



RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE IBN-KHALDOUN - TIARET-

ANNEXE SOUGUEUR

Mémoire de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme de Master

Spécialité : Physique Energétique & Energies Renouvelables

Par :

BELABBAS Abdelwaheb

THEME

**Etude Ab-Initio Des Propriétés physique
de SrO pour Application photovoltaïque**

Soutenue publiquement le : 13 / 10 / 2020 devant le Jury composé de:

Dr : Bousmaha Mohamed	M.C.A	Université de Tiaret	Président
Dr : Bezzerrouk Mohamed Amine	M.C.B	Université de Tiaret	Examineur
Dr : Akriche Ahmed	M.C .B	Université d'ouargla	Encadreur

A.U 2019/2020

Remerciement

Tout d'abord, merci à mon grand dieu qui m'a donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail.

J'exprime ma profonde gratitude à mon encadreur monsieur **Mr : Akriche Ahmed**, pour m'avoir accueilli et encadré tout au long de ce travail et qui m'offre l'occasion de travailler à ce thème. Je tiens aussi à le remercier pour l'aide et les conseils qu'il n'a cessé de m'apporter au cours de ma formation, malgré ses lourdes tâches pédagogiques.

J'exprime ma profonde et respectueuse gratitude aux enseignants responsables et l'examineur, d'avoir accepté au jury de mémoire pour examiner mon travail.

Je n'oublierai pas tous mes enseignants du département de physique en particulier ceux de la filière énergétique pour leur orientation pendant ma formation et à tous mes collègues.

Je suis très reconnaissant envers ma famille, en particulier mon père, ma mère, mes frères, mes sœurs, mes tantes et mes amis pour leur encouragement, la confiance et le soutien moral dont ils ont fait preuve tout au long de ces années de mémoire.

Dédicace

Je dédie ce travail à :

Mes très chers parents, que dieu me les garde et que vie nous donne temps pour

les remercier

Mes chères tantes

mes frères et mes sœurs

Amina ,kholoude , fatima,

- Toute ma famille et ma belle-famille

- A mes collègues, de classes et à tous mes fidèles amis (kada , naceur ,
ahmed

Table des matières

Remercient

Dédicace

Table des matières

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction Générale..... 01

Chapitre I : Théorie de la Fonctionnelle de Densité DFT

I. Problématique.....	04
I.1. L'équation de Schrödinger.....	04
I.2. Approximation de Born-Oppenheimer	06
I.3. Approximations de Hartree.....	07
I.4. Approximations de Hartree-Fock.....	09
I.5. La Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT).....	11
I.5.1 Introduction.....	11
I.5.2 Etat fondamental.....	11
I.5.3 La DFT en tant que théorie à N corps.....	12
I.6. Equations de Hohenberg et Kohn.....	12
I.6 Premier théorème de Hohenberg et Kohn.....	13
I.6 Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn.....	13
I.7. Les équations de Kohn et Sham.....	16
I.7.1 Analyse du potentiel d'échange-corrélation $V_{xc}(r)$	17
I.7.2 Approximations physiques pour le calcul de $V_{xc}(r)$	17
I.8. Les approximations utilisées en DFT.....	18
I.8.1 L'approximation de la densité locale LDA.....	18
I.8.2 L'approximation du gradient généralisé GGA.....	19
I.9. La solution des équations de Kohn-Sham.....	20
I.11. Résumé et conclusion sur la DFT	22
Bibliographie	23

Chapitre II : La méthode de calcul FP-LMTO

II. La méthode de calcul FP-LMTO.....	24
II.1. Introduction	24
II.2. L'approximation Muffin-Tin (MT).....	24
II.3. Instruction de base	25
II.3.1. Fonction de base	25
II.4. Sphères muffin-tin.....	26
II.4.1. Transformée de Fourier de la Pseudo LMTOs.....	28
II.5 .Fonctions lisses de Hankel de base « Smooth Hankel functions.....	30
II.5.1. Propriétés de base.....	31
II.5.2 .Formalisme des fonctions de Hankel lissées	31
II.5.3. Les avantages des fonctions enveloppe lisses de Hankel.....	33
II.6 .Augmentation dans la méthode.....	35
II.7. Matrices du chevauchement et Hamiltonien (partie-MD).....	35
II.8. La contribution d'échange et de corrélation.....	36
II.9. Les fonctions d'ondes.....	37
II.10. Calcul de la densité de charge.....	38
II.10.1. Densité du cœur.....	38
II.11. Harmoniques sphériques.....	39
II.12. Le cycle auto-cohérent.....	39
II.13. Avantages et inconvénients de la méthode LMTO.....	42
II.14 Augmentation LAPW et LMTO.....	43
II.15. Le code de calcul Mstudio Mindlab.....	46
Bibliographie	48

Chapitre III : Résultats et Discussion

III.1 Introduction	50
III.2 Détails des calculs	50
III.3.Structures étudiées.....	50
III.3.1 Structure NaCl.....	50
III.3.2 Structure CsCl.....	51
III.4 Propriétés structurales du SrO.....	51
III.4.1 Introduction.....	51
III.4.2 .Recherche de la stabilité structurale du SrO.....	52
. III.4.2.1 La structure la plus stable.....	52

III.5. Propriétés mécaniques.....	54
III.5.1 Coefficients élastiques.....	54
III.5.2 Autres grandeurs (A, ν , E, B et G).....	58
III.6 Propriétés électroniques du SrO.....	59
III.6.1 Bandes d'énergie.....	59
III.7.1 Les densités d'états (DOS).....	61
III.8 Les propriétés optiques.....	62
III.8.1 Fonction diélectrique.....	62
Bibliographie.....	65
III.9 Conclusion général	66
III.10 Résumé	67

Liste des figures

<i>Figure I-1 : Cycle auto cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).</i>	19
<i>Figure II-1 : Potentiel Muffin-Tin.</i>	24
<i>Figure II-2 Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse.</i>	32
<i>Figure II-3: Schéma du cycle auto cohérent du code FP-LMTO.</i>	41
<i>Figure II-4:une représentation qualitative des fonctions de base LMTO et LAPW.</i>	45
<i>Figure II-5: Fenêtre de dialogue Mstudio Mindlab.</i>	46
<i>Figure III.1 : Représentation schématique de la structure NaCl (B1).</i>	51
<i>Figure III.2 : Représentation schématique de la structure CsCl (B2).</i>	51
<i>Figure III.3 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume du SrO Dans B1et B2 avec approximations GGA.</i>	53
<i>Figure III.4 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume du SrO</i>	53
<i>Figure III.5 : La variation de l'énergie totale en fonction de δ_2, pour SrO Application au calcul de (C11 – C12) en utilisant GGA.</i>	57
<i>Figure III.6 : La variation de l'énergie totale en fonction de δ_2, pour SrO Application au calcul de (C44) en utilisant GGA.</i>	57
<i>Figure III.7 : Première zone de Brillouin d'un réseau cfc.</i>	59
<i>Figure III.8 : Structure de bandes de SrO obtenue par l'approximation GGA</i>	60
<i>Figure III.9 : Densités d'états totale et partiel de SrO obtenue par GGA</i>	62
<i>Figure III.10 : la fonction diélectrique de SrO (a)partie Réel (b) partie Imaginaire...</i>	63

LISTE DE TABLEU

<i>Tableau III.1: paramètre du réseau d'équilibr a_0, le module de compressibilité B et sa dérivé B' .</i>	<i>54</i>
<i>Tableau III.2: Les constants élastiques C_{11}, C_{12}, C_{44} (GPa), le module de Young E (GPa), le module de cisaillement G (GPa) et le coefficient de poisson (ν) pour SrO.....</i>	<i>58</i>
<i>Tableau III.3 : Valeurs des importants gaps (en eV) pour SrO avec la GGA aux points spéciaux. .</i>	<i>60</i>
<i>Tableau III.4 : les valeurs de $\epsilon_1(0)$, $\epsilon_2(0)$, E_g est $n(0)$ du SrO.....</i>	<i>64</i>

I.1 Introduction

Avec les développements récents dans la physique de la matière condensée, beaucoup d'efforts ont été déployés pour une meilleure compréhension du comportement des matériaux. Comprendre la physique d'un matériau nécessite la connaissance fondamentale de sa structure, de sa stabilité de phases et de ses diverses propriétés structurales, électroniques, vibrationnelles et mécanique. Les méthodes de simulation ont joué un rôle important dans la détermination de ces quantités ; elles ont, en effet, donné une nouvelle dimension à l'investigation scientifique de nombreux phénomènes physiques et chimiques. Dans certains cas, les techniques de simulation ont pu remplacer l'expérience, parfois coûteuse, dangereuse où même inaccessible au laboratoire. Les approches théoriques sur lesquelles reposent ces techniques, varient de schémas très empiriques (classiques) aux méthodes *ab-initio*. Trois classes différentes distinguent alors les méthodes de simulations numériques :

-Les méthodes classiques ou empiriques exigent la connaissance de données expérimentales pour déterminer les valeurs des paramètres inconnus.

-Les méthodes semi empiriques font appel aux paramètres atomiques ainsi qu'aux résultats expérimentaux pour le calcul des structures électroniques. Ces méthodes en question sont souvent utilisées pour une classe de matériaux dont les données expérimentales sont disponibles. Cependant, dans le cas où ces paramètres seraient absents ou si un système présente un comportement inhabituel, l'alternative serait alors d'utiliser les méthodes du premier principe (*ab-initio*).

Par opposition aux méthodes dites empiriques et semi empiriques, les calculs *ab-initio* ne nécessitent aucun type d'ajustement pour décrire l'énergie d'interaction entre les particules. Cela ne veut pas dire pour autant qu'ils sont rigoureusement exacts car ils reposent sur un certain nombre d'approximations ; lesquelles sont plus ou moins contrôlées selon les différents cas.

Il n'en demeure pas moins que les méthodes *ab-initio* sont considérées comme les méthodes les plus précises bien qu'elles soient coûteuses en temps de calcul et mémoire de machines. Elles trouvent d'ailleurs un domaine d'application grandissant en sciences des matériaux. Et ceci, grâce à l'amélioration constante des puissances de calcul et des développements théoriques de ces dernières années.

Introduction

Parmi les méthodes ab-initio, la méthode FP-LMTO (Full Potential – Linearized Muffin Tin Orbitals) est l'une des méthodes la plus utilisées dans le calcul de l'énergie totale des matériaux. Contrairement aux autres méthodes empiriques et semi-empirique qui utilise des valeurs expérimentales pour ajuster les paramètres d'entrée, la méthode FP-LMTO n'utilise que les données intrinsèques des matériaux comme la charge électrique ou la masse des atomes constituant la cellule élémentaire.

Le travail que nous présentons dans ce manuscrit est réalisé à l'aide des programmes FP-LMTO.

Dans une première phase de notre travail, nous nous sommes intéressés aux propriétés structurales de SrO. Nous avons recherché leur structure la plus stable. Cette structure est de type cubique à face centrée. Leurs propriétés élastiques sous conditions extrêmes conduisent à déterminer le module de compressibilité et de sa dérivée. Ceci nous a permis d'entreprendre une étude des propriétés électroniques notamment la densité d'état (DOS) et la structure de bandes.

Notre manuscrit est organisé comme suit :

Dans le premier chapitre, nous rappelons les principes fondamentaux de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Dans le second chapitre, nous voyons de manière assez détaillée la méthode FP-LMTO.

Dans le troisième chapitre, nous présenterons nos résultats avec leurs interprétations.

En fin nous finirons par une conclusion générale.

Chapitre I
*Théorie de la Fonctionnelle
de la Densité (DFT)*

Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

I. Problématique

L'étude à l'échelle atomique des propriétés structurales, électroniques et optiques d'un cristal périodique est un des sujets traditionnels de la physique de l'état solide [1]. Plusieurs modèles théoriques ont été proposés dans le but d'interpréter des mesures expérimentales et récemment, de prédire de nouveaux effets ainsi que de concevoir de nouveaux matériaux. D'un point de vue microscopique le problème peut être établi d'une manière simple. Ceci consiste à résoudre l'équation de Schrödinger décrivant un système cristallin périodique, composé de noyaux atomiques (n) en interaction mutuelle et d'électrons de spin σ_i positionnés à $\vec{R} = \{\vec{R}_I; I = 1, \dots, N_n\}$ et à $H = T_e(r) + T_{ions}(R) + V_{int}(r) + V_{ions}(R) + V_{ext}(r, R)$ respectivement.

I.1. L'équation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger est l'équation fondamentale de la physique quantique, comme la loi de Newton en physique classique. On la retrouve pour décrire des phénomènes assez variés que ce soit dans l'optique quantique (laser), la physique atomique (supraconductivité, condensation de Bose-Einstein), la technologie électronique (semi-conducteurs, transistors, mémoires), la physique des plasmas, l'astrophysique, la microscopie électronique, la neutronique, la chimie ou encore la biologie, ... D'un point de vue mathématique, l'équation de Schrödinger apparaît comme un problème à part, assez délicat, puisqu'elle possède à la fois des aspects paraboliques et hyperboliques. L'équation de Schrödinger a été proposée de façon inductive par Schrödinger en 1926, un peu après la Mécanique des Matrices de Heisenberg (1925) et s'est développée d'abord dans le but de décrire les petits objets (atomes) constitués d'une seule particule située dans un certain champ de force (l'électron au sein de l'atome d'hydrogène, par exemple). L'objet central de la théorie de Schrödinger, nommée aussi Mécanique Ondulatoire, est une fonction (\vec{r}, t) à valeurs complexes, appelée fonction d'onde. Cette fonction satisfait :

$$\int t_j^*(\vec{x}) t_i(\vec{x}) dx = u_{ij} \quad (\text{I-1})$$

Où \vec{r} est le rayon-vecteur repérant la particule dans l'espace ; $V(\vec{r})$ est l'énergie potentielle de la particule étudiée, $\vec{\nabla}$ est le vecteur gradient dont les trois composantes sont (/ x , / y , / z) i désigne le nombre imaginaire pur fondamental, m est la masse de la particule. Ceci étant admis, il apparaît que la Mécanique Quantique n'est formulable que pour des forces dérivant d'un potentiel ; dès lors, admettre que cette théorie s'applique à toute la Physique à l'échelle atomique ou subatomique, c'est admettre que toutes les interactions "fondamentales" dérivent d'un potentiel, au sens usuel ou en un sens généralisé.

Le calcul de l'énergie totale d'un système composé d'ions et d'électrons en interaction est obtenu dans le cas général par résolution de l'équation de Schrödinger des états stationnaires

$$\Psi_n(\{\vec{r}_j\}, \{\vec{R}_I\}) = W_{R_n}(\{\vec{r}_j\}) \dagger \{\vec{R}_I\} \quad (\text{I-2})$$

Avec H l'opérateur hamiltonien, $\Psi(\{\vec{r}_j\}, \{\vec{R}_I\})$ une fonction d'onde multiparticules décrivant l'état du système (\vec{r}_j le vecteur de position de l'électron j et \vec{R}_I celui de l'ion I) et E son énergie totale. Généralement, l'opérateur hamiltonien s'écrit :

$$V_{\text{ext}}(r, R) = \sum_{j,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_j - \vec{R}_I|} \quad (\text{I-3})$$

avec T_e et T_{ions} les opérateurs énergie cinétique des électrons et des ions, V_{int} et V_{ions} les potentiels d'interaction entre électrons et entre ions, V_{ext} le potentiel externe subi par les électrons qui contient les champs externes imposés par les ions. Ces quantités peuvent s'écrire :

$$T_e(r) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_j \nabla_{r_j}^2 \quad \text{et} \quad T_{\text{ions}}(R) = -\frac{\hbar^2}{2M_I} \sum_I \nabla_{R_I}^2 \quad (\text{I-4})$$

$$V_{\text{int}}(r) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{|\vec{r}_j - \vec{r}_k|} \quad \text{et} \quad V_{\text{ions}}(r) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (\text{I-5})$$

$$V_{\text{ext}}(r, R) = \sum_{j,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_j - \vec{R}_I|} \quad (\text{I-6})$$

avec $\hbar = h / 2\pi$ et h la constante de Planck, m_e la masse de l'électron, M_I la masse de l'ion I et Z_I sa charge.

Le calcul de l'énergie de l'état fondamental du système, c'est à dire le minimum global de E est analytiquement très difficile pour la plupart des systèmes. à cause du trop grand nombre de particules à prendre en compte et de la complexité des interactions qui en résultent. C'est le

cas en particulier des effets d'échange et de corrélation électroniques, implicitement contenus dans $V_{\text{int}}(\mathbf{r})$, qui agissent à courte distance au sein du cortège d'électrons.

C'est pourquoi, nous allons présenter différentes approximations permettant de s'affranchir de cette difficulté.

I.2. Approximation de Born-Oppenheimer

Les problèmes auxquels nous nous intéressons ici ne font pas intervenir les degrés de liberté internes des noyaux. En outre, ces derniers s'étendent sur une échelle plusieurs ordres de grandeurs plus petite que celle des électrons et concentrent l'essentiel de la masse, ce qui les rend beaucoup plus lents que les électrons. Par conséquent il est possible de les considérer comme ponctuels et de les traiter de manière classique. Il est donc possible de découpler le déplacement ionique (dynamique cristalline) de celui des électrons :

$$V_H(\vec{r}) = -e \int d\vec{r}' \dots (\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (\text{I-7})$$

Où $\psi(\{\vec{R}_j\})$ est la fonction d'onde nucléaire, $w_{\vec{R}_n}(\{\vec{r}_j\})$: est la fonction d'onde électronique correspondant aux position \vec{R}_N des noyaux figés.

La justification détaillée de cette approximation n'est pas aisée. D'un point de vue physique elle signifie que le mouvement des électrons se fait à m donnée, c'est-à-dire que le mouvement (lent, quasi-statique) des noyaux intervient de fait dans les états électroniques comme une simple variation paramétrique de chacun d'entre eux. On néglige par conséquent les transitions induites d'un état à un autre ; autrement dit, les électrons s'adaptent instantanément à la configuration lentement variable des noyaux, d'où la notion adiabatique. Cette hypothèse est connue sous le nom de l'approximation adiabatique de Born Oppenheimer [2]. En écrivant l'hamiltonien H sous la forme :

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{\Delta_N}{m_N} + \left(-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{r_i} + \sum_{N=1}^{N_N} \sum_{N' < N} \frac{Z_N Z_{N'}}{|\vec{R}_N - \vec{R}_{N'}|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{1}{|\vec{R}_N - \vec{r}_i|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j < i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right). \quad (\text{I-8})$$

On fait apparaître un opérateur électronique H_{el} de la forme :

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{N=1}^{N_e} \frac{\Delta_N}{m_N} + E_{el}(\{\vec{R}_N\}) \right] \psi(\{\vec{R}_N\}) = E_{nucl} \psi(\{\vec{R}_N\}) \quad (\text{I-9})$$

Si on remplace (I-7) dans l'équation de Schrödinger, on obtient :

$$\Psi_{SD} = \begin{bmatrix} t_1(\bar{x}_1) & \cdots & t_N(\bar{x}_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ t_1(\bar{x}_N) & \cdots & t_N(\bar{x}_N) \end{bmatrix} \quad (\text{I-10})$$

La fonction $\Psi_{SD}(\{\bar{r}_j\})$ est une fonction propre de l'opérateur H_{el} avec la valeur propre, pour $E_{el}(\{\bar{R}_N\})$ des positions $\{\bar{R}_N\}$ des noyaux figés.

Born et Oppenheimer ont aussi montré que le mouvement des noyaux est régi par une équation de type de Schrödinger,

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{N=1}^{N_e} \frac{\Delta_N}{m_N} + E_{el}(\{\bar{R}_N\}) \right] \chi(\{\bar{R}_N\}) = E_{nucl} \chi(\{\bar{R}_N\}) \quad (\text{I-11})$$

Où $E_{el}(\{\bar{R}_N\})$ est l'énergie électronique évaluée par l'équation (I-10), et E_{nucl} l'énergie des noyaux.

L'approximation de Born-Oppenheimer découple ainsi le mouvement des électrons et des noyaux. Dans cette approximation les noyaux sont considérés comme « gelés », leur mouvement n'est pas pris en compte. Il reste donc à résoudre l'équation pour l'hamiltonien électronique $V_{eff}(r)$ où les $\{\bar{R}_N\}$ sont des paramètres fixés pendant les calculs.

Bien que la double approximation de Born-Oppenheimer et adiabatique permette de réduire de façon significative le degré de complexité inhérent à la résolution de l'équation de Schrödinger, « l'équation électronique » restant à résoudre demeure encore un problème à plusieurs corps. La nouvelle fonction d'onde totale du system dépend des coordonnées de tous les électrons et ne peut pas être découplée en contributions à une seule particule en raison de leur interaction mutuelle de sorte que le problème est beaucoup trop complexe pour être résolu de façon assez aisée, des approximations supplémentaires sont requises pour pouvoir résoudre « effectivement » l'équation de Schrödinger pour les matériaux réels.

I.3. Approximation de Hartree

Une des premières méthodes permettant de résoudre le problème de l'atome réel et complexe sur la base du cas mono-électronique fut celle de Hartree qui exprima la fonction d'onde globale comme un produit de fonctions mono-électroniques [3].

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \Psi_1(\vec{r}_1) \Psi_2(\vec{r}_2) \dots \Psi_N(\vec{r}_N) \quad (I-12)$$

Il proposa une equation autocohérente d'une particule singulière pour décrire approximativement la structure électronique de l'atome. Chaque atome est considéré en mouvement dans un potentiel effectif. L'equation de Schrödinger dans l'approche de Hartree pour un électron est:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi_i(\vec{r}) + V_{eff}(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (I-13)$$

Ou :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) \quad (I-14)$$

Avec : $V_{ext}(\vec{r}) = -Ze^2 \sum_R \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}|}$ est l'interaction électron-noyau

et $V_H(\vec{r}) = -e \int d\vec{r}' \dots(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$ est l'action des autres électrons où on considère que les autres

électrons forment une distribution de charge négative $\dots(\vec{r}')$ C'est-à-dire que l'électron se déplace dans un potentiel électrostatique moyen $V_H(\vec{r})$ provenant de l'ensemble des électrons voisins.

Les fonctions propres résultant de la solution permettent de calculer une nouvelle densité électronique :

$$\dots(\vec{r}) = \sum_i \Psi_i^*(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}) \quad (I-15)$$

La relation "densité - potentiel" est obtenue par l'équation de Poisson :

$$\Delta V_H(\vec{r}) = -\frac{\dots(\vec{r})}{\epsilon_0} \quad (I-16)$$

où ϵ_0 est la constante diélectrique du vide. Ceci sous-tend bien le cycle auto-cohérent, puisque la fonction d'onde et la densité électronique (et donc le potentiel) sont interdépendantes.

Un grand mérite de cette approche est donc d'avoir proposé une solution auto-cohérente au problème du système électronique.

Inconvénients :

1. Simple à résoudre, mais ne donne pas de très bons résultats.

2. Un gros problème, c'est que chaque électron ressent sa propre charge.
3. La fonction d'onde d'Hartree ne satisfait pas le principe d'exclusion de Pauli.

Une fonction d'onde plus raisonnable doit être antisymétrique lorsqu'on échange deux électrons [4].

I.4. L'approximation de Hartree-Fock

Cette méthode recherche l'état fondamental à partir du principe variationnel [4], Ici on doit chercher d'abord une solution approximative pour l'équation de Schrödinger électronique. Dans le schéma de Hartree Fock, on utilise une approximation pour la fonction d'onde poly-électronique. Pour ce faire, on fait appel à la méthode de déterminant de Slater qui permet de résoudre le problème électronique dans le cas le plus général.

On définit le déterminant de Slater comme un déterminant d'ordre N sur N spin-orbitales distinctes qui sont des fonctions mono-électroniques des variables d'espace et de spin [5].

$$\chi(\vec{x}) = \phi(\vec{r})\sigma(r) \quad (I-17)$$

Où $\sigma = \alpha, \beta$

$\phi(\vec{r})$ est l'orbitale, $\sigma(r)$ est le spin.

Les fonctions de spin sont orthonormalisées :

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1 \quad \text{et} \quad \langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0 \quad (I-18)$$

Les spin-orbitales sont construits de manière qu'ils soient orthogonales :

$$\int \chi_j^*(\vec{x})\chi_i(\vec{x})dx = \delta_{ij} \quad (I-19)$$

$$\text{Avec } \delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{si } i = j \\ 0 & \text{si } i \neq j \end{cases} \quad (I-20)$$

On écrit le déterminant de Slater comme:

$$H_{el-el} = T + V_{el-el} + \sum_{i=1}^{N_e} V_{ext}(\vec{r}_i) \quad (I-21)$$

Ou bien on utilise la notation avec les éléments diagonaux :

$$\Psi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \{t_1(\vec{x}_1)t_2(\vec{x}_2)\dots t_N(\vec{x}_N)\} \quad (I-22)$$

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est le facteur de normalisation valable pour les spin-orbitales orthonormées.

La permutation des coordonnées de deux électrons correspond à la permutation de deux lignes ou deux colonnes où le déterminant change le signe c'est-à-dire que le déterminant satisfait le principe d'antisymétrie.

Une propriété importante de déterminant de Slater est le théorème d'expansion : Les déterminants de Slater construits sur une base complète de spin-orbitales forment une base complète pour les fonctions antisymétriques à N fermions.

Ce théorème permet d'exprimer les fonctions d'ondes poly-électroniques en termes de combinaison linéaire de déterminant de Slater [5]. L'étape suivante consiste à utiliser le principe variationnel pour trouver le ϕ_{SD} qui correspond à la plus petite valeur de l'énergie. On fait varier les $\{\chi_i\}$ (à condition qu'ils gardent l'orthonormalité) pour obtenir l'énergie minimale:

$$E_{HF} = \min_{\phi_{SD}} E[\phi_{SD}] \quad (I - 23)$$

Qui est :

$$E_{HF} = \min_{\phi_{SD}} \langle \phi_{SD} | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} | \phi_{SD} \rangle \quad (I - 24)$$

La première contribution est l'énergie cinétique des orbitaux non interactifs, le dernier est l'énergie du potentiel externe. Dans le déterminant de Slater, l'interaction coulombienne produit deux termes :

$$\langle \phi_{SD} | \hat{V}_{ee} | \phi_{SD} \rangle = E_H[\phi_{SD}] + E_x[\phi_{SD}] \quad (I - 25)$$

Le premier terme est la contribution de Hartree, Le deuxième terme l'intégrale d'échange.

Notons que cette méthode néglige toute corrélation entre les position relatives de deux électrons en dehors de celle qui introduite par la forme antisymétrique de ψ , ceci peut avoir une influence non négligeable sur la précision des calculs.

I.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité

I.5.1 Introduction

La théorie fonctionnelle de la densité (DFT) a pris une place très importante dans la panoplie des méthodes utilisées pour caractériser la structure électronique des systèmes

complexes. Elle présente l'avantage d'introduire de façon simple et efficace les effets électroniques à N-corps ; ce qui permet d'atteindre une description quantitative précise très difficilement obtenue avec les méthodes ab-initio standards.

La méthode est basée sur le postulat proposé par Thomas et Fermi à la fin des années 30. Il stipule que les propriétés électroniques peuvent être décrites en terme de fonctionnelles de la densité électronique. Thomas et Fermi ont utilisé leur théorie pour la description des atomes ; cependant, le manque de précision ainsi que l'impossibilité de traiter des systèmes moléculaires en ont fait un modèle trop simpliste. En effet, le point faible de cette approche résidait dans l'expression de l'énergie cinétique qui ne prenait pas en considération les orbitales atomiques.

I.5.2 Etat fondamental

Le but de la DFT c'est de déterminer, les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixé d'électrons en interaction coulombienne avec des noyaux ponctuels à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique.

Une formulation moderne mais plus générale et plus rigoureuse due à Lévy est celle qui consiste à considérer un système de N_e électrons en interaction, soumis à un potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$, l'hamiltonien est alors

$$H_{el-el} = T + V_{el-el} + \sum_{i=1}^{N_e} V_{ext}(\vec{r}_i) \quad (I-26)$$

Où T et V_{el-el} sont respectivement les termes d'énergie cinétique et l'interaction entre électrons (en général coulombienne).

Pour des densités $\rho(\vec{r})$ obtenues à partir d'une fonction d'onde antisymétrique $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$, Lévy a défini la fonctionnelle

$$F[\rho] = \min_{\phi \rightarrow \rho} \langle \phi | T + V_{el-el} | \phi \rangle. \quad (I-27)$$

Où le minimum cherche est pris sur tous les ϕ qui donnent la densité $\rho(\vec{r})$. $F[\dots]$ est universelle dans le sens où elle ne dépend ni du système spécifique ni du potentiel extérieur.

L'état fondamental (EF) peut être déterminé par l'énergie E_{EF} , la fonction d'onde w_{EF} et la densité ρ_{EF} . Ainsi les deux théorèmes fondamentaux, démontrés par Hohenberg et Kohn [6] sont:

-l'énergie de l'état fondamental est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(\vec{r})$. cette fonction peut s'écrire donc, sous la forme :

$$E[\rho] = \int d^3\vec{r} V_{\text{ext}}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) + F[\rho] \geq E_{\text{EF}} \quad (\text{I-28})$$

pour un potentiel V_{ext} et un nombre d'électrons N_e donnés, le minimum de l'énergie totale du système correspond à la densité exacte de l'état fondamental :

$$\int d^3\vec{r} V_{\text{ext}}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) + F[\rho_{\text{EF}}] = E_{\text{EF}} \quad (\text{I-29})$$

I.5.3. La DFT en tant que théorie à N corps

On va voir que lors du passage de la fonction d'onde à la matrice densité réduite à un corps et donc à la densité moyenne, aucune information n'est perdue tant que l'on ne traite que l'état fondamental du système matériel. Le théorème de Hohenberg-Kohn [6], formulé en 1964, énonce que la relation entre la densité et la fonction d'onde est bijective et que la densité contient autant d'informations sur le système que la fonction d'onde. Pour une revue des détails mathématiques de sa démonstration voir les références [6-9].

I.6. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

- Pour un système d'électrons en interaction, le potentiel externe $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ est déterminé de façon unique, à une constante près, par la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$. Toutes les propriétés du système sont déterminées par la densité électronique à l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$.

- L'énergie totale du système peut alors s'écrire comme une fonctionnelle de la densité électronique, $E = E[\rho]$, et l'énergie de l'état fondamental est égale au minimum global de cette fonctionnelle pour lequel $\rho(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r})$.

I.6.1. Premier théorème de Hohenberg et Kohn

Une conséquence immédiate de ce théorème est que la densité électronique détermine de façon unique l'opérateur hamiltonien. Cela signifie que l'hamiltonien est spécifié par le potentiel externe et le nombre total d'électrons, M , qui peut être calculé à partir de la densité électronique simplement en intégrant sur tout l'espace. Ainsi en principe, en connaissant la densité de charge, l'opérateur hamiltonien peut être déterminé et à travers cet hamiltonien, les

propriétés de la molécule ou du matériau peuvent être calculées : la valeur attend de l'état fondamental de toute observable \hat{O} est une fonctionnelle unique de la densité électronique exacte à l'état fondamental : $O = O[\dots(\vec{r})]$. De ce fait, contrairement à la méthode Hartree-Fock, la connaissance initiale de la fonction d'onde du système n'est en principe pas nécessaire pour évaluer ses propriétés physiques ou chimiques. Dans le formalisme de la DFT, les propriétés d'un système sont parfaitement déterminées par la connaissance de $\dots(\vec{r})$ dans la mesure où la relation entre la propriété considérée et la densité de charge a été établie :

$$\dots(\vec{r}) \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow \left| \mathbb{E} [\dots(\vec{r})] \right\rangle \Rightarrow O[\dots(\vec{r})] \left\langle \mathbb{E} [\dots(\vec{r})] \right| \hat{O} \left| \mathbb{E} [\dots(\vec{r})] \right\rangle.$$

Ce premier théorème de Hohenberg et Kohn peut être étendu aux systèmes à polarisation de spin : l'énergie totale du système ainsi que toutes les autres propriétés de l'état fondamental sont des fonctionnelles la fois de la densité de spin up (\uparrow) et de la densité de spin down (\downarrow) :

$$E = E[\dots_{\uparrow}(\vec{r}), \dots_{\downarrow}(\vec{r})]; O = O[\dots_{\uparrow}(\vec{r}), \dots_{\downarrow}(\vec{r})]. \quad (\text{I-30})$$

La démonstration du fait que l'énergie totale d'un système à l'état fondamental soit une fonctionnelle de la densité électronique a permis à Hohenberg et Kohn d'exprimer cette fonctionnelle $E[\dots(\vec{r})]$ selon l'expression :

$$E[\dots(\vec{r})] = F_{HX}[\dots(\vec{r})] + \int \hat{V}_{ext}(\vec{r}) \dots(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (\text{I-31})$$

Dans laquelle $F_{HX}[\dots(\vec{r})]$ représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn et

$\hat{V}_{ext}(\vec{r})$ Représente le potentiel externe agissant sur ces particules.

I.6.2. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn

Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn est un principe variationnel analogue à celui proposé initialement dans l'approche Hartree-Fock pour une fonctionnelle de la fonction d'onde ($\frac{\delta E[\mathbb{E}]}{\delta \mathbb{E}} = 0$) mais appliqué cette fois à une fonctionnelle de la densité électronique :

$$\left(\frac{\delta E[\mathbb{E}]}{\delta \mathbb{E}} \Big|_{\dots_0(\vec{r})} = 0 \right), \quad (\text{I-32})$$

où $\dots_0(\vec{r})$ est la densité électronique exacte de l'état fondamental du système.

Ce deuxième théorème peut être énoncé de la façon suivante :

- Pour un potentiel $V_{ext}(\vec{r})$ et un nombre d'électrons M donnés, l'énergie totale du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité $\rho(\vec{r})$ correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$.

Selon les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn, la résolution de l'équation de Schrödinger consiste à rechercher la minimisation de $E[\rho(\vec{r})] : \frac{\delta E}{\delta \rho(\vec{r})} = 0$ en appliquant la contrainte de conservation du nombre total de particules : $\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = M$.

Ce problème peut être résolu en faisant appel aux multiplicateurs de Lagrange :

$$G[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - M. \quad (I-33)$$

La contrainte devient dans ce cas : $G[\rho(\vec{r})] = 0$ et si l'on introduit une fonction auxiliaire

$A[\rho(\vec{r})]$ telle que :

$$A[\rho(\vec{r})] = E[\rho(\vec{r})] - \mu G[\rho(\vec{r})]. \quad (I-34)$$

Où μ est un multiplicateur de Lagrange, le problème à résoudre devient :

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{N=1}^{N_e} \frac{\Delta_N}{m_N} + E_{el}(\{\vec{R}_N\}) \chi(\{\vec{R}_I\}) \right] = E_{nucI} \chi(\{\vec{R}_N\}) \quad (I-35)$$

Soit :

$$\delta \left\{ E[\rho(\vec{r})] - \mu \left[\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - M \right] \right\} = 0.$$

Il faut alors calculer la dérivée fonctionnelle de $A[\rho(\vec{r})]$:

$$\frac{\delta A[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = \frac{\delta}{\delta \rho(\vec{r})} \left\{ E[\rho(\vec{r})] - \mu \left[\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - M \right] \right\} = \frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} - \mu \frac{\delta}{\delta \rho(\vec{r})} \left[\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} \right] = \frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} - \mu \quad (I-36)$$

Si l'on remplace cette dernière expression dans l'expression de $\delta A[\rho(\vec{r})]$, il vient :

$$\begin{aligned}
\delta A[\dots] &= \int \left[\frac{\delta E[\dots(\vec{r})]}{\delta u(\vec{r})} - \tilde{\mu} \right] \delta u(\vec{r}) d\vec{r} = 0 \\
\Leftrightarrow \int \frac{\delta E[\dots(\vec{r})]}{\delta u(\vec{r})} \delta u(\vec{r}) d\vec{r} &= \int \tilde{\mu} \delta u(\vec{r}) d\vec{r} \\
\Leftrightarrow \int \frac{\delta E[\dots(\vec{r})]}{\delta u(\vec{r})} &= \tilde{\mu}
\end{aligned} \tag{I-37}$$

Il reste alors à calculer la dérivée fonctionnelle de $E[\dots(\vec{r})]$. D'après l'équation (I-31), cette dérivée fonctionnelle s'exprime selon :

$$\frac{\delta E[\dots(\vec{r})]}{\delta u(\vec{r})} = V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta F_{HF}[\dots(\vec{r})]}{\delta u(\vec{r})}. \tag{I-38}$$

En remplaçant l'équation (I-24) dans l'expression (I-23), on obtient l'équation suivante :

$$\tilde{\mu} = \frac{\delta E[\dots(\vec{r})]}{\delta u(\vec{r})} = V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta F_{HF}[\dots(\vec{r})]}{\delta u(\vec{r})}, \tag{I-39}$$

dans laquelle la quantité représente le *potentiel chimique* électronique du système. Cette équation, de type Euler-Lagrange, constitue l'équation fondamentale du formalisme DFT.

L'analyse menée ci-dessus a permis de souligner le fait que la connaissance de la fonctionnelle $F_{HF}[\dots(\vec{r})]$ suffirait à déterminer l'énergie totale du système ainsi que ses propriétés à l'état fondamental. Cependant, cette fonctionnelle demeure inconnue à l'heure actuelle de façon exacte. Il est par conséquent nécessaire de recourir à des approximations qui correspondent aux équations de Kohn-Sham établies dans l'objectif de fournir les fondements nécessaires pour exploiter de façon effective les théorèmes de Hohenberg et Kohn

I.7. Les équations de Kohn et Sham

L'approche proposée par Kohn et Sham en 1965[10] suite aux travaux de Hohenberg et Kohn peut être résumée par l'idée suivante :

- Le gaz électronique peut être décrit par des particules fictives sans interactions, représentées par des fonctions d'ondes monoparticules, $\phi_j(\mathbf{r})$, telles que le gaz de particules fictives présente à l'état fondamental la même densité électronique, donc la même énergie $E[\rho]$ que le gaz électronique réel.

Cette idée constitue la base des calculs *ab initio* par la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Pour un gaz de N électrons, représenté par N particules fictives, Les fonctions d'ondes $\phi_j(\mathbf{r})$ sont solutions des équations de Kohn-Sham [10] :

$$j \in \llbracket 1; N \rrbracket [T_e'(\mathbf{r}) + V_{eff}(\mathbf{r})]\phi_j(\mathbf{r}) = \epsilon_j \phi_j(\mathbf{r}), \quad (\text{I-40})$$

avec $T_e'(\mathbf{r})$ l'opérateur énergie cinétique des particules fictives sans interaction et ϵ_j l'énergie de l'état $\phi_j(\mathbf{r})$. Les particules fictives subissent un potentiel effectif $V_{eff}(\mathbf{r})$, somme de trois potentiels :

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}), \quad (\text{I-41})$$

avec $V_H(\mathbf{r})$ le potentiel de Hartree ou potentiel d'interaction coulombien classique entre les particules de gaz électronique et $V_{XC}(\mathbf{r})$ le potentiel d'échange-corrélation. Ces deux termes s'expriment très simplement en fonction de la densité électronique :

$$V_H(\mathbf{r}) = e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' \quad (\text{I-42})$$

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{u E_{XC}[\dots]}{u \dots(\mathbf{r})} \quad (\text{I-43})$$

A ce stade, la résolution des équations de Kohn-Sham est impossible puisque le potentiel $V_{XC}(\mathbf{r})$ ne présente pas de formulation explicite.

Dans les deux prochaines sections, nous allons préciser le sens physique de ce potentiel et présenter deux méthodes approximatives de calcul de cette grandeur.

I.7.1 Analyse du potentiel d'échange-corrélation $V_{XC}(\mathbf{r})$

Ce potentiel est le terme crucial de la DFT puisqu'il permet de compenser la perte d'information sur les propriétés d'échange et de corrélation du gaz électronique induite par le passage d'une fonction d'onde réelle multiarticulés à des fonctions d'onde fictives monoparticules sans interactions par la méthode de Kohn-Sham.

Dans un gaz électronique réel, les électrons présentant des spins parallèles subissent une répulsion liée au principe d'exclusion de Pauli. La réduction d'énergie du gaz électronique réel vis à vis d'un gaz électronique qui ne présenterait que des interactions coulombiennes est appelée énergie d'échange.

L'énergie du système peut encore être modifiée en augmentant la distance de séparation des électrons présentant des spins antiparallèles. Cependant, la diminution des interactions coulombiennes s'accompagne d'une augmentation de l'énergie cinétique du gaz électronique. La différence d'énergie entre cet ensemble de particules réelles et le gaz de particules diminué seulement de l'énergie d'échange (gaz de Hartree-Fock) est appelée énergies de corrélation.

A partir des équations (1.40), (1.41) on peut exprimer simplement $V_{XC}(r)$:

$$V_{XC}(r) = [T_e(r) - T'_e(r)] + [V_{int}(r) - V_H(r)] . \quad (I-44)$$

$V_{XC}(r)$ est donc la différence d'énergies cinétique et d'énergies interne entre le gaz électronique réel et le gaz fictif pour lequel les interactions entre électrons sont limitées au terme classique de Hartree. Les interactions coulombiennes étant à longue portée, $V_{XC}(r)$ est une grandeur physique locale.

L'efficacité de l'approche de Kohn-Sham dépend entièrement de la capacité du physicien à calculer aussi précisément que possible $V_{XC}(r)$ dont l'expression analytique est inconnue dans le cas général.

I.7.2 Approximations physiques pour le calcul de $V_{XC}(r)$

La formulation approchée la plus simple du potentiel $V_{XC}(r)$ est obtenue dans le cadre de l'approximation de la densité électronique locale, LDA pour "Local Density Approximation", initialement proposée par Kohn et Sham. Le point de départ de cette approximation repose sur le fait que l'on peut assimiler le gaz inhomogène (réel) avec un gaz homogène de même densité $\rho(\mathbf{r})$ pour le calcul de l'énergie d'échange-corrélation par électron c'est-à-dire $\mathcal{E}_{XC}([\rho], r) = \mathcal{E}_{XC}^{hom}([\rho], r)$, et par suite l'énergie totale d'échange-corrélation du gaz réel peut s'écrire [11, 12] :

$$E_{XC} [\dots] = \int V_{XC}([\dots], r) \dots(r) dr. \quad (\text{I.45})$$

De plus, les équations (1.27) et (1.29) permettent de réécrire l'expression du potentiel $V_{XC}(\mathbf{r})$ toujours dans le cadre de la LDA comme :

$$V_{XC}(r) = v_{XC}([\dots], r) + \dots(r) \frac{u v_{XC}([\dots], r)}{u \dots(r)}. \quad (\text{I.46})$$

Il est bien clair que dans cette approximation, à savoir la LDA, on suppose que les fluctuations spatiales de la densité électronique dans le gaz réel sont lentes, ceci peut s'avérer parfois assez imprécis. C'est pourquoi une amélioration sensible consiste à tenir compte des variations de $\rho(\mathbf{r})$ en incluant justement le gradient de la densité électronique pour calculer $V_{XC}(\mathbf{r})$: c'est l'approximation de gradient généralisé GGA pour « Generalized Gradient Approximation ». Les résultats sont plutôt meilleurs mais ce n'est pas systématique.

Dans nos calculs, nous allons utiliser les fonctionnelles d'échange-corrélation proposées respectivement par Perdew-Wang (PW92) [13] pour l'approximation LDA et par Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [14] dans le cas de l'approximation GGA.

La possibilité d'écrire explicitement $V_{XC}(r)$ permet donc de résoudre les équations de Kohn-Sham et d'obtenir ainsi l'énergie de l'état fondamental E .

Fort de nos approximations ci-dessus, nous allons donner une solution particulière des équations de Kohn-Sham ainsi qu'une représentation de l'ensemble des états fictifs $\{\phi_j(\mathbf{r})\}$ sur des bases d'ondes planes spécifiques aux solides cristallins.

I.8 Les approximations utilisées en DFT

I.8.1 L'approximation de la densité locale LDA

Réécrivons l'équation (I.31) en notant qu'il s'agit bien de l'approximation LDA :

$$E_{XC}^{LDA} [\dots] = \int d^3\vec{r} \dots(\vec{r}) V_{XC}^{LDA} \left[\dots \left(\vec{r} \right) \right] \quad (\text{I.47})$$

Kohn et Sham ont aussi utilisé, pour les systèmes magnétiques la polarisation de spin, par l'approximation de la densité locale de spin (LSDA) où l'énergie d'échange - corrélation E_{XC} devient une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas à savoir ρ_{\uparrow} et ρ_{\downarrow} qui désignent respectivement les densités d'électrons associées aux états de spin *up* (\uparrow) et *down* (\downarrow). L'équation (I.46) se met sous cette forme :

$$E_{XC}^{LSDA} [\dots(\vec{r})] = \int d^3\vec{r} \dots(\vec{r}) V_{XC}^{LSDA} [\dots_{\uparrow}(\vec{r}), \dots_{\downarrow}(\vec{r})], \quad (\text{I-48})$$

Avec : $\dots = \dots_{\uparrow} + \dots_{\downarrow}$

I.8.2 L'approximation du gradient généralisé GGA

De façon identique, l'énergie d'échange-corrélation est explicitement écrite dans le cas de l'approximation GGA, précédemment définie :

$$E_{XC}^{GGA} [\dots(\vec{r})] = \int d^3\vec{r} f_{XC}^{GGA} [\dots(\vec{r}), \nabla \dots(\vec{r})]. \quad (\text{I-49})$$

Où f_{XC}^{GGA} dépend en particulier de la GGA utilisée.

En fait, les différentes variantes des fonctionnelles GGA traitent séparément la partie échange et la partie corrélation.

L'énergie d'échange qui est facile à calculer peut être écrite de la manière suivante :

$$E_X^{GGA} [\dots] = E_X^{LDA} - \sum_{\uparrow} \int d^3\vec{r} \dots_{\uparrow}(\vec{r})^{4/3} F_X(x_{\uparrow}). \quad (\text{I-50})$$

Avec :

$$x_{\uparrow} = \frac{|\nabla \dots_{\uparrow}|}{\dots_{\uparrow}^{4/3}}.$$

Pour le spin \uparrow , le terme x_{\uparrow} représente en quelque sorte le gradient réduit de la densité. La puissance 4/3 au dénominateur pour \dots_{\uparrow} a été introduite pour lui donner un caractère sans dimension.

Dans la fonctionnelle GGA de Perdew-Wang 91 (PW91)[20], l'énergie d'échange est décomposée en deux termes distincts :

$$E_x^{PW91} [\dots_{\uparrow}, \dots_{\downarrow}] = \frac{1}{2} (E_{x,\uparrow}^{PW91} [2\dots_{\uparrow}] + E_{x,\downarrow}^{PW91} [2\dots_{\downarrow}]), \quad (\text{I-51})$$

où l'on fait apparaître une énergie d'échange pour chaque état de spin. Chaque terme est calculé d'après l'équation (I-48) dans laquelle la fonctionnelle $F_x(x_{\uparrow})$ est déterminée à partir d'un développement numérique de la DFT [15] donnée par exemple par l'expression suivante :

$$F_x(x_{\dagger}) = \frac{1 + 0.19646x_{\dagger} \sinh^{-1}(7.7956x_{\dagger}) + (0.2743 - 0.1508e^{-100x_{\dagger}^2})x_{\dagger}^2}{1 + 0.19646x_{\dagger} \sinh^{-1}(7.7956x_{\dagger}) + 0.004x_{\dagger}^4}. \quad (\text{I-52})$$

Ceci après avoir modifié légèrement la définition du « gradient réduit » donné par (I-49), d'où

$$x_{\dagger} = \frac{1}{2(3f^2)^{1/3}} \frac{|\nabla_{\dots\dagger}|}{\dots_{\dagger}^{4/3}}. \quad (\text{I-53})$$

Rappelons que les différentes formulations de la GGA diffèrent des unes des autres sur la façon de paramétrer les termes de la LDA et la méthode de construction de $f_{xc}^{GGA}(\dots, \nabla\dots)$. Elles dépendent aussi du choix des observables que l'on cherche à déterminer (structures électroniques, réactivité, structures de bande des systèmes périodiques).

I.9 Résolution itérative des équations de Kohn-Sham

La recherche du minimum global de $E[n]$ consiste à chercher les N plus petites valeurs propres ϵ_j des équations (I.40).

Les équations de Kohn-Sham sont résolubles de manière itérative. On impose une densité électronique d'entrée au pas numéro i , $n_i^{\text{entrée}}(\mathbf{r})$ dont on déduit un potentiel effectif d'entrée $V_{\text{eff}}^{\text{entrée}}(\mathbf{r})$. La résolution des équations de Kohn-Sham produit un ensemble de N énergies associées à N fonctions d'ondes fictives. Dans le cas particulier d'un solide cristallin, les équations de Kohn-Sham peuvent être résolues pour chaque particule fictive j en chaque point $k \in \{k\}_{MP}$ par une opération de diagonalisation les $\epsilon_{j,k}$ étant les valeurs propres et les $c_{j,k,G}$ les composantes des vecteurs propres associés. On déduit de ce calcul une densité électronique de sortie au pas i :

$$n_i^{\text{sortie}}(\mathbf{r}) = \sum_{k \in \{k\}_{MP}} \left[\sum_j |w_{j,k,i}(\mathbf{r})|^2 \right], \quad (\text{I-54})$$

ce qui permet de calculer un potentiel effectif de sortie $V_i^{\text{sortie}}(\mathbf{r})$ donc l'hamiltonien de Kohn-Sham. On construit ensuite une densité électronique d'entrée pour le pas de calcul $i + 1$: $n_{i+1}^{\text{entrée}}(\mathbf{r})$.

Dans le cas le plus général c'est une fonction des densités d'entrée et de sortie au pas i : $n_{i+1}^{\text{entrée}}(\mathbf{r}) = f(n_i^{\text{entrée}}(\mathbf{r}), n_{i+1}^{\text{sortie}}(\mathbf{r}))$. Plusieurs formes explicites de f pour la résolution

d'équations de façon auto-cohérente existent dans la bibliographie ; nous précisons ici la plus simple qui consiste à écrire $n_{i+1}^{entrée}(\mathbf{r})$ comme une combinaison linéaire de $n_{i+1}^{entrée}(\mathbf{r})$ et $n_{i+1}^{sortie}(\mathbf{r})$:

$$n_{i+1}^{entrée}(\mathbf{r}) = \tau n_i^{entrée}(\mathbf{r}) + (1 - \tau) n_i^{sortie}(\mathbf{r}) \quad (\text{I-55})$$

avec τ un paramètre constant à chaque itération.

Les itérations aboutissent lorsque les densités électroniques d'entrée et de sortie sont assez proches l'une de l'autre ce qui correspond à un ensemble d'états propres $\{\phi_j\}$.

La densité électronique $n(\mathbf{r})$ est celle de l'état fondamental, n_0 et $E(\{\phi_j\}, \{R_j\}) = E[n_0]$.

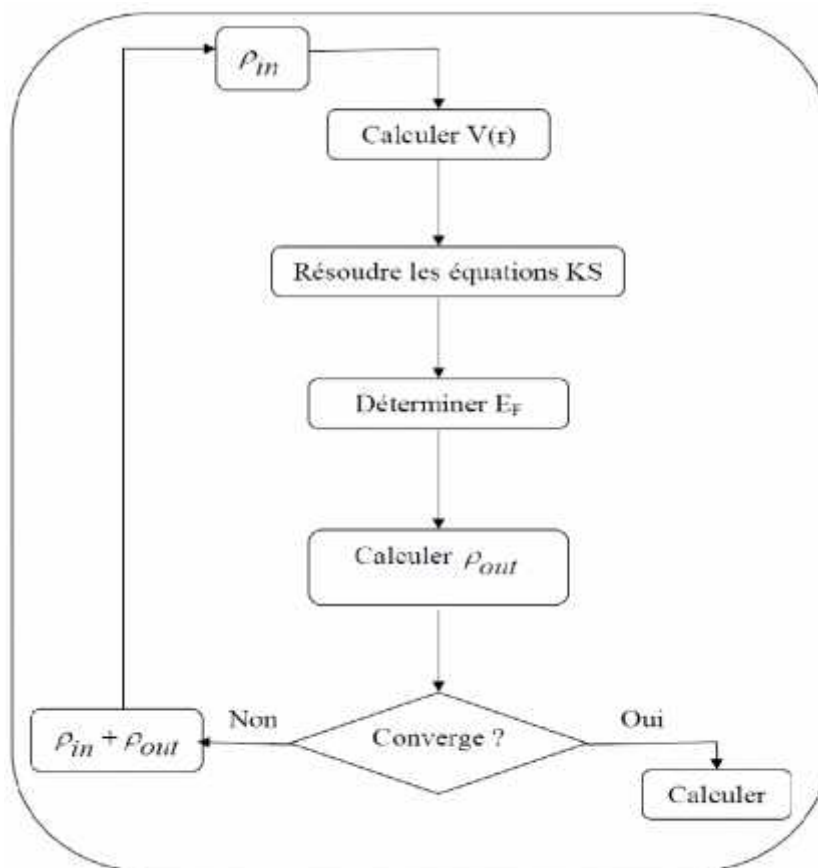


Figure. (I.1) : Cycle auto cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Bibliographie

- [1] F. Bassani and G. Pastori Parravicini, in *Electronic States and Optical Transition in Solids*, edited by B. Pamplin and R. Ballinger (*Pergamon Press*, 1975).
- [2] M. Born and R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 84: 457, 1927.
- [3] Samir Matar, *Approches Monoélectroniques*, Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux ICMCB CNRS 33608 PESSAC Cedex Preprint (14 sep 2004).
- [4] F. Gautier, *Les Principes de Calcul de Structure de Bande et la Notion de Pseudo Potentiel*, *Journal de Physique*, Colloque C3 (1967).
- [5] Bernard Silvi, *Méthode de Hartree fock*, Laboratoire de Chimie Théorique (UMR 7616), Université Pierre et Marie Curie (Preprint).
- [6] P. Hohenberg, and W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas," *Phys. Rev.* B136:864, 1964.
- [7] N. D. Mermin, "Thermal properties of the inhomogeneous electron gas," *Phys. Rev.* 137: A1441-1443, 1965.
- [8] L. H. Thomas, "The calculation of atomic fields," *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.* 23: 542-548, 1927.
- [9] E. Fermi, "Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell'atome," *Rend. Accad. Naz. Lincei* 6: 602-607, 1927.
- [10] W.Kohn L.J. Sham, *phys.Rev.*140,B1133(1965).
- [11] R.M. Martin 'Electronic Structure - Basic Theory and Practical Methods' Cambridge University Press (2004).
- [12] M.C. Payne, M.P. Teter and D.C. Allan, T.A. Arias and J.D. Joannopoulos "Iterative minimisation techniques for iterative ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients' *Rev. Mod. Phys.* 64, 1045 (1992).
- [13] J.P. Perdew, Y. Wang Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy *Phys. Rev. B* 45, 13244 (1992).
- [14] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof 'Generalized Gradient Approximation Made Simple' *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [15] A. D. Becke, "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behaviour," *Phys. Rev. A* 38:3098-3100, 19

Chapitre.II
La méthode de calcul FP-LMTO

La méthode de calcul FP-LMTO

II.1.Introduction

La méthode linéaire des orbitales muffin-tin (LMTO) est parmi les techniques qui jouent un rôle très important pour résoudre les équations de la fonctionnelle de la densité pour un système de matière condensée. Cette approche est caractérisée par deux points:

1- L'utilisation des fonctions de base d'atome centre qui sont définies par le moment angulaire, construites en dehors des fonctions de Hankel.

2- L'utilisation de l'augmentation pour introduire les détails atomiques dans les fonctions de base a proximité de chaque noyau. De façon générale, le raisonnement de cette approche est de construire les fonctions de base qui ressemblent beaucoup aux fonctions d'ondes du début. Pour la méthode (LMTO), l'équilibre n'est aucun doute positif si l'approximation de la sphère atomique est employée.

II.2. L'approximation Muffin-Tin (MT)

L'approximation Muffin-Tin consiste à découpler le cristal en deux régions :

- Des sphères appelées sphère Muffin-Tin [23], englobent chaque atome où le potentiel est supposé à symétrie sphérique.
- Des zones interstitielles (ZI) où le potentiel est lisse où variant très lentement

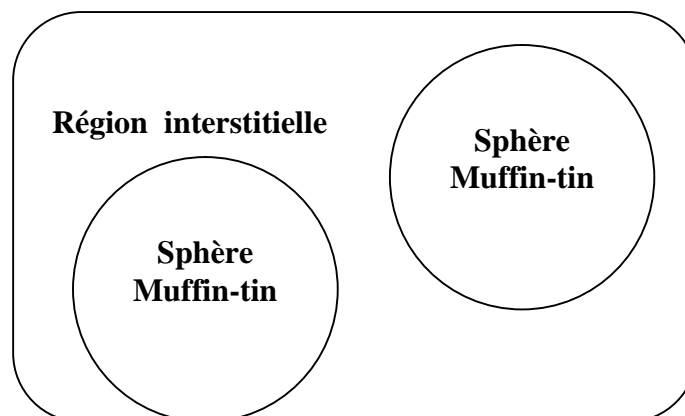


Figure II.1 : Potentiel Muffin-Tin

II.3. Instruction de base

Dans le paragraphe précédent on a décrit l'approximation Muffin-tin qui suppose que l'espace cristallin est divisé en sphère d'atomes centrés et la région constante c'est la région interstitielle. La densité de charge et le potentiel effectif sont augmentés par des harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères :

$$\rho_{\uparrow}(r_{\uparrow}) = \sum_L \rho_{L\uparrow}(r_{\uparrow}) i^l Y_L(\hat{r}) \quad (\text{II} - 1)$$

$$V_{\uparrow}(r_{\uparrow}) = \sum_L V_{L\uparrow}(r_{\uparrow}) i^l Y_L(\hat{r}) \quad (\text{II} - 2)$$

L'équation de Schrödinger est résolue en termes de principe variationnel :

$$(-\nabla^2 + V - E_{k\uparrow}) \Psi_{k\uparrow} = 0 \quad (\text{II} - 3)$$

$$\Psi_{k\uparrow}(r) = \sum_{Lk\uparrow} A_{Lk\uparrow}^{k\uparrow} t_{Lk\uparrow}^k(r) \quad (\text{II} - 4)$$

Et le problème de la valeur propre est

$$\sum_{Lk\uparrow} \left(\left\langle t_{L'k\uparrow}^k \left| -\nabla^2 + V \right| t_{Lk\uparrow}^k \right\rangle - E_{k\uparrow} \left\langle t_{L'k\uparrow}^k \left| t_{Lk\uparrow}^k \right\rangle \right) A_{Lk\uparrow}^{k\uparrow} \quad (\text{II} - 5)$$

II.3.1. Fonction de base

L'espace est divisé en sphère muffin-tin chevauchées (où légèrement chevauchées) S_R entourant chaque atome et la région restante c'est la région interstitielle int . A l'intérieur des sphères, les fonctions de base sont représentées en termes de solutions numériques de l'équation de Schrödinger radiale pour la partie sphérique du potentiel multipliées par des harmoniques sphériques ainsi que leurs dérivés d'énergie prises à un certain niveau d'énergie

. Dans la région interstitielle, où le potentiel est essentiellement constant, les fonctions de base sont des ondes sphériques prises des solutions de Helmholtz :

$$(-\nabla^2 - K_v^2) f(r, \theta) = 0 \text{ avec une certaine valeur fixe de l'énergie cinétique moyenne } v_v = K_v^2$$

En particulier, dans la méthode LMTO standard utilisant l'approximation de la sphère atomique (ASA), la valeur choisie de $K_v^2 = 0$ Dans les développements de la méthode

LMTO pour un potentiel de forme arbitraire (full potentiel), plusieurs ensembles de bases kappa sont normalement utilisées afin d'augmenter la liberté variationnelle des fonctions de bases tandis que les développements récents d'une nouvelle technique LMTO évite ce problème. La stratégie générale pour inclure les termes du potentiel total (full potentiel) dans le calcul est l'utilisation du principe variationnel. Quelques différentes techniques ont été développées pour tenir compte des corrections non sphériques dans le cadre de la méthode MTO. Elles incluent les transformée de Fourier dans les régions interstitielles, les développements des harmoniques sphériques à un centre dans les cellules atomiques, les interpolations en termes de fonction de Hankel aussi bien que des calculs directes de la densité de charge dans la représentation tight-binding. Dans les deux arrangements, le traitement des structures ouvertes, par exemple, la structure diamant est compliquée et les sphères interstitielles sont habituellement placées entre les sphères atomiques.

De ce fait, est développée la technique (linear-response LMTO) en utilisant la représentation des ondes planes de Fourier.

Les ondes planes partielles ou orbitales muffin-tin sont définies dans l'espace entier :

$$t_{Lk\ddagger}(r_{\ddagger}) = \begin{cases} \Phi_{Lk\ddagger}^H(r_{\ddagger}) & r_{\ddagger} < S_{\ddagger} \\ H_{Lk\ddagger}(r_{\ddagger}) & r_{\ddagger} > S \end{cases} \quad (\text{II} - 6)$$

Où $\Phi_{Lk\ddagger}^H(r_{\ddagger})$ est construite à partir de la combinaison linéaire Φ_{ν} et Φ_{ν} avec la condition de l'augmentation du lissage de la sphère.

II.4. Sphères muffin-tin

Les fonctions de base de la méthode LMTO s'obtiennent à partir de la somme de BLOCH de ces ondes partielles :

$$t_{Lk\ddagger}^k(r_{\ddagger}) = \sum_R e^{ikR} t_{Lkr}(r - R - \ddagger) = \Phi_{Lkr}^H(r_{\ddagger}) u_{\ddagger\ddagger} - \sum_R e^{ikR} H_{Lkr}(r - R - \ddagger) \quad (\text{II} - 7)$$

L'utilisation du théorème d'addition permet d'avoir la relation suivante :

$$\sum_R e^{ikR} H_{Lkr}(r-R-\dagger) = -\sum_{L'} J_{L'k\dagger}(r_{\dagger}) \chi_{L\dagger} S_{L\dagger'L\dagger}^k(k) \quad (\text{II-8})$$

Pour que les constantes de la structure $S_{L\dagger'L\dagger}^k$ se stabilisent et la valeur de $\gamma_{L\dagger} = \frac{1}{\text{Sr}(2l+1)}$

on obtient :

$$t_{Lk\dagger}^k(r_{\dagger}) = \Phi_{Lkr}^H(r_{\dagger}) u_{\dagger\dagger} - \sum_{L'} J_{L'k\dagger}(r_{\dagger}) \chi_{L\dagger} S_{L\dagger'L\dagger}^k(k) \quad (\text{II-9})$$

L'utilisation de l'augmentation à l'intérieur de la sphère MT montre que :

$J_{Lk\dagger}(r_{\dagger}) = \Phi_{Lk\dagger}^J(r_{\dagger})$, où $\Phi_{Lk\dagger}^J(r_{\dagger})$ est une combinaison linéaire de ϕ_v et $\phi_{\dot{v}}$ avec la condition d'augmentation du lissage vers la sphère. Alors, les fonctions de base dans la sphère MT sont réécrites sous la forme suivante :

$$t_{Lk\dagger}^k(r_{\dagger}) = \Phi_{Lkr}^H(r_{\dagger}) u_{\dagger\dagger} - \sum_{L'} \Phi_{L'k\dagger}(r_{\dagger}) \chi_{L\dagger} S_{L\dagger'L\dagger}^k(k) \quad (\text{II-10})$$

Dans la région interstitielle les fonctions de base sont définies comme suit :

$$t_{Lk\dagger}^k(r_{\dagger}) = H_{Lkr}^H(r_{\dagger}) u_{\dagger\dagger} - \sum_{L'} J_{L'k\dagger}(r_{\dagger}) \chi_{L\dagger} S_{L\dagger'L\dagger}^k(k) \quad (\text{II-11})$$

Les formules pour les fonctions radiales numériques sont :

$$\Phi_{Lkr}^H(r_{\dagger}) = a_{lk\dagger}^H W_{Lk\dagger}(r_{\dagger}, E_{\epsilon}) + b_{lk\dagger}^H \dot{W}_{Lk\dagger}(r_{\dagger}, E_{\epsilon}) \quad (\text{II-12})$$

$$\Phi_{Lkr}^J(r_{\dagger}) = a_{lk\dagger}^J W_{Lk\dagger}(r_{\dagger}, E_{\epsilon}) + b_{lk\dagger}^J \dot{W}_{Lk\dagger}(r_{\dagger}, E_{\epsilon}) \quad (\text{II-13})$$

Où

$$a_{lk\dagger}^H = +W \left\{ \dot{W}_{Lk\dagger} H_{Lk\dagger} \right\} \quad (\text{II-14})$$

$$b_{lk\dagger}^H = -W \left\{ W_{Lk\dagger} H_{Lk\dagger} \right\} \quad (\text{II-15})$$

$$a_{lk\dagger}^J = +W \left\{ \dot{W}_{Lk\dagger} H_{Lk\dagger} \right\} \quad (\text{II-16})$$

$$b_{lk\dagger}^J = -W \left\{ W_{Lk\dagger} H_{Lk\dagger} \right\} \quad (\text{II-17})$$

Avec $W_{fg} = S^2(fg - fg')$ et les coefficients $a_{lk\uparrow}$ et $b_{lk\uparrow}$ fournissent un lissage similaire avec φ_{lk} . Les propriétés d'orthonormalisation sont :

$$\int_0^{S\uparrow} W_{\epsilon lk\uparrow}^2(r) r_{\uparrow}^2 dr_{\uparrow} = W \left\{ W_{\epsilon lk\uparrow} \dot{W}_{\epsilon lk\uparrow} \right\} = 1 \quad (\text{II} - 18)$$

$$\int_0^{S\uparrow} \dot{W}_{\epsilon lk\uparrow}(r) W_{\epsilon lk\uparrow}(r) r_{\uparrow}^2 dr_{\uparrow} = 0 \quad (\text{II} - 19)$$

II.4.1. Transformée de Fourier de la Pseudo LMTOs

Cette représentation sera employée pour la description des fonctions de base seulement à l'intérieur des régions interstitielles int . La partie divergente de la fonction de Hankel est substituée par une fonction lisse pour $r_R < S_R$. Cette fonction régulière sera notée comme \tilde{H}_{kRL}^k [1]

La représentation du pseudo LMTO $|\tilde{\chi}_{kRL}^k\rangle$ sera définie dans tout l'espace d'après les relations suivantes :

$$\tilde{\tau}_{kRL}^k(r) = \sum_R e^{ikR} \tilde{H}_{Lk\uparrow}(r_{\uparrow} - R) = \sum_G \tilde{\tau}_{lk\uparrow}(k + G) e^{i(k+G)r} \quad (\text{II} - 20)$$

Cette représentation est identique avec la vraie somme dans la région interstitielle.

La fonction de Hankel considérée est $H_{kl}(r) = H_{kl}(r) i^l Y_{lm}(r)$ d'énergie k^2 qui est singulière à l'origine. La transformée tridimensionnelle de Fourier de cette fonction $H_{kl}(r)$ est connue de telle sorte qu'elle se comporte comme k^{l-2} pour les grandes valeurs de k . la partie divergente de $H_{kl}(r)$ doit être remplacé à l'intérieur de certaines sphères S par une fonction régulière mais lisse. Cette fonction est choisie afin que la transformée de Fourier converge rapidement. Dans la méthode (full-potential LMTO) de Weyrich [1],

La fonction croissante est la fonction de Bessel J_{kl} et la dérivée de son énergie J_{kl} ainsi que sa dérivée radiale du premier ordre sont assorties avec la fonction de Hankel à la limite de la sphère.

La transformée de Fourier converge à k^{-4} , les dérivées de l'énergie $J_{kl}(n)$ sont incluses afin d'avoir un même lissage à la limite de la sphère jusqu'à l'ordre n . ceci à été fait en rapport avec le problème de résolution de l'équation de Poisson [2]. Ici la transformée de Fourier converge à la valeur $k^{-(3+n)}$ mais il y'a une augmentation de la valeur $(2l+2n+3)!!$ et ceci montre bien l'obligation d'éviter les grandes valeurs de n . la même procédure a été employée dans la méthode LMTO de Wills [3]. Par contre S.Savrasov [4] a utilisé une approche différente basée sur la méthode Ewald. La même idée a été mise en application par Methfessel et Mark Schilfgaard [5]. Au lieu de substituer la partie divergente seulement pour $r < s$, ils ont considéré la solution de l'équation :

$$(-\nabla^2 - k^2)\tilde{H}_{kl}(r) = al\left(\frac{r}{s}\right)' e^{-r^2y^2+k^2y^2} i^l Y_{lm}(r) \quad (\text{II} - 21)$$

La fonction de la partie droite de l'équation de Helmholtz est une fonction Gaussienne décroissante. Le paramètre a_l est une constante de normalisation telle que :

$$al = \sqrt{\frac{2}{\pi}} (2\eta^2)^{l+3/2} s^{2l+1} / (2l-1)!!$$

le paramètre le plus important est η . Il est choisi de telle

sorte qu'à $r > s$ la fonction gaussienne est approximativement égale à zéro et η dépend de 1 ainsi que du rayon de la sphère s . la solution est ainsi la fonction de Hankel pour une grande valeur de r , c'est une fonction régulière pour une petite valeur de r et elle est lisse ainsi que ces dérivées radiales quelque soit r . la fonction peut être calculé suivant l'erreur comme un contour d'intégrale :

$$\tilde{H}_{kl}(r) = \frac{(2s)^{l+1}}{\sqrt{f} (2l-1)!!} r_l \int_{0+}^y \langle^{2l} e^{-r^2+k^2/4\langle^2} d\langle \quad (\text{II} - 22)$$

Quand η – l'intégrale est connue comme l'intégrale de Hankel. Le résultat le plus important est la transformée de Fourier qui décroît exponentiellement. Son équation est donnée par :

$$\tilde{H}_{kl}(r) = \frac{2s^{l+1}}{f (2l-1)!!} \int_0^\infty k^2 dk j_l(kr) \frac{k^l e^{(K^2-k^2)/4y^2}}{k^2 - K^2} \quad (\text{II} - 23)$$

Le pseudo LMTO sont les ondes de Bloch du vecteur d'onde k , les coefficients de Fourier sont donnés par :

$$\tilde{t}_{kRI}(k+G) = \frac{4f S_R^{l+1} |k+G|^l}{\Omega_c (2l-1)!! |k+G|^2 - k^2} e^{\left(\frac{k^2 - |k+G|^2}{4\eta_{RI}^2} \right)} Y_L(k+G) e^{-i(k+G)R} \quad (\text{II} - 24)$$

Où Ω_c est le volume de la cellule d'unité. Dans les calculs pratiques, le paramètre η_{RI} peut être choisi à partir du rapport entre la fonction de Hankel à la sphère et la solution, c'est-à-dire l'erreur $|\delta|$ est prise pour ne pas dépasser la valeur 0.03 qui entraîne le nombre d'ondes planes par atome variant entre 150 et 250 quand $l = 2$, nécessaire pour la convergence. Pour les orbitales s et p ce nombre est de 2-3 fois plus petit.

Le potentiel d'échange et de corrélation est déterminé en utilisant la transformée de Fourier rapide et les éléments de la matrice du potentiel interstitiel sont explicitement évalués.

II.5. Fonctions lisses de Hankel de base « Smooth Hankel functions »

La fonction enveloppe de la méthode LMTO standard est une fonction de Hankel de paramètre d'énergie est (habituellement) nul ou négative multiplié par une harmonique sphérique. Cette fonction est désignée comme « fonction de Hankel du solide ». la résolution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant, décroît exponentiellement à des grandes distances si le paramètre est négatif multiplié par une harmonique sphérique et a une valeur singulière à l'emplacement où il est centré. L'essentiel de la modification c'est d'enlever la singularité. La fonction de Hankel est lisse et analytique dans toutes les parties de l'espace.

Quand une telle fonction est utilisée pour construire la base, les paramètres peuvent (où doivent) être choisis de sorte que les fonctions deviennent des variantes non lisses en dehors de la sphère atomique centrale. Ceci accélère le calcul pour deux raisons :

- 1- La base peut être plus petite.
- 2- L'intégral numérique peut être fait en utilisant une maille plus brute.

II.5.1. Propriétés de base

Dans le contexte de l'établissement ou du fonctionnement du calcul, l'information appropriée au sujet des fonctions lissées de Hankel [6, 7]. Pour des grands rayons, la fonction lissée à chaque moment angulaire est égale à la fonction de Hankel standard correspondante, qui montre une décroissance exponentielle proportionnelle à $\exp(-ikr)$, spécifiée par le paramètre d'énergie négatif $\epsilon = -k^2$.

Pour des petits rayons, la fonction est courbée et le dépasse graduellement jusqu'à ce qu'elle approche finalement $\frac{l}{r}$ près de $r = 0$. Une fois multiplié par l'harmonique sphérique $Y_L(\hat{\mathbf{r}})$, le résultat est analytique dans toutes les parties de l'espace. De même importance est R_{sm} , désigné comme le rayon lisse associé à la fonction. Il s'avère que la fonction standard de Hankel et sa variante lisse sont égales où le gaussien $\exp(-r^2 / R_{sm}^2)$ est négligeable, c'est-à-dire pour $r > 3R_{sm}$, quand R_{sm} est croissant, la déviation à partir de la fonction standard commence à une grande valeur de r et la fonction résultante est fortement lissée.

Spécifiquement, les valeurs près de $r = 0$ deviennent petites. De façon générale, deux paramètres distincts déterminent la forme de chaque fonction. L'énergie donne une décroissance à des grands rayons, et le rayon lissé détermine comment la fonction est fortement lissée. Pour optimiser la base pour un type d'atome donné, les deux paramètres devraient être ajustés. Comme un ensemble de base, ces fonctions combinent plusieurs avantages des fonctions de Hankel et gaussiennes. Grâce au comportement de la fonction d'onde exponentielle à de grande valeur de r , leurs utilisations montrent que les calculs sont plus stables que ceux qui emploient les fonctions gaussiennes. Près de l'origine, elle a une forme non singulière lissée. Plusieurs quantités importantes peuvent être évaluées analytiquement pour ces fonctions.

II.5.2. Formalisme des fonctions de Hankel lissées

Les fonctions de Hankel lissées sont définies de la manière suivante. La fonction de Hankel habituellement pour le moment angulaire nulle est $h_0(\mathbf{r}) = e^{-kr} / r$ où k définit la décroissance à des grands rayons. Comme une fonction de $r = |\mathbf{r}|$ dans l'espace tridimensionnel, h_0 satisfait l'équation :

$$(\nabla^2 + \varepsilon)h_0(r) = -4\pi\delta(r) \quad (\text{II} - 25)$$

Où $\varepsilon = -k^2$ est l'énergie liée à la fonction, la valeur est toujours prise pour être négative. Ainsi, la valeur $+\varepsilon$ appliquée à h_0 est partout nulle excepté à $r = 0$, où la fonction delta résulte une singularité $1/r$ de h_0 . Exprimée différemment, $h_0(r)$ la réponse de l'opérateur $+\varepsilon$ pour un terme de source spécifique, à savoir une fonction delta. Pour changer cette fonction standard de Hankel en fonction de Hankel lissée, la forme de la fonction de delta est infiniment pointue et en dehors prend la forme d'une gaussienne :

$$(\Delta + v)h_0(r) = -4f g_0(r)$$

Une normalisation convenable est donnée par $g_0(r) = C \exp(r^2 / R_{sm}^2)$, la fonction de Hankel lissée s'approche de la fonction standard pour une grande valeur de r. pour r plus petit et atteint la rangée où $g_0(r)$ est non négligeable, la fonction se courbe plus lissement et se comporte comme une constante r^{-1} pour $r \rightarrow 0$.

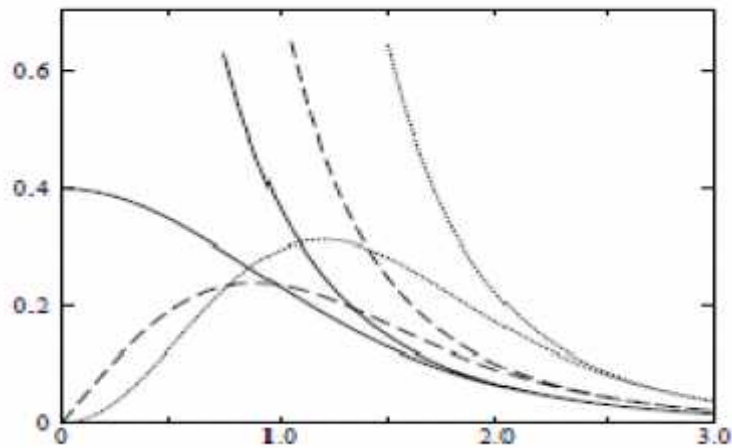


Figure II.2 : Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse

Les fonctions lissées de Hankel sont aussi utilisées pour des moments angulaires élevés afin de construire des fonctions de base des états s, p, etc. ceux-ci peuvent être obtenus immédiatement en appliquant un opérateur différentiel $Y_L(-)$, défini comme suit. Le polynôme harmonique sphérique $y_L(r) = r^L Y_L$ est un polynôme en x, y et z, par exemple $C(x^2 - y^2)$. En substituant les dérivées partielles ∂_x, ∂_y et ∂_z pour x, y et z respectivement, l'opérateur recherché est obtenu d'une manière directe. L'application de cet opérateur à la fonction delta donne un dipôle, quadripôle ainsi de suite, en appliquant aussi à $g_0(r)$ donne des courbes en dehors de la forme gaussienne. Ainsi, les fonctions lissées de Hankel d'ordre L sont $H_L(r) = Y_L(-)h_0(r)$ et satisfont l'équation différentielle :

$$(\Delta + v)H_L = -4f G_L(r) = -4f Y_L(-\nabla)g_0(r) \tag{II - 27}$$

Plusieurs quantités importantes peuvent être calculées analytiquement pour ces fonctions, par exemple l'intégrale du chevauchement et la valeur de la probabilité de l'énergie entre deux fonctions quelconques. Elles peuvent être également augmentées autour d'un certain point dans la cellule unité [7]

II.5.3. Les avantages des fonctions enveloppe lisses de Hankel

La première raison de l'utilisation des fonctions de base des fonctions lissées de Hankel c'est qu'elles peuvent réduire la taille de l'ensemble de base, conduisant à un gain substantiel dans l'efficacité.

Pour montrer ceci, notez que les fonctions de base du LMTO standard ne sont pas en fait optimales comme une base pour représenter le cristal ou les fonctions d'ondes moléculaires. Le problème principal est qu'elles sont « trop raides » dans la région interstitielle près de la sphère muffin-tin sur laquelle elles sont centrées. Les fonctions de Hankel standard résolvent l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant. En approchant un noyau, le potentiel réel du cristal n'est pas constant mais décroît dès que le noyau est attractif. La courbure de la fonction d'onde est égale au potentiel sans l'énergie qui devient négative. La fonction d'onde est courbée en dehors de la sphère MT. En utilisant les fonctions de Hankel, cette forme typique est inhérente à chaque fonction de base. Cet effet peut être apprécié en inspectant la manière dans laquelle les fonctions de base du LMTO standard sont combinées pour décrire la fonction d'onde du cristal. Généralement, l'ensemble de base doit inclure quelques fonctions qui décroissent lentement ainsi que d'autres qui sont considérablement plus localisées. On utilise les fonctions lissées de Hankel comme des fonctions enveloppes qui ont un comportement correct et certaines fonctions localisées additionnelles peuvent être évitées. Dans la pratique, la quantité du gain dépend du type d'atome. Pour les moments angulaires importants, une base triplée peut être souvent remplacée par un ensemble doublé. Des canaux moins importants tels que les états d dans un atome sp peuvent être décrits par une fonction radiale au lieu de deux. Une réduction globale par un facteur presque de deux est possible. Dans les étapes de l'ordre (N^3), le temps de calcul dans un cas optimal est divisé par huit.

Le deuxième avantage principal de l'utilisation des fonctions lissées de Hankel, au lieu des fonctions enveloppes du LMTO standard est que les éléments de la matrice [8] pour le potentiel interstitiel sont représentés selon l'équation suivante :

(II – 28)

$$V_{ij}^{IR} = \int_{IR} H_i^*(r) V(r) H_j(r) dr$$

Peuvent être calculés plus efficacement.

Comme décrit ci-dessus, les intégrales peuvent être obtenues par l'intégration sur la cellule unité complète en utilisant une maille régulière puis soustrayant les contributions à l'intérieur des sphères. L'inconvénient en calculant des intégrales tridimensionnelles employant une maille est, que l'effort de calcul peut facilement dominer toutes les autres étapes. Pour maintenir l'effort maniable, la plus grande priorité, c'est de rendre les fonctions à intégrer aussi lisse que possible. Ceci peut être fait en utilisant les fonctions lissées de Hankel comme fonctions enveloppes. Par exemple, considérant le Silicium avec un rayon muffin-tin de 2.2 bohr. Pour la base du LMTO standard, le lissage doit être apparent seulement à l'intérieur de la sphère MT, demandant un rayon lisse pas plus grand que 0.6 à 0.7 bohr. En dehors de la sphère centrale, les fonctions lissées et conventionnelles de Hankel sont alors identiques pour une précision acceptable. L'espace demandé de la maille d'intégration est approximativement 0.35 bohr. Si les fonctions se courbent au dessus à l'extérieur de la sphère MT, on trouve que les fonctions de base optimales ont un rayon lissé d'environ 1.4 bohr. Pour ces fonctions, la maille d'intégration peut être deux fois plus brute. Par conséquent, le nombre de points de la maille et l'effort de calcul sont divisés par huit. On peut mentionner que dans l'implémentation finale, les éléments de matrice du potentiel lissé sont actuellement calculés dans l'espace réciproque.

II.6. Augmentation dans la méthode

Nous allons décrire les procédures d'augmentation utilisée dans la méthode. D'une façon générale, la formulation du pseudo potentiel et le développement sont deux approches de concurrence pour présenter les détails atomiques dans la fonction d'onde près du noyau. Quand une formulation pseudo potentielle est utilisée, c'est implicite : bien que seulement les fonctions lissées sont manipulées durant le calcul, les véritables fonctions d'ondes pourraient être de ces dernières d'une façon bien définie. Quand l'augmentation est utilisée, les fonctions de base sont explicitement construites pour montrer le changement énergétique et caractère oscillateur près de l'atome. Dans la première étape, l'espace est divisé en deux régions, la région des sphères atomiques et la région interstitielle. Dans toute la région interstitielle, les fonctions de base sont égales pour être lisses « fonctions enveloppes » qui dans notre cas sont des fonctions lissées de Hankel. A l'intérieur de chaque sphère atomique, chaque

fonction enveloppe est remplacée par une solution numérique de l'équation de Schrödinger. Spécifiquement, dans la méthode linéaire [4].

Les solutions numériques de l'équation de Schrödinger dans un potentiel sphérique et leurs dérivés d'énergie sont combinées pour rassembler lissement à la fonction enveloppe à la limite de la sphère. En comparant les deux approches, en conservant la norme de la formulation du pseudo potentiel [9] à un certain nombre d'avantages, une fois l'effort initial de construire le pseudo potentiel est complété. Les coupures du moment angulaire sont généralement basses et il est facile d'obtenir une expression de la force. En raison de la complexité de la procédure de l'augmentation, il est souvent difficile de tirer un théorème de force valable. Dans la pratique, les approches de l'augmentation et du pseudo potentiel ont une similarité. Les deux méthodes développent un ensemble de fonctions de base lisses par le moment angulaire autour des différents sites, puis opérant les différents composants du moment angulaire indépendamment.

II.7. Matrices du chevauchement et Hamiltonien (partie-MD)

Les matrices de chevauchements et l'Hamiltonien sont séparés par les contributions suivantes

$$H_{L'k\uparrow'LK\downarrow}^k = H_{L'k\uparrow'LK\downarrow}^{K,MT} + H_{L'k\uparrow'LK\downarrow}^{K,NMT} + k^2 O_{L'k\uparrow'LK\downarrow}^{K,INT} + V_{L'k\uparrow'LK\downarrow}^{K,INT} \quad (\text{II} - 29)$$

$$O_{L'k\uparrow'LK\downarrow}^K = O_{L'k\uparrow'LK\downarrow}^{K,MT} + O_{L'k\uparrow'LK\downarrow}^{K,INT} \quad (\text{II} - 30)$$

Où le premier terme dans la Matrice H représente la contribution de la partie MT de l'Hamiltonien d'un électron et le second terme est la correction non muffin-tin dans la région interstitielle et le quatrième terme est l'élément de la matrice du potentiel interstitiel. La matrice O est divisée aussi en contributions à l'intérieur des sphères et des régions interstitielles.

- La partie MT des matrices de chevauchements et l'Hamiltonien sont définies par les équations suivantes :

$$H_{L'k\uparrow'LK\downarrow}^{K,MT} = \left\langle \mathbf{t}_{L'k\uparrow}^K \left| -\nabla^2 + V^{MT} \right| \mathbf{t}_{LK\downarrow}^K \right\rangle \Omega_{MT} \quad (\text{II} - 31)$$

$$O_{L'k\uparrow'LK\downarrow}^K = \left\langle \mathbf{t}_{L'k\uparrow}^K \left| \mathbf{t}_{LK\downarrow}^K \right\rangle \Omega_{MT} \quad (\text{II} - 32)$$

- L'Hamiltonien de la partie NMT est donnée par :

$$H_{L'k\uparrow'Lk\uparrow}^K = \left\langle \mathbf{t}_{L'k\uparrow}^K \left| V^{NMT} \right| \mathbf{t}_{Lk\uparrow}^K \right\rangle_{\Omega_{MT}} \quad (\text{II} - 33)$$

- La contribution de la région interstitielle est :

$$O_{L'k\uparrow'Lk\uparrow}^{K,INT} = \left\langle \mathbf{t}_{L'k\uparrow}^K \left| \mathbf{t}_{Lk\uparrow}^K \right\rangle_{\Omega_{int}} \quad (\text{II} - 34)$$

II.8. La contribution d'échange et de corrélation

Le potentiel d'échange et de corrélation en utilisant la LDA est différent du potentiel coulombien parce qu'il n'est pas linéaire. A cause de ceci il faut supposer que la partie non sphérique de la densité de charge est petite, c'est-à-dire.

$$\dots_{\uparrow}(r_{\uparrow}) = \dots_{L=0\uparrow}(r_{\uparrow})Y_{00} + \sum_{L \neq 0} \dots_{L\uparrow}(r_{\uparrow})i^L Y_L(\hat{r}) = \dots_{\uparrow}^{sph}(r_{\uparrow}) + u_{\dots_{\uparrow}}(r_{\uparrow}) \quad (\text{II} - 35)$$

Alors ;

$$V^{xc}[\dots_{\uparrow}(r_{\uparrow})] = V^{xc}[\dots_{\uparrow}^{sph}] + \left. \frac{dV^{xc}}{d\rho} \right|_{\dots_{\uparrow}^{sph}} [u_{\dots_{\uparrow}}(r_{\uparrow})]^2 \quad (\text{II} - 36)$$

Où

$$[u_{\dots_{\uparrow}}(r_{\uparrow})]^2 = u^2_{\dots_{\uparrow}}(r_{\uparrow}) = \sum_L u^2_{\dots_{L\uparrow}}(r_{\uparrow})i^L Y_L(\hat{r}) \quad (\text{II} - 37)$$

Avec les contributions des dérivées radiales et la partie sphérique, le potentiel d'échange et de corrélation est donné par la relation suivante :

$$V^{xc}(r_{\uparrow}) = \sum_L V_{L\uparrow}^{xc}(r_{\uparrow})i^L Y_L(\hat{r}) \quad (\text{II} - 38)$$

En utilisant les notations suivantes pour les différentes dérivées des formules de l'approximation de la densité locale.

$$\mu^{xc} = \frac{dV^{xc}}{d\rho} \quad ; \quad \eta^{xc} = \frac{d^2V^{xc}}{d^2\rho} \quad ; \quad \gamma^{xc} = \frac{d^3V^{xc}}{d^3\rho} .$$

II.9. Les fonctions d'ondes

La fonction d'onde décrite par l'équation (II-36) est donnée comme une expansion pour la méthode LMTO, cette fonction est représentée en deux régions, à l'intérieur de la sphère et dans la région interstitielle. A l'intérieur de la sphère MT, elle est représentée comme une expansion à un centre.

$$\mathbb{E}_{K\uparrow}(r_{\uparrow}) = \sum_{Lk} A_{Lk\uparrow}^{K\uparrow} \Phi_{Lk\uparrow}^H(r_{\uparrow}) - \sum_{Lk} S_{Lk\uparrow}^{K\uparrow} \chi_{L\uparrow} \Phi_{Lk\uparrow}(r_{\uparrow}) \quad (\text{II} - 39)$$

Et dans la région interstitielle la fonction d'onde a la forme suivante :

$$\mathbb{E}_{K\uparrow}(r_{\uparrow}) = \sum_{Lk} A_{Lk\uparrow}^{K\uparrow} H_{Lk\uparrow}^H(r_{\uparrow}) - \sum_{Lk} S_{Lk\uparrow}^{K\uparrow} \chi_{L\uparrow} J_{Lk\uparrow}(r_{\uparrow}) \quad (\text{II} - 40)$$

Où $A_{Lk\uparrow}^{K\lambda}$ sont les coefficients variationnels du problème de la valeur propre de la méthode LMTO $S_{Lk\uparrow}^{K\lambda}$ et sont leur convolution avec les constantes de la structure, c'est-à-dire :

$$S_{Lk\uparrow}^{K\uparrow}(r_{\uparrow}) = \sum_{L'k'} S_{L'\uparrow L\uparrow}^{K\uparrow}(k) A_{L'k'\uparrow}^{K\uparrow} \quad (\text{II} - 41)$$

II.10. Calcul de la densité de charge

La densité de charge comprend deux composants, la densité de charge totale à l'intérieur de la sphère MT et la densité de charge à l'extérieur de la sphère MT.

La densité de charge à l'intérieur de la sphère MT est donnée comme un développement d'harmoniques sphériques.

$$\rho_{\uparrow}(r_{\uparrow}) = \sum_L \dots_{L\uparrow}(r_{\uparrow}) i^l Y_L^m(\hat{r}_{\uparrow}) \quad (\text{II} - 42)$$

De la même manière pour la densité de charge à l'extérieur de la sphère MT. Afin de calculer la densité de charge, il faut calculer les intégrales suivant la zone de Brillouin $T_{L'k'Lk}^{\tau(i)}$, en utilisant les propriétés de transformation des coefficients variationnels, ces intégrales sont réduites à des intégrales irréductibles de la zone de Brillouin, par exemple.

$$T_{L'k'Lk}^{\dagger(i)} = \sum_{K\} 2f_{K\} A_{L'k\}^{K\}{}^* B_{Lk\}^{K\} \quad (\text{II} - 43)$$

Puis ils sont symétrisés suivant le groupe cristallin d'après l'équation suivante :

$$T_{l'm'k'l'k}^{\dagger(i)} = \sum_{\chi} \sum_{m_1 m_2} U_{m'm_1}^{l'*}(\chi) \tilde{T}_{l'm_1 k l m_2 k}^{\dagger(i)} U_{m m_2}^l(\chi) \quad (\text{II} - 44)$$

II.10.1. Densité du cœur

D'après Mattheiss, la densité du cœur [10] est une superposition de densités atomiques ρ^c obtenues à partir des solutions de l'équation de Schrödinger (Dirac) pour les niveaux de cœur. Elle s'écrit comme suit :

$$\tilde{\rho}_{\ddagger_0}^c(r_{\ddagger_0}) = \sum_{R\ddagger} \dots_{\ddagger}^c(r_{\ddagger_0} - R - \ddagger + \ddagger_0) = \dots_{\ddagger_0}^c(r_{\ddagger_0}) + \sum_{R\ddagger} \dots_{\ddagger}^c(r_{\ddagger_0} - \Delta) \quad (\text{II} - 45)$$

Où $\dots = R +$ et $\dots = -$, aussi elle peut s'écrire en termes d'expansion en harmoniques sphériques :

$$\tilde{\rho}_{\ddagger_0}^c(r_{\ddagger_0}) = \sum_L \dots_{L\ddagger_0}^c(r_{\ddagger_0}) i^l Y_L(\hat{r}_{\ddagger_0}) \quad (\text{II} - 46)$$

II.11. Harmoniques sphériques

L'harmonique sphérique Y est une fonction propre de la partie angulaire de l'équation Laplace qui est définie comme suit :

$$Y_{ml}(\hat{r}) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} r_{lm} P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\phi} \quad (\text{II} - 47)$$

Qui est orthonormalisée dans une sphère S

$$\int_S Y_{m'l'}^*(\hat{r}) Y_{ml}(\hat{r}) d\hat{r} = \delta_{m'l'} \delta_{m'l} \quad (\text{II} - 48)$$

Et P_l^n sont des polynômes de Legendre augmentés tandis que a_{lm} sont des coefficients de normalisation, l'expansion de deux harmoniques sphériques sont données par :

$$Y_{L'}^*(\hat{r}) Y_L(\hat{r}) = \int_{L''} C_{L'L}^{L''} Y_{L''}(\hat{r}) \quad (\text{II} - 49)$$

Où

$$C_{L'L}^{L''} = \int_{L''} Y_{L'}(\hat{r}) Y_{L''}(\hat{r}) Y_{L'}^*(\hat{r}) d\hat{r} \quad (\text{II} - 50)$$

$$C_{l'm'lm}^{l''-m'} = C_{l''m-m'lm}^{l''-m'} = (-1)^{m-m'} C_{lml'm'}^{l''m'-m} \quad (\text{II} - 51)$$

II.12. Le cycle auto-cohérent

Nous avons utilisés dans nos calculs le code LMTART [4] basé sur la méthode FP-LMTO développée par Anderson [11].

L'algorithme de la figure II. Résume les différentes étapes du cycle itératif. La première étape consiste à utiliser une densité et des fonctions d'ondes d'essai, issues de la superposition de potentiels atomiques. Le cycle auto cohérent peut alors commencer.

A partir de cette densité de départ ρ_{in} à l'intérieur des sphères MT et dans les ZI, le potentiel est construit par le calcul du potentiel de Hartree V_H que l'on détermine à partir de l'équation de Poisson et le calcul du potentiel d'échange-corrélation V_{xc} par une des approximations choisie. L'équation de Dirac est ensuite résolue pour obtenir la densité de cœur. Le code résout ensuite le problème aux valeurs propres pour obtenir les vecteurs propres et les énergies de bandes. Le calcul du niveau de Fermi permet d'obtenir les nombres d'occupation partielle et d'en déduire la nouvelle densité de charge notée ρ_{out} . La nouvelle énergie totale est comparée avec celle de l'itération précédente, si cette énergie ne vérifie pas le critère de convergence, le calcul se poursuit avec la nouvelle densité, sinon le calcul s'arrête. La procédure de mélange la plus simple des densités électroniques est le mélange linéaire :

$$\rho_{in}^{m+1} = \alpha \rho_{out}^m + (1 - \alpha) \rho_{in}^m \quad (\text{II} - 52)$$

m est le nombre de l'itération et α est choisie selon la précision recherchée des calculs. Si la méthode de convergence est lente en utilisant la procédure du mélange linéaire, on peut adopter la méthode de Broyden [Broyden] qui consiste à utiliser les densités de charge ρ_{in} pour un nombre d'itérations précédentes donné, pour construire la nouvelle densité optimale.

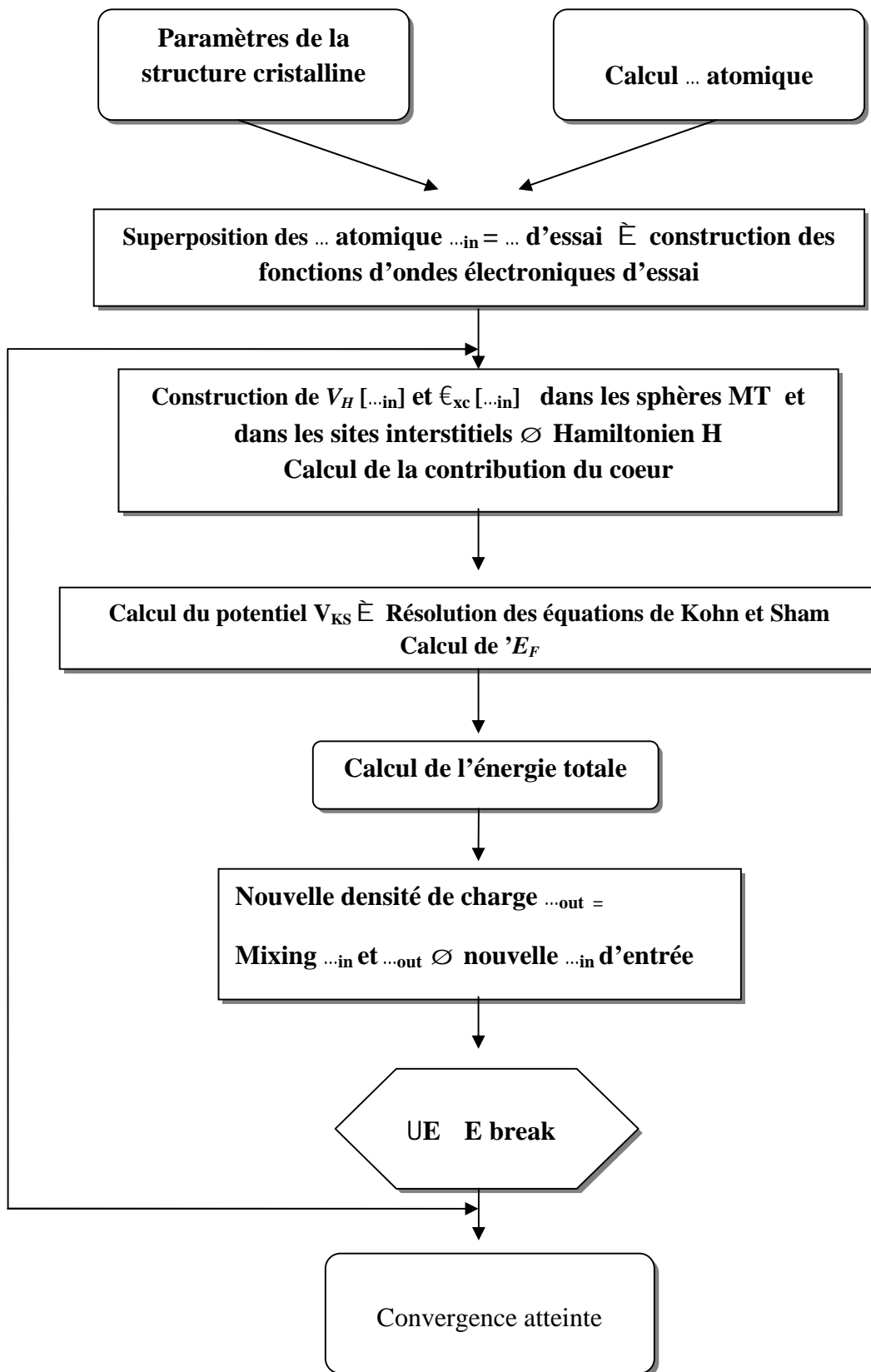


Figure .II. 3 : Schéma du cycle auto cohérent du code FP-LMTO

II.13. Avantages et inconvénients de la méthode LMTO

Les avantages de définir les fonctions de base de la méthode LMTO comme des fonctions de Hankel augmentées ne sont pas évidentes. Cela mène à un formalisme compliqué et un grand effort de programmation. D'où l'avantage de la méthode LMTO.

- Les fonctions LMTO sont construites pour être semblables aux véritables fonctions d'onde du cristal. En fait, si le potentiel cristallin est approximé par la forme muffin-tin, c'est-à-dire, sphérique à l'intérieur et constant à l'extérieur, la véritable fonction d'onde du cristal devient une somme finie des fonctions LMTO.
- Une conséquence de la petite taille de base, les calculs devraient être rapides. Plus précisément, la réduction de la base par la moitié qui peut sauver un sept-huitième du temps machine.
- Une autre conséquence de la petite taille de la base est la réduction de la mémoire demandée, qui peut être également importante en économisant le temps machine quand on calcule les grands systèmes.
- Les fonctions enveloppes de la méthode LMTO, c'est-à-dire, les fonctions de Hankel solide, sont plus simples analytiquement. Ceci aide à performer les différentes étapes qui doivent être faites. Finalement, beaucoup de propriétés utiles surviennent parce que ces fonctions sont des fonctions propres de l'opérateur de l'énergie cinétique.
 - $H_L(r) = H_L(r)$ où $\epsilon = -k^2$ est une énergie qui caractérise la localisation de la fonction.
- En choisissant l'ensemble de base pour un système spécifique. L'intuition chimique peut être utilisée. La base peut être conçue en fonction du problème, elle peut être choisie pour chaque atome séparément, parfois les résultats peuvent être interprétés plus simplement dus aux fonctions de base atome-orienté.

Parmi les caractéristiques partagées par la méthode LAPW sont :

- Le premier avantage est la stabilité numérique dans le contexte de résoudre l'équation de Schrödinger. En plus, parce que chaque fonction séparée est déjà une solution de l'équation.
- L'ensemble de base de la méthode LMTO peut être également bien appliqué à tous les atomes dans la table périodique. En incluant un nouveau type d'atome, aucun effort n'est nécessaire pour construire et examiner un pseudo potentiel approprié.

- Comme dans d'autres méthodes de tout-électron, les données concernant les états du cœur sont valides qui ne peuvent être directement fournies dans une formulation pseudo-potentielle. Les quantités relatives sont la densité au noyau et le gradient du champ électrique. En élevant un électron du cœur, les énergies du niveau liaison-cœur peuvent être directement calculées comme une différence de l'énergie totale.

En tant qu'inconvénient principal, la complexité de l'approche doit être soulignée. En plus du plus grand effort de l'exécution, deux conséquences principales sont comme suit :

- En appliquant une méthode utilisant un ensemble de base de la méthode LMTO, un nombre de paramètres considérable doit être choisi raisonnablement. Ceci commence par la division de l'espace quand les rayons de la sphère atomique sont définis et le choix de l'ensemble de base. Après cela, un des paramètres de convergence (tels que les moments angulaires de coupures) doivent être indiqués.
- Il est extrêmement difficile de faire des modifications. Par exemple, considérer l'évaluation des éléments de la matrice optique, c'est-à-dire, la valeur de l'opérateur du gradient i entre deux fonctions d'onde.

Dans l'ensemble de base d'onde plane, ceci peut être fait en quelques lignes. Dans l'ensemble de base de la méthode LMTO, cette tâche est un projet important de programmation.

II.14. Augmentation LAPW et LMTO

L'augmentation fonctionne en coupant l'espace dans des sphères muffin-tin centrées sur des divers noyaux et une région interstitielle qui est une région formée entre les sphères. À l'intérieur de chaque sphère atomique, la fonction enveloppe analytique est remplacée par une solution numérique de l'équation de Schrödinger qui devient lisse sur la surface de la sphère. Cette solution peut être facilement calculée parce que le potentiel est à peu près sphérique, permettant une solution de l'équation radiale de Schrödinger pour les différentes composantes du moment angulaire. Avec plus de précision, dans le contexte de définir l'ensemble de base, le potentiel près du noyau est pris comme un potentiel sphérique, mais les termes non sphériques sont inclus plus tard. Les méthodes de tout-électron « all-electron » utilisant l'augmentation sont distinguées par l'ensemble des fonctions enveloppes qu'elles utilisent.

Ce choix est légèrement limité par la tâche. D'une part, il faut calculer toutes les quantités demandées, parmi ces dernières sont les intégrales de chevauchements et les éléments de la matrice de Hamiltonien, et le module au carré de la fonction d'onde de la densité de sortie « output ». D'autre part, l'ensemble de base devrait être plus simple que

possible pour permettre l'exécution du calcul dans un temps limité et petit. La méthode des ondes planes augmentées linéaire (LAPW) utilise des ondes planes comme des fonctions enveloppes.

Chaque fonction enveloppe est étendue homogènement sur la cellule d'unité et elle n'est pas associée avec un site spécifique. Un avantage principal de ce choix est la simplicité. L'inconvénient est que, en dépendant sur le système, un grand nombre des fonctions de base seront souvent nécessaires. L'approche des orbitales muffin-tin linéaire (LMTO) est plus compliquée.

Les fonctions d'enveloppe sont « des fonctions de Hankel solides »

$$H_L(\mathbf{r}) = h_l(kr) Y_L(\hat{\mathbf{r}}) \quad (\text{II-53})$$

se composent d'une fonction de Hankel radiale multipliée par une harmonique sphérique de l'angle. Le moment angulaire est bien défini $L = (l, m)$ et il est centré à certain atome spécifique dans le cristal, où il a une singularité. Les fonctions de base (LAPW) et (LMTO) sont présentés dans la [Figure II.4](#).

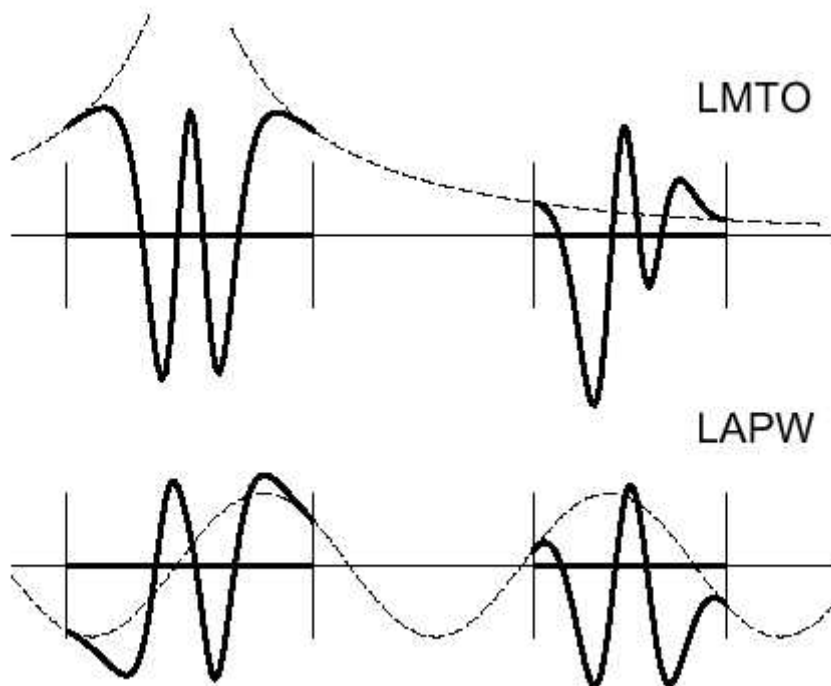


Figure .II. 4 une représentation qualitative des fonctions de base LMTO et LAPW.

Tous les deux commencent à partir d'une fonction enveloppe lisse (à tiret). L'enveloppe est définie comme une fonction de Hankel à atome centré dans LMTO et une onde plane dans LAPW. A l'intérieur des sphères atomiques (lignes plus épaisses) les fonctions enveloppes sont remplacées par les solutions numériques de l'équation de Schrödinger qui devient lisse à la limite de la sphère.

II.15. Le code de calcul Mstudio Mindlab

Mindlab est le premier logiciel scientifique pour les systèmes Windows qui effectue des calculs de structure électronique des solides [12]. Ce programme est créé par une collaboration de « Université de Californie, Davis », « Physical Institute, Moscow » et « Department of Physics, New Jersey Institute of Technology ».

Ce code est une implémentation de la méthode FP-LMTO pour le calcul des plusieurs propriétés ; en se basant sur la théorie de la densité fonctionnelle (DFT).

Le code Mindlab utilise des différentes bibliothèques ; la bibliothèque BandLab pour effectuer des calculs de l'énergie totale et la structure de bande, une bibliothèque DMFTLab pour résoudre mode impureté et la bibliothèque MScene pour la visualisation des différentes propriétés calculées. Toutes ces bibliothèques sont liées entre eux d'une manière dynamique MStudio.

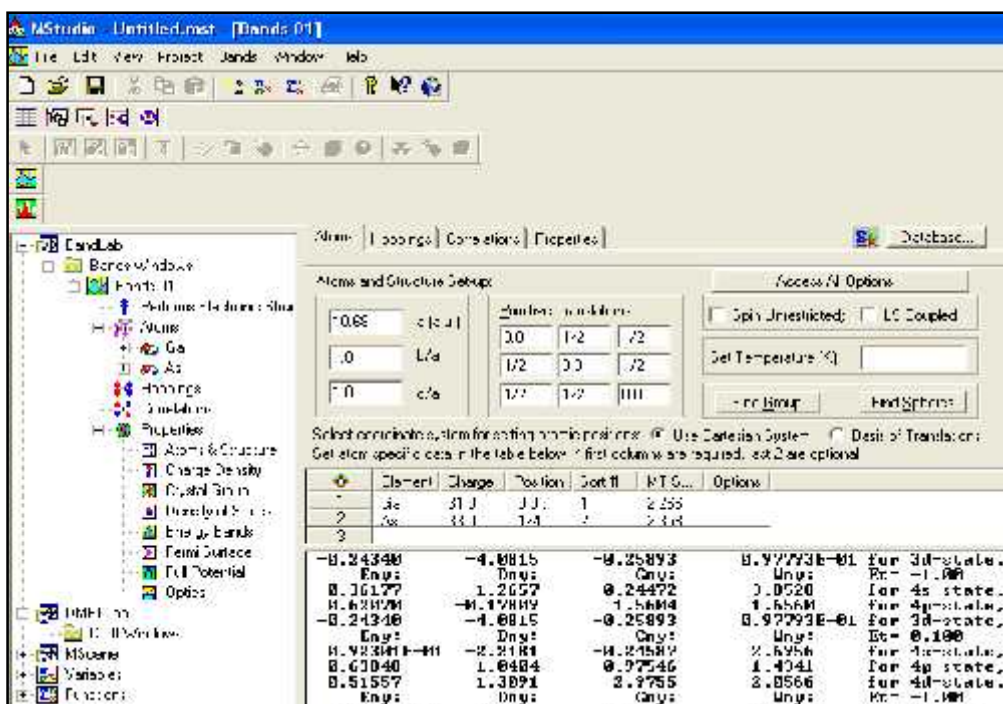


Figure .II. 5 : Fenêtre de dialogue Mstudio Mindlab

Un ensemble de propriétés qui peuvent être calculés par ce programme :

- (1) calcul du groupe d'espace.
- (2) La structure de bande électronique.
- (3) la densité d'état : Mindlab calcule et visualise densités d'états.
- (4) Hoppings: pour le cas des liaisons fortes.
- (5) les propriétés optiques (E1, E2, et de spectres de perte d'énergie des électrons).
- (6) visualisations 2D de la densité de charge et le Full potentiel.
- (7) visualisation 3D contour de la densité de charge, Full potentiel, les surfaces de Fermi.
- (8) Visualisation de structure cristalline.
- (9) Correction des calculs par la méthode LDA + U pour les systèmes électroniques fortement corrélés.

Bibliographie

- [1] D.Brust and Liu ,phys.154,(1967).
- [2] G.Weis,phys.rev.154,50,(1966).
- [3] M.A.Geel,D.Ninno,M.Jaros,M.J.Wolford,phys.rev,(1987).
- [4] S.YSavrasov,phys.rev,B54,164705(1996).
- [5] G.Bastared. phys.rev ,B30,5693,(1981).
- [6] R.A.Morrow and K.R.Brownstien, phys.rev,B30,678,(1684).
- [7] S.R.White,G.E.Margues and L.J.Sham ,Sci.Technol.21,544;(1982).
- [8] M.A.Geel,D.Ninno,M.Jaros,M.J.Wolford,phys.rev,(1987).
- [9] Q.C.Zhu and H.Kroemer,phys.rev,B27,3519,(1983).
- [10] L.F.Mattheiss,phys.rev,Lett.58,1028-1030,(1987).
- [11] O.K.Andersen,PRB 12,3060,(1975).
- [12] WWW.physics.ucdavis.edu/mindlab/

Chapitre III

Résultats des simulations et discussions

III.1 Introduction

Ce chapitre expose la partie importante de notre travail. Tous les résultats obtenus sont présentés avec leurs interprétations détaillées, notamment les propriétés structurales, mécanique par la détermination des propriétés élastiques, électroniques et enfin les propriétés optiques par une analyse de la fonction diélectriques pour notre composé SrO.

Les oxydes métalliques sont des matériaux largement utilisés dans différentes applications à cause de leurs propriétés physiques.

III.2 Détails des calculs :

Nos calculs ont été effectués à l'aide le logiciel (Mstudio Mindlab 5.0) [1]. La maille est divisées en deux régions, les sphères atomiques (dites sphères muffin-tin) (MT), centrées sur les noyaux, et la région interstitielle situé entre les sphères (IR), utilise une base plus complète que d'autre programmes conçu pour le même objectif, dans les régions (IR), les fonctions de base sont présentées par des série de Fourier. L'intérieur de la sphère (MT), les fonctions de base sont développées dans des combinaisons de fonctions harmoniques sphériques conduisant à une meilleure précision des valeurs propres.

Le code permet de calculer la structure de bandes électronique des solides cristallins, il est conçu pour réaliser la structure de bande électronique, densité d'états, la densité de charge électronique et l'énergie totale du cristal. Le processus est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, la première étape consiste à effectuer l'optimisation structurale des composés étudiés en calculant l'énergie totale en fonction du volume V , ensuite on déterminera l'état fondamentale. Le procédé d'itérations est alors répéter jusqu'à ce que le calcul de l'énergie totale converge.

III.3. Structures étudiées

III.3.1 Structure NaCl

La structure NaCl correspond à deux sous réseaux cubique à face centrée (F) d'ions, décalés de la maille selon l'une des directions cotés de la maille.

- Les coordonnées des atomes de **Na** sont (0,0,0).
- Les coordonnées des atomes de **Cl** sont $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

Le réseau est cubique à face centrées avec les ions chlorure aux sommets de la maille et les ions sodium entre chaque paire d'ions chlorure et une géométrie octaédrique local.

Le paramètre de maille, c'est-à-dire la distance entre les deux ions chlorures est noté a . le groupe d'espace est **Fm3m (225)**. Maille élémentaire de volume

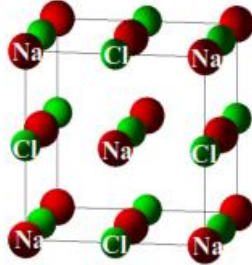


Figure III.1 : Représentation schématique de la structure NaCl (B1).

III.3.2 Structure CsCl

Le chlorure de césium cristallise dans un système cubique centré (P) de paramètre de maille a . La coordination du césium est de 8 est celle de l'ion chlorure est de 8 CsCl est un structure de coordination cubique 8-8. Le groupe d'espace est **Pm3m (221)**.

- Les coordonnées des atomes de **Cs** sont $(0,0,0)$
- Les coordonnées des atomes de **Cl** sont $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

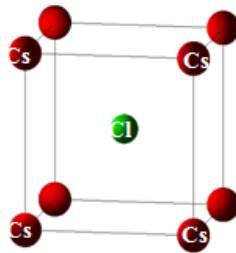


Figure III.2 : Représentation schématique de la structure CsCl (B2).

III.4 Propriétés structurales du SrO

III.4.1 Introduction

Comme première étape l'étude des propriétés structurales du matériau étudié de l'oxyde de Strontium (SrO), est essentielle pour déterminer les paramètres de structure du matériau à l'équilibre statique à savoir les paramètres de maille a_0 , le module de compression B et sa dérivée B' . Cette étude nous aide à prédire la phase du matériau la plus

stable à travers les valeurs des énergies à l'état d'équilibre.

La détermination de ces paramètres nous permet d'accéder par la suite aux autres propriétés telles que les propriétés électroniques, élastiques et optiques.

Les calculs sont effectués en utilisant la méthode FP-LMTO avec l'approximation et GGA [3].

Les propriétés structurales ont été déterminées en ajustant la courbe de l'énergie totale en fonction du volume par l'équation de Murnaghan [3] :

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B'-1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad (\text{III.1})$$

Où E_0 , B et V_0 sont respectivement: l'énergie totale, le module de compression et le volume à l'équilibre.

Le module de compression est déterminé au minimum de la courbe $E(V)$ par la relation :

$$B = -V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III.2})$$

III.4.2 .Recherche de la stabilité structurale du SrO

III.4.2.1 La structure la plus stable

L'oxyde de Strontium SrO se cristallise dans les conditions ambiantes (pression et température) dans la structure cubique à face centrée (cfc). L'étude de la structure la plus stable est de suivre la variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille dans chacune des deux structures les plus probables : NaCl et CsCl. Voir les figures (III.1, III.2). Pour bien mettre en évidence l'énergie la plus basse, nous avons représenté sur une même courbe l'évolution de l'énergie totale en fonction du volume de la maille dans la structure NaCl et CsCl. La figure III.3 montre bien que la structure la plus stable pour notre matériau SrO correspond bien à la structure Rock-salt NaCl.

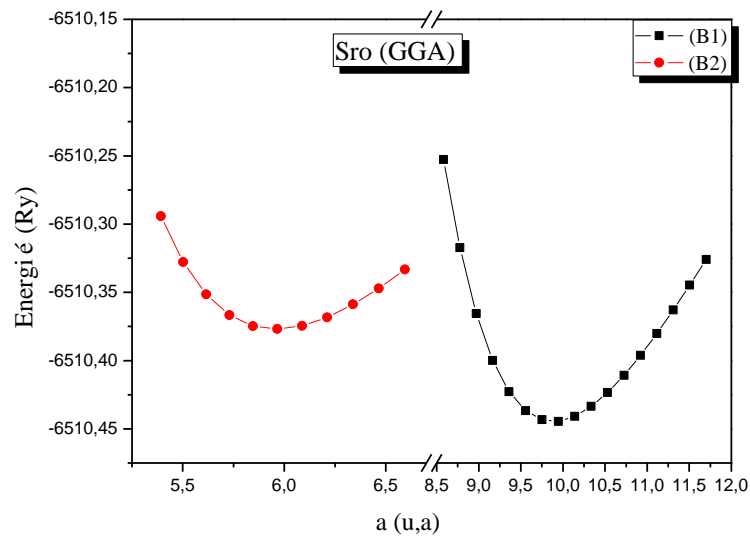


Figure III.3 : La variation de l'énergie totale en fonction du paramètre de maille du SrO dans la structure B1 et B2 avec approximations GGA.

Après avoir déterminé la structure la plus stable, nous avons effectué un calcul auto-cohérent relativiste pour la détermination de l'énergie et le volume minimale de notre composé dans la structure NaCl.

Les résultats des propriétés structurales de ce matériau : la constante du réseau a_0 , le module de compressibilité B et sa première dérivée B' sont présentés dans le [tableau \(III-1\)](#). La courbe illustre la variation de l'énergie totale en fonction du volume, est représentée par la [figure \(III.4\)](#) ci-dessous.

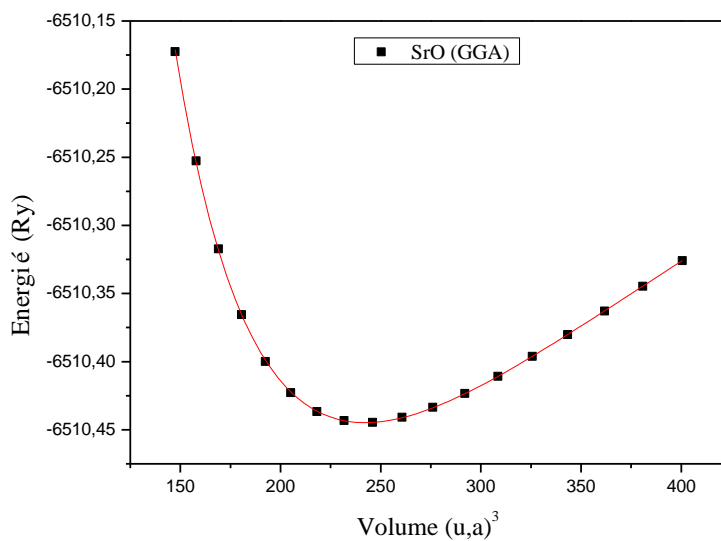


Figure III.4 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume du SrO

Les données obtenues sont les résultats du meilleur ajustement avec l'équation d'état de Murnaghan [3]. Les valeurs obtenues par la structure de NaCl sont en bon accord comparées aux résultats expérimentaux et ceux qui trouvés dans la littérature, avec une surestimation concernant la valeur de paramètre du réseau a_0 , ce qui nous conduit à déduire que la GGA surestime les pas des réseaux comme cela est bien connu.

Calculs	$a_0(\text{Å})$	$B_0(\text{GPa})$	B'
Nos calculs	5.23	86.14	4.58
Expérimentale	5.16 [4]	91 [4], 90.6 [5]	4.30 [4]
Autres	5.073 [6], 5.197 [7]	105[6], 86[7]	5[6], 4.45 [7]

Tableau III.1: paramètre du réseau d'équilibre a_0 , le module de compressibilité B et sa dérivé B'

III.5. Propriétés mécaniques

III.5.1. Coefficients élastiques

Dans le but d'évaluer les propriétés mécaniques des systèmes étudiés, nous avons calculé leurs constantes élastiques par la méthode de Mehl *et al* [8]. Les propriétés du semi-conducteur dépendent dans une large mesure de leur état de contrainte et des déformations locales ou globales du réseau cristallin qui y sont liés. En effet, toute déformation entraîne une modification des positions relatives des atomes les uns par rapport aux autres et donc du recouvrement des orbitales atomiques. Il s'ensuit une modification du diagramme de bandes et en particulier de la largeur de la bande interdite (gap).

Les modules d'élasticité d'un cristal décrivent sa "raideur" lorsqu'il est soumis à une déformation externe. Dans le cas d'un cristal de structure cubique ils se divisent en deux catégories la première comprend le module de compressibilité $B = (C_{11} + 2C_{12})/3$ et la seconde compte les deux modules de cisaillement $C_S = (C_{11} - C_{12})/2$ et C_{44} . Le module de compressibilité est lié à la courbure de l'énergie en fonction du volume $E(V)$ et peut être déduit en utilisant l'équation d'état de Murnaghan. Le module de cisaillement nécessite l'évaluation de la dérivée de l'énergie par rapport à la déformation appliqué [9]. L'avantage de cette méthode réside dans le fait que la déformation appliqué est choisie de telle sorte à maintenir le volume de la maille primitive constant. Pour calculer C_{11} et C_{12} nous appliquons

un tenseur de contraintes orthorhombique [10] qui transforme les vecteurs de réseau \vec{R} en \vec{R}' comme suit:

$$R' = \varepsilon R$$

Et le tenseur de contraintes ε est exprimé en termes du paramètre de la déformation tétragonale δ par :

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{1-\delta^2} \end{pmatrix} \quad (\text{III-3})$$

Où δ est la contrainte appliquée.

L'application de cette « petite » contrainte influe sur l'énergie totale au tout de l'énergie $E(0)$

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + (C_{11} - C_{12})V\delta + O[\delta^4] \quad (\text{III-4})$$

Avec $E(0)$ est l'énergie du système à l'état initial (sans contrainte).

$$\text{On a : la formule après la courbe} \quad E(\delta) = b\delta + E(0) \quad (\text{III-5})$$

b : c'est la pente.

En comparant la relation (III-4) et (III-5), on obtient l'expression suivante :

$$C_{11} + 2C_{12} = \frac{b}{v_0} \quad (\text{III-6})$$

Pour le cristal cubique isotrope, le module de compressibilité B est donné par:

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (\text{III-7})$$

Pour le coefficient C_{44} , on utilise un tenseur de contrainte monoclinique à volume conservé donné par l'expression suivante :

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} 0 & \delta/2 & 0 \\ \delta/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{4-\delta^2} \end{pmatrix} \quad (\text{III-8})$$

La forme finale de ce tenseur diagonal est donné par :

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \delta/2 & 0 & 0 \\ 0 & -\delta/2 & 0 \\ 0 & 0 & \delta/4 - \delta/4 \end{pmatrix} \quad (\text{III -9})$$

L'énergie totale devient :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + \frac{1}{2} C_{44} V \delta^2 + O[\delta^4] \quad (\text{III -10})$$

Et l'équation: $E(\delta) = E(0) + b \delta^2$ (III -11)

En combinant l'équation- (III -10) et (III -11), on peut déterminer facilement la constante élastique C_{44} par l'équation suivante :

$$C_{44} = \frac{2b}{V_0} \quad (\text{III -12})$$

Où b indique la pente.

Le calcul des modules d'élasticité C_{ij} commence par le choix d'un ensemble de N valeurs de δ_i , $\{i=1,2,\dots,N\}$. Dans notre travail nous avons choisi $N=5$ avec des valeurs de δ_i comme suit $\delta = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$ pour ne pas perturber le système.

Ce que nous savons le module de Voigt et Reuss [11] sont respectivement la limite supérieure et inférieure de module réelle, cependant Voigt-Reuss-Hill et le module moyenne de Reuss et Voigt [12]. Pour une structure cubique, G_V et G_R sont les modules de cisaillement de Voigt et Reuss respectivement. G est le module de cisaillement réelle de Voigt-Reuss-Hill les trois modules sont donnés par :

$$G_V = (C_{11} - C_{12} + 3C_{44})/5 \quad (\text{III -13})$$

$$G_R = 5(C_{11} - C_{12})C_{44}/[4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})] \quad (\text{III -14})$$

$$G = (G_V + G_R)/2 \quad (\text{III -15})$$

Les figures (III.5, III.6) représentent la variation de l'énergie totale en fonction de la contrainte appliqué.

Le tableau III.2 résume tous les résultats obtenus pour les constantes élastiques C_{11} , C_{12} , C_{44} , le module de cisaillement G pour le composé SrO.

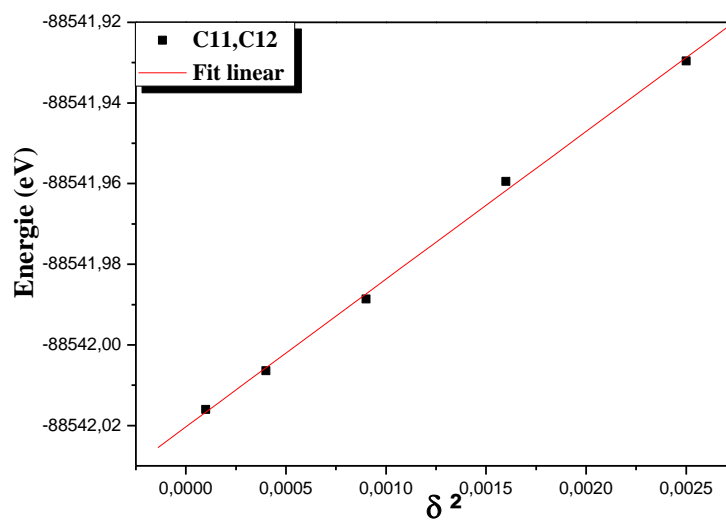


Figure III.5 : La variation de l' énergie totale en fonction de δ^2 , pour SrO Application au calcul de $(C_{11} - C_{12})$ en utilisant GGA.

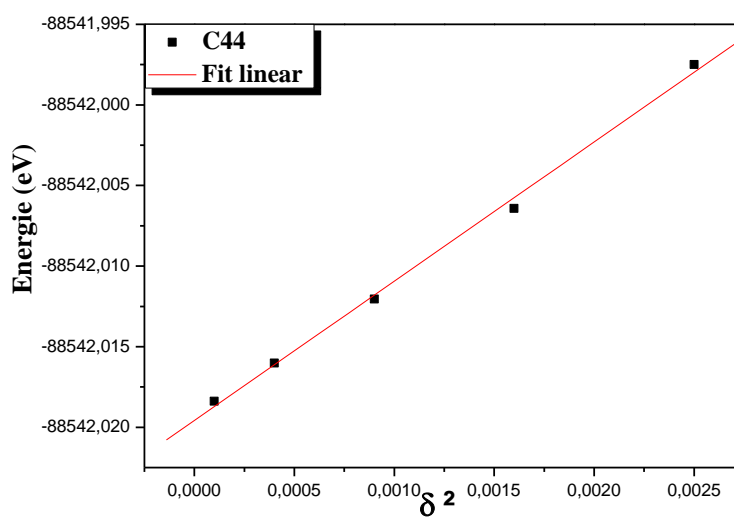


Figure III.6 : La variation de l' énergie totale en fonction de δ^2 , pour SrO Application au calcul de (C_{44}) en utilisant GGA

Calculs	C11	C12	C44	E	G	ν	A
Nos calculs	196,17	30,82	78,19	183,23	79,98	0,14	0,94
Expérimentale	174[13]	47[13]	56[13]	-	-	-	-
Autres	166[7]	44[7]	59[7]	-	-	-	-
	171[14]	34[14]	49[14]	-	56 [14]	-	-0.23 [14]

Tableau III.2: Les constants élastiques C_{11} , C_{12} , C_{44} (GPa), le module de Young E (GPa), le module de cisaillement G (GPa) et le coefficient de poisson (ν) pour SrO

Les critères de stabilité mécanique des cristaux a été le sujet des études théoriques extensives. L'étude systématique de la stabilité du réseau a été effectuée par Born et Huang. Cette étude a formulé le critère de la stabilité qui est exprimé en termes de constantes d'élasticité C_{ij} . D'où pour le cristal cubique, il est donnée par [15] : $C_{11} - C_{12} > 0$, $C_{11} > 0$, $C_{44} > 0$, $C_{11} + 2C_{12} > 0$, $C_{12} < B < C_{11}$ avec $P=0$ GPa. Il est clair que la condition sur les critères de stabilité mécanique de cette structure cubique est satisfaite pour notre composé

On note également que les valeurs des constantes élastiques obtenues pour ce composé sont en bon accord avec celles de la théorie et l'expérimentale.

III.5.2 Autres grandeurs (A, ν , E, B et G)

La connaissance des constantes élastiques nous a permis de déduire d'autre grandeurs mécaniques telles que l'anisotropie A , le module de Young (E), le module de cisaillement (G) et le coefficient de poisson (ν). Ces derniers sont fréquemment mesurés pour les matériaux poly-cristallins et donnés par :

A : le paramètre d'anisotropie Pour un cristal isotropique (A) est égal à 1, tandis qu'une autre valeur supérieure ou inférieure à 1 signifie qu'il s'agit d'un cristal anisotrope.

$$A = \frac{2C_{44}}{(C_{11} - C_{12})} \quad \text{(III -16)}$$

ν : le coefficient de Poisson qui permet de caractériser la traction du solide perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué

$$\nu = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{E}{3B} \right) \quad \text{(III -17)}$$

E : le module de Young qui mesure la résistance du solide au changement de sa

longueur.

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (\text{III - 18})$$

G: le module de cisaillement qui mesure la résistance au mouvement du glissement des plans à l'intérieur du solide avec les plans parallèles à ces derniers.

$$G = \frac{1}{5}(3C_{44} + C_{11} - C_{12}) \quad (\text{III - 19})$$

III.6 Propriétés électroniques du SrO

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments du matériau.

III.6.1 Bandes d'énergie

Nous avons calculé les bandes d'énergies du SrO le long des lignes de hautes symétries de la première zone de Brillouin. Rappelons que la première zone de Brillouin de la structure cubique à faces centrées forme d'un octaèdre tronqué. Le centre de la zone de Brillouin est noté Γ , les trois directions de haute symétrie sont $[100]$, $[110]$, $[111]$.

Direction $[100]$: $\Gamma \rightarrow X$ (Δ)

Direction $[110]$: $\Gamma \rightarrow L$ (Λ)

Direction $[111]$: $\Gamma \rightarrow K$ (Σ)

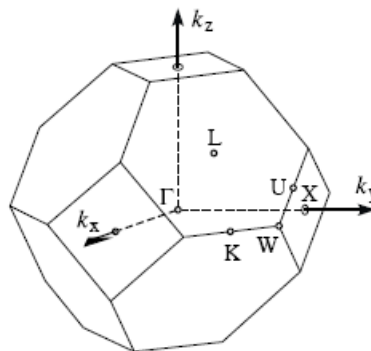


Figure III.7 : Première zone de Brillouin d'un réseau cfc.

On définit l'énergie du gap comme la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction. La topologie de la structure de bande est représentée dans la [figure III.8](#). D'après la [figure III.8](#) on peut remarquer que on a un comportement semi-conducteur avec un maximum de la bande de valence au point (Γ) et un minimum de la bande de conduction au point (X), ce qui signifie que le gap est indirect

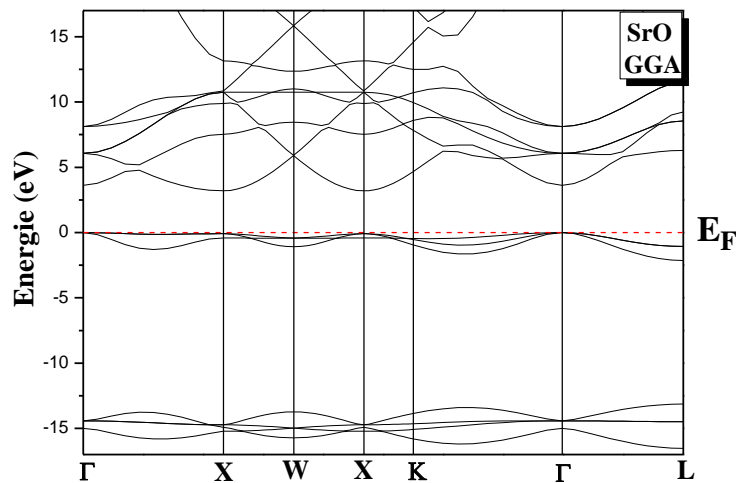


Figure III.8 : Structure de bandes de SrO obtenue par l'approximation GGA.

Les résultats des gaps d'énergies direct et indirect sont regroupés dans le [tableau III.3](#) avec les valeurs expérimentales et d'autres travaux théoriques disponibles dans la littérature.

Calcul	Γ - Γ	X-X	X- Γ
Nos calcul	3.61	2.73	3.19
Exp	-	-	5.7
Autres calculs	4.1 [16] ,4.42 [6]	3.04 [6]	3.2 [16] ,3.01 [6]

Tableau III.3 : Valeurs des gaps (en eV) pour SrO avec la GGA aux points spéciaux.

A partir des résultats trouvés nous pouvons remarquer que nos résultats obtenus en

utilisant la GGA sont en bon accord avec les résultats expérimentaux et des autres calculs théoriques, Les valeurs du gap sont sous-estimées par rapport aux données expérimentales, cette dernière sous-estime le gap d'énergie [17]. La GGA apporte une amélioration considérable concernant la valeur du gap, mais elle ne donnera pas exactement le même résultat que celui trouvé dans l'expérimental, cette différence de gap par rapport à l'expérimental est expliquée par la déficience (insuffisance) connue par la DFT pour les semi-conducteur qui consiste à sous-estimé le gap.

III.6.2 Les densités d'états (DOS)

La densité d'état (DOS) est une grandeur physique importante pour la compréhension des propriétés physiques d'un matériau. La plupart des propriétés de transport sont déterminées sur la base de la connaissance de la densité d'état. Elle permet aussi de connaître la nature des liaisons chimiques dans un matériau (en calculant le taux d'occupation de chaque état atomique) et par conséquent, le transfert de charge entre les atomes.

Dans la méthode FP-LMTO, la densité d'état peut être décomposée en DOS partielle locale donné par :

$$g(E) = g^{out}(E) + \sum_{t,l} g_l^t(E), \quad (\text{III} - 20)$$

Où g_l^t est le nombre d'état (électron) faisant inclure le spin par Ryd et la cellule unité à l'énergie E , qui réside dans la sphère, caractérisé par les harmoniques avec le nombre quantique azimutal. De la même façon g^{out} est le nombre d'état (électrons), faisant inclure le spin par Ryd et cellule unité à l'énergie E qui réside dans la région interstitielle.

Nous avons porté sur la [figure \(III-9\)](#) les densités d'états partielles (PDOS) et totale (TDOS) de composé SrO le niveau de fermi E_F étant pris comme référence des énergies des bandes.

Les états électroniques sont regroupés comme suit :

Un pic intense due aux états $4p$ de l'atome Sr est observé dans la fenêtre énergétique [-17,-12] et une faible contribution due aux états $2s$ de l'atome O dans ce même intervalle énergétique. La fenêtre énergétique [0,-4] eV au-dessous de E_F est dominée par les états $2p$ de l'atome O, on note aussi une contributions visible de l'état $4d$ de l'atome Sr entre 5 et 10 eV.

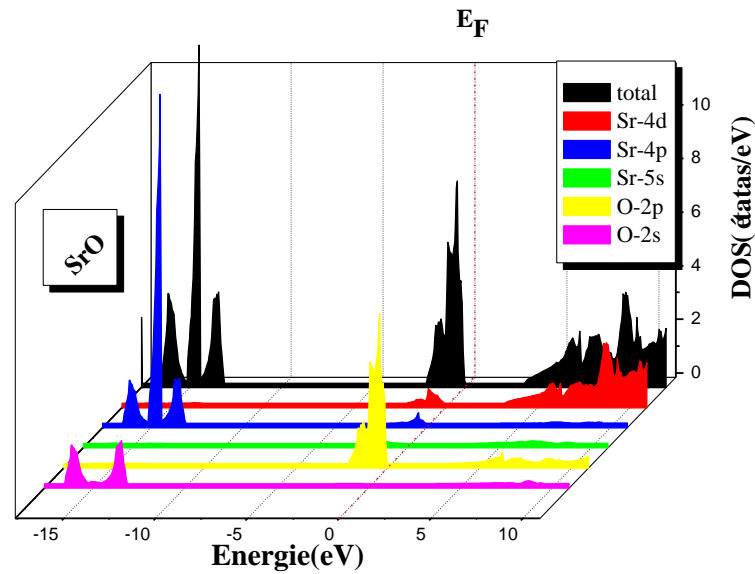


Figure III.9 : Densité d'états totale et partiels de SrO obtenue par GGA

III.7 Les propriétés optiques

III.7.1 Fonction diélectrique

Les propriétés optiques d'un matériau soumis à l'effet d'une excitation extérieure (rayonnement) sont décrites par la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$. Cette dernière est une fonction complexe qui s'écrit sous la forme :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{III} - 21)$$

La détermination des deux parties réel et imaginaire de la fonction diélectrique nous permet d'évaluer d'autres propriétés optiques importantes, tel que l'absorption optique l'indice de réfraction et la réflectivité La partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ est donné par la relation suivante :

$$\varepsilon_2(\omega) = \left(\frac{Ve^2}{2\pi\hbar m^2 \omega^2} \right) \int d^3K \sum_{n,n'} |\langle kn|p|kn' \rangle|^2 f(kn) \times (1 - f(kn')) \delta(E_{kn} - E_{kn'} - \hbar\omega) \quad (\text{III} - 22)$$

Ou e est la charge de l'électron, m sa masse, w est le volume de cristal et est le volume de cristal et $f(kn)$ est la fonction de distribution de fermi $|kn\rangle$ est la fonction d'onde du cristal.

La sommation au dessus de la zone de Brillouin dans l'équation (III.22) est calcul ée en utilisant l'interpolation tétraédrique [18]. Les éléments de la matrice (valeurs propres et vecteurs propres) sont calcul éés dans la partie irr éductible de la zone de Brillouin.

La partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ de la fonction di électrique, est obtenue à partir $\epsilon_2(\omega)$ en utilisant la transformation de Kramers-Kroning [19].

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{\pi}{2} \int_0^{\infty} \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{III} - 23)$$

Pour les spectres optiques La figure (III.10) montre la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ et la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction di électrique en fonction de l'énergie du SrO. Les calculs sont effectu éés en utilisant l'approximation GGA.

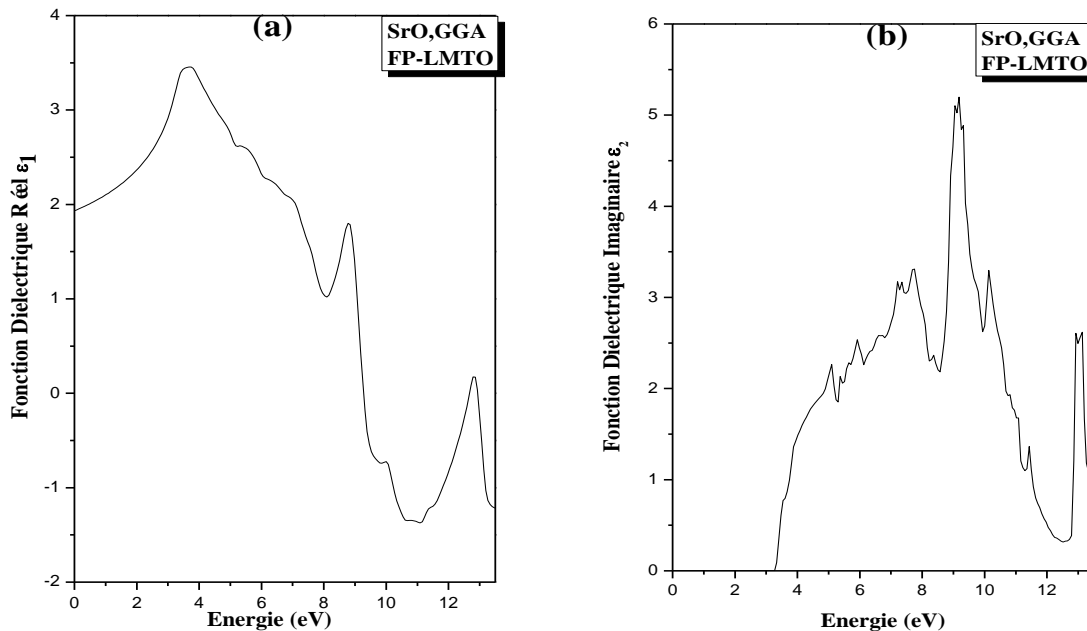


Figure III.10 : la fonction di électrique de SrO (a)partie Réel (b) partie Imaginaire

Le premier point critiques de la fonction di électrique $\epsilon_2(\omega)$ d'après le courbe (b), se situent approximativement à 3.19 eV (l'énergie de gap). Cette valeur est la même valeur de la transitions électronique qui a calcul ée précédemment et qui est sous estim éés par rapport au résultat expérimentale. Ce point est le gap Γ -X qui représente la transition optique entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction. Cela est connu sous le nom le seuil d'absorption fondamentale. La constante di électrique $\epsilon_1(0)$ est inversement proportionnelle à E_g , suivant le modèle de Penn [20] donné par l'expression :

$$\varepsilon_1(0) \approx 1 + \left(\frac{\hbar\omega_p}{E_g}\right)^2 \quad (\text{III} - 24)$$

Par conséquent, un gap petit produit une grande valeur de $\varepsilon_1(0)$, On peut déterminer dans ce cas le gap E_g , à partir de cette expression en utilisant les valeurs de $\varepsilon_1(0)$ l'énergie de plasma $\hbar\omega_p$ [21]. Les valeurs des énergies correspondant aux positions des pics identifier les transitions qui sont responsables des structures de $\varepsilon_2(\omega)$ en utilisant notre structure de bande calculée. Les emplacements des pics de $\varepsilon_1(0)$, $\varepsilon_2(0)$ le gap optique E_g est l'indice de réfraction $n(\omega)$ sont donné dans le [tableau \(III.6\)](#).

Il est important de souligner que, à notre connaissance, il n'y a pas d'études expérimentales ou théorique précédentes explorant la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$, la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique et l'indice de réfraction $n(\omega)$ pour ce composé

clucules	$\varepsilon_1(0)$	$\varepsilon_2(\omega)$	E_g	$n(0)$
Nos calcule	1.93	3.19	3.94	2.81
Expérimentale	-	-	-	-
Autre	-	-	-	-

Tableau III.4 : les valeurs de $\varepsilon_1(0)$, $\varepsilon_2(0)$, E_g est $n(0)$ du SrO

Bibliographie

- [1] www.physique.ucdavis.edu/mindlab/
- [2] J. P. Perdew, Wang Y. *Phys Rev B*(1992).46.12947.
- [3] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 30, 5390 (1944).
- [4] L.G. Liu, W.A. Bassett, *J. Geophys. Res.* 77 (1972) 4934.
- [5] P.R. Son, R.A. Partels, *J. Phys. Chem. Solids* 33 (1972) 819.
- [6] H. Baltache, R. Khenata, M. Sahnoun, M. Driz, B. Abbar, B. Bouhafs. *Physica B*, 344. (2004) 334
- [7] T. Tsuchiya, K. Kawamura, *J. Chem. Phys.* 114 (22) (2001) 10086
- [8] Mehl. M. J. *Phys. Rev. B* 47 (1933) 2493.
- [9] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 6th ed. (Wiley, New York, 1986).
- [10] M.J. Mehl, J.E. Osburn, D.A. Papaconstantopoulos, M.B. Klein, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 10311.
- [11] Reuss A. *Z Angew Math Mech* 9 (1929) 55.
- [12] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. London* 65 (1952) 350.
- [13] H. Zhang, M.S.T. Bukowinski, *Phys. Rev. B* 44 (1991)2495..
- [14] M. J. Mehl, R. J. Hemley, and L. L. Boyer, *Phys. Rev. B* 33, 8685 (1986).
- [15] D. C. Wallace, *Thermodynamics of Crystals*, Willey, New York , (1972).
- [16] G. Kalpana, B. Palanivel, M. Rajagopalan, *Phys. Rev. B* 52 (1995) 4.
- [17] P. Dufek, P. Blaha, K. Schwarz, *Phys. Rev. B*50, 7279 (1994).
- [18] P.E. Blochl, O. Jepsen, O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 16223.
- [19] R. Ahuja, S. Auluck, J. M. Wills, M. Alouani, B. Jhansoon, O. Eriksson, *Phys. Rev. B* 55 4999 (1997).
- [20] D.R. Penn, *Phys. Rev* 128, 2093 (1962).
- [21] KOURICHE Athmane, Th è s e de Magister, 2009.

Conclusion générale

Dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT), les calculs ont été effectués en utilisant la méthode (FP-LMTO), et pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation on a utilisé l'approximation du gradient généralisée (GGA).

Les propriétés structurales telles que les paramètres de maille (a_0) et le module de compressibilité et son dérivé (B et B'), sont calculées. Les résultats trouvés sont en bon accord avec l'expérimental et d'autres calculs théoriques.

L'étude des propriétés électroniques telle que la structure de bande montre que l'Oxyde de strantum est semi-conducteur avec un gap d'énergie indirect au point de haute symétrie (X-).

Les courbes des densités d'états totales et partielles montrent que le bande de valence et principalement constituées de l'état $4p$ de l'atome (Sr) ainsi une contribution remarquable de l'état $2s$ de l'atome (O), on note aussi une contributions visible de l'état $4d$ de l'atome Sr.

En ce qui concerne les propriétés élastiques nous avons calculés les constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44}), les valeurs trouvées de ces dernières sont très proches de celles de l'expérience et d'autre calculs. le module de Young (E), le module de cisaillement (G), le coefficient de Poisson (ν), le paramètre d'anisotropie (A), sont aussi calculés et comparés avec d'autres résultats.

Pour les propriétés optiques nous avons calculés la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ cette dernier nous a permit de déterminer d'autre grandeur telque l'indice de réfraction $n(\omega)$, le gap optique et le coefficient d'absorption. L'anlyse de la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ confirme l'existence d'un gap d'énergie entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction au point (X-), ces résultats sont vérifiés dans les calculs des propriétés électroniques. A partir du spectre d'absorption de la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ on a déterminé la constante diélectrique $\epsilon_1(0)$

Résumé

Dans ce travail, nous avons présentés une étude sur les propriétés structurales, électroniques, élastiques et optique de SrO (oxide strontium)

Les calculs ont été effectués par la méthode dite FP-LMTO (Full Potential – Linearized Muffin Tin Orbitals) qui est basée sur le formalisme de la fonctionnelle de la densité (DFT), utilisant la Approximation du gradient généralisé (GGA)

Ceci nous a permis de déterminer le paramètre de maille (a_0) optimisé, le module de compressibilité (B) et son dérivé (B'), la structure de bande, la valeur de gap en énergie, les densités d'états totale et partiel, les constantes élastiques, C_{11}, C_{12}, C_{44} , et enfin les propriétés optiques décrit par la fonction diélectrique.

Nous avons trouvé que nos résultats sont proche et en bonne accord avec d'autres résultats théoriques et expérimentales.

Mots clés SrO, DFT, GGA, FPLMTO