dots 2 \text{ ou } 1 & n \neq 0 \\ &= 1 & n = 0 \end{aligned} \quad (\text{C.84b})$$

Dans le cas particulier où m et/ou n sont nuls, les facteurs $(m-1)!!$ et/ou $(n-1)!!$ sont omis des formules ci-dessus.

c. L'effet de volume des ions.

Examinons les éléments de matrice obtenus avec les deux formes particulières que nous proposons pour cette correction.

i. Le potentiel delta.

En utilisant (IV.52), on a:

$$\begin{aligned} V_{IS_{ij}}^\delta &= \langle \Psi_i | V_{IS}^\delta | \Psi_j \rangle \\ &= \sum_k [A_k + (\bar{V} - u_k) B_k] \langle \Psi_i | \delta(r - r_k) | \Psi_j \rangle \end{aligned} \quad (\text{C.85})$$

ce qui donne immédiatement:

$$V_{Is_{ij}} = N_i N_j \sum_k [A_k + (\bar{V} - u_k) B_k] \times r_k^{n_i + n_j} e^{-(\kappa_i + \kappa_j) r_k} X_{\ell_i \mu_i}^*(\Omega_k) X_{\ell_j \mu_j}(\Omega_k) \quad (C.86)$$

Notons ici que l'énergie obtenue pour $X_{\ell\mu} = Y_{\ell m}$ sera en général complexe, ce qui ne se produirait pas si l'on utilisait des harmoniques sphériques symétrisées puisque celles-ci se combinent de façons telles que les parties complexes s'annulent (l'énergie est bien sûr une quantité réelle). Ce problème peut être éliminé en procédant de la façon suivante: supposons que l'intégrale de recouvrement S_{ij} soit également complexe; l'équation de Schroedinger, sous forme matricielle, s'écrit alors:

$$(H_1 + iH_2)(\Psi_1 + i\Psi_2) = E(S_1 + iS_2)(\Psi_1 + i\Psi_2) \quad (C.87)$$

tous les coefficients dans ces équations sont réels. En développant, et en identifiant les parties réelles et imaginaires, il vient:

$$\begin{aligned} H_1 \Psi_1 - H_2 \Psi_2 &= E(S_1 \Psi_1 - S_2 \Psi_2) \\ H_2 \Psi_1 + H_1 \Psi_2 &= E(S_2 \Psi_1 + S_1 \Psi_2) \end{aligned} \quad (C.88)$$

ce que l'on réécrit:

$$\begin{pmatrix} H_1 & -H_2 \\ H_2 & H_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} S_1 & -S_2 \\ S_2 & S_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix} \quad (C.89)$$

Si (C.87) est une équation matricielle d'ordre $n \times n$, alors (C.89) est d'ordre $2n \times 2n$ et, de plus, complètement réelle. La fonction d'onde totale du système est donc:

$$\Psi = N(\Psi_1 + \Psi_2)$$

$$= N \sum_{i=1}^2 (c_{1i} \Psi_{1i} + c_{2i} \Psi_{2i})$$

(C.90)

où N est une constante de normalisation appropriée.

ii. Le potentiel carré.

Comme nous l'avons décrit au paragraphe IV.2.8, nous proposons d'exprimer la correction de volume sous la forme d'une barrière de potentiel carrée ce qui, d'après les arguments que nous avons invoqués, devrait donner des énergies plus réalistes. D'après (IV.70), nous avons donc:

$$\begin{aligned} V_{IS_{ij}}^{\theta} &= \langle \Psi_i | V_{IS}^{\theta} | \Psi_j \rangle \\ &= \sum_k \frac{1}{\frac{4}{3}\pi p_k^3} [A_k + (\bar{V} - u_k) B_k] \langle \Psi_i | \theta(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_k| - p_k) | \Psi_j \rangle \end{aligned} \quad (C.91)$$

où θ est la fonction échelon unitaire. Nous avons d'autre part montré qu'il était nécessaire de développer ce potentiel en expansion multipolaire ce qui, d'après (IV.86), permet d'écrire:

$$\begin{aligned} V_{IS_{ij}}^{\theta} &= 2\pi \sum_k \frac{1}{\frac{4}{3}\pi p_k^3} [A_k + (\bar{V} - u_k) B_k] \\ &\quad \times \sum_{\ell} \sum_{\mu} X_{\ell\mu}^*(\Omega_k) \langle \Psi_i | U_{\ell}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_k) X_{\ell\mu}(\Omega) | \Psi_j \rangle \end{aligned} \quad (C.92a)$$

où

$$r_k - p_k \leq r \leq r_k + p_k \quad (C.92b)$$

Après un calcul trivial de l'intégrale (IV.76) on obtient, pour les coefficients d'expansion u_0 , u_2 et u_4 :

$$U_0 = c_1 r + c_2 + c_3 \frac{1}{r} \quad (\text{C.93a})$$

$$U_2 = c_4 r^3 + c_5 r + c_6 \frac{1}{r} + c_7 \frac{1}{r^3} \quad (\text{C.93b})$$

$$U_4 = c_8 r^5 + c_9 r^3 + c_{10} r + c_{11} \frac{1}{r} + c_{12} \frac{1}{r^3} + c_{13} \frac{1}{r^5} \quad (\text{C.93c})$$

Les coefficients $c_1, \dots, c_{13}$, fonctions de r_k et ρ_k , sont donnés dans la table C.2. L'expression (C.92a) pour $V_{Is,ij}^\theta$ devient alors:

$$\begin{aligned} V_{Is,ij}^\theta = & 2\pi \tilde{N}_i N_j \sum_k \frac{1}{\frac{4}{3}\pi \rho_k^3} [A_k + (\bar{V} - u_k) B_k] \\ & \times \sum_l \int_{r_k - \rho_k}^{r_k + \rho_k} r^{n_i + n_j + 2} e^{-(\alpha_i + \alpha_j)r} u_l(r, r_k) dr \\ & \times \sum_\mu X_{l,\mu}^*(\hat{e}_k) \int X_{l,\mu}^*(\Omega) X_{l,\mu}(\Omega) X_{l,\mu}(\Omega) d\Omega \end{aligned} \quad (\text{C.94})$$

où l'évaluation de l'intégrale angulaire a été détaillée plus haut.

C_i	Coefficients
C_1	$-\frac{1}{2r_k}$
C_2	1
C_3	$-\frac{1}{2r_k} (r_k^2 - \rho_k^2)$
C_4	$-\frac{1}{16r_k^3}$
C_5	$\frac{1}{4r_k} - \frac{3}{16r_k^3} (r_k^2 - \rho_k^2)$
C_6	$\frac{1}{4r_k} (r_k^2 - \rho_k^2) - \frac{3}{16r_k^3} (r_k^2 - \rho_k^2)^2$
C_7	$-\frac{1}{16r_k^3} (r_k^2 - \rho_k^2)^3$
C_8	$\frac{7}{256r_k^5}$
C_9	$\frac{35}{256r_k^5} (r_k^2 - \rho_k^2) - \frac{10}{64r_k^3}$
C_{10}	$\frac{35}{128r_k^5} (r_k^2 - \rho_k^2)^2 - \frac{15}{32r_k^3} (r_k^2 - \rho_k^2) + \frac{3}{8r_k}$
C_{11}	$\frac{35}{128r_k^5} (r_k^2 - \rho_k^2)^3 - \frac{15}{32r_k^3} (r_k^2 - \rho_k^2)^2 + \frac{3}{8r_k} (r_k^2 - \rho_k^2)$
C_{12}	$\frac{35}{256r_k^5} (r_k^2 - \rho_k^2)^4 - \frac{5}{32r_k^3} (r_k^2 - \rho_k^2)^3$
C_{13}	$\frac{7}{256r_k^5} (r_k^2 - \rho_k^2)^5$

Table C.2: Les coefficients $c_1, \dots, c_{13}$ des potentiels U_0, U_2 et U_4 de l'équation (C.93).

APPENDICE D

PUBLICATIONS TIREES DE CE TRAVAIL

PREVIOUSLY COPYRIGHTED MATERIAL IN APPENDIX D
LEAVES 229 TO 241

- | | |
|------------|--|
| P. 229-231 | D.1. Electronic Structure of the Self-Trapped Exciton in Rare Gas Solids. |
| P. 232-235 | D.2. Luminescence and the Electronic Structure of the Self-Trapped Exciton in Rare Gas Solids. |
| P. 236-241 | D.3. Pseudopotential Study of the Self-Trapped Exciton in Rare Gas Solids. |

NOT MICROFILMED.

MAY BE OBTAINED FROM:

K.S. Song and L.J. Lewis,
Department of Physics,
University of Ottawa,
Ottawa, Ontario.

REFERENCES

- (19)79 Z1. G. Zimmerer, J. Luminescence 18/19, 875
- (19)78 H1. R. Heumüller, Thèse de Ph.D., Université de Regensburg
(non publiée)
L1. C.H. Leung et K.S. Song, Phys. Rev. 18, 922
L2. C.H. Leung et K.S. Song, communication privée
S1. T. Suemoto, Y. Kondo et H. Kanzaki, Solid State Commun. 25, 669
W1. R.J. Williams, M.N. Kabler et I. Schneider, J. Phys. C 11, 2009
- (19)77 C1. C. Cohen-Tannoudji, B. Diu et F. Laloe, Mécanique quantique, 2ème éd., Hermann, Paris
H1. A.H. Harker, S.B. Lyon et A. Wasiela, Solid State Commun. 21, 1053
S1. T. Suemoto, Y. Kondo et H. Kanzaki, Phys. Lett. 61A, 131
- (19)76 A1. N.W. Ashcroft et N.D. Mermin, Solid State Physics, Holt, Rinehart and Winston, New-York
F1. S. Fraga, J. Karwowski et K.M. Saxena, Handbook of Atomic Data, Elsevier, Amsterdam
K1. C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, 5ème éd., J. Wiley and Sons, New-York
S1. K.S. Song, A.M. Stoneham et A.H. Harker, J. Luminescence 12/13, 303
S2. K.S. Song et K.L. Malwal, Phys. Rev. B13, 4314
S3. R.P. Saxon et B. Liu, J. Chem. Phys. 64, 3291
T1. P.W. Tasker, G.G. Balint-Kurti et R.N. Dixon, AERE Report TP659
- (19)75 L1. P.G. LeComber, R.J. Loveland et W.E. Spear, Phys. Rev. B11, 3124
S1. K.S. Song, A.M. Stoneham et A.H. Harker, J. Phys. C 8, 1125
- (19)74 B1. R. Brodmann, R. Haensel, U. Hahn, U. Nielsen et G. Zimmerer, Chem. Phys. Lett. 29, 256
B2. R. Brodmann, R. Haensel, U. Hahn, U. Nielsen et G. Zimmerer, dans Vacuum UV Radiation Physics (éd. par E.E. Koch, R. Haensel et C. Kunz), Pergamon, New-York
C1. E. Clementi et C. Roetti, At. Data Nucl. Data Tables 14, 177
H1. A.H. Harker, Thèse de Ph.D., Université de Oxford, AERE Report TP568
K1. M.N. Kabler, 1974 Color Center Conference, Sendai abstract C15
K2. L.V. Keldysh, Excitons in Semiconductors, Nauka, Moscou
L1. M. Lax, Symmetry Principles in Solid State and Molecular Physics, J. Wiley and Sons, New-York
O1. T. Oka, K.V.S. Rama Rao, J.R. Redpath et R.F. Firestone, J. Chem. Phys. 61, 4740
S1. A.M. Stoneham, J. Phys. C 74, 2976

- W1. R.T. Williams et M.N. Kabler, Phys. Rev. B9, 1897
- (19)73 C1. O. Cheshnovsky, A. Gedanken, B. Raz et J. Jortner, Solid State Commun. 13, 639
 F1. W.B. Fowler, M.J. Marrone et M.N. Kabler, Phys. Rev. B8, 5909
 G1. A. Gedanken, B. Raz et J. Jortner, J. Chem. Phys. 59, 5471
 S1. K.S. Song, Journal de Physique, Colloque C9, Supp. au no. 11-12, 34, C9-495
- (19)72 B1. I.M. Blair, D. Pooley et D. Smith, J. Phys. C 5, 1537
- (19)71 F1. A.L. Fetter et J.D. Walecka, Quantum Theory of Many-Particle Systems, McGraw-Hill, New-York
 M1. J.A.D. Matthew et B. Green, J. Phys. C 4, L110
 S1. K.S. Song, Solid State Commun. 9, 1263
- (19)70 H1. F.Y. Hajj, J. Chem. Phys. 56, 891
 M1. R.S. Mulliken, J. Chem. Phys. 52, 5170
 S1. K.S. Song, J. Phys. Chem. Solids 31, 1389
- (19)69 D1. S.D. Druger et R.S. Knox, J. Chem. Phys. 50, 3143
 J1. A.N. Jette, T.L. Gilbert et T.P. Das, Phys. Rev. 184, 884
 W1. W. Weber et B.G. Dick, Phys. Stat. Solidi 36, 723
- (19)68 B1. R.H. Bartram, A.M. Stoneham et P. Gash, Phys. Rev. 176, 1014
 B2. E. Butkov, Mathematical Physics, Addison-Wesley, Reading, Mass.
 B3. C.J. Buchenauer et D.B. Fitchen, Phys. Rev. 167, 846
 F1. W.B. Fowler, Physics of Color Centers, éd. par W.B. Fowler, Academic Press, New-York
 S1. L.I. Schiff, Quantum Mechanics, McGraw-Hill, New-York
 S2. H.L. Strauss, Quantum Mechanics: an Introduction, Prentice-Hall, Englewood N.J.
- (19)67 K1. M.N. Kabler et D.A. Patterson, Phys. Rev. Lett. 19, 652
- (19)66 G1. T.L. Gilbert, Hole Centers in Alkali Halide Crystals, Argonne National Laboratory report (non-publié)
 H1. J. Hermanson et J.C. Phillips, Phys. Rev. 150, 652
 H2. J. Hermanson, Phys. Rev. 150, 660
 H3. W.A. Harrison, Pseudopotentials in the Theory of Metals, W.A. Benjamin, New-York
 P1. O.G. Peterson, D.N. Batchelder et R.O. Simmons, Phys. Rev. 150, 703
 W1. R.C. West (éd.), Handbook of Chemistry and Physics, 47ème éd., Chemical Rubber Company, Cleveland, Ohio
- (19)65 J1. J. Jortner, L. Meyer, S.A. Rice et E.G. Wilson, J. Chem. Phys. 42, 4250
 K1. J.K. Kubler et R.J. Friauf, Phys. Rev. 140, A1742
 M1. J.B. Marion, Classical Electromagnetic Radiation, Academic Press, New-York

- (19)64 A1. M. Abramowitz et I.A. Stegun (éd.), Handbook of Mathematical Functions, Dover, New-York
 M1. A. Messiah, Mécanique quantique, Dunod, Paris
 M2. A. Meyer et R.F. Wood, Phys. Rev. 133, A1436
 W1. R.F. Wood et H.W. Joy, Phys. Rev. 136, A451
- (19)63 H1. G.K. Horton et J.W. Leech, Proc. Phys. Soc. (London) 82, 816
 K1. R.S. Knox, Theory of Excitons, Solid State Physics supp. 5, Academic Press, New-York
- (19)62 A1. B.J. Austin, V. Heine et L.J. Sham, Phys. Rev. 127, 276
 B1. G. Baldini, Phys. Rev. 128, 1562
 G1. B.S. Gourary et A.E. Fein, J. Applied. Phys. supp. 33, 331
 H1. H. Haken, Theory of Excitons, dans Polarons and Excitons, éd. par C.G. Kuper et G.D. Whitfield, Oliver and Boyd, Edinburgh
 J1. J.D. Jackson, Classical Electrodynamics, J. Wiley and Sons, New-York
- (19)61 C1. M.H. Cohen et V. Heine, Phys. Rev. 122, 1821
 W1. R.F. Wood et J. Korryng, Phys. Rev. 123, 1138
- (19)60 C1. D. Curie, Luminescence cristalline, Dunod, Paris
 G1. B.S. Gourary et F.J. Adrian, Solid State Physics 10, 128
 H1. V. Heine, Group Theory in Quantum Mechanics, Pergamon, New-York
 J1. E. Jahnke, F. Emde et F. Losch, Tables of Higher Functions, 6ième éd., McGraw-Hill, New-York
 P1. L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, Cornell University Press, New-York
- (19)59 P1. J.C. Phillips et L. Kleinman, Phys. Rev. 116, 287
 R1. M. Rotenberg, R. Bivins, N. Metropolis et J.K. Wooten Jr., The 3-j and 6-j Symbols, Technology Press, Cambridge, Mass.
 W1. E.P. Wigner, Group Theory and it's Applications to the Quantum Mechanics of Atomic Spectra, Academic Press, New-York
- (19)57 C1. T.G. Castner et W. Kanzig, J. Chem. Phys. Solids 3, 178
 C2. E.U. Condon et G.H. Shortley, The Theory of Atomic Spectra, Cambridge University Press
 G1. B.S. Gourary et F.J. Adrian, Phys. Rev. 105, 1180
 G2. B.S. Gourary et P.J. Luke, Phys. Rev. 107, 960
 G3. B.S. Gourary et P.J. Luke, Phys. Rev. 108, 647
 K1. W. Kohn, Phys. Rev. 105, 509
 K2. W. Kohn, Solid State Physics 5, 258
- (19)56 H1. H. Haken, Nuovo Cimento (10) 3, 1230
 M1. H. Margenau et G.M. Murphy, The Mathematics of Physics and Chemistry, D. van Nostrand, Princeton, N.-J.
- (19)55 K1. W. Kanzig, Phys. Rev. 99, 1890
- (19)54 B1. D.G. Bell, Rev. Mod. Phys. 26, 311

- H1. H. Haken; Z. Naturforsch. 9a, 228
 P1. S.I. Pekar, Untersuchungen Über die Elektronen Theorie der Kristalle, Akademie-Verlag, Berlin
 T1. Y. Toyozawa, Progr. Theoret. Phys. (Kyoto) 12, 421
- (19)52 C1. C.A. Coulson, Valence, Oxford University Press
 D1. W.H. Duerig, Phys. Rev. 86, 565
- (19)50 C1. R. Casler, P. Pringsheim et P. Yuster, J. Chem. Phys. 18, 1564
 F1. H. Frohlich, H. Pelzer et S. Zienau, Phil. Mag. 41, 221
- (19)49 S1. J.H. Simpson, Proc. Roy. Soc. A197, 269
- (19)48 M1. J.J. Markham et F. Seitz, Phys. Rev. 74, 1014
- (19)47 I1. H.F. Ivey, Phys. Rev. 72, 341
 V1. F.C. Von der Lage et H.A. Bethe, Phys. Rev. 71, 612
- (19)46 P1. S. Pekar, J. Phys. (URSS) 10, 341
- (19)44 H1. G. Herzberg, Atomic Spectra and Atomic Structure, Dover, New-York
- (19)37 G1. R.W. Gurney et N.F. Mott, Proc. Phys. Soc. 49, supp. 32
 M1. E. Mollwo, Ann. Physik 29, 394
 W1. G.H. Wannier, Phys. Rev. 52, 191
- (19)36 F1. J. Frenkel, Physik, Z. Sowjetunion 9, 158
 H1. A. von Hippel, Z. Physik 101, 680
- (19)35 C1. E.U. Condon et G.H. Shortley, The Theory of Atomic Spectra, Cambridge University Press
 M1. E. Mollwo, Gottinger Nachrichten 1, 199
 P1. L. Pauling et E.B. Wilson, Introduction to Quantum Mechanics with Applications to Chemistry, McGraw-Hill, New-York
- (19)33 L1. L. Landau, Physik, Z. Sowjetunion 3, 664
- (19)32 P1. R.E. Peierls, Ann. Physik (5) 13, 905.
- (19)31 F1. J. Frenkel, Phys. Rev. 37, 17
 F2. J. Frenkel, Phys. Rev. 37, 1276
- (19)30 H1. R. Hilsh et R.W. Pohl, Z. Physik 59, 812
- (19)29 H1. R. Hilsh et R.W. Pohl, Z. Physik 57, 145
- (19)28 H1. R. Hilsh et R.W. Pohl, Z. Physik 48, 384

REMERCIEMENTS

Je voudrais, en tout premier lieu, remercier le Docteur K.S. Song, sous l'égide de qui j'ai eu le bonheur de travailler et qui a eu la délicatesse de me traiter en associé; je tiens à lui exprimer ma plus profonde gratitude pour son humanisme et sa bienveillance, et pour la qualité sans cesse renouvelée de son enseignement.

I also wish to thank my friend Dr C.H. Leung, who has been most patient in standing me for two years, for kindly explaining and discussing many obscure points and mathematical details; his help has been invaluable and appreciated.

Je remercie également tous les membres de ce département, du département d'informatique et du centre de calcul qui, de près ou de loin, ont soutenu l'évolution de cette thèse; un merci tout spécial est destiné aux opérateurs du centre de calcul, qu'on oublie trop souvent, pour avoir manipulé mes programmes avec dextérité quelques milliers de fois.

Je n'oublie pas mes parents et amis qui, par leurs encouragements verbaux et autres, ont soutenu mon ardeur au "boulot" (il y en avait beaucoup sur la planche!). Je tiens aussi à remercier Mesdames L. Leroux et L. Johnston qui ont généreusement accepté de taper les tables et les légendes et Mme C. Drouin pour son assistance technique hors-pair.

Enfin, je remercie le Ministère de l'Education du Québec et le Ministère des Collèges et Universités de l'Ontario dont l'aide financière a été fort appréciée.