

Ministère De l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université des Sciences et de la Technologie d'Oran- Mohamed Boudiaf

Faculté des Sciences
Département de Physique

Spécialité : physique

Option : Traitements des surfaces et structures
des matériaux

M^{elle} ZITOUNI Assia

Mémoire pour l'obtention du Diplôme de Magister

Thème :

**Etude des propriétés structurales, mécaniques et électroniques des
composés XSe(X=In et Ga) par la méthode du premier principe
FP-LMTO**

Le : 07 / 10 / 2010

Devant le Jury composé de :

Président	M. ELCHIEKH Mokhtar	Maitre de conférences (A)	USTO-MB
Rapporteur	M. HIADSI Saïd	Professeur	USTO-MB
Co-Rapporteur	M ABIDRI Bouelam	Maitre de conférences (A)	UDL-SBA
Examineur	M.KADRI Dahane	Maitre de conférences (A)	USTO-MB
Membre invité	M.GHALOUCI Lahouari	Maitre-assistant (A)	USTO-MB

Je dédie ce mémoire

A mes très Chers Parents

A mes frères et Sœurs

A tous ce qui me sont Chers

*A toute la famille «ZITOUNI, BOUBKEUR et
MECHRAOUI »*

*A tous ceux qui ont Apporté leur contribution de près ou de
loin pour la réalisation de ce mémoire*

Remerciements

Je remercie Monsieur **HIADSI Saïd**, professeur à l'université d'Oran, Monsieur **ABIDRI Boualem**, maître de conférences à l'université de Sidi-Bel-Abbès pour m'avoir dirigé au cours de ce travail et pour m'avoir fait bénéficier de leurs compétences scientifiques.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur **ELCHIEKH Mokhtar**, maître de conférences à l'université d'Oran, d'avoir accepté de présider le jury de ce mémoire.

Je remercie sincèrement Monsieur **KADRI Dahane**, maître de conférences à l'université d'Oran, Monsieur **GHALOUCI Lahouari**, maître-assistant à l'université d'Oran d'avoir accepté de faire partie du jury.

Je remercie le bon *Dieu* de m'avoir donné la force et le courage nécessaire afin d'accomplir mes études

Table des matières

Introduction générale	1
-----------------------------	---

Chapitre I Rappels bibliographiques

I. La théorie de la Fonctionnelle de la Densité	2
I.1 -L'équation à plusieurs corps.....	2
I. 2-L'approximation de Born Oppenheimer	5
I. 3-La théorie de fonctionnelle de la densité.....	8
I.3.1-Le théorème de Hohenberg et Khon.....	8
I. 3.2-Les équations de Khon-sham	12
I. 3.3-La fonctionnelle d'échange –corrélation.....	17
I. 3.3.1-Les effets d'échange et de corrélation électroniques.....	18
I. 3.3.2-La notion de trou d'échange-corrélation	20
I. 3.3.3-La fonctionnelle LDA	23
I. 3.3.4-Au-delà de la fonctionnelle LDA : les fonctionnelles GGA, meta-GGA et hybrides..	25
I. 3.3.4.1-Les fonctionnelles GGA	25
I. 3.3.4.2-Les fonctionnelles meta-GGA	27
I. 3.3.4.3- Les fonctionnelles hybrides	28
1.4-La résolution de l'équation de khon-sham	30

Chapitre II Méthodes de calculs

II-1-Les implémentations de la DFT	35
II-1.1-Panorama des principaux choix d'implémentation	35
II-1.2- La méthode onde planes	37
II-1.3- La méthode des pseudopotentiels	38
II-1.4- La méthode LAPW	41
II-1.5-la méthode FP-LMTO.....	44
II-1-5-1- introduction	44
II-1-5-2 – instruction de base	45
II-1-5-3-fonctions de base	46
II-1-5-3-A- sphères muffin-tin.....	46
II-1-5-3-B- transformée de Fourier du pseudo LMTO	48
II-1-6-Fonctions lisses de Hankel « Smooth Hankel functios»	50
II-1-6-1-Propriétés de base	50
II-1-6-2-formalisme des fonctions de Hankel lissées	52
II-1-6-3- Les avantage des fonctions enveloppes lisses de Hankel	53
II-1-7- Intégrale analytique de deux centres	55
II-1-8- Développement autour d'un site.....	56
II-1-9- Augmentation dans la méthode	57
II-1-10- Matrices de chevauchement et Hamiltonien (partie –MT).....	58
II-1-11- la contribution d'échange et de corrélation	58
II-1-12- Les fonctions d'onde	59
II-1-13:calcul de la densité de charge	60

Chapitre III Résultats et discussions

III.1- présentation de la famille III-VI	62
III-2- Composés III-VI, liaison covalente et nature du gap	64
III-3-les propriétés structurales d'InSe et GaSe	66
III-4 ; La pression de transition	72
III-5 : les propriétés élastiques	77
III- 6- : les propriétés électroniques	83
III- 6-1 : structure de bandes	83
III- 6-2 : la densité d'états (DOS) de l'InSe et GaSe	83
III-6-3 : Densité de charge	88
III-7 : propriétés optiques.....	90
Conclusion générale	97
Références	98

Liste des figures

Figure I-1 : (a) : Système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle; (b) : système fictif de fermions indépendants de même énergie et de même densité électronique que le système réel.	14
Figure I-2 Exemple de trou d'échange corrélation obtenu a partir d'une fonctionnelle LDA	21
Figure I- 3 : Représentation schématique du cycle auto-cohérent	33
Figure II- 4 : Visualisation schématique des principaux choix d'implémentation dans la DFT.	36
Figure II- 5 : Représentation schématique du remplacement d'une fonction d'onde	39
Figure II- 6 : Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse pour $l=0$	51
Figure II-7 : Montre la construction de la base améliorée de la fonction Lissée de Hankel. Pour le potentiel constant V_0	54
Figure III.1. : Structure cristalline de l'InSe (a) vue schématique de l'empilement des feuilles. (b) projection dans le plan(010) à gauche et dans le plan(001).(c) zone de Brillouin	64
Figure III.2 : structure de feuilles, O atome de sélénium ; atome da gallium ;a)Représentation en couche ;b) vue en perspective d'une portion de feuille ; c)vue en plan du réseau hexagonal ;d) Déformation N en chaise des réseaux hexagonaux	65
Figure III.3.a : Variation de l'énergie totale de l'InSe en fonction du volume (structure B1).....	68
Figure III.3.b : Variation de l'énergie totale de l'InSe en fonction du volume (structure B2).....	68
Figure III.3.c : Variation de l'énergie totale de l'InSe en fonction du volume (structure B3).....	69
Figure III.4 .a: Variation de l'énergie totale de GaSe en fonction du volume (structure B1).....	70
Figure III.4.b : Variation de l'énergie totale de GaSe en fonction du volume (structure B2).....	70
Figure III.4.c : Variation de l'énergie totale de GaSe en fonction du volume (structure B3).....	71
Figure III.5.a : Energie totale des différentes structures pour l'InSe l'utilisation de la LDA	74
Figure III.5.b : Energie totale des différentes structures pour l'InSe l'utilisation de la GGA	75

Figure III.6.a: Variation de l'énergie totale en fonction du volume obtenu par la LDA pour l'InSe (B1) et l'InSe (B2)	75
Figure III. 6.b: Variation de l'énergie totale en fonction du volume obtenu par la GGA pour l'InSe (B1) et l'InSe (B2)	76
Figure III.7.a. Energie totale des différentes structures pour le GaSe l'utilisation de la LDA	77
Figure III.7.b. Energie totale des différentes structures pour le GaSe l'utilisation de la GGA	77
Figure III.8.a : Variation de l'énergie totale en fonction de la contrainte pour l'InSe (B1) par l'utilisation de la LDA et la GGA	81
Figure III.8.b. Variation de l'énergie totale en fonction de la contrainte pour l'InSe (B1) par l'utilisation de la LDA et la GGA	81
Figure III.9.a. Variation de l'énergie totale en fonction de la contrainte pour le GaSe (B1) par l'utilisation de la LDA et la GGA	82
Figure III.9.b. Variation de l'énergie totale en fonction de la contrainte pour le GaSe (B1) par l'utilisation de la LDA et la GGA	82
Figure III- 10-a : la structure de bande de l'InSe (B1) avec la LDA.....	85
Figure III- 10-b : la densité d'état totale et partielle de l'InSe (B1) avec la LDA	85
Figure III.11.a : la structure de bandes de l'InSe (B1) avec la GGA	86
Figure III.11.b .la densité d'état totale et partielle de l'InSe (B1) avec la GGA	86
Figure III.12.a. la structure de bande du GaSe (B1) avec la LDA	87
Figure III.12.b. la densité d'état totale et partielle du GaSe (B1) avec la LDA.....	87
Figure III.13.a : la structure de bandes du GaSe (B1) avec la GGA.....	88
Figure .III.13.b : la densité d'état totale et partielle du GaSe (B1) avec la GGA.....	88
Figure .III.14.a : contour des densités de charge de l'InSe dans le plan (100).....	90
Figure .III.14.b : Contour des densités de charge de GaSe dans le plan (100).....	90
Figure .III.15.a : la partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique de l'InSe.....	93
Figure .III.15.b : la partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique du GaSe	93

Figure .III.16.a. La partie imaginaire de la fonction diélectrique de l'InSe	95
Figure .III.16.b. la partie imaginaire de la fonction diélectrique de l'InSe	95

Liste des tableaux

Tableau .I.1.Hiérarchie des principales catégories de fonctionnelles d'échange-corrélation.....	17
Tableau .II.2 principaux choix d'implémentation concernant le potentiel, le traitement de l'échange et de corrélation et la base dans le cadre de la DFT	35
Tableau .III.3 : les propriétés structurales de l'InSe et GaSe pour les trois structures.....	72
Tableau .III.4. la pression de transition(Rocksalt-CsCl) par l'utilisation de la GGA pour l'InSe	76
Tableau .III.5. les constantes élastiques C11 ,C12,C44 pour les deux matériaux InSe et GaSe par les deux approximations LDA et GGA pour la structure (B1)	83
Tableau .III.6 : la constante diélectrique statitique et indice de refraction pour l'InSe et GaSe ...	94
Tableau .III.7 : calcul des pics d'absorption de l'InSe et de GaSe.....	96

INTRODUCTION
GENERALE

Introduction Générale

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au laboratoire *T.S.S.M* (traitement de surface et structure des matériaux) dans les activités principales sont la modélisation et la simulation des matériaux. C'est dans cette optique que travaille l'équipe de *LMTO* dirigé par *M^r S.HIADSI* sur les semi-conducteurs lamellaires appartenant à la famille III-VI, au sein de laquelle ce travail de magister a été accompli.

Depuis plusieurs années, un effort de recherche important est consacré aux semi-conducteurs III-VI et spécialement les semi-conducteurs lamellaires pour leurs applications dans plusieurs domaines

Malgré le nombre important d'études qui ont été effectuées sur ces matériaux, un nombre de propriétés est resté incompris.

Les semi-conducteurs III-VI, $XSe(X=In, Ga)$ cristallisent dans la structure Rocksalt

L'objectif de travail de recherche qui m'a été confié est d'étudier les propriétés électroniques (structure de bandes, densité de charge, densité d'états), structurales (pas du réseau, module de rigidité et sa dérivé) et élastiques (constantes élastiques) de l'InSe et GaSe par la méthode *FP-LMTO* associée à la GGA et la LDA, sous l'effet d'une pression hydrostatique

Le travail que nous présentons dans ce mémoire comprend plusieurs parties :

Le premier chapitre, nous avons présenté le fondement de DFT, les équations de Kohn et Shan, et les différentes approximations utilisées pour la détermination du potentiel d'échange et de corrélation.

Dans le deuxième chapitre nous avons parlé des différentes méthodes du premier principe (La méthode des ondes planes augmentées (LAPW), La méthode du pseudo-potentiel, La méthode linéaire des orbitales muffin-tin (*LMTO*)).

Dans le troisième chapitre, nous avons présenté les deux composés InSe et GaSe de la famille III-VI, Nous calculons les propriétés structurales (pas du réseau, module de rigidité et sa dérivée) ainsi que la pression de transition, les constantes élastiques, les propriétés électroniques pour chacun de ces composés, et nous avons terminé ce mémoire par une conclusion générale.

Chapitre I

Le Cadre théorique La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) « density functional theory » fut introduite au milieu des années soixante par Hohenberg et Kohn [1], Kohn et Sham [2]. La contribution de Walter Kohn par la théorie de la fonctionnelle de la densité à la compréhension des propriétés électroniques, en particulier en physique de la matière condensée a été récompensée par le prix Nobel de chimie en 1998. Cette théorie permet en effet une application efficace de principe de base de la mécanique quantique dans des codes de calcul numériques dits *ab initio* pour déterminer les propriétés électroniques de groupements atomiques. La structure électronique est fondamentale car elle détermine directement ou indirectement l'ensemble des propriétés d'un groupement d'atomes, en particulier l'énergie de son état fondamental.

Le but de ce chapitre est d'introduire le plus simplement possible une méthode de calcul de l'énergie de l'état fondamental d'un solide cristallin par application de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

1-la théorie de la fonctionnelle de la densité

1.1- L'équation à plusieurs corps :

La description quantique non-relativiste d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur l'équation de Schrödinger. Une introduction à ce formalisme débute nécessairement par la présentation de l'équation de Schrödinger exacte («**équation à plusieurs corps**») qui sera simplifiée ultérieurement par diverses approximations de manière à ce qu'elle puisse être résolue. Le traitement de ce « problème à plusieurs corps » en mécanique quantique consiste à rechercher les solutions de l'équation de Schrödinger suivante :

$$\hat{H}_T \psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}, t) = i \frac{\partial \psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}, t)}{\partial t} \quad (\text{I-1})$$

Dans laquelle - \hat{H}_T représente l'opérateur hamiltonien total à plusieurs corps

- La fonction d'onde $\psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}, t)$ est une fonction de toutes les coordonnées nucléaires et électroniques et du temps ;

- $\{\vec{R}_I\}$ et $\{\vec{r}_i\}$ représentent les jeux de coordonnées nucléaires et électroniques, respectivement.

De manière à simplifier la notation, la coordonnée de spin n'a pas été introduite. Néanmoins, il convient de noter que la fonction d'onde $\psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}, t)$ dépend aussi des degrés de liberté des spins électroniques.

Dans le cas des processus stationnaires, l'équation de Schrödinger est indépendante du temps et se simplifie selon :

$$\hat{H}_T \psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}, t) = E \psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}, t) \quad (\text{I-2})$$

Où E représente l'énergie du système décrit par $\psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}, t)$

Dans cette équation l'opérateur hamiltonien total \hat{H}_T , associé à un système possédant plusieurs particules en interaction (N noyaux+ M électrons) est la somme de l'opérateur énergie cinétique total, \hat{T}_T , et de l'opérateur décrivant l'ensemble des interactions coulombiennes \hat{V}_T :

$$\hat{H}_T = \hat{T}_T + \hat{V}_T \quad (\text{I-3})$$

L'opérateur hamiltonien non-relativiste total (i.e., traitement non-relativiste de l'énergie cinétique), peut ainsi s'exprimer plus précisément selon l'équation :

$$\hat{H}_T = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{n,e} + \hat{V}_{e,e} + \hat{V}_{n,n} \quad (\text{I-4})$$

Dans laquelle les termes $\hat{T}_n, \hat{T}_e, \hat{V}_{n,e}, \hat{V}_{e,e}$ et $\hat{V}_{n,n}$ correspondent respectivement aux termes suivants, exprimés en unités S.I :

$$\hat{T}_n = - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{R}_I}{M_n} \quad : \text{Énergie cinétique des N noyaux de masse } M_n$$

$$\hat{\mathbf{T}}_e = - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e} : \text{Énergie cinétique des } M \text{ électrons de masse } m_e$$

$$\hat{\mathbf{V}}_{n-e} = - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} : \text{Interaction coulombienne attractive noyau-électron}$$

$$\hat{\mathbf{V}}_{e-e} = - \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} : \text{Interaction coulombienne répulsive électron-électron}$$

$$\hat{\mathbf{V}}_{n-n} = - \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} : \text{Interaction coulombienne répulsive noyau-noyau}$$

Soit :

$$\hat{\mathbf{H}}_T = - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{R}_i}{M_n} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (\mathbf{I-5})$$

Pour un système possédant N atomes et M électrons, le problème à traiter est un problème à (N+M) particules en interaction électromagnétique. A titre d'exemple, un solide comporte typiquement de l'ordre $\sim 10^{25}$ électrons de valence qui sont mutuellement en interaction et en déplacement dans le champ électromagnétique de $\sim 10^{24}$ cœur d'ions qui sont également en interaction mutuelle. La complexité de ce problème serait trop importante pour qu'il puisse être résolu sans aucune simplification supplémentaire. Les trois niveaux principaux de simplification généralement utilisés sont :

1. L'approximation de Born-Oppenheimer (premier niveau d'approximation)
2. L'approximation Hartree-Fock ou le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (deuxième niveau d'approximation)
3. Les approximations inhérentes à la résolution des équations (troisième niveau d'approximation)

1.2-l'approximation de Born-Oppenheimer :

L'approximation de Born-Oppenheimer [3] offrant la possibilité de traiter séparément les électrons et les noyaux d'un système réel dans les calculs *ab initio*, s'appuie sur l'importante différence de masse entre les deux familles de particules. Le rapport de la masse de l'électron sur la masse du cœur de l'ion m_e/M_n est en effet toujours inférieur à 5.10^{-4} et est ordinairement inférieur à 10^{-5} (pour des atomes lourds que le calcium). Cette observation implique que les noyaux sont caractérisés par des mouvements beaucoup plus lents que les déplacements concernant les électrons du système. La différence importante de masse entre ces deux catégories de particules impose de ce fait que la relaxation électronique soit instantanée relativement aux mouvements nucléaires. En d'autres termes, cela signifie que l'échelle de temps associée aux excitations électroniques, qui est proportionnelle à l'inverse de la largeur de bande de transition électronique, est usuellement plus petite que celle caractérisant les ions c'est-à-dire l'inverse des fréquences de photons. Par conséquent, la configuration électronique peut être considérée comme étant totalement relaxée dans son état fondamental à chaque position que les ions prennent durant leur mouvement. Cette observation offre la possibilité de découpler les mouvements nucléaires et électroniques de sorte que l'on peut envisager la séparation des variables électroniques et nucléaire. La fonction d'onde totale du système peut, dans ce cas, être écrite comme le produit d'une fonction d'onde décrivant les noyaux $\phi(\vec{R})$, et d'une autre fonction d'onde décrivant les électrons et ne dépendant que de façon paramétrique des positions ioniques $\psi_R(\vec{r})$:

$$\psi_R(\vec{R}, \vec{r}) = \phi(\vec{R})\psi_R(\vec{r}) \quad (\text{I-6})$$

Où $\vec{R} = \{\vec{R}_j\}$ est le jeu de toutes les coordonnées nucléaires et $\vec{r} = \vec{r}$ est la même quantité pour tous les électrons contenus dans le système.

Dans cette approximation, la résolution de l'équation de Schrödinger revient à calculer les énergies électroniques pour des positions nucléaires fixées : les noyaux sont « privés de leur statut dynamique » et de sont réduits à une charge positive qui est devenue « externe » au nuage électronique. Le problème à $(N+M)$ corps a été simplifié dans la mesure où les seules particules à considérer sont désormais les M électrons chargés négativement et se déplaçant dans le potentiel maintenant externe des noyaux. Dans cadre de cette approximation, on peut alors considérer que les électrons peuvent être traités de

façon adiabatique, le traitement adiabatique consiste à négliger les termes couplés ($i \neq j$) non-adiabatique (interaction électron-phonon) qui proviennent de l'opérateur cinétique des noyaux agissant sur la fonction d'onde électronique $\psi_R(\vec{r})$. Les conséquences de cette double simplification peuvent être mesurées en évaluant l'évolution des termes contenus dans l'hamiltonien total du système (équation (I-4) et (I-5)) et le nouvel hamiltonien issu de l'approximation de Born-Oppenheimer (équation (I-7) et (I-8)) :

$$\hat{\mathbf{H}}_e = \hat{\mathbf{T}}_e + \hat{\mathbf{V}}_{n,e} + \hat{\mathbf{V}}_{e,e} (+ \hat{\mathbf{V}}_{n,n} = \hat{\mathbf{V}}_{ext} = \mathbf{C}^{ste} \quad (\text{I-7})$$

$$\hat{\mathbf{H}}_T = - \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \left[+ \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 z_i z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} = \mathbf{C}^{ste} \right] \quad (\text{I-8})$$

Le terme d'énergie cinétique nucléaire, indépendant des électrons, s'annule ($\hat{\mathbf{T}}_n = 0$), la corrélation dans l'énergie potentielle attractive électron-noyau est éliminée et le terme d'énergie potentielle de répulsion noyau-noyau devient une constante évaluée simplement pour une géométrie déterminée. Les parties non constantes de l'hamiltonien issues de cette double approximation de Born-Oppenheimer et adiabatique sont ainsi l'énergie cinétique du gaz d'électrons, l'énergie potentielle due aux interactions électron-électron et l'énergie potentielle des électrons dans le potentiel désormais externe des noyaux. L'hamiltonien n'est de ce fait constitué que par des contributions de type électronique (mono- : $\hat{\mathbf{T}}_e$, $\hat{\mathbf{V}}_{n-e}$ et *biélectronique* : $\hat{\mathbf{V}}_{e-e}$). En dehors du nombre d'électrons propre au système, ces parties peuvent être considérées comme étant universelles. L'information spécifique au système – nature des noyaux et des positions atomiques – est contenue entièrement dans $\hat{\mathbf{V}}_{ext} \propto \hat{\mathbf{V}}_{n-n}$. Dans la majeure partie des systèmes, cette approximation correspond à une simplification raisonnable étant donné que les termes négligés sont de l'ordre du rapport entre la masse électronique effective et la masse ionique, m_e/m_n , et sont par conséquent inférieurs à 10^{-4} . Cet ordre de grandeur est plus faible que les erreurs commises généralement à partir des autres approximations utilisées pour résoudre l'équation de Schrödinger.

Il convient de noter toutefois que cette approximation n'a par essence de validité que dans le cadre des processus chimiques adiabatiques (processus chimiques dans lesquels le système n'effectue aucune transition d'un état électronique à un autre) dans la mesure où elle impose de négliger les termes couplés non-adiabatiques. Cela correspond à restreindre la fonction d'onde à une seule surface d'énergie potentielle (SEP) électronique. Pour les processus non-adiabatiques (ou « diabatiques ») tels que les processus photochimiques, plusieurs SEPs (fondamentale et excitée(s)) peuvent intervenir. Par ailleurs, l'approximation de Born-Oppenheimer doit également être utilisée avec discernement lorsque les phénomènes physico-chimiques étudiés sont basés sur une relation étroite entre la mobilité des noyaux et les effets électroniques, tels que la conduction polaronique ou la supraconductivité.

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 un problème à plusieurs corps. La nouvelle fonction d'onde totale du système dépend des coordonnées de tous les électrons et ne peut pas être découpée en contributions à une seule particule en raison de leur interaction mutuelle de sorte que le problème est beaucoup trop complexe pour être résolu dans des calculs utilisant les ressources informatiques actuelles. En raison de cette difficulté, des approximations supplémentaires sont requises pour réaliser de façon effective la résolution de l'équation de Schrödinger pour les matériaux réels.

I.3 – La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

I.3.1 – Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

Dans le formalisme de la théorie de la Fonctionnelle de la Densité, l'utilisation de la densité de charge comme fonction principale permet de reformuler le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger électronique dans un langage de type champ moyen classique (Hartree) qui conduit néanmoins en principe à la solution exacte pour l'état fondamental. Elle fournit une simplification conceptuelle considérable de ce problème étant donné qu'elle réduit le nombre de degrés de liberté de $3M$ (où M représente le nombre d'électrons du système – ramené au nombre d'électrons contenus dans la maille pour un système cristallin), aux degrés de liberté d'une fonction scalaire dans l'espace à trois dimensions, i.e. 3. Cette formulation de l'équation de Schrödinger basée sur la densité électronique, $\rho(\vec{r})$ est la conséquence des deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [1] présentés ci-après.

- Premier théorème de Hohenberg et Kohn :

Si on considère un gaz d'électrons, le potentiel externe agissant sur ces particules détermine l'état fondamental de ce système et la densité de charge correspondante. Ainsi, toutes les quantités physiques concernant cet état (comme par exemple l'énergie totale du système) sont des fonctionnelles du potentiel externe. Comme cela a été démontré initialement par Hohenberg et Kohn [1], en raison de la correspondance biunivoque existant entre le potentiel externe \hat{V}_{ext} et la densité électronique de l'état fondamental $\rho(\vec{r})$ (i.e : $\rho(\vec{r}) \leftrightarrow \hat{V}_{ext}$, permettant d'exprimer le premier comme une fonctionnelle de la deuxième), *l'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique, soit :*

$E = E[\rho(\vec{r})]$. Ce résultat constitue le premier théorème de Hohenberg et Kohn [1]. Ce théorème est à la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité et explique l'appellation donnée à cette théorie. A la différence de la méthode Hartree-Fock, dans laquelle l'énergie totale du système est une fonctionnelle de la fonction d'onde, l'énergie totale du système à l'état fondamental est définie dans le formalisme de la DFT comme une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental.

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 attendue de l'état fondamental de toute observable \hat{O} est une fonctionnelle unique de la densité électronique exacte à l'état fondamental : $\langle \hat{O} \rangle = \mathcal{O}[\rho(\vec{r})]$. 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 $\rho(\vec{r})$. Dans la mesure où la relation entre la propriété considérée et la densité de charge a été établie : $\rho(\vec{r}) \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow |\psi[\rho(\vec{r})]\rangle \Rightarrow \langle \hat{O} \rangle = \langle \psi[\rho(\vec{r})] | \hat{O} | \psi[\rho(\vec{r})] \rangle$. 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 à la fois de la densité de spin up (\uparrow) et de la densité de spin down (\downarrow) : $E = E[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})]$; $\mathcal{O} = \mathcal{O}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})]$

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 $E[\rho(\vec{r})]$ selon l'expression :

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{I-9})$$

dans laquelle $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn et $V_{ext}(\vec{r})$ représente le potentiel externe agissant sur ces particules.

- Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn :

Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn [1] est un principe variationnel analogue à celui proposé initialement dans l'approche Hartree-Fock pour une fonctionnelle de la fonction d'onde ($\frac{\delta E[\psi]}{\delta \psi} = 0$) mais appliqué cette fois à une fonctionnelle de la densité

$$\text{électronique} \quad \left. \frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \right| = 0 \quad (\text{I-10})$$

Où $\rho_0(\vec{r})$ est la densité électronique exacte de l'état fondamental du système.

Ce deuxième théorème [2] peut être énoncé de la façon suivante :

- Pour un potentiel \widehat{V}_{ext} 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 :

$$G[\rho(\vec{r})]=\int \rho(\vec{r})d\vec{r} - M \quad (\text{I-11})$$

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 :

$$A[\rho(\vec{r})]=E[\rho(\vec{r})]-\mu G[\rho(\vec{r})] \quad (\text{I-12})$$

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

$$\delta A[\rho(\vec{r})]=\int \frac{\delta A[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \delta \rho(\vec{r}) d\vec{r} = 0$$

Soit:

$$\delta \{ E[\rho(\vec{r})] - \mu [\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - M] \} = 0 \quad (\text{I-13})$$

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

$$\frac{\delta A[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = \{ E[\rho(\vec{r})] - \mu [\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - M] \} = \frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} - \mu \frac{\delta}{\delta \rho(\vec{r})} [\int \rho(\vec{r}) d\vec{r}] = \frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} - \mu \quad (\text{I-14})$$

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

$$\begin{aligned} \delta A[\rho] &= \left[\int \frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} - \mu \right] \delta \rho(\vec{r}) d\vec{r} = 0 \\ &\Leftrightarrow \int \frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \delta \rho(\vec{r}) d\vec{r} = \int \mu \delta \rho(\vec{r}) d\vec{r} \end{aligned}$$

$$\Leftrightarrow \int \frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta[\rho(\vec{r})]} = \mu \quad (\text{I-15})$$

Il reste alors à calculer la dérivée fonctionnelle de $E[\rho(\vec{r})]$. D'après l'équation (I-9), cette dérivée fonctionnelle s'exprime selon :

$$\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta[\rho(\vec{r})]} = V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta F_{hk}[\rho(\vec{r})]}{\delta[\rho(\vec{r})]} \quad (\text{I-16})$$

En remplaçant l'équation (I-16) dans l'expression (I-15), on obtient l'équation suivante :

$$\mu = \frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta[\rho(\vec{r})]} = V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta F_{hk}[\rho(\vec{r})]}{\delta[\rho(\vec{r})]} \quad (\text{I-17})$$

dans laquelle la quantité μ 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 $F_{hk}[\rho(\vec{r})]$ 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 [2] établies dans l'objectif de fournir les fondements nécessaires pour exploiter de façon effective les théorèmes de Hohenberg et Kohn [1].

I.3.2 – Les équations de Kohn-Sham

L'idée d'utiliser la densité électronique en tant que fonction fondamentale dans la théorie quantique des atomes, molécules et solides a pour origine les débuts de la mécanique quantique avec les travaux de Thomas [4] et Fermi [5] basés sur l'hypothèse du gaz d'électrons homogène selon laquelle la densité en un point \vec{r} n'est pas influencée par la densité au point $(\vec{r}+d\vec{r})$. Peu de temps après la formulation des lois de la mécanique quantique, Thomas et Fermi avaient en effet déjà tenté d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur. Le point faible de cette démarche résidait cependant dans le fait que la précision obtenue était inférieure à celle de la méthode Hartree-Fock dans la mesure où le terme d'échange-corrélation n'était pas représenté. Dirac [7] a apporté une amélioration de cette théorie en ajoutant au modèle de Thomas et Fermi une énergie

d'échange fonctionnelle de la densité électronique. Cependant, le terme de corrélation électronique demeurerait toujours absent dans cette approche de Thomas-Fermi-Dirac. Par ailleurs, l'expression de l'énergie cinétique en fonction de la seule densité électronique était insuffisante et ne lui permettait pas de rendre compte de manière satisfaisante de la distribution électronique qui aurait nécessité de considérer également le gradient de la densité pour traduire les variations rapides de densité dans cette distribution de charge. C'est finalement l'approche proposée par Kohn et Sham [2] qui s'est imposée, étant donné que le seul terme qu'elle laisse indéterminé constitue la plus faible contribution à l'énergie totale du système, i.e. le terme d'échange-corrélation, et dont elle fournit une approximation. Cette approche est constituée de deux approximations permettant de transformer les théorèmes de Hohenberg et Kohn en une théorie exploitable d'un point de vue pratique :

1 - le système réel étudié est redéfini comme un système de fermions fictifs sans interaction et de même densité $\rho(\vec{r})$ que celle caractérisant le système réel, de façon à faire apparaître les termes d'interaction interélectronique comme des « corrections » aux autres termes ;

2 - des orbitales mono-particules sont introduites afin de traiter le terme d'énergie cinétique des électrons de façon plus précise qu'elle ne l'était dans le cadre de la théorie de Thomas-Fermi.

Première approximation : transformation du système réel interactif en un système fictif non interactif,

Selon le premier théorème de Hohenberg et Kohn [1], la fonctionnelle $E[\rho(\vec{r})]$ peut-être écrites selon l'expression :

$$\mathbf{E}[\rho(\vec{r})] = \mathbf{F}_{Hk}[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (\mathbf{I-9})$$

dans laquelle $F_{Hk}[\rho(\vec{r})]$ représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn et $V_{ext}(\vec{r})$ représente le potentiel externe agissant sur ces particules.

La fonctionnelle $F_{Hk}[\rho(\vec{r})]$ est indépendante du potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ et est par conséquent valable quel que soit le système étudié. Elle contient une composante d'énergie cinétique des électrons, $T_e[\rho(\vec{r})]$ et une composante d'interaction de Coulomb mutuelle des

électrons $V_{e-e}[\rho(\vec{r})]$. La minimisation de cette fonctionnelle avec la condition que le nombre total de particules M soit préservé : $\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = M$ fournit directement l'énergie totale du système et la densité de charge de l'état fondamental, à partir de laquelle toutes les autres propriétés physiques peuvent être extraites. Malheureusement, la fonctionnelle universelle $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$, n'est pas connue en pratique et, de manière à transformer cette relation en un outil utile, Kohn et Sham [2] ont introduit un développement supplémentaire qui consiste à remplacer le problème interactif original en un auxiliaire, non interactif.

L'approche de Kohn-Sham réalise en effet une correspondance exacte entre la densité électronique et l'énergie de l'état fondamental d'un système constitué de fermions **non interactifs** placés dans un *potentiel effectif* et le système réel à plusieurs électrons en interaction soumis au potentiel réel. Ainsi, la densité électronique et l'énergie du système réel sont conservées dans ce système fictif (Figures I-1 a) et (figure I-1-b).

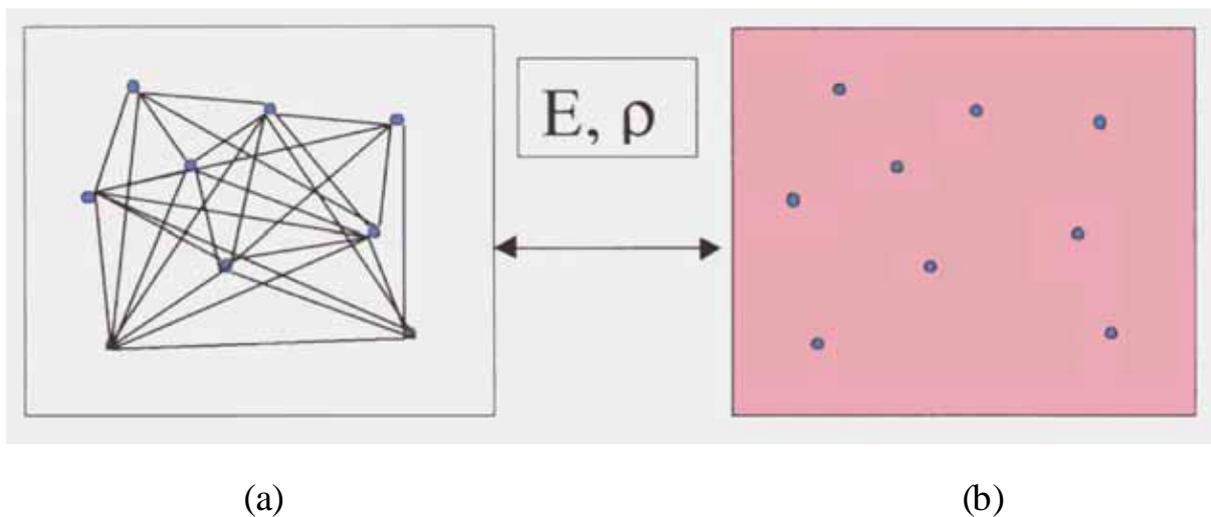


Figure I-1 : (a) : *Système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle;*
 (b) : *système fictif de fermions indépendants de même énergie et de même densité électronique que le système réel.*

Pour ce système fictif de particules de type fermions mais non interactives, le théorème de Hohenberg et Kohn s'applique également. La fonctionnelle de la densité $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ pour le système interactif peut de ce fait être exprimée comme la somme de l'énergie cinétique du gaz d'électrons non interactif caractérisé par la même densité que celle du système réel, l'interaction de Coulomb classique entre les électrons décrite à travers leur densité de charge

(i.e. le terme d'Hartree) et une fonctionnelle additionnelle décrivant l'interaction interélectronique non fournie à partir du système non interactif, $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$:

$$F_{Hk}[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}\rho(\vec{r}) \quad (\text{I-18})$$

avec $V_{ext}\rho(\vec{r}) = \int \hat{V}_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}$ et $E_H[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}'$: fonctionnelle correspondant à la composante d'Hartree de l'énergie de répulsion électron-électron ($\equiv J$)

La fonctionnelle $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est appelée « **énergie d'échange-corrélation** » et rend compte des effets à plusieurs corps qui ne sont pas décrits dans les autres termes. Ce terme contient toutes les différences entre le système fictif non interactif et le système réel interactif (incluant des corrections à la fois de l'interaction de Coulomb et de l'énergie cinétique : i.e.

$F_{xc}[\rho(\vec{r})] = (T[\rho(\vec{r})] - T_s[\rho(\vec{r})]) + (V_{e-e}[\rho(\vec{r})] - V_H[\rho(\vec{r})])$ de sorte que l'approche de Kohn-Sham consiste à confiner l'ignorance initiale de $F_{Hk}[\rho(\vec{r})]$ entière dans un terme unique de faible amplitude : $F_{xc}[\rho(\vec{r})]$. La différence entre l'énergie cinétique réelle, $T[\rho(\vec{r})]$, et l'énergie des fermions non interactifs de Kohn-Sham, $T_s[\rho(\vec{r})]$ étant relativement faible, elle est fréquemment négligée, expliquant l'appellation d'« énergie d'échange-corrélation » donnée à la fonctionnelle $F_{xc}[\rho(\vec{r})]$ qui traduit uniquement la différence entre l'énergie coulombienne du système réel, $V_{e-e}[\rho(\vec{r})]$ et l'énergie coulombienne des fermions non interactifs de Kohn-Sham, $V_H[\rho(\vec{r})] \cong (V_{e-e}[\rho(\vec{r})] - V_H[\rho(\vec{r})])$

Ce formalisme apporte de ce fait une importante simplification conceptuelle concernant la minimisation de la fonctionnelle $F_{Hk}[\rho(\vec{r})]$ (en tenant compte de la contrainte donnée par la conservation du nombre total de particules) pour obtenir les propriétés physiques et chimiques du système réel à l'état fondamental.

Deuxième approximation : formulation de l'énergie cinétique en utilisant une approche orbitale

La formulation exacte de l'énergie cinétique, T , pour le système à l'état fondamental est la suivante :

$$T = \sum_i^M n_i \langle \varphi_i^* | -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\nabla^2}{m_e} | \varphi_i \rangle \quad (\text{I-19})$$

Ou les φ_i sont les spin-orbitales naturelles et n_i leur nombre d'occupation respectif. Le principe de Pauli impose la condition : $0 < n_i < 1$

Kohn et Sham ont ainsi mis à profit le système fictif de fermions non-interactifs pour décrire l'énergie cinétique qui est également selon le premier théorème de Hohenberg et Kohn [1], une fonctionnelle de la densité :

$$T_s[\rho(\vec{r})] = \sum_i^M \langle \varphi_i^* | -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\nabla^2}{m_e} | \varphi_i \rangle \quad (\text{I-20})$$

Cette équation n'est valable que dans le cadre des fonctions d'onde déterminantales décrivant un système à M orbitales dépourvues de toute interaction mutuelle ($n_i = 1$ pour les M orbitales et $n_i = 0$ pour le reste).

Equations de Kohn-Sham :

Dans le formalisme de Kohn-Sham, l'équation fondamentale de la DFT présentée au niveau du paragraphe précédent, s'exprime, en appliquant le principe variationnel de Hohenberg et Kohn [1], selon l'équation :

$$\mu = V_{\text{eff}}(\vec{r}) + \frac{\delta T_s[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{I-21})$$

Dans laquelle le potentiel effectif formulé en tant que fonctionnelle de la densité est donné par

$$V_{\text{eff}}(\vec{r}) = V_{\text{eff}}[\rho(\vec{r})] = V_{\text{eff}}(\vec{r}) + \frac{\delta E_H[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = V_{\text{ext}}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}(\vec{r}) \quad (\text{I-22})$$

Ou $V_{xc}(\vec{r})$ est le potentiel d'échange corrélation, dérivée fonctionnelle de $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ par rapport à $\rho(\vec{r})$: $V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}$, et ou

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^M |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{I-23})$$

Au sein du modèle de particules de type fermions non interactives, la densité électronique peut être décrite comme une somme de densités mono-particule.

L'approche de Kohn-Sham réduit ainsi le problème « à plusieurs électrons » en des équations mono-électroniques.

L'équation (I-21) est identique à celle issue des théorèmes de Hohenberg et Kohn [6]

à la différence près que le système considéré dans le cadre de l'approche de Kohn-Sham est un système de fermions non-interactifs se déplaçant dans un potentiel effectif $V_{eff}(\vec{r})$

L'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de cette approche de Kohn-Sham est ainsi de la forme :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2} \frac{\nabla^2}{m_e} + V_{eff}(\vec{r}) \right] |\varphi_i(\vec{r})\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i(\vec{r})\rangle \quad (\text{I-24})$$

Les équations (I-22, I-24) correspondent aux équations de Kohn-Sham. Elles doivent être résolues de façon auto-cohérente, i.e. en débutant à partir d'une certaine densité initiale, un potentiel $V_{eff}(\vec{r})$ est obtenu pour lequel l'équation (I-24) est résolue et une nouvelle densité électronique est alors déterminée. A partir de cette nouvelle densité, un nouveau potentiel effectif « amélioré » peut être calculé. Ce processus est répété de façon auto-cohérente jusqu'à ce que la convergence soit atteinte, i.e. jusqu'à ce que la nouvelle densité électronique soit égale ou très proche de la précédente (i.e. correspondant au critère de convergence fixé).

Le coût de la résolution des équations de Kohn-Sham est formellement en $(M)^3$ et cette caractéristique implique que la DFT est beaucoup plus appropriée pour le traitement des systèmes étendus (molécules de taille importante, solides) comparativement au formalisme Hartree-Fock dont le coût est exponentiel vis-à-vis du nombre d'électrons.

I.3.3 – La fonctionnelle d'échange-corrélation

L'élaboration des équations de Kohn-Sham a permis de mettre en évidence le fait que la seule fonctionnelle de la densité demeurant inconnue au sein de ce formalisme correspond à la fonctionnelle d'échange-corrélation, $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$. Afin de résoudre les équations de Kohn-Sham, diverses fonctionnelles d'échange-corrélation ont de ce fait été envisagées. Historiquement, la première fonctionnelle proposée correspond à celle basée sur l'approximation de la densité locale (LDA : Local Density Approximation) [1-2] qui considère le système électronique comme un gaz d'électrons localement uniforme. D'autres fonctionnelles ont par la suite été élaborées dans l'objectif d'améliorer le traitement de l'échange et de la corrélation proposé au niveau LDA. Ces fonctionnelles constituent des tentatives de prise en compte de la non-homogénéité et du caractère non-local de la distribution électronique.

La hiérarchie actuelle des principales catégories de fonctionnelles utilisées couramment est décrite de façon schématique dans le (Tableau I-1) (ordre de précision décroissant du haut vers le bas du tableau).

Famille de fonctionnelle	Dépendance
Hybride	Echange
exact $ \nabla\rho(\vec{r}) , \rho(\vec{r})$	
meta-GGA	$ \nabla\rho(\vec{r}) , \nabla^2\rho(\vec{r}), \tau(\vec{r})$
GGA	$ \nabla\rho(\vec{r}) , \rho(\vec{r})$
LDA	$\rho(\vec{r})$

Tableau I-1 : Hiérarchie des principales catégories de fonctionnelles d'échange-corrélation

Dans le formalisme de l'écriture des fonctionnelles d'échange-corrélation, la dépendance de E_{xc} vis-à-vis de la densité électronique est exprimée comme une interaction entre la densité électronique et une « densité d'énergie » dépendante de la densité électronique, $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] \approx \int \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{I-25})$$

Dans cette expression, la densité électronique est une densité par unité de volume tandis que la densité d'énergie est formulée par particule. Cette densité d'énergie, $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$, est traitée comme une somme des contributions d'échange et de corrélation, *i.e.*

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c[\rho(\vec{r})] \approx \int \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \int \varepsilon_c[\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{I-26})$$

La recherche de fonctionnelles d'échange-corrélation est étroitement associée à la notion de trou d'échange-corrélation, qui constitue le concept clé de ce formalisme. La notion de trou d'échange-corrélation sera présentée dans le paragraphe I.3.3.2. Le paragraphe I.3.3.1 apporte préalablement une description plus explicite des effets d'échange et de corrélation

I.3.3.1 – Les effets d'échange et de corrélation électronique

Les effets résultant des interactions entre les électrons sont répertoriés selon deux catégories : l'échange et la corrélation.

L'effet d'échange résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde vis-à-vis de l'échange des coordonnées électroniques. Il correspond au principe de Pauli qui stipule que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Ce terme est

indépendant de la charge de l'électron et est pris en compte de façon exacte dans la théorie Hartree-Fock en conséquence de l'antisymétrie du déterminant de Slater.

Les effets de corrélation peuvent être subdivisés en deux catégories : la corrélation dynamique et la corrélation non-dynamique.

La composante *dynamique* désigne la corrélation entre les mouvements électroniques résultant de la répulsion interélectronique coulombienne en $\frac{1}{|r-r'|}$. Elle correspond essentiellement à des effets de corrélation pour des électrons de coeur. Contrairement à l'effet d'échange, cette contribution est due à la charge de l'électron mais est en revanche indépendante de la nature du spin. Cet effet est négligé au-delà du champ moyen dans l'approche Hartree-Fock originelle. On peut ainsi considérer que cette contribution correspond à la différence entre l'énergie exacte du système et l'énergie déterminée au niveau Hartree-Fock. La déficience du modèle Hartree-Fock provient de la représentation de la fonction d'onde en termes d'une configuration électronique unique, qui est inadaptée pour traiter la corrélation entre les mouvements des différents électrons. L'amélioration du modèle Hartree-Fock résulte de la prise en considération de cet effet de corrélation électronique en utilisant une combinaison linéaire de plusieurs configurations électroniques à travers diverses catégories de méthodes telles que la méthode de perturbation à plusieurs corps Møller-Plesset (MP) [8], l'Interaction de Configuration [9], ou la méthode des moments (i.e. Coupled Cluster) [10].

La corrélation *non-dynamique* fait référence aux autres déficiences de la prise en considération des effets de corrélation électronique. Il s'agit en particulier de la contribution de corrélation gauche-droite due à la localisation instantanée des électrons sur des fragments différents. Cet effet revêt une importance dans le cas des processus de dissociation moléculaire qui ne peuvent pas être décrits correctement sans faire appel à cette corrélation. A titre d'exemple, si l'on considère la dissociation d'une molécule homo-atomique, l'échange réduit la probabilité de pair (i.e. la probabilité de trouver un électron en \vec{r}_2 lorsque un électron est situé en \vec{r}_1) de façon égalitaire pour chacun des deux fragments. La corrélation non dynamique permet de pallier cette déficience en diminuant la probabilité de pair au niveau du site de l'électron de référence (\vec{r}_1) et d'augmenter cette probabilité sur l'autre site (\vec{r}_2). L'effet de corrélation non-dynamique est pris en considération dans les méthodes de type SCF Multi-Configurationnel, i.e. MCSCF (Multiconfigurational Self Consistent Field) [11].

A la différence de la théorie Hartree-Fock, la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité traite les effets d'échange et de corrélation de façon approximative au moyen de la définition d'une fonctionnelle d'échange-corrélation. Elle permet ainsi d'intégrer à son formalisme le traitement de l'énergie de corrélation électronique.

I.3.3.2 – La notion de trou d'échange-corrélation

Sur le plan de la détermination de l'énergie d'échange-corrélation, $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ il s'est avéré utile d'introduire le concept de trou d'échange-corrélation qui a été défini de manière à corriger les erreurs commises du point de vue de l'énergie de répulsion coulombienne interélectronique en supposant un comportement classique de cette énergie, i.e. en exprimant

$$V_{e-e}[\rho(\vec{r})] = \left\langle \psi \left| \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right| \psi \right\rangle \text{ selon l'expression}$$

$$\left\langle \psi \left| \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right| \psi \right\rangle = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_1 - r_2} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\bar{\rho}_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (\text{I-27})$$

dans laquelle le premier et le deuxième terme de la section de droite représentent respectivement la répulsion interélectronique classique, $V_H[\rho(\vec{r})]$ et la correction aux erreurs dues à la simple considération de l'énergie coulombienne classique (*i.e.*

$V_{e-e}[\rho(\vec{r})] - V_H[\rho(\vec{r})]$). Ce deuxième terme de l'expression (I-27) fait apparaître la notion de trou d'échange-corrélation moyen, représentant quant à elle la fonction de corrélation de paire moyenne. Cette fonction traduit la probabilité de trouver un électron en \vec{r}_2 si un électron est déjà situé en \vec{r}_1 . La notation souligne le fait que le trou est centré sur la position de l'électron 1 et est évalué à partir de celle-ci comme une fonction des coordonnées spatiales restantes, définissant \vec{r}_2 .

La notion de trou d'échange-corrélation permet de rendre compte de la diminution de densité engendrée dans tout l'espace par la présence d'un électron en un point donné, \vec{r}_1 : Chaque électron tend à créer un fossé de la densité électronique autour de lui de manière à être suffisamment éloigné des autres électrons (Figure 2). Dans la mesure où ce trou d'échange corrélation traduit une diminution de la densité électronique, il est habituellement négatif. Il obéit à la règle de sommation suivante :

$$\int \bar{\rho}_{xc}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) d\vec{r}_2 = \int \rho(\vec{r}_2) \bar{h}_{xc}(\vec{r}_1; \vec{r}_2) d\vec{r}_2 = -1 \quad (\text{I-28})$$

Cette équation signifie que la distribution de charge du trou contient exactement un électron et rend compte de la faible probabilité de trouver un électron à proximité d'électron situé en \vec{r}_1 . Elle indique également que ce trou sera d'autant plus profond qu'il présente un degré de localisation élevé.

Pour chacune des fonctionnelles qui seront présentées ci-après, la règle de sommation fournie par l'équation (I-28) peut être utilisée pour contrôler la qualité de l'approximation effectuée pour le traitement de l'échange-corrélation. En tenant compte de la symétrie sphérique de l'interaction coulombienne, une estimation du trou d'échange corrélation peut être réalisée en considérant qu'il est suffisant, en première approximation, de reproduire les propriétés de moyenne sphérique de ce trou, qui sont déjà beaucoup moins complexes à approcher.

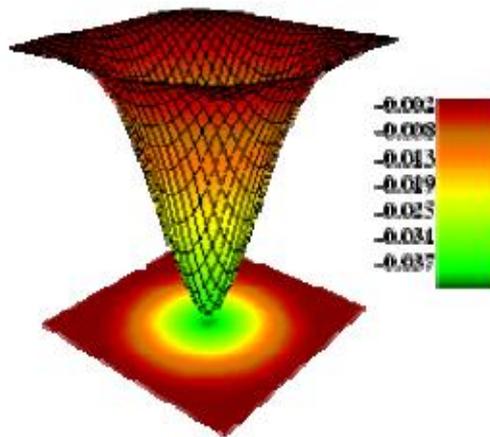


Figure I-2 Exemple de trou d'échange corrélation obtenu a partir d'une fonctionnelle LDA

Le trou d'échange-corrélation, $\bar{\rho}_{xc}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)$, est traditionnellement décomposé en ses contributions d'échange et de corrélation, selon l'expression :

$$\overline{\rho}_{xc}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) = \overline{\rho}_x^{\sigma_1 = \sigma_2}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) + \overline{\rho}_c^{\sigma_1 \sigma_2}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \quad (\text{I-29})$$

Dans laquelle $\overline{\rho}_x^{\sigma_1 = \sigma_2}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)$ et $\overline{\rho}_c^{\sigma_1 \sigma_2}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)$ représentent, respectivement, le trou d'échange, également appelé trou de Fermi, et le trou de corrélation, également appelé **trou de Coulomb**. Le trou d'échange vérifie la règle de sommation :

$$\int \overline{\rho}_x^{\sigma_1 = \sigma_2}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) d\vec{r}_2 = -1 \quad (\text{I-30})$$

tandis que le trou de corrélation vérifie cette autre règle de sommation (en conséquence des équations (I-29) et (I-30)) :

$$\overline{\rho}_c^{\sigma_1 \sigma_2}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) = 0 \quad (\text{I-31})$$

Parmi ces deux contributions, le trou d'échange est celui qui permet d'apporter la correction à un effet connu sous le nom de « self-interaction ». Cet effet résulte de l'utilisation de fonctions d'onde indépendantes et a pour conséquence d'introduire dans l'expression de la répulsion interélectronique de Hartree, $V_H[\rho(\vec{r})]$ des termes d'auto-interaction coulombiennes des électrons. A la différence du trou d'échange – qui est toujours négatif – le trou de corrélation change de signe en fonction de l'éloignement des électrons. Il est négatif à proximité des électrons en raison de la répulsion, mais changera de signe une ou plusieurs fois pour des distances plus importantes de manière à assurer la nullité de l'intégrale. Le trou de corrélation permet de réduire la probabilité de trouver un électron à proximité de l'électron de référence et augmente la probabilité de trouver un électron à une distance plus éloignée de cet électron situé en \vec{r}_1 .

Comme cela a été présenté précédemment, la fonctionnelle d'échange-corrélation se doit de tenir compte non seulement de la différence d'énergie ($V_{e-e}[\rho(\vec{r})] - V_H[\rho(\vec{r})]$), qui vient d'être énoncée sur la base de la notion de trou d'échange-corrélation, mais également de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel,

$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = (T[\rho(\vec{r})] - T_s[\rho(\vec{r})]) + (V_{e-e}[\rho(\vec{r})] - V_H[\rho(\vec{r})])$. En pratique cependant, la plupart des fonctionnelles modernes ne tentent pas de reproduire cette fraction d'énergie d'échange-corrélation de manière explicite. Ce terme est soit ignoré en raison de sa faible contribution, soit introduit à partir de la construction d'une fonction de trou analogue à celle présentée

précédemment à la différence près qu'elle permet également d'introduire la différence d'énergie cinétique entre les systèmes interactif et non interactif. De plus, pour de nombreuses fonctionnelles, des paramètres empiriques sont introduits par ajustement à des données expérimentales qui permettent d'inclure une certaine correction d'énergie cinétique.

I.3.3.3 – La fonctionnelle LDA :

Dans l'approximation de la densité locale (Local Density Approximation) [12], il est supposé que la densité électronique peut être traitée localement sous la forme d'un gaz d'électrons uniforme. En d'autres termes, cette approche consiste à effectuer les deux hypothèses suivantes :

- 1- les effets d'échange-corrélation sont dominés par la densité située au point \vec{r}
- 2- la densité $\rho(\vec{r})$ est une fonction variant lentement vis-à-vis de \vec{r}

Ainsi, l'hypothèse fondamentale contenue dans le formalisme de la LDA consiste à considérer que la contribution de $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement uniforme.

La fonctionnelle d'échange-corrélation LDA suppose que la partie d'échange-corrélation de l'énergie totale de l'état fondamental du système électronique peut être écrite selon l'expression :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] \approx \int \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{I-32})$$

Dans laquelle $\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité uniforme $\rho(\vec{r})$.

A partir de $\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$, le potentiel d'échange-corrélation $V_{xc}^{LDA}(\vec{r})$ peut être obtenu d'une façon variationnelle selon l'équation :

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta(\rho(\vec{r}) \cdot \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})])}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (\text{I-33})$$

L'énergie d'échange pour un gaz d'électrons uniforme est donnée par **la formule de Dirac** (équations (34) et (35)) :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -C_x \int \rho^{4/3}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{I-34})$$

$$\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -C_x \rho^{1/3}(\vec{r}) \quad (\text{I-35})$$

Dans laquelle : $C_x = \left(\frac{3}{4}\right)^{1/3}$

Dans le cas des matériaux magnétiques, le spin électronique fournit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit alors être étendue à l'Approximation de la Densité de Spin Locale (LSDA : Local Spin Density Approximation) :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho(\vec{r})] = -2^{1/3} C_x \int [\rho_{\downarrow}^{4/3}(\vec{r}) + \rho_{\uparrow}^{4/3}(\vec{r})] d\vec{r} \quad (\text{I-36})$$

$$\epsilon_{xc}^{LSDA}[\rho(\vec{r})] = -2^{1/3} C_x [\rho_{\downarrow}^{1/3}(\vec{r}) + \rho_{\uparrow}^{1/3}(\vec{r})] \quad (\text{I-37})$$

L'approximation LSDA peut également être formulée à partir de la densité totale et de la polarisation de spin :

$$\epsilon_{xc}^{LSDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{1}{2} C_x \rho^{1/3} [(1 + \zeta)^{4/3} + (1 - \zeta)^{4/3}] \quad (\text{I-38})$$

dans laquelle $\zeta = \frac{\rho_{\uparrow} - \rho_{\downarrow}}{\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}}$ représente la polarisation de spin (différence normalisée entre ρ_{\uparrow} et ρ_{\downarrow})

Dans le cas le plus fréquent des systèmes à couches fermées, le formalisme LSDA est identique à celui de la LDA de sorte que l'on emploie très fréquemment le terme LSDA de façon générique pour désigner d'un point de vue global l'approximation de la densité locale.

L'énergie de corrélation d'un gaz uniforme est généralement déterminée à partir de calculs Monte Carlo quantiques variationnels (VQMC) pour différentes densités en utilisant une équation d'interpolation entre les limites non polarisée $\zeta=0$ et spin polarisée $\zeta=1$ proposée par Vosko, Wilk et Nusair (modèle VWN) [13]. L'obtention des paramètres de cette équation, « fittés » à partir des données expérimentales, permet de déterminer l'énergie de corrélation.

Le traitement de l'énergie d'échange-corrélation à partir de la LDA fonctionne relativement bien dans le cas des métaux pour lesquels la densité est fortement uniforme mais également pour des cas plus inattendus comme les matériaux caractérisés par des liaisons

iono-covalentes ou comportant des métaux de transition. En revanche, elle échoue dans les systèmes caractérisés par des densités électroniques variant fortement vis-à-vis de \vec{r}

tels que ceux impliquant des électrons f. Appliquée à l'étude de molécules ou matériaux appropriés, la fonctionnelle LDA fournit généralement des accords satisfaisants avec l'expérience concernant les propriétés structurales et vibrationnelles, les moments dipolaires, les modules d'élasticité et la stabilité des phases (de structures similaires).

Le traitement relativement correct apporté par une fonctionnelle aussi simple, qui ne parvient pourtant pas à rendre compte correctement de la fonction de corrélation de paire, résulte de son aptitude à fournir une description satisfaisante de la moyenne sphérique du trou d'échange corrélation et des effets d'annulation d'erreur entre l'échange et la corrélation. Cependant, la LDA a tendance à sous-estimer l'énergie d'échange d'environ 10% et à surestimer l'énergie de corrélation d'un facteur proche de 100%. Ainsi, elle surestime généralement les énergies de liaison [14,15] (les erreurs relatives sont typiquement de l'ordre de 20-30% et peuvent atteindre 50%) et prédit des longueurs de liaison à l'équilibre plus courtes que celles déterminées expérimentalement. Les différences d'énergie totale ne sont généralement pas fiables. D'un point de vue général, les calculs de différence d'énergie totale, tels que l'évaluation des barrières de diffusion ou de réactions chimiques, sont sous-estimés en utilisant la fonctionnelle LDA.

I.3.3.4 – Au-delà de la fonctionnelle LDA : les fonctionnelles GGA, meta-GGA et hybrides :

Les améliorations de l'approche LDA se doivent de considérer le gaz d'électrons sous sa forme réelle, i.e. non uniforme et non locale. Les fonctionnelles de type GGA, meta-GGA et hybrides permettent de s'approcher progressivement de la prise en considération de ces deux effets.

I.3.3.4.1 – Les fonctionnelles GGA

Une première étape réalisée dans l'objectif d'améliorer le traitement de l'énergie d'échange-corrélation consiste à rendre la fonctionnelle $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient, $|\nabla\rho(\vec{r})|$ (Tableau I-1). Grâce à cette modification, la fonctionnelle $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons. En revanche, les fonctionnelles GGA ne peuvent pas être considérées comme des méthodes non-locales étant donné qu'elles dépendent uniquement de la densité (et de ses dérivées premières) en un point donné, (\vec{r}) et non d'un volume d'espace comme c'est le cas par exemple de l'énergie d'échange d'Hartree-Fock. Cette propriété non-locale ne sera atteinte que par d'autres catégories de fonctionnelles (parties I.3.3.4.2 et I.3.3.4.3).

Dans le formalisme de la GGA, la contribution de $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement non uniforme.

Cette définition de la fonctionnelle GGA implique qu'elle soit de la forme :

$$\mathbf{E}_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] \approx \int \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{I-39})$$

dans laquelle $\epsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

L'avènement de ces fonctionnelles de type GGA [16-23] est à l'origine de l'utilisation massive de la DFT au sein de la communauté des chimistes dans les années 1990. L'utilisation d'une fonctionnelle de type GGA permet en effet d'accroître de façon significative la précision des calculs comparativement à la description fournie par la LDA, en particulier pour l'énergie de liaison des molécules. A titre d'exemple, l'ordre de grandeur de l'erreur relative commise au niveau du calcul d'énergies d'atomisation est abaissé à 3-7 %

lorsqu'une fonctionnelle de type GGA est utilisée tandis qu'une fonctionnelle LDA conduit à des surestimations de l'ordre de 20-30% [24, 25]. Les fonctionnelles GGA tendent à améliorer les énergies totales [26, 27], les barrières énergétiques et les différences d'énergie entre deux structures distinctes [28-31] et à allonger et assouplir les liaisons. Ce dernier effet corrige fortement [32] le résultat obtenu au niveau LDA. Les fonctionnelles de type GGA fournissent également une meilleure description des volumes à l'équilibre, des modules d'élasticité et des propriétés magnétiques des composés comparativement aux calculs menés dans l'approximation de la densité locale. En revanche, en raison de son caractère local, la GGA ne parvient pas à traiter correctement les systèmes caractérisés par des interactions de Van der Waals, liées à des corrélations de longue portée.

I.3.3.4.2 – Les fonctionnelles meta-GGA

Plus récemment, des fonctionnelles dépendant explicitement – en plus du gradient $|\nabla\rho(\vec{r})|$ et de la densité électronique – de l'information semi-locale apportée par le laplacien de la densité de spin orbitaire, $\nabla^2\rho_{i\sigma}(\vec{r})$, ou par la densité d'énergie cinétique orbitaire, $\tau_{i\sigma}(\vec{r})$, ont été développées ($\sigma = \uparrow, \downarrow$; $\rho_{i\sigma} = |\varphi_{i\sigma}(\vec{r})|^2$) [33-36] (Tableau 1). De telles fonctionnelles sont généralement appelées fonctionnelles de type meta-GGA.

Une fonctionnelle d'échange-corrélation de type meta-GGA peut être définie selon l'expression :

$$\mathbf{E}_{xc}^{\text{Meta-GGA}}[\rho(\vec{r})] \approx \int \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|, \nabla^2\rho_{i\sigma}(\vec{r}), \tau_{i\sigma}(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{I-40})$$

dans laquelle la densité d'énergie cinétique orbitaire des orbitales de Kohn-Sham occupées,

$$\tau_{i\sigma}(\vec{r}), \text{ s'écrit : } \tau_{i\sigma}(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_i^{\text{occ}} \left| \frac{\nabla \varphi_{i\sigma}(\vec{r})}{m_e} \right|^2$$

La grandeur $\tau_{i\sigma}(\vec{r})$, fournit une mesure de la « localisation électronique » [37-39] et peut être utilisée pour déterminer si le modèle localisé du trou d'échange-corrélation constitue une bonne approximation de la vraie fonction d'échange-corrélation pour le système considéré. Certains systèmes – e.g. la molécule H_2^+ pour des séparations importantes – ne peuvent pas être traités en réalisant cette approximation du trou localisé. Par ailleurs, les trous d'échange-corrélation des liaisons classiques de tout type de système possèdent toujours une petite composante non-locale. En incluant la densité d'énergie cinétique orbitaire, les

fonctionnelles meta-GGA permettent ainsi d'apporter une amélioration vis-à-vis du modèle GGA. Les fonctionnelles de type meta-GGA abaissent en effet à nouveau les ordres de grandeur des erreurs relatives commises sur le calcul des énergies d'atomisation, qui sont de l'ordre de 2 à 3% [15,40].

Cependant, ces fonctionnelles demeurent semi-locales dans la mesure où elles dépendent uniquement de la densité et des orbitales de Kohn-Sham en un point donné, \vec{r} , et dans un intervalle infinitésimal autour de ce point. La prise en considération explicite du caractère de non-localité ne peut être atteinte qu'en utilisant des fonctionnelles d'échange-corrélation appelées « hybrides » par référence aux autres catégories de fonctionnelles présentées jusqu'ici (LDA, GGA, meta-GGA) qui constituent des fonctionnelles DFT « pures ». Le terme hybride fait référence à l'utilisation combinée de l'énergie d'échange exacte du modèle Hartree-Fock et de l'énergie d'échange-corrélation au niveau DFT. Ces fonctionnelles sont décrites dans le paragraphe suivant.

I.3.3.4.3 – Les fonctionnelles hybrides

La construction des fonctionnelles hybrides a constitué une avancée importante dans le domaine du traitement de l'énergie d'échange-corrélation en permettant une incorporation explicite du caractère non-local à travers l'utilisation du terme d'énergie d'échange exact. Ce formalisme a conduit à l'avènement de fonctionnelles Hartree-Fock-GGA dont la précision surpasse celle des GGA pures. Les fonctionnelles hybrides sont basées sur la Formule de Connexion Adiabatique (Connection Adiabatic Formula) :

$$E_{xc} = \int_0^1 \langle \psi(\lambda) | V_{xc}(\lambda) | \psi(\lambda) \rangle d\lambda \quad (\text{I-41})$$

Cette équation établit une connexion entre le système de référence de Kohn-Sham de particules indépendantes ($\lambda=0$) et le système réel en interaction totale ($\lambda=1$) à travers un paramètre de couplage, λ , qui représente l'amplitude de l'interaction électronique. Ces deux systèmes extrêmes sont connectés par un continuum artificiel de systèmes dans lesquels les électrons interagissent partiellement. On fait ainsi varier progressivement le paramètre d'interaction, λ , de 0 jusqu'à 1. Pour chaque valeur de λ , l'hamiltonien du système est adapté de manière à ce que la densité électronique demeure égale à celle du système réel, afin de rendre celle-ci indépendante de λ .

La détermination de l'énergie d'échange-corrélation dans le formalisme de la Connexion Adiabatique s'effectue de la façon suivante :

$$E_{xc}^{\lambda=1} - E_{xc}^{\lambda=0} = \int_0^1 dE_{xc}^{\lambda} = \int_0^1 d\lambda \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \frac{\rho(\mathbf{r}) h_{xc}^{\lambda}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (\text{I-42})$$

$$= \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \frac{\rho(\mathbf{r}) \bar{h}_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$$

Le trou d'échange-corrélation n'est pas représenté de façon suffisamment satisfaisante par le modèle local de type GGA et de ce fait la région des faibles valeurs λ de l'intégration de la force de couplage est problématique [41-43]. Une façon simple mais efficace de traiter le problème rencontré pour $\lambda=0$ est de remplacer le trou GGA modèle à $\lambda=0$ par le trou exact. Ce schéma conduit à l'expression suivante de l'échange-corrélation

$$E_{xc} = E_{xc}^{DFT} + a_0 (E_x^{Exact} - E_x^{DFT}) \quad (\text{I-43})$$

dans laquelle a_0 représente l'amplitude du caractère non-local du trou d'échange-corrélation réel. Ce paramètre est obtenu à partir d'un « fit » de données expérimentales.

Ces fonctionnelles apportent de ce fait une amélioration importante comparativement aux fonctionnelles « DFT pures » dans la mesure où elles incluent explicitement le caractère de non-localité, en étant fonction des orbitales non seulement en une position donnée, e.g. \vec{r}_1 mais également à toute distance finie, $|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$

Becke [42,44] a adopté cette approche pour définir une nouvelle fonctionnelle appelée Hybrid dont les coefficients sont déterminés par un fit des énergies d'atomisation, des potentiels d'ionisation, des affinités protoniques, et des énergies totales observées pour quelques molécules [42,44]. La fonctionnelle d'échange-corrélation résultante (à trois paramètres) est la suivante :

$$E_{xc} = E_{xc}^{LDA} + 0.2 (E_x^{FOCK} - E_x^{LDA}) + 0.72 \Delta E_x^{B88} + 0.81 \Delta E_x^{PW91} \quad (\text{I-44})$$

dans laquelle, E_x^{B88} et E_x^{PW91} sont respectivement les corrections d'échange et de corrélation de la GGA vis-à-vis du traitement au niveau LDA. Plusieurs fonctionnelles hybrides de ce type sont maintenant couramment utilisées, la plus célèbre étant la fonctionnelle B3LYP dans laquelle la paramétrisation est identique à celle de Becke hormis un traitement différent de la corrélation au niveau GGA [45].

Les énergies de liaison, géométries ou fréquences sont systématiquement plus fiables que les meilleures fonctionnelles GGA : les erreurs réalisées au niveau des énergies passent de 6 kcal/mol pour le cas d'un traitement GGA à 2 kcal/mol pour celui d'une fonctionnelle hybride.

I.4 – La résolution des équations de Kohn-Sham

La résolution de l'équation de Schrödinger :

L'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de cette approche de Kohn-Sham est de la forme :

$$\underbrace{\left[-\frac{\hbar^2}{2} \frac{\nabla^2}{m_e} + V_{eff}(\vec{r}) \right]}_{\hat{H}_{ks}} |\varphi_i(\vec{r})\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i(\vec{r})\rangle \quad (\text{I-45})$$

L'idée commune à l'ensemble des techniques de chimie quantique employées à l'heure actuelle, à la fois celles de type Hartree-Fock et celles basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, est de ne pas résoudre de façon directe cette équation mais d'écrire préalablement les $\phi_m(\vec{r})$ dans une base finie de fonctions $\phi_p^b(\vec{r})$ selon :

$$\phi_m(\vec{r}) = \sum_{p=1}^p C_p^m \phi_p^b(\vec{r}) \quad (\text{I-46})$$

Où $m=n, \vec{k}$ \vec{k} vecteur d'onde appartenant à la première zone de Brillouin dans le cas d'un réseau cristallin.

La résolution de l'équation de Schrödinger consiste alors à déterminer les coefficients C_p^m nécessaires pour exprimer $\phi_m(\vec{r})$ dans une base donnée $\phi_p^b(\vec{r})$

Cette procédure constitue le troisième niveau d'approximation utilisé pour obtenir un traitement exploitable d'un point de vue pratique des fondements de ces théories. En effet, les fonctions d'onde appartiennent à l'espace des fonctions qui possède une dimension P infinie. Par conséquent, P dans l'équation (46) est en toute rigueur infini. De ce fait, une base finie ne pourra jamais décrire de façon exacte $\phi_m(\vec{r})$. En revanche, l'optimisation d'un calcul de chimie quantique consiste à rechercher la base permettant de se rapprocher le plus possible de $\phi_m(\vec{r})$

Ayant choisi une base et, de ce fait, une valeur finie de P, l'équation de Schrödinger (45) peut être transformée sous la forme séculaire :

$$\begin{pmatrix} \dots & \dots & \dots \\ \vdots & \langle \phi_i^b | \hat{H} | \phi_j^b \rangle - \varepsilon_m \langle \phi_i^b | \phi_j^b \rangle & \vdots \\ \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1^m \\ \vdots \\ C_p^m \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} \quad (1-47)$$

dans laquelle on peut identifier les éléments de matrice de l'hamiltonien mono-particule et les éléments de la matrice de recouvrement, i.e. : $(H_{ij} - \varepsilon_m S_{ij})C_p^m = 0$, ou

$H_{ij} = \langle \phi_i^b | \hat{H} | \phi_j^b \rangle$ et $S_{ij} = \langle \phi_i^b | \phi_j^b \rangle$ représentent respectivement les matrices

hamiltonienne et de recouvrement. Pour un solide, ces équations doivent être résolues pour chaque point k dans la zone de Brillouin irréductible. Ce système d'équations séculaires est linéaire vis-à-vis de l'énergie. Il constitue un problème de détermination des valeurs propre ε_m et des fonctions propres $\phi_i^k(\vec{r})$ que l'on connaît bien dans le cadre de la théorie Hartree-Fock, et est couramment résolu à partir de méthodes numériques standard.

La diagonalisation de la matrice hamiltonienne fournit P valeurs propres et P jeux de P coefficients qui expriment chacune des P fonctions propres dans une base donnée. La fonction propre est approchée de façon d'autant plus précise que la valeur de P est importante mais le temps de diagonalisation de la matrice est également d'autant plus élevé.

Le cycle autocohérent :

L'équation (I-24) doit être résolue d'une façon itérative dans une procédure de cycle auto-cohérent (Figure 3). La procédure débute par la définition d'une densité de départ correspondant à une géométrie déterminée des noyaux. Généralement, la densité initiale est construite à partir d'une superposition de densités atomiques : $\rho^{in} = \rho^{cristal} = \sum_{at} \rho^{at}$

- L'opérateur de Coulomb des équations de la DFT peut ensuite être évalué soit explicitement en résolvant l'équation de Poisson ($-\frac{1}{2}\nabla^2 V_c(\vec{r}) = 4\pi\rho(\vec{r})$), soit en calculant les intégrales de Coulomb pour une base donnée en utilisant la densité « fittée ». La première procédure est la plus communément utilisée dans le cas des solides où les calculs du potentiel coulombien impliquent la sommation sur le réseau entier. Lorsque des fonctions de base de type gaussiennes sont utilisées, la deuxième procédure est en revanche la plus adaptée.

- Le calcul du potentiel d'échange-corrélation, $V_{xc}(\vec{r})$, est typiquement réalisé sur une grille numérique dans l'espace réel et les résultats sont ensuite « fittés » ou exprimés sous une forme analytique appropriée. L'équation de Schrödinger mono-particule est alors résolue. Lorsque les éléments de la matrice hamiltonienne et de recouvrement ont été calculés, les valeurs propres et vecteurs propres sont déterminés à partir de la diagonalisation de la matrice $(H - \varepsilon_m S)C_p^m = 0$. En suivant le principe « d'Aufbau », les orbitales sont occupées et une nouvelle densité est déterminée : $\rho^{out}(\vec{r}) = \sum_{occ} |\phi_i(\vec{r})|^2$. Cette dernière étape met un terme au premier cycle. A ce stade, des processus d'accélération de la convergence sont généralement utilisés pour générer une nouvelle densité à partir d'un mélange réalisé entre cette densité de sortie (ρ^{out}) et la densité d'entrée de ce cycle (ρ^{in}). Une des procédures les plus simples concernant ce mélange peut être formulée de la façon suivante :

$\rho_{i+1}^{in} = (1 - \alpha)\rho_i^{in} + \alpha\rho_i^{out}$ où α représente le paramètre de mélange et i correspond à la i ème itération. La nouvelle densité d'entrée définie à partir de cette étape ρ_{i+1}^{in} , est alors introduite dans un second cycle auto-cohérent. Ce processus est répété de façon itérative jusqu'à ce que le critère de convergence (e.g: la différence entre ρ^{out} et ρ^{in}) fixé initialement soit atteint. La précision d'un calcul est d'autant plus importante que le critère de convergence

(e.g. $\rho^{\text{out}} - \rho^{\text{in}}$) est faible. Lorsque la convergence est atteinte, l'énergie de l'état fondamental du système considéré est connue.

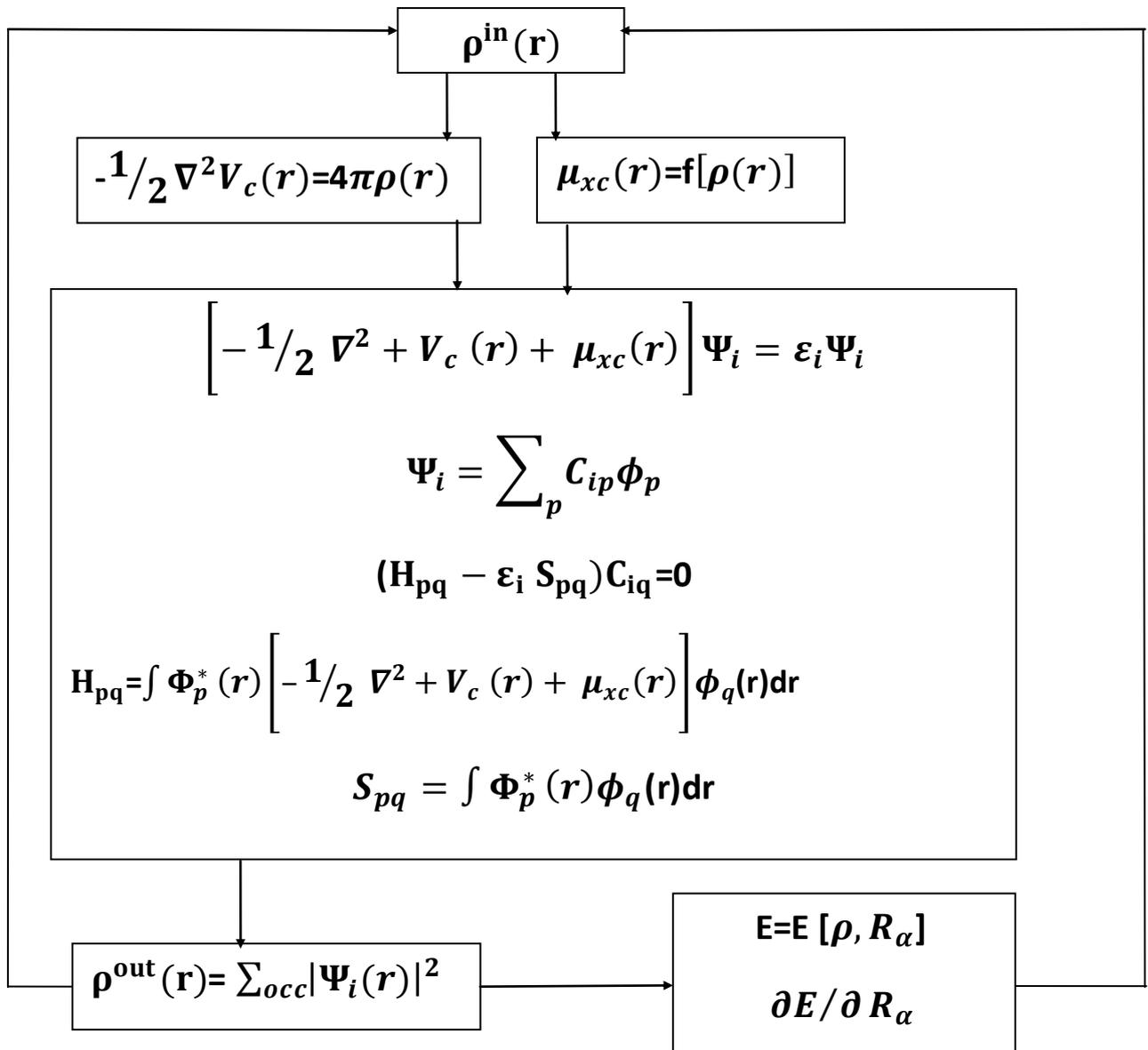


Figure I-3 : Représentation schématique du cycle auto-cohérent dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité. La densité électronique constitue la quantité fondamentale qui gouverne la procédure itérative en définissant à la fois le point de départ et le point de fin du cycle auto-cohérent.

Chapitre II

Méthodes de calculs

II-1-Les implémentations de la DFT

II.1-1-Panorama des principaux choix d'implémentation

Une description des principaux choix d'implémentation disponibles dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité pour des calculs de molécules, de surfaces ou de solides est fournie dans le Tableau II-2. Ces données sont également présentées de façon plus schématique sur la Figure 4 à partir de l'équation de Schrödinger

Potentiel	Echange -corrélacion	Base
<p>Conditions aux limites</p> <ul style="list-style-type: none"> • Périodiques • Non-périodiques <p>Forme</p> <ul style="list-style-type: none"> • « Muffin-tin » • « Full-potentiel » <p>Traitement des électrons de cœur</p> <ul style="list-style-type: none"> • Tous électrons • Pseudopotentiels 	<p>Local</p> <ul style="list-style-type: none"> • LDA • GGA <p>Semi-local</p> <ul style="list-style-type: none"> • Meta-GGA <p>Non local</p> <ul style="list-style-type: none"> • hybrides 	<ul style="list-style-type: none"> • Ondes planes • Ondes planes augmentées • Orbitales atomiques numériques • Orbitales de type Slater • Orbitales de type Slater augmentées • Orbitales Gaussiennes • Orbitales Gaussiennes +Ondes planes

Tableau II-2 : Principaux choix d'implémentation concernant le potentiel, le traitement de l'échange-corrélacion et la base dans le cadre de la DFT.

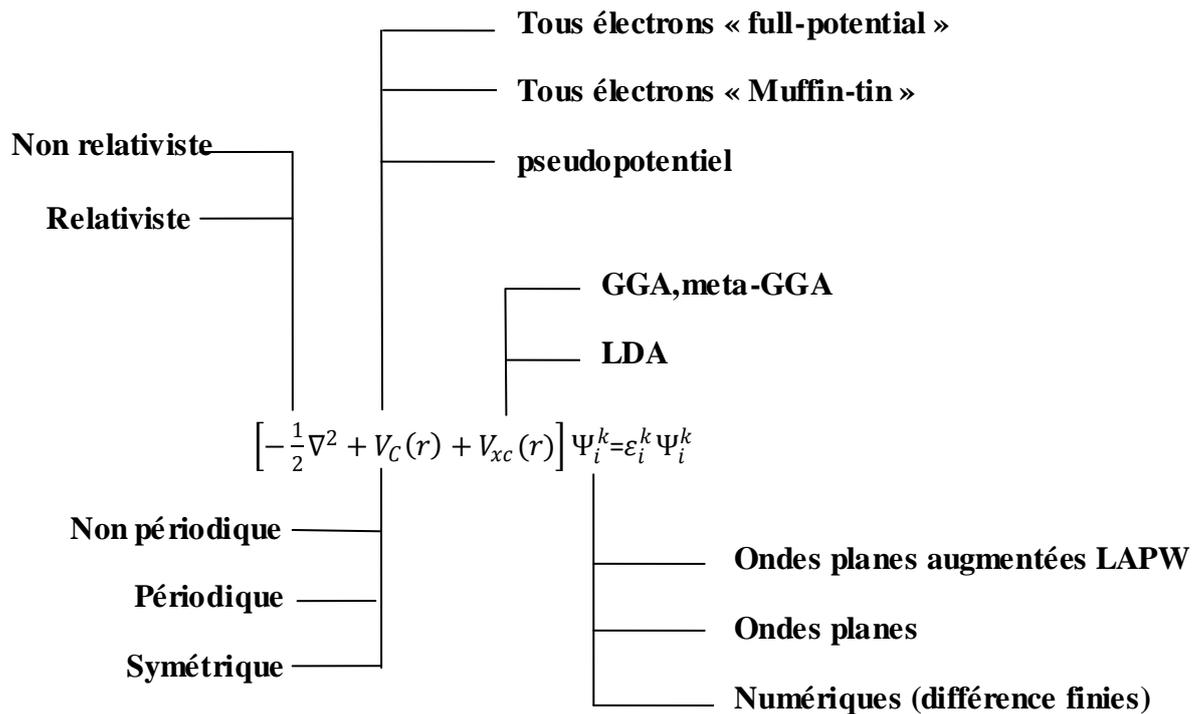


Figure II-4 : Visualisation schématique des principaux choix d'implémentation dans la DFT.

Les choix d'implémentation consistent à définir le traitement de l'énergie cinétique et de l'énergie d'échange-corrélation ainsi que la nature de la base et du potentiel. Quatre principes généraux doivent être retenus concernant la sélection des caractéristiques d'implémentation :

(i) L'énergie cinétique peut être traitée de façon non-relativiste dans le cas des éléments légers. Une formulation relativiste de l'énergie cinétique améliore les calculs entrepris pour des systèmes comportant des éléments lourds.

(ii) Le choix du traitement de l'échange-corrélation est relativement indépendant des conditions aux limites, de la forme du potentiel, et de la base choisie.

(iii) Les bases de type « orbitale localisée » ou « orbitales atomiques » (i.e. : numérique, de type Slater et de type Gaussienne) peuvent être utilisées à la fois pour des systèmes non périodiques (molécules) et des systèmes périodiques. Les bases d'« ondes planes » (présentées dans la partie I.2) sont également utilisées pour traiter les réseaux cristallins.

(iv) **Le traitement du potentiel** est très étroitement lié au choix de la base. A titre d'exemple, une base d'ondes planes pure n'a de signification que dans le cadre de l'utilisation d'un « pseudopotentiel » (notion présentée dans la partie I.3). De la même façon, une base « Augmented Plane Wave » (notion présentée dans la partie I.4) est typiquement utilisée dans un traitement « tous électrons » en appliquant les « conditions aux limites périodiques ».

II-1-2-La méthode onde plane :

Les bases d'ondes planes, associées à des conditions aux limites périodiques, sont relativement adaptées à l'étude des solides dans la mesure où elles satisfont par construction le théorème de Bloch., la décomposition en ondes planes des fonctions d'ondes $\phi_k^n(\vec{r})$ consiste à exprimer ces fonctions d'onde à l'aide de séries de Fourier :

$$\phi_k^n(\vec{r}) = \Omega^{-1/2} \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}}^{n,\vec{k}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} \quad \text{Avec } n=1,\dots,N_e \quad (\text{II.1})$$

Où \vec{K} et \vec{k} représentent respectivement un vecteur du réseau réciproque et un vecteur d'onde de l'espace réciproque appartenant à la première zone de Brillouin.

En théorie, la base d'ondes planes employée devrait être infinie. Toutefois, en pratique la base utilisée est finie. Le nombre d'ondes planes, , peut en principe être obtenu à partir du nombre de vecteurs \vec{K} et \vec{k} . En pratique, il est défini à partir d'une énergie de coupure (ou *Cut-off*) qui représente un critère d'arrêt correspondant à une minimisation de l'erreur commise au niveau de l'énergie cinétique (les ondes planes étant des fonctions propres de l'opérateur énergie cinétique) :

$$\frac{\hbar^2}{2m_e} |\vec{k} + \vec{K}|^2 < E_{\text{cut}} \quad (\text{II.2})$$

qui impose l'expression suivante pour le nombre d'ondes planes, N_{pw} :

$$N_{pw} \approx N_k * \frac{1}{2\pi^2} \Omega E_{\text{cut}}^{3/2} \quad (\text{II.3})$$

Où N_k est le nombre de vecteurs \vec{k} à l'aide desquels la zone de Brillouin est échantillonnée et

Ω Est le volume de la cellule de simulation. La base utilisée comportera ainsi d'autant plus d'ondes planes que l'énergie de coupure sera élevée. Le calcul sera alors d'autant plus précis mais le temps de calcul sera également d'autant plus important.

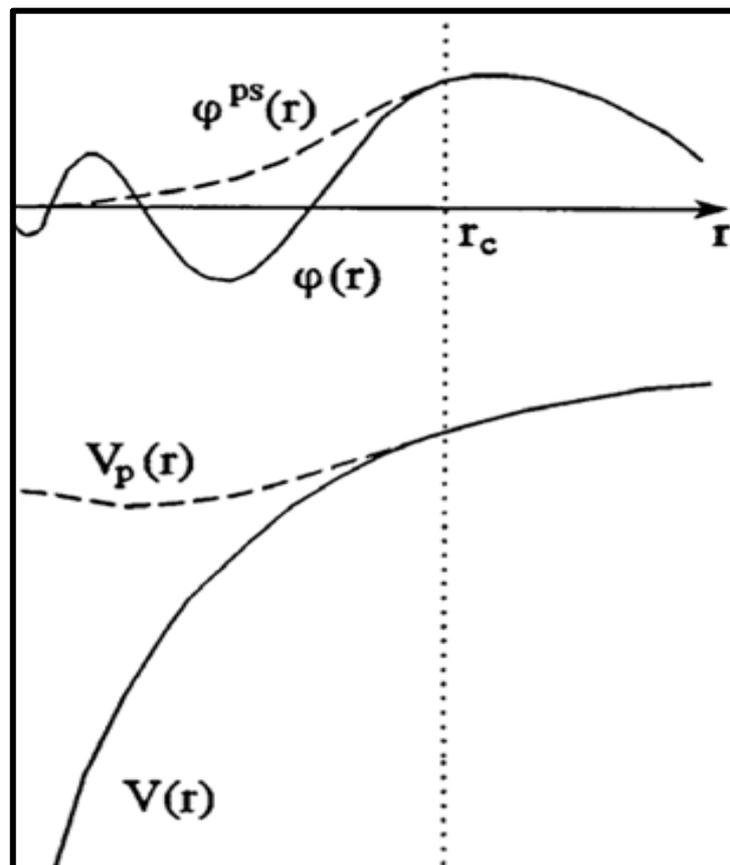
Une façon alternative de limiter le nombre d'ondes planes consiste à utiliser la valeur K_{max} en imposant la condition $K < K_{max}$ à l'ensemble du jeu de vecteurs \vec{K} (i.e. sphère de rayon K_{max} centrée sur l'origine du réseau réciproque ; tous les vecteurs du réseau réciproque qui se situent dans cette sphère sont inclus dans la base).

II-1-3– La méthode des pseudopotentiels :

Les bases d'ondes planes utilisent la même résolution dans chaque région de l'espace de sorte que pour décrire à la fois les cœurs ioniques (i.e. le noyau entouré du nuage électronique le plus interne) et les états électroniques partiellement localisés autour d'eux, le nombre de vecteurs \vec{k} nécessaires serait relativement prohibitif pour mener à bien la résolution des équations de Kohn-Sham.

Une façon de contourner cette difficulté consiste à utiliser la méthode des pseudopotentiels. Cette méthode repose sur l'hypothèse que les propriétés physiques et chimiques d'un système sont essentiellement gouvernées par les électrons de valence (i.e. les électrons les plus externes) tandis que les cœurs ioniques peuvent être considérés comme étant « gelés » dans leurs configurations atomiques. La méthode des pseudopotentiels consiste ainsi à ne traiter explicitement que les électrons de valence, qui se déplacent alors dans un potentiel externe effectif produit par ces cœurs ioniques inertes appelé pseudopotentiel. Ce pseudopotentiel tente de reproduire l'interaction générée par le vrai potentiel sur les électrons de valence sans inclure explicitement dans le calcul les électrons de cœur. Les fonctions d'onde relativement oscillantes dans la région de cœur (Figure 5), résultant de la contrainte d'orthogonalité avec les états de cœur (principe de répulsion de Pauli) et qui seraient relativement difficiles à décrire à partir d'une base d'ondes planes (nombre de vecteurs \vec{k} très élevé), sont remplacées par des pseudo-fonctions d'onde qui sont dépourvues de nœuds dans la région du cœur (Figure 5). Le pseudopotentiel est de ce fait construit de manière à ce que les caractéristiques de déphasage qu'il produit sur les pseudo-fonctions d'onde soient identiques à celles résultant de l'action du cœur ionique sur les vraies fonctions d'onde de valence, tout en générant des pseudo-fonctions d'onde dépourvues d'oscillations (et par conséquent de nœuds) dans la région du cœur ionique. Au-delà de cette région du cœur

ionique, délimitée par r_c (Figure 5), les pseudo-fonctions d'onde doivent être identiques aux fonctions d'onde de valence vraies, qui sont également appelées, par référence à ce modèle de pseudopotentiel, fonctions d'onde de valence « tous électrons ». Ces pseudo-fonctions d'onde sont plus lisses ou « douces » que les vraies fonctions d'onde et elles peuvent de ce fait être représentées correctement en utilisant un nombre de vecteurs \vec{k} très inférieur à celui nécessité dans le traitement des vraies fonctions d'onde. On dit également que le potentiel très « dur » du cœur ionique est remplacé par un pseudo-potentiel plus « doux » (Figure 5).



FigureII- 5 : Représentation schématique du remplacement d'une fonction d'onde tous-électrons ($\varphi(r)$) et du potentiel de cœur ($V(r)$) par une pseudofonction d'onde ($\varphi^{ps}(r)$) et un pseudopotentiel ($V_p(r)$), respectivement. Cette opération conduit à l'élimination des noeuds et des oscillations de la fonction d'onde qui résultent des conditions d'orthonormalisation, permettant ainsi de traiter les pseudo-fonctions en utilisant un nombre réduit d'ondes planes comparativement au cas des fonctions d'onde réelles

Si le pseudopotentiel est ajusté de telle manière que la charge intégrée dans la région de cœur ionique correspondant à la pseudo-fonction d'onde soit égale à la charge intégrée associée à la vraie fonction d'onde, le pseudopotentiel est dit à norme conservée. Ainsi, bien que la méthode pseudopotentielle simplifie fortement la description des électrons de valence, l'utilisation de pseudopotentiels à norme conservée permet de garantir une considération correcte de cette couche électronique externe. De tels pseudopotentiels sont par ailleurs fortement transférables, c'est-à-dire qu'ils peuvent être utilisés pour prédire les propriétés chimiques d'un atome dans une large gamme de situations (e.g. « bulk », surface, adsorbat). Dans la mesure où les pseudopotentiels à norme conservée ne reposent pas sur la connaissance expérimentale préliminaire d'un élément chimique, on peut les construire pour n'importe quel élément du tableau périodique. Toutefois, l'utilisation des pseudopotentiels à norme conservée est très coûteuse dans le cas des métaux de transition ou des terres rares. Ces atomes possèdent des orbitales localisées et nécessitent un nombre d'ondes planes important. Il est alors nécessaire de faire appel à des pseudopotentiels ne conservant pas la norme. Ces pseudopotentiels sont caractérisés par des pseudofonctions d'onde arbitrairement lisses dans les régions du cœur (e.g. pseudopotentiels de Vanderbilt [1] également appelés pseudopotentiels « ultrasoft » (USPP : ultrasoft pseudopotentials Augmented-Wave).

L'utilisation des pseudopotentiels permet de diminuer fortement le nombre d'ondes planes nécessaires pour traiter un système périodique. En revanche, dans certains cas, il peut être souhaitable de considérer l'intégralité des électrons contenus dans le système. Dans ce cas, cette méthodologie n'est plus adaptée et il faut alors recourir à une méthode « tous électrons », *i.e.* tenant compte explicitement de tous les électrons du système (e.g. pour l'étude de champs hyperfins ou d'excitations des états de cœur). Une des procédures les plus performantes pour effectuer de tels calculs correspond à la méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave) qui est présentée dans la prochaine partie de ce chapitre

II-1-4 – La méthode LAPW :

La méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave) développée par Andersen [49] constitue l'une des bases les plus précises pour le calcul des solides cristallins. Elle correspond à une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (Augmented Plane Wave (APW)), élaborée par Slater [2,3].

Dans cette méthode de construction d'une base appropriée pour la description du réseau cristallin, l'espace réel est partagé en différentes régions selon la *forme* prise par le potentiel. Dans chacune de ces régions, une base de fonctions d'onde optimale est choisie

Cette méthode fournit une base plus flexible et plus précise pour le calcul de structure de bandes des réseaux cristallins. Cette procédure reprend la partition de l'espace en deux zones. L'amélioration apportée dans ce formalisme comparativement à la méthode APW concerne le fait que les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires

Des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques $u_l(r)Y_{lm}(\hat{r})$, et de leurs dérivées, $\dot{u}_l(r)Y_{lm}(\hat{r})$, par rapport à l'énergie.

Les fonctions $u_l(r)$ sont définies comme dans la méthode APW et la fonction $\dot{u}_l(r)Y_{lm}(\hat{r})$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{u}_l(r) = ru_l(r) \quad (\text{II.4})$$

Dans un traitement non-relativiste, les fonctions radiales et assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes. Les fonctions d'onde ainsi augmentées constituent les fonctions de base de la méthode LAPW :

$$\phi_{\vec{k}}^{\vec{r}}(\vec{r}, E) = \left\{ \begin{array}{ll} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_k C_{\vec{k}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} & r > R_a \text{ (i.e. } \vec{r} \in II) \\ \sum_{lm} [A_{lm}^\alpha u_l(r) + B_{lm}^\alpha \dot{u}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_a \text{ (i.e. } \vec{r} \in I) \end{array} \right\} \quad (\text{II.5})$$

Où B sont les coefficients correspondant à la fonction ψ et sont de même nature que les coefficients A . Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si E diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire de ψ reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale. Les potentiels non sphériques à l'intérieur de la sphère « Muffin-Tin » peuvent désormais être traités sans difficulté.

Pour un calcul de surface, utilisant une géométrie de « slab » (*i.e.* film mince) unique, trois régions sont nécessaires : des sphères autour des atomes, une région interstitielle entre ces sphères, et des régions de vide des deux côtés du « slab ». Les fonctions d'onde dans ces régions sont :

- (i) des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères atomiques ;
- (ii) des ondes planes pour la région interstitielle ;
- (iii) des fonctions qui dépendent de la distance normale vis-à-vis de la surface (direction z), modulées avec des ondes planes parallèles à la surface.

Aux limites, les fonctions de base s'adaptent aux modifications de telle façon que les valeurs et les dérivées normales à travers toutes les limites soient continues. Les fonctions radiales et les fonctions dépendant de z sont recalculées dans chaque cycle de l'itération SCF. En d'autres termes, les fonctions de base s'adaptent au changement pendant la procédure SCF.

La précision d'une base d'onde plane est déterminée par K_{\max} . Il n'est pas incorrect d'utiliser ce même critère pour les méthodes APW et LAPW mais il est plus précis, dans le cadre de ces formalismes, de considérer le produit $K_{\max} r_{\text{MT}}$ dans lequel r_{MT} représente le plus petit rayon de MT.

L'efficacité du calcul réalisé à partir de la base LAPW dépend, comme pour de nombreuses autres méthodes de calcul de structure de bandes électroniques, du nombre de fonctions de base utilisées. Dans cette méthode, le nombre de fonctions de base est déterminé par la forme de la densité électronique (ou du potentiel) sur les surfaces des sphères atomiques. Pour un matériau d'empilement compact typique, avec des tailles relativement similaires des sphères atomiques, environ 50 fonctions de base par atome sont nécessaires. Tant que les sphères possèdent un comportement similaire (comme dans le cas d'un métal considéré en volume), la nature non-locale de la base d'ondes planes est capable de fournir

suffisamment de flexibilité variationnelle à travers le système. Si certaines sphères atomiques requièrent une liberté variationnelle supplémentaire (*e.g.* : dans le cas d'une molécule adsorbée sur une surface de métal caractérisée par des distances interatomiques courtes), le nombre de fonctions de base employées dans le système global doit être augmenté puisque les ondes planes ne peuvent pas être ciblées sur des atomes spécifiques. Ce problème peut s'amplifier lorsque le système considéré est caractérisé par certaines distances interatomiques élevées tandis que d'autres distances de liaison appartenant à des régions différentes du système sont courtes, comme cela peut être le cas notamment dans l'étude des réactions chimiques sur une surface. Dans de tels systèmes, l'utilisation de jeux de bases locales (*e.g.* de type orbitales gaussiennes) semble plus appropriée. Par ailleurs, la méthode LAPW n'est pas adaptée au traitement des états de semi-cœur. En effet, la méthode LAPW a pour objectif d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation $l E$. Pour de nombreux matériaux, cette condition peut être remplie en choisissant les valeurs d'énergie E au centre des bandes. Cependant, dans les matériaux caractérisés par des états de semi-cœur, intermédiaires entre un état de valence et un état de cœur, le choix d'une seule valeur d'énergie $l E$ peut s'avérer insuffisant.

II-1-5-LA méthode FP-LMTO :**II-1-5-1- Introduction :**

La méthode utilisée dans notre travail est la méthode LMTO (linear muffin –tin orbital). Le potentiel self consistent utilisé dans cette méthode est basé sur l'approximation de la densité local (LDA) pour le calcul de l'énergie d'échange et de corrélation utilisé dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Ces approximations sont standards et sont largement utilisées comme approche pour l'étude des propriétés électriques des matériaux. L'objectif le plus important de la physique c'est la description des systèmes à plusieurs particules. Les solutions analytiques de l'équation de Schrödinger sont possibles à quelques systèmes très simples, et numériquement des solutions exactes peuvent être trouvées pour un nombre restreint d'atomes et de molécules. Cependant, la plupart des cas, tels que la réaction des surfaces, les interactions électron-électron dans les solides exigent l'utilisation du modèle Hamiltonien ou des arrangements de calcul informatique simplifiés.

La méthode linéaire des orbitaux muffins –tin (LMTO) est parmi les technique 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 centré 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 à proximité de chaque noyau.

De façon générale, le raisonnement de cette approche est 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. Le potentiel d'un électron est modélisé par une superposition de potentiels sphériques à l'intérieur des sphères chevauchées. Là ou cette approximation est applicable, la méthode (LMTO)-ASA est vraisemblablement le procédé le plus efficace pour résoudre les équations de la fonctionnelle de la densité à un degré d'exactitude raisonnablement élevé. Cependant, le potentiel total (full-potentiel) dépasse (ASA) ; ceci est du au changement de l'énergie totale liée aux déformations des phonons et aux relaxations atomiques, surtout sur une surface ou autour

d'une impureté, en plus, parce que la méthode (LMTO-ASA) n'est pas efficace dans les situations à basse symétrie finalement, puisque les énergies liées à de telles déformations ne sont pas fiables, la question de calcul des forces sur les atomes ne se pose même pas. Cependant les forces sont des conditions nécessaires dans les calculs. Dans l'intérêt de l'efficacité, les fonctions de base de la méthode (LMTO) sont modifiées de telle sorte que l'ensemble de base peut être plus petit et l'effort pour une intégration numérique des éléments de la matrice du potentiel est réduit. En même temps, une reformulation du procédé d'augmentation est exigée, puisque le développement de la constante de structure ne peut être employé pour les fonctions modifiées.

Par exemple Methfessel [4] a développé la méthode (FP-LMTO), en considérant un lissage des fonctions de Hankel « Augmented Smooth functions » qui jouent le rôle des fonctions enveloppes de la méthode (LMTO), par contre, Savrasov a considéré les fonctions de Hankel avec l'introduction des transformée de Fourier pour le calcul dans les régions interstitielles. de façon générale, ces critères sont utilisés afin d'améliorer et développer la méthode (LMTO) ; nous allons décrire ces développements et montrer la différence avec d'autres méthodes telle que la méthode (FP-LAPW).

II-1-5-2 – Instruction de base :

On suppose que l'espace cristallin soit divisé en sphères d'atome centré et la région restante c'est la région interstitielle. La densité de charge et le potentiel effectif sont augmentés par des harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères :

$$\rho_r(r_\tau) = \sum_L \rho_{L\tau}(r_\tau) i^l Y_L(r) \quad (\text{II.6})$$

$$V_\tau(r_\tau) = \sum_L V_{L\tau}(r_\tau) i^l Y_L(r) \quad (\text{II.7})$$

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

$$(-\nabla^2 + V - E_{k\lambda})\psi_{k\lambda} = 0 \quad (\text{II.8})$$

$$\psi_{k\lambda}(r) = \sum_{LK\tau} A_{Lk\tau}^{k\lambda} X_{Lk\tau}^k(r) \quad (\text{II.9})$$

Et le problème de la valeur propre est

$$\sum_{lk\tau} \left\langle X_{L'k'\tau'}^k \left| -\nabla^2 + V \right| X_{lk\tau}^k \right\rangle - E_{k\lambda} \left\langle X_{L'k'\tau'}^k \left| X_{lk\tau}^k \right\rangle A_{Lk\tau}^{k\lambda} = 0 \quad (\text{II.10})$$

II-1-5-3-Fonctions de base :

L'espace est divisé en sphères muffin-tin non chevauchées (ou légèrement chevauchées) S_R entourant chaque atome et la région restante c'est la région interstitielle Ω_{int} . A l'intérieur des sphères, les fonctions de base sont représentées en terme 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 ε_v . Dans la région interstitielle, où le potentiel est essentiellement constant, les fonctions de base sont des ondes sphériques prises des solutions de l'équation de Helmholtz : $(-\nabla^2 - \varepsilon)f(r, \varepsilon) = 0$ avec une certaine valeur fixe de l'énergie cinétique moyenne $\varepsilon_v = K_v^2$

II-1-5-3-A- Sphères muffin-tin :

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

$$X_{Lk\tau}^k = \sum_R e^{ikR} X_{Lk\tau}(r - R - \tau) = \Phi_{Lk\tau}^H(r_\tau) \delta_{\tau\tau'} - \sum_R e^{ikR} H_{Lk\tau}(r - R - \tau) \quad (\text{II.11})$$

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

$$\sum_R e^{ikR} H_{Lk\tau}(r - R - \tau) = - \sum_{L'} J_{L'k'\tau'}(r_\tau) y_{L'\tau'} S_{L'\tau'L\tau}^k(K) \quad (\text{II.12})$$

Pour que les constantes de la structure $S_{L'\tau'L\tau}^k(K)$ se stabilisent et la valeur de

$y_{L'\tau'} = \frac{1}{S_\tau(2l+1)}$, alors la relation 2.6 devient :

$$X_{Lk\tau}^k(r_\tau) = \Phi_{Lk\tau}^H(r_\tau) \delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} J_{L'k'\tau'}(r_\tau) y_{L'\tau'} S_{L'\tau'L\tau}^k(k) \quad (\text{II.13})$$

L'utilisation de l'augmentation à l'intérieur de la sphère MT montre que $J_{L'k\tau} \rightarrow \Phi_{Lk\tau}^J(r_\tau)$, o $\Phi_{Lk\tau}^J(r_\tau)$ est une combinaison linéaire de ϕ_ν et $\dot{\phi}$ 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 :

$$X_{Lk\tau}^k(r_\tau) = \Phi_{Lk\tau}^H(r_\tau)\delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} \Phi_{L'k\tau'}(r_\tau') y_{l'\tau'} S_{L'\tau'L\tau}^k(k) \quad (II.14)$$

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

$$X_{Lk\tau}^k(r_\tau) = H_{Lk\tau}(r_\tau)\delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} \Phi_{L'k\tau'}(r_\tau') y_{l'\tau'} S_{L'\tau'L\tau}^k(k) \quad (II.15)$$

Les formules pour les fonctions radiales numériques sont :

$$\Phi_{Lk\tau}^k(r_\tau) = a_{Lk\tau}^H(r_\tau, E_\nu) + b_{Lk\tau}^H \dot{\phi}_{Lk\tau}(r_\tau, E_\nu) \quad (II.16)$$

$$\Phi_{Lk\tau}^J(r_\tau) = a_{Lk\tau}^J(r_\tau, E_\nu) + b_{Lk\tau}^J \dot{\phi}_{Lk\tau}(r_\tau, E_\nu) \quad (II.17)$$

Ou

$$a_{Lk\tau}^H = +W \left\{ \phi_{\nu lk\tau} H_{lk\tau} \right\} \quad (II.18)$$

$$b_{lk\tau}^H = -W \left\{ \phi_{\nu lk\tau} H_{lk\tau} \right\} \quad (II.19)$$

$$a_{Lk\tau}^J = +W \left\{ \phi_{\nu lk\tau} J_{lk\tau} \right\} \quad (II.20)$$

$$b_{lk\tau}^J = -W \left\{ \phi_{\nu lk\tau} J_{lk\tau} \right\} \quad (II.21)$$

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

$$\int_0^S \phi_{\nu lk\tau}^2(r) r_\tau^2 dr_\tau = W \left\{ \phi_{\nu lk\tau} \phi_{\nu lk\tau} \right\} = 1 \quad (II.22)$$

$$\int_0^S \phi_{\nu lk\tau}(r_\tau) \phi_{\nu lk\tau}(r_\tau) r_\tau^2 dr_\tau = 0 \quad (II.23)$$

II-1-5-3-B- Transformée de Fourier du pseudo LMTO

Cette représentation sera employée pour la description des fonctions de base seulement à l'intérieur des régions interstitielles Ω_{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 H_{kRL} . La représentation du pseudo LMTO $\{X_{KRL}^{-K}\}$ sera définie dans tout l'espace d'après les relations suivantes :

$$X_{KRL}^{-K}(r) = \sum_R e^{iKR} \tilde{H}_{LKr}(r_r - R) = \sum_G \tilde{X}_{IKr}(k + G) e^{i(k+G)r} \quad (\text{II.24})$$

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

La fonction de Hankel considérée est $H_{kL}(r) = H_{IK}(r) i^l Y_n(r)$ 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^{1-2} pour des grandes valeurs de K. La partie divergente de $H_{IK}(r)$ doit être remplacé à l'intérieur de certaine sphère 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, la fonction constante est fonction de Bessel J_{KL} est 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 a été fait en rapport avec le problème de résolution de l'équation de Poisson. Ici la transformée de Fourier converge à $k^{-(3+n)}$ 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 [5]. Par contre [S-Savrasov] a utilisé une approche différente basée sur la méthode Ewald. La même idée a été mise en application par Mathfessel et Mark Schilfgaard. Au lieu de substituer la partie divergente seulement pour $r < s$, ils ont considéré la solution de l'équation :

$$(-\nabla^2 - k^2) \tilde{H}_{KL}(r) = a_l \left(\frac{r}{S} \right) e^{-r^2 \eta^2 + k^2 / \eta^2} i^l Y_{lm}(r) \quad (\text{II.25})$$

La fonction de la partie droite de l'équation de Helmholtz est une fonction Gaussienne décroissante. Le paramètre a_1 est une constante de normalisation telle que

$$a_l = \sqrt{\frac{2}{\Pi}} (2\eta^2)^{l+3/2} s^{2l+1} / (2l-1)!! \cdot \text{Le paramètre le plus important est } \eta. \text{ Il est choisie de telle}$$

sort qu'à $r > s$ la fonction Gaussienne est approximativement égale à zéro et η dépend de l ainsi que du rayon de la sphère s . La solution $\tilde{K}_{kl}(r)$ est ainsi la fonction Hankel pour une grande valeur de r , c'est une fonction régulière pour une petite valeur de r et elle est lisse que ces dérivées radiales quelque soit r . La fonction $\tilde{K}_{kl}(r)$ peut être calculée suivant l'erreur comme un contour d'intégrale :

$$\tilde{K}_{kl}(r) = \frac{(2s)^{l+1}}{\sqrt{\Pi}(2l-1)!!} r^l \int_0^\eta \xi^{2l} e^{-r^2 \xi^2 + k^2/4\xi^2} d\xi \quad (II.26)$$

Quand $\eta \rightarrow \infty$ l'intégrale est connue comme l'intégrale de Hankel. Le résultat le plus important est la transformée de Fourier $\tilde{K}_{kl}(r)$ qui décroît exponentiellement. Sont équation est donnée par :

$$\tilde{K}_{kl}(r) = \frac{2s_R^{l+1}}{\pi(2l-1)!!} \int_0^\infty k^2 dk j_l(kr) \frac{k^l e^{(K^2 - k^2)^{1/4} \eta^2}}{k^2 - K^2} \quad (II.27)$$

Le pseudo LMTO $\tilde{X}_{KRL}(r)$ sont les ondes de Bloch du vecteur d'onde k , les coefficients de Fourier $\tilde{X}_{KRL}(k+G)$ sont donnée par :

$$\tilde{X}_{KRL}(k+G) = \frac{4\pi s_R^{l+1} |k+G|^l}{\Omega_c (2l-1)!! |k+G|^2 - K^2} \times e^{(K^2 - |k+G|^2)^{1/4} \eta_{Rl}^2} Y_L(k+G) e^{-i(k+G)R} \quad (II.28)$$

Ou Ω_c est le volume de la cellule d'unité. Dans les calculs pratiques, le paramètre η_{Rl} peut être choisi à partir du rapport entre la fonction de Hankel à la sphère et la solution c'est-à-dire $\tilde{H}_{kl}(S_R) / \tilde{H}_{kl}(S_R) = 1 + \delta$ l'erreur $|\delta|$ est prise pour ne pas dépasser la valeur 0.03 qui entraîne le nombre d'ondes planes par atome varie entre 150 et 250 quand $l=2$, nécessaire pour la convergence. Pour les orbitales s et p se 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-1-6-Fonctions lisses de Hankel « 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 a une singularité à l'emplacement ou 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 (ou doivent) être choisis de sorte que les fonctions deviennent des variantes non lisse en dehors de la sphère atomique centrale. Ceci accélère le calcul pour deux raisons :

1-La base peut être plus petite.

2-L'intégrale numérique peut être fait en utilisant une maille plus brute.

II-1-6-1-Propriétés de base :

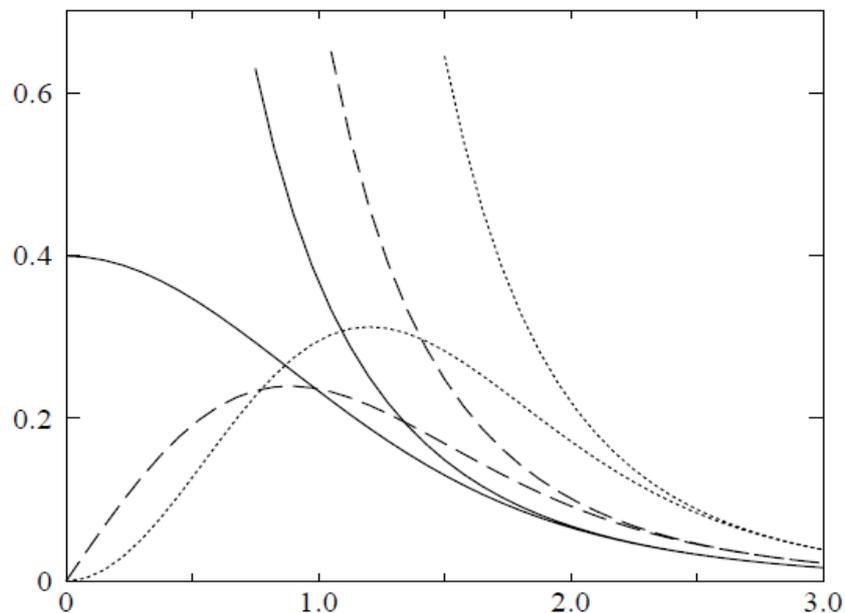
Dans le contexte de l'établissement ou du fonctionnement du calcul, l'information approprié au sujet des fonctions lissées de Hankel peut être prise de la (**Figure 6**) pour des grands rayons, la fonction lissée a chaque moment angulaire est égale à la fonction de Hankel standard correspondante, qui montre une décroissance exponentiel proportionnelle à $\exp(-irk)$, spécifiée par le paramètre d'énergie négatif $\epsilon = -k^2$.

Pour des petit rayons, la fonction est courbée et le dépasse graduellement jusqu'à ce qu'elle approche finalement r^l près de $r=0$. Une fois multiplié par l'harmonique sphérique $Y_L(\hat{r})$, 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 ou 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

décroissante 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 Gaussienne. 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 qu'emploient les fonctions Gaussienne. Près de l'origine, elle à une forme non singulière lissée. Plusieurs quantités importantes peuvent être évaluées analytiquement pour ces fonctions



FigureII- 6 : Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse pour $l=0$ (ligne continues), $l=1$ (tiret), et $l=2$ (ligne pointillées). L'énergie $\varepsilon = -1$ et le rayon $R_{sm} = 1.0$. Pour des grands rayons les fonctions lisses et standards coïncident. Près de l'origine, la fonction lisse se courbe graduellement en se comportant comme r^l tandis que la fonction standard a une singularité proportionnelle à $1/r^{l+1}$.

II-1-6-2-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 $h_0(r) = e^{-kr} / r$ ou k définit la décroissance à des grands rayons.

Comme une fonction de $r = |r|$ dans l'espace tridimensionnel, h_0 satisfait l'équation :

$$(\Delta + \varepsilon)h_0(r) = -4\pi\delta(r) \quad (\text{II.29})$$

Où $\varepsilon = -k^2$ est l'énergie liée à la fonction, la valeur est toujours prise pour être négative. Ainsi, la valeur $\Delta + \varepsilon$ 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, $h_0(r)$ est la réponse de l'opérateur $\Delta + \varepsilon$ 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 la forme d'une gaussienne :

$$(\Delta + \varepsilon)h_0(r) = -4\pi g_0(r) \quad \text{n} \quad (\text{II.30})$$

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^l pour $r \rightarrow 0$. Les fonctions lissées de Hankel sont aussi utilisées pour des moments angulaire élevés afin de construire des fonctions de base des états s , d , d , et c . Ceux-ci peuvent être obtenus immédiatement en appliquant un opérateur différentiel $Y_L(-\Delta)$, défini comme suit. Le polynôme harmonique sphérique $y(r) = r^l Y_L$ est un polynôme en x , y , et z , par exemple $C(x^2 - y^2)$. En substituant les dérivées partielles $-\partial_x$, ∂_y et ∂_z pour x , y , et z respectivement, l'opérateur recherché est obtenu d'une manière directe. L'application de cette opérateur à la fonction delta donne un dipôle, quadripôle ainsi de suite, en l'appliquant à $g_0(r)$ donne des courbe en dehors de la forme Gaussienne. Ainsi, les fonctions lissées de Hankel d'ordre L sont $H_L(r) = y_L(-\nabla)h_0(r)$ et satisfont l'équation différentielle :

$$(\Delta + \varepsilon)H_L = -4\pi G_L(r) = -4\pi y_L(-\nabla)g_0(r) \quad (\text{II.31})$$

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

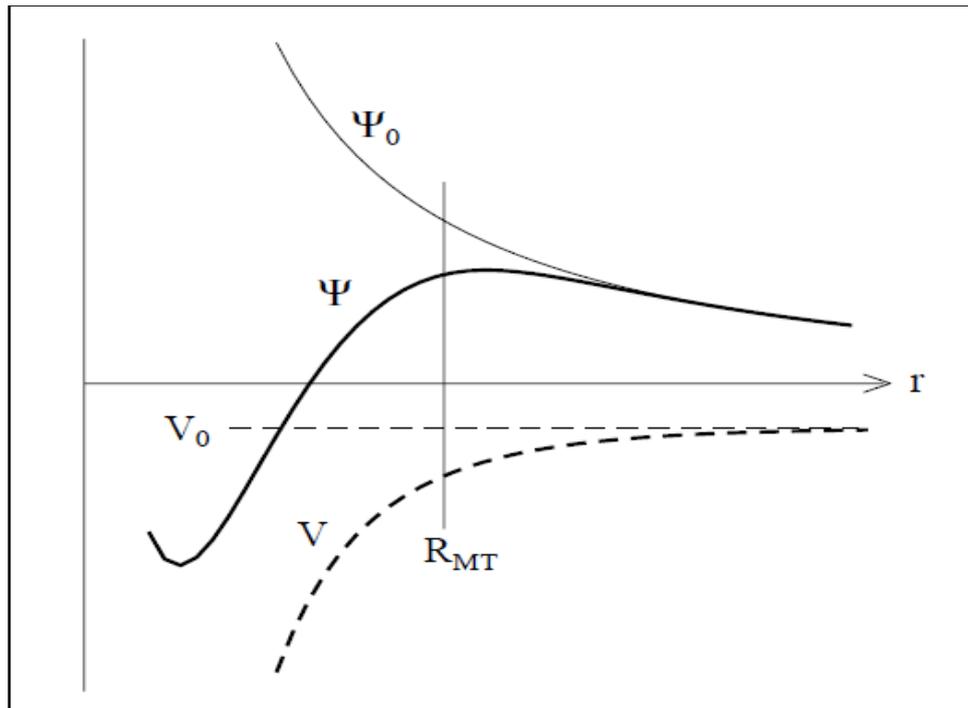
cinétique entre deux fonctions quelconques. Elles peuvent être également augmentées autour d'un certain point dans la cellule unité [6].

II-1-6-3- Les avantages des fonctions enveloppes 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, conduisent 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 moléculaire. Le problème principal est qu'elles sont « trop rapides » dans la région interstitielle près de la sphère muffin-tin sur laquelle elles sont centrées. Ceci est illustré dans la figure(7), 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 lissées 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 de gain 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 facteur presque de deux est possible. Dans les états 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 et que les éléments de la matrice pour le potentiel interstitiel sont représentés selon l'équation suivante :

$$V_{ij}^{(IR)} = \int_{IR} \dot{H}_i(r) V(r) H_j(r) dr \quad (\text{II.32})$$



FigureII-7 : elle montre la construction de la base améliorée de la fonction Lissée de Hankel. Pour le potentiel constant V_0 , la solution de l'équation de Schrödinger radiale Ψ_0 est une fonction de Hankel standard avec une singularité à l'origine. Lorsque le vrai potentiel V commence à sentir le potentiel nucléaire attractif, la fonction d'onde correcte Ψ se courbe au dessus. Ce comportement commence déjà en dehors du rayon muffin-tin et il est construit dans les fonctions lissées de Hankel.

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 être facilement dominé 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 de 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'espacement 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 optimale 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 point de la maille et l'effort de calcul sont divisés par huit. On peut mentionner que dans l'implémentation finale, les éléments de la matrice du potentiel lissé sont actuellement calculés dans l'espace réciproque.

II-1-7- Intégrale analytique de deux centres

Dans ce qui a précédé, il a été expliqué comment les fonctions lissées de Hankel aident à évaluer les éléments de la matrice du potentiel interstitiel plus efficacement. Au cours d'un calcul, nous avons besoin également des éléments de la matrice de l'opérateur de l'énergie cinétique et des intégrales du chevauchement. L'avantage principal des fonctions lissées de Hankel c'est l'évaluation analytique de ces intégrales. En fait, la plupart des intégrales de deux-centres impliquant ces fonctions ainsi que les Gaussiennes peuvent être obtenues fondamentalement de la même manière. L'idée utilisée est celle de l'égalité de Parseval :

$$\int \hat{f}(r) * \hat{f}_2(r) dr = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \hat{f}(q) * \hat{f}_2(q) dq \quad (\text{II.33})$$

Et l'expression explicite pour la transformée de Fourier d'une fonction lissée de Hankel $H_L(r)$ située à certain emplacement R :

$$\hat{H}_L(q) = \frac{-4\pi}{\varepsilon - q^2} e^{\gamma(r-q^2)} y_L(-iq) e^{-iqR} \quad (\text{II.34})$$

Ou $\gamma = R_{sm}^2/4$ set le quart du carré du rayon lisse. Quand les deux expressions sont multipliées ensemble, le résultat peut être facilement écrit comme la somme des termes de la même forme de base, combinée avec des puissances additionnelles q^2 résultant de la factorisation de Clebesh-Gordon du $y_L(-iq) * y_{L'}(-iq)$. Ainsi le facteur de phase est $\exp[iq.(R_1 R_2)]$, le résultat finale est que l'intégrale désirée peut être exprimée comme une somme des fonctions lissées de Hankel, évaluée pour le vecteur reliant les deux emplacements. Les puissances supplémentaires de q^2 signifient que les fonctions ΔH_L , $\Delta^2 H_L \dots$ Sont aussi nécessaire. En outre, l'expression résultante pour les intégrales de deux-centres est également valide pour les fonctions moléculaires et de Bloch-additionnées. La seule différence est que les fonctions de Bloch sont aussi substituées dans l'expression analytique finale. En plus de considération des intégrales de chevauchement, les intégrales

impliquant n'importe quelle puissance de l'opérateur de l'énergie cinétique Δ aussi bien que des intégrales de coulomb peuvent être calculées analytiquement de la même manière.

II-1-8- Développement autour d'un site

Afin d'accomplir une augmentation, il faut augmenter la fonction lisse de Hankel autour de certain point de la cellule unité. Plus loin du centre la fonction lissée de Hankel est égale à la variante non lissée et le développement de la constante de structure qui peut être employée est bien connu pour les fonctions de Hankel standard. Sur la sphère centrale la fonction est donnée par sa définition. Elle est pour des emplacements près de la sphère centrale, telle que les atomes proche-voisin. Ici la fonction commence se courber au dessus ou le développement de la fonction standard ne l'explique pas. Ce problème est résolu comme suit, une fonction Gaussienne est définie $G_{kl}(r)$ en appliquant des opérateurs différentiels à la fonction $g_0(r) = C \exp(-r/R_{sm}^2)$:

$$G_{kl}(r) = \Delta^k y_L(-\nabla) g_0(r) \quad (\text{II.35})$$

Il faut construire des polynômes biorthogonaux à ces fonctions, c'est-à-dire, un ensemble de polynômes $P_{kl}(r)$ avec la propriété suivante :

$$\int G_{kl}(r) P_{kl'}(r) dr = \delta_{kk'} \delta_{ll'} \quad (\text{II.36})$$

En fait, il s'avère que P_{kl} est juste G_{kl} divisé par $g_0(r)$ multiplier par une constante de normalisation. Pour développer une fonction arbitraire $f(r)$ comme une somme de P_{kl} , chaque coefficient doit être calculer par l'intégrale de $f(r)$ avec le Gaussien correspondant :

$$f(r) = \sum_{kl} A_{kl} P_{kl}(r) \quad (\text{II.37})$$

Où

$$\int f(r) G_{kl}(r) dr \quad (\text{II.38})$$

Ce développement, une fois tronqué à certaine petit valeur de k , est considérablement plus précis que les séries de Taylor. Parce que le développement converge lissement vers $f(r)$ dans la rangée ou $g_0(r)$ est plus grand que d'autres termes qui sont incluent. Quand $f(r)$ est une fonction lisse de Hankel n'importe où dans l'espace, les intégrales définissant les

coefficients d'expansion peuvent être faites analytiquement ceci assure le développement local désiré. Le développement est utilisé dans différentes étapes, le plus en évidence c'est d'augmenter les fonctions d'enveloppes. Noter que dans cette procédure, il y a deux paramètres distincts qui influent sur l'exactitude de l'expansion. En choisissant une coupure P_{max} pour les termes dans l'expansion, la fonction radiale est représentée comme un polynôme d'ordre P_{max} . La rangée sur laquelle l'expansion est exacte est déterminée en lissant le R_{sm} de la projection Gaussienne G_{kl} . Quand le choix de R_{sm} est plus grand, le développement peut être utilisé sur une partie plus grande de l'espace mais ne sera pas globalement précis pour la même valeur de P_{max} . Choisisant R_{sm} dans le voisinage tiers du rayon muffin-tin donnera habituellement une expansion raisonnable dans la sphère muffin-tin.

II-1-9- 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 atomique 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 véritable fonctions d'ondes pourraient être de ces dernière 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 toutes la région interstitielle, les fonctions de base sont égales pour être lissent « fonction enveloppe » qui dans notre cas sont des fonctions lissées de Hankel. A l'intérieure de chaque sphères atomique, chaque fonction enveloppe est remplacée par une solution numérique de l'équation de Schrödinger, dans la méthode linéaire, les solutions numériques de l'équation de Schrödinger dans un potentiel sphérique et leurs dérivés d'énergie sont combinés 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 [7] a un certain nombre d'avantages, une fois l'effort initial de construire le pseudopotentiel est complète. 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 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 pseudopotentiel ont une similarité. Les deux méthodes développent un ensemble de fonctions de base lisses par le

moment angulaire autour des différents sites, puis opèrent les différents composants du moment angulaire indépendamment.

II-1-10- Matrices de chevauchement et Hamiltonien (partie –MT) :

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

$$H_{L'k'\tau'Lk\tau}^k = H_{L'k'\tau'Lk\tau}^{k.MT} + H_{L'k'\tau'Lk\tau}^{k.NMT} + k^2 O_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K.INT} + V_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K.INT} \quad (II.39)$$

$$O_{L'k'\tau'Lk\tau}^K = O_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K.MT} + O_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K.INT} \quad (II.40)$$

Ou 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 l'espace MT .le troisième terme est l'élément de la matrice de l'énergie cinétique dans la région interstitielle et le quatrième terme est l'élément de la matrice du potentiel interstitiel. La matrice O est divisée aussi en contribution à l'intérieur des sphères et des régions interstitielle. La partie MT des matrices de chevauchements et l'hamiltonien sont définies par les équations suivantes :

$$H_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K.MT} = \left\langle X_{L'k'\tau'}^k \left| -\nabla^2 + V^{MT} \right| X_{Lk\tau}^k \right\rangle_{\Omega_{MT}} \quad (II.41)$$

$$O_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K.MT} = \left\langle X_{L'k'\tau'}^k \left| X_{Lk\tau}^k \right\rangle_{\Omega_{MT}} \quad (II.42)$$

I-1-11- 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.

$$\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \rho_{L=0\tau}(r_{\tau})Y_{00} + \sum_{L \neq 0} \rho_{L\tau}(r_{\psi})i^L Y_L(\hat{r}_{\tau}) = \rho_{\tau}^{sph}(r_{\tau}) + \delta\rho_{\tau}(r_{\tau}) \quad (II.43)$$

Alors :

$$V^{xc}[\rho_\tau(r_\tau)] = V^{xc}[\rho_\tau^{sph}] + \left. \frac{dV^{xc}}{d\rho} \right|_{\rho=\rho^{sph}} \delta\rho_\tau(r_\tau) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2V^{xc}}{d^2\rho} \right|_{\rho=\rho^{sph}} [\delta\rho_\tau(r_\tau)]^2 \quad (\text{II.44})$$

Ou

$$[\delta\rho_\tau(r_\tau)]^2 = \delta^2\rho_\tau(r_\tau) = \sum_L \delta^2\rho_{L\tau}(r_\tau) Y_L(\hat{r}_\tau) \quad (\text{II.45})$$

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

$$V_\tau^{xc}(r_\tau) = \sum_L V_{L\tau}^{xc}(r_\tau) i^l Y_L(\hat{r}_\tau) \quad (\text{II.46})$$

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

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

II-1-12- Les fonctions d'onde

La fonction d'onde décrite par l'équation 2-4 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.

$$\psi_{k\lambda}(r_\tau) = \sum_{Lk} A_{Lk\tau}^{k\lambda} \Phi_{Lk\tau}^H(r_\tau) - \sum_{Lk} S_{Lk\tau}^{k\lambda} \gamma_{l\tau} \Phi_{Lk\tau}^J(r_\tau) \quad (\text{II.47})$$

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

$$\psi_{k\lambda}(r_\tau) = \sum_{Lk} A_{Lk\tau}^{k\lambda} H_{Lk\tau}(r_\tau) - \sum_{Lk} S_{Lk\tau}^{k\lambda} \gamma_{l\tau} J_{Lk\tau}(r_\tau) \quad (\text{II.48})$$

Ou $A_{Lk\tau}^{k\lambda}$ sont les coefficients variationnels du problème de la valeur propre de la méthode

LMTO et $S_{Lk\tau}^{k\lambda}$ sont leur convolution avec les constantes de la structure, c'est-à-dire

$$S_{Lk\tau}^{k\lambda} = \sum_{L'\tau'} S_{L'L'\tau'}^k(k) A_{L'k\tau'}^{k\lambda} \quad (\text{II-49})$$

II-1-13: Calcul de la densité de charge

La densité de charge comprend deux composantes, 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. de calculer la densité de charge

$$\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_{L''} \rho_{L''\tau}(r_{\tau}) i^{L''} Y_{L''}(\hat{r}_{\tau}) \quad (\text{II-50})$$

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 transformations des coefficients variationnels, ces intégrales sont réduites à des intégrales irréductibles de la zone de Brillouin, par exemple,

$$\tilde{T}_{L'k'Lk}^{\tau(i)} = \sum_{K\lambda} 2f_{K\lambda} A_{L'k'\tau}^{K\lambda} B_{LK\tau}^{K\lambda} \quad (\text{II-51})$$

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

$$T_{L'm'k'lk}^{\tau(i)} = \sum_{\gamma} \sum_{m_1 m_2} U_{m'm_1}^l(\gamma) \tilde{T}_{lm_1 k'lm_2 k}^{\tau(i)} U_{mm_2}^l(\gamma) \quad (\text{II-52})$$

Chapitre III

Résultats et discussion

III.1- Présentation de la famille III-VI :

Parmi les semi-conducteurs connus, les composés binaires III-VI ont été le plus tardivement étudiés. Cette réticence devant ces corps provient-elle d'une sorte de répulsion théorique devant un composé qui ne respecterait pas l'habituelle complémentarité des valences des composants, ou bien, plus prosaïquement, les chercheurs n'ont-ils pas eu peur de faire des expériences sur des corps très friables ?

En effet, ces corps cristallisent sous forme lamellaire et l'on doit s'attendre à ce que leurs propriétés physiques présentent une certaine anisotropie. InSe et surtout GaSe ont été les plus étudiés.

GaSe est un semi-conducteur dont la structure lamellaire s'explique par la non complémentarité des valences (3 et 6) des composants. Un modèle à une couche rend déjà compte de nombreuses propriétés, en particulier la BV et la BC sont dues à des états liants ou antiliants assez localisés autour du pont Ga-Ga interne aux couches, ce qui explique les règles de sélection observées pour les transitions directes et indirectes. Pour un calcul précis de structure de bandes pour un cristal à 3 dimensions, nous avons utilisé une méthode de pseudo-potentiel dérivée de celle de Lin et Kleinman. La transition fondamentale directe a lieu en Γ tandis que l'indirecte se fait entre des maxima de la bande de valence situés au voisinage de K et pour la bande de conduction. Cette position de la transition indirecte rend bien compte de l'invariance de $E_{gd}-E_{gi}$ par rapport à la température ou à la structure cristalline. La légère bosse dans le spectre d'absorption au voisinage de la transition fondamentale est expliquée par une transition indirecte résonnante.

GaSe cristallise en couches à l'intérieur desquelles les atomes sont rattachés par des fortes liaisons (covalentes en majorité) ; par contre, les liaisons entre couches sont de type Van der Waals. C'est pourquoi les premiers calculs de structure de bande de Bassani *et al.*[54] d'une part et de Kamimura[55] d'autre part ont porté sur une couche isolée (cristal à deux dimensions). Cette simplification peut être fructueuse, mais ces auteurs ont fait une supposition contestable sur la nature de la bande de conduction qui est d'ailleurs infirmée par l'expérience [56-57]. Les résultats présentés ici ont fait l'objet d'une thèse soutenue en 1971 [58].

Ils se rapprochent un peu de ceux de Schlüter [59-60] qui a aussi fait ses calculs par une méthode de pseudopotentiel sur un cristal à 3 dimensions

Le cristal représenté sur la figure ci-dessous est un empilement de lamelles complexes, constituées de deux sous-feuillets ayant une structure hexagonale comme celle du graphite, légèrement déformée en configuration *chaise*. Les anions (resp. cations) y sont liés à trois cations (resp. anions). Ces liaisons sont fortes, covalentes avec une légère ionicité. Ainsi, alors que les cations *In* sont hybridés sp^3 pour relier les deux sous-feuillets, les anions *Se* eux conservent leur configuration p^3 . Les interactions entre lamelles sont faibles, de type *Van der Waals*. Ceci entraîne l'existence possible de plusieurs géométries d'empilement, on parle de polytypes. Les quatre principaux sont : γ, β, ϵ et δ -*InSe*. Les différents polytypes appartiennent à différents groupes de symétrie, et diffèrent ainsi par leurs propriétés physiques. Dans notre cas, nous nous limiterons à l'étude du polytype, le seul présent dans nos échantillons synthétisés par la méthode de *Bridgman*. Il appartient au groupe d'espace $R3m$ (C_{53}°), i.e. il possède une maille élémentaire rhomboédrique, dite aussi trigonale

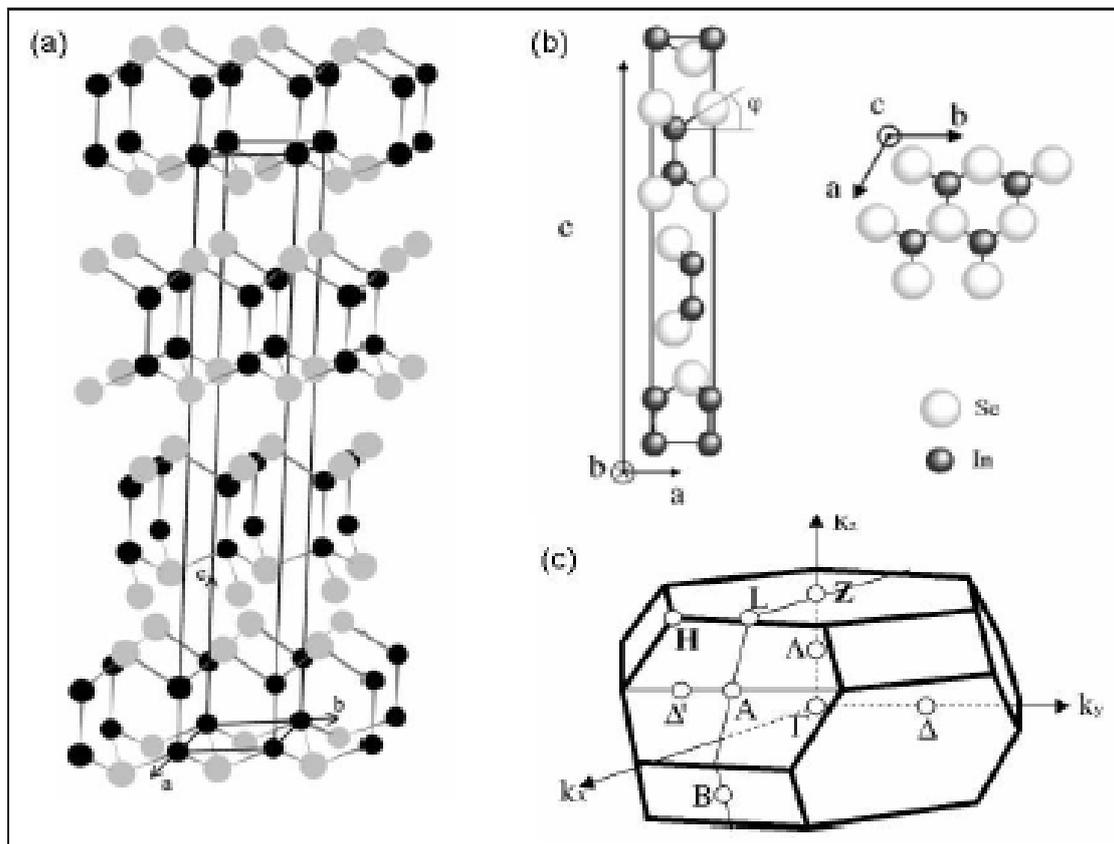


Figure III.1 – Structure cristalline de α -*InSe*. (a) Vue schématique de l'empilement des feuillets d'après [Errandonea 006] Les atomes *In* sont en noir, les atomes *Se* en gris. (b) Projection dans le plan (010) normal à l'axe b (gauche) et dans le plan (001) normal à c d'après [Segura 003]. (c) Zone de Brillouin rhomboédrique d'après [Manjon 004].

III-2- Composés III-VI, liaison covalente et nature du gap :

- Si l'on examine une couche isolée de GaSe, on peut considérer qu'elle provient de l'accolement de deux réseaux plans hexagonaux, analogues à ceux du graphite, où, dans chacun, tout atome de Se est entouré de trois atomes de Ga et inversement ; ces deux sous-couches sont reliées entre elles par des ponts Ga-Ga qui déforment les deux réseaux hexagonaux (Fig. III-1).

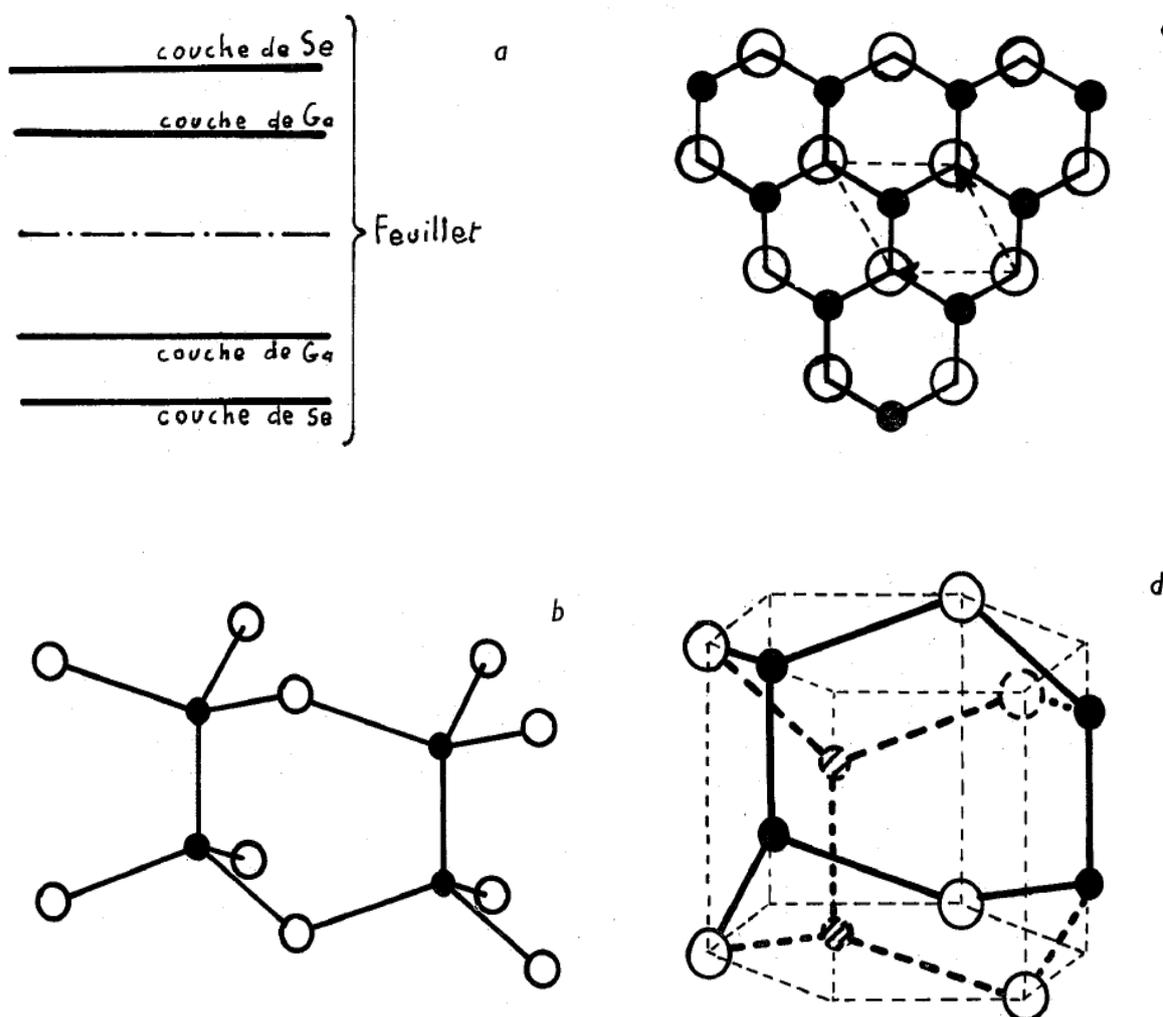


Figure III.2 - Structure du feuillet. 0 atome de sélénium ; atome de gallium, a)

Représentation en couches ;

b) Vue en perspective d'une portion de feuillet ; c) Vue en plan du réseau hexagonal ; d)

Déformation N enchaînée)) des réseaux hexagonaux.

On peut fort simplement expliquer cette structure de couche épaisse par des raisonnements de chimie très élémentaire. Dans une demi-couche, qui est un réseau à deux dimensions, la maille élémentaire de ce réseau contient une molécule de GaSe, c'est-à-dire 9 électrons externes dont 6 servent à relier les atomes entre eux si l'on admet que les liaisons sont covalentes. Que deviennent les 3 électrons restants ? Comme Se est plus électronégatif que Ga, il complète son octet en prenant deux électrons, alors que Ga n'en reçoit qu'un. Tous les atomes de gallium d'une demi-couche ont donc une valence libre et peuvent de ce fait être reliés aux atomes de gallium d'un réseau hexagonal voisin. On pourrait imaginer que ces liaisons transversales Ga-Ga ne soient pas toutes dirigées du même côté d'une « demi »-couche, l'énergie de cette structure ne serait sans doute pas minimum.

III-3 - Code de calcul LmtART :

Les programmes FP-LMTO sont désignés pour performer les calculs de la structure de bande et l'énergie totale à travers la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Les traits (caractéristiques) principales incluent dans ces programmes sont [34] :

L'approximation de la densité locale avec l'inclusion du spin disponible en plusieurs paramétrisation.

Le LMTO multiple k : ensemble de bases de plusieurs techniques de Panneau

Le calcul de l'énergie totale et de la force pour la détermination de la structure d'équilibre.

La LDA+U pour les systèmes fortement corrélés.

Le couplage spin-orbite pour les éléments lourds

La température limite

Le traitement tridimensionnel complet pour les calculs magnétiques et relativistes avec l'inclusion du LDA+U.

Magnétisme non aligné

Le régime tight binding (liaison fortes)

Les propriétés optiques.

Le LmtART est écrit en Fortran 90.

Le input de LMTART nécessite seulement l'inclusion de la charge atomique des atomes et la structure cristalline.

Le LmtART fonctionne avec 3 méthodes différentes :

ASA : dans cette méthode il est nécessaire que les sphères Muffin-Tin se chevauchent ce qui implique l'absence de la zone interstitielle, le potentiel n'a pas une symétrie sphérique à l'intérieur des sphères. Cette méthode est rapide mais elle ne donne pas des résultats précis.

PLW : dans cette méthode les sphères Muffin Tins ne se chevauchent pas, à l'intérieur des sphères, le potentiel est étendu en harmoniques sphériques.

FTB : si les intégrales de Saut sont explicitement indiquées, le LmtART peut fonctionner en mode tight Binding.

III-3-1-Détail de calcul :

Ce travail consiste à effectuer des calculs de premiers principes sur le séléniure de gallium (GaSe) basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la méthode FP-LMTO implémentée dans le code LmtART.

Nous avons utilisé deux approximations LDA (paramétrée par Perdew et Wang) et GGA (paramétrée par Perdew et al 1996) pour déterminer le potentiel d'échange-corrélation.

Nous avons choisi de travailler avec la version PLW parce qu'elle offre la meilleure précision avec cependant une augmentation du temps de calcul.

Dans cette version, il faut être sûr que les sphères Muffin-Tins ne se chevauchent pas mais recouvrent la maximum d'espace possible pour permettre la relaxation structurale et, il est recommandé de les garder dans le INFIL.

Le choix de la taille des sphères Muffin-Tins est basé sur la distribution spatiale du potentiel sur la cellule à l'exception de K pour lequel la sphère s'agrandit jusqu'à ce qu'elle intègre un espace de la zone interstitielle.

Pour faire un bon choix il faut optimiser les sphères Muffin-Tin pour lesquelles l'énergie est minimale

III-4-les propriétés structurales d'InSe et GaSe

Dans ce travail, on a effectué un calcul-self consistant de l'énergie totale pour plusieurs paramètres du réseau « a ».

Le module de compressibilité, et sa dérivée sont déterminés par ajustement de l'énergie totale obtenue $E_{tot}(a)$ en utilisant l'équation d'état de Murnaghan[61], qui est donnée par la formule suivante :

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

Ou B et B' dénotent le module compression et sa dérivé, respectivement. V_0 est le volume de l'état fondamental. La constante du réseau à l'équilibre est donnée par le minimum de la courbe E_{tot} est donnée par :

$$\mathbf{V} = \mathbf{V}_0 \left[1 + \frac{B'P}{B_0} \right]^{-1/B'} \quad (\text{III-2})$$

Le module de compression B est déterminé par la courbure de cette courbe, et déterminé par :

$$\mathbf{B} = \mathbf{V} \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III-3})$$

La dérivé du coefficient de compression B' est déterminé par:

$$\mathbf{E(V)} = \mathbf{E}_0 + \frac{B_0}{B'(B'-1)} \left[\mathbf{V} \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - \mathbf{V}_0 \right] + \frac{B_0}{B'} (\mathbf{V} - \mathbf{V}_0) \quad (\text{III-4})$$

Les figures (III-3-a, III-3-b, et III-3-c) représentent la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés InSe et GaSe en considérant les trois phases (B1),(B2) et (B3) respectivement

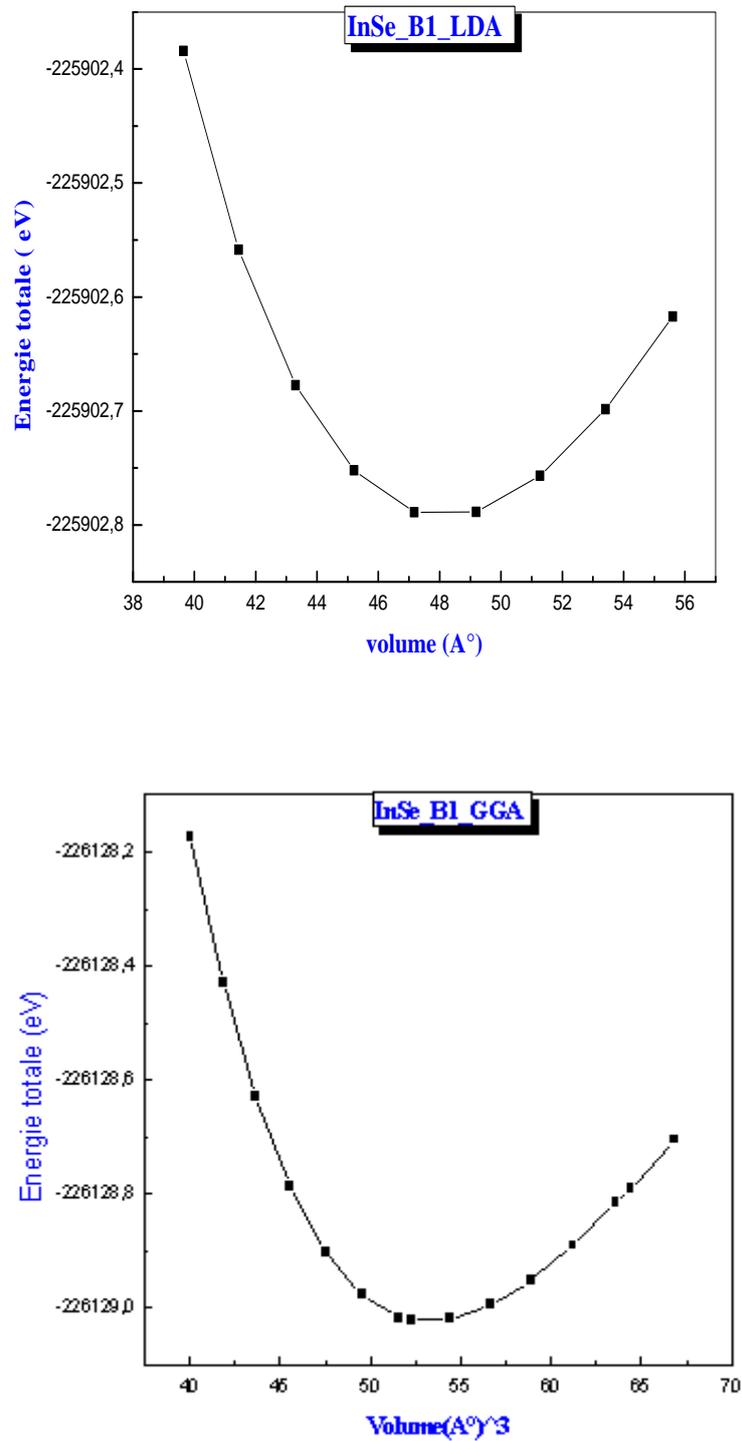


Figure III-3-a: variation de l'énergie totale en fonction du volume par l'utilisation de la LDA et la GGA pour InSe (B1)

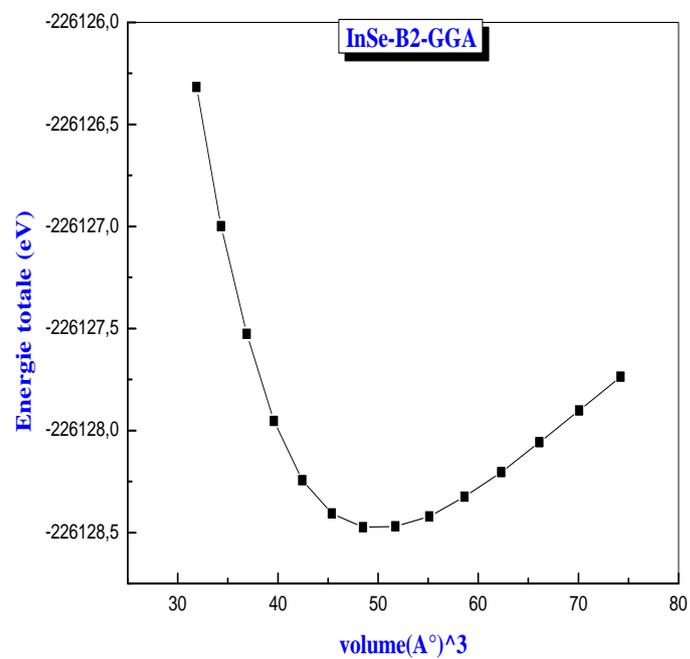
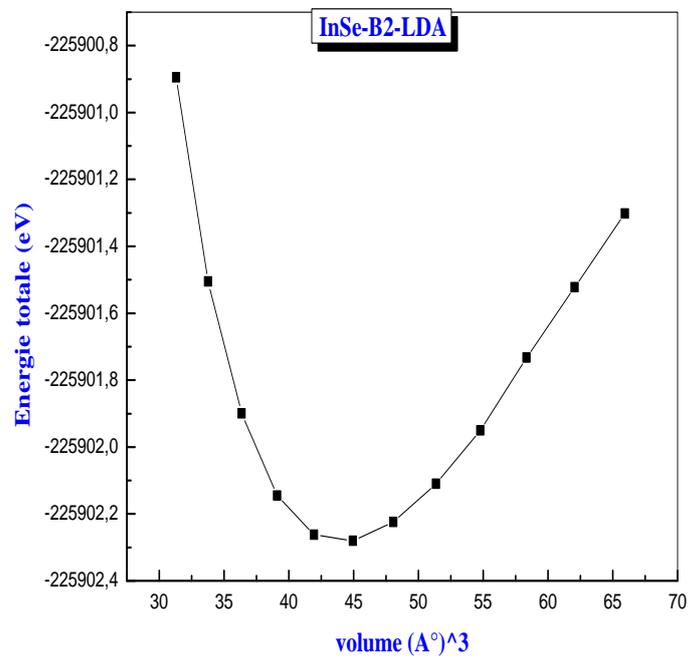


Figure III-3-b : variation de l'énergie totale en fonction du volume par l'utilisation de la LDA et la GGA pour InSe (B2)

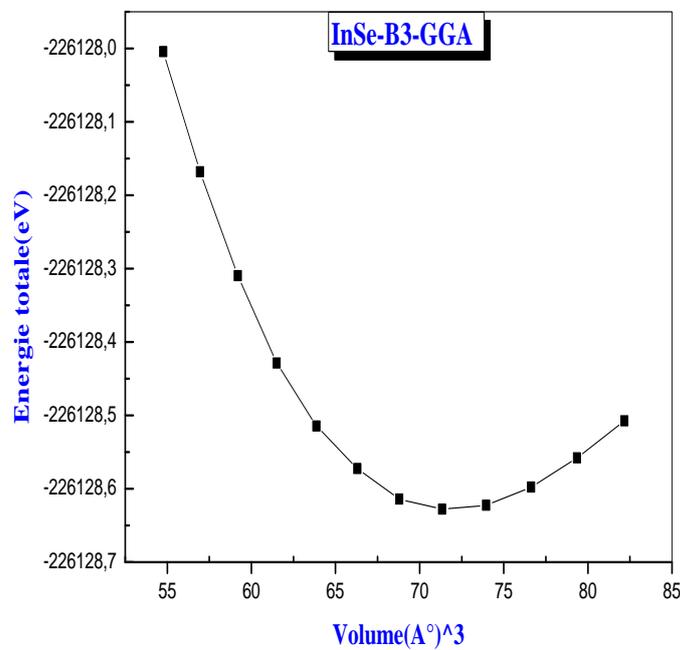
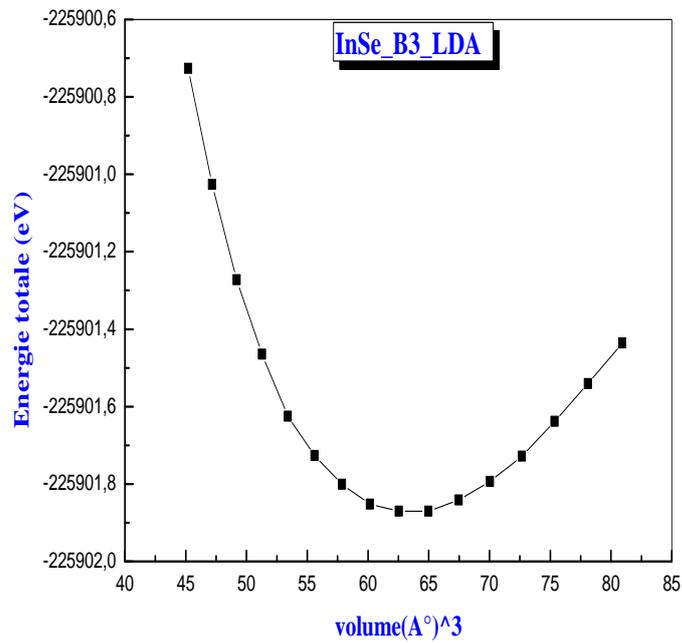


Figure III-3-c : variation de l'énergie totale en fonction du volume par l'utilisation de la LDA et la GGA pour InSe (B3)

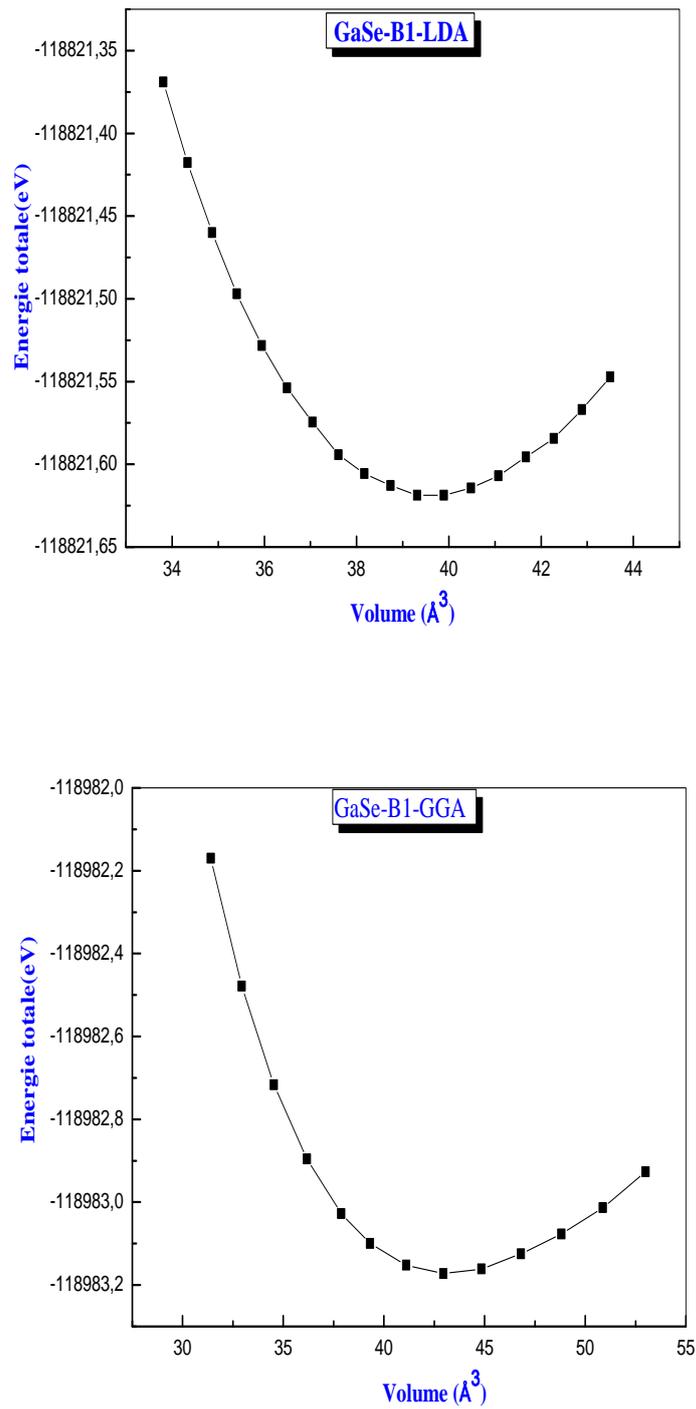


Figure III-4-a: variation de l'énergie totale en fonction du volume par l'utilisation de la LDA et la GGA pour GaSe (B1)

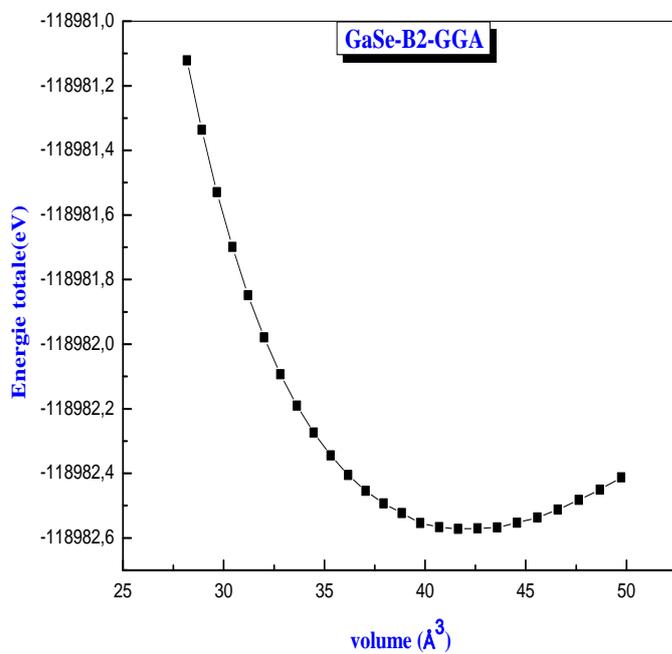
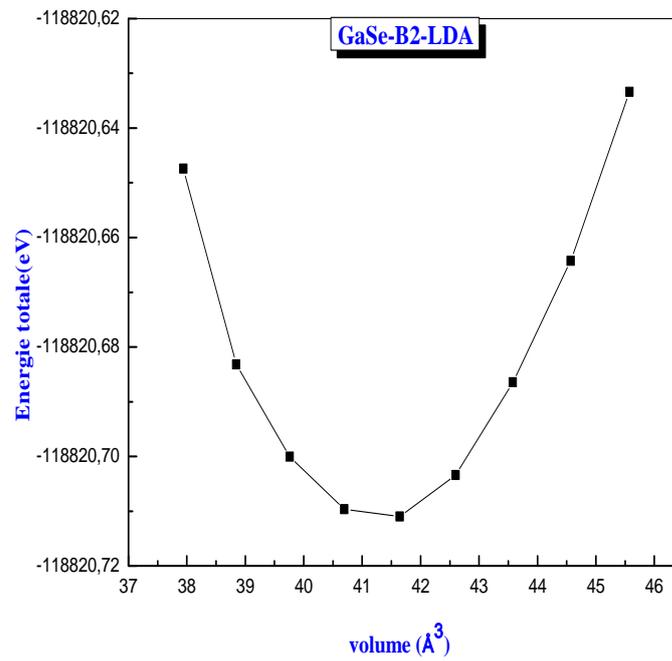


Figure III-4-b: variation de l'énergie totale en fonction du volume par l'utilisation de la LDA et la GGA pour GaSe (B2)

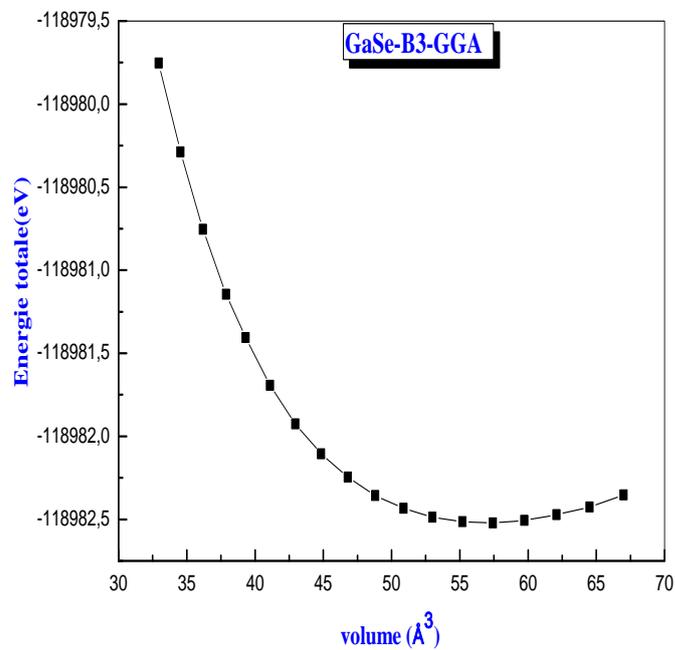
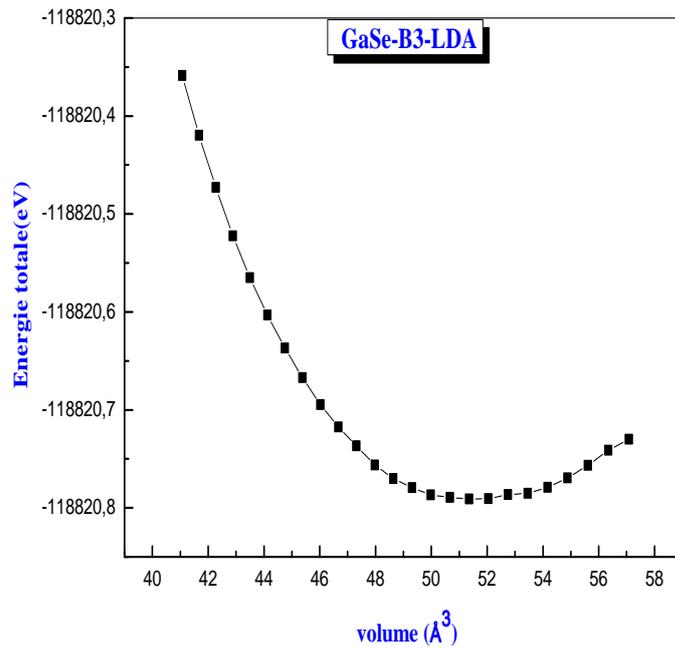


Figure III-4-c: variation de l'énergie totale en fonction du volume par l'utilisation de la LDA et la GGA pour GaSe (B3)

Méthodes		Structure rocksalt			Structure chlorure de césium			Structure Zinc blende		
		(B1)			(B2)			(B3)		
		a (Å)	B (GPa)	B'	a (Å)	B (GPa)	B'	a (Å)	B (Gpa)	B'
Nos calculs	InSe(LDA) (FP-LMTO)	5.771	62.034	4.556	5.604	63.063	4.750	6.319	42.189	3.915
	InSe(GGA) (FP-LMTO)	5.980	47.04	4.601	3.701	43.953	4.305	6.606	33.81	3.033
	FP-LAPW (GGA)	5.926	48.867	5.101	5.766	49.302	5.348	6.595	30.398	4.862
Expériences		--	--	--	--	--	--	--	--	--
Nos calculs	GaSe(LDA) (FP-LMTO)	5.412	71.001	4.113	5.482	66.591	5.340	5.908	41.601	4.811
	GaSe(GGA) (FP-LMTO)	5.573	52.92	4.790	5.520	48.069	4.524	6.098	35.868	4.063
	FP-LAPW (GGA)	5.551	52.249	4.611	5.577	51.758	4.274	6.199	35.284	3.294
Expériences		--	--	--	--	--	--	--	--	--

Tableau III-1 : les propriétés structurales de l'InSe et GaSe ; paramètre du réseau d'équilibre en (A°), le module de compressibilité B en (Gpa) et sa dérivé B' , pour les trois structures (B1), (B2) et (B3), avec la LDA et la GGA

On a pris pour l'InSe $\frac{c}{a} = 1.6055$ et $U=0.3595$

Et pour le GaSe $\frac{c}{a} = 1.627$ et $U=0.372$

Dans le tableau (III-1) on montre tous les résultats structuraux obtenus pour les deux matériaux. Ils sont comparés avec quelques résultats d'autres calculs.

III-5. Pression de transition :

L'étude des matériaux à haute pression est un grand champ d'intérêt. La cause est que la pression exerce une influence directe sur les liaisons chimiques et donc induit une modificationsur la structure cristalline et par conséquent des changements de leurs propriétés physiques. La structure derocksalt est la première structure stable adoptée par les lamellaires à la structure de chlorure de césium à la haute pression. La pression de transition de phase peut être mesuré a l'aide de l'enclume de diamond[62], et techniques du rayon X absorption [63]. Nos résultats sont indiqués dans le tableau III-1,

La stabilité thermodynamique est déterminée par l'énergie libre de Gibbs :

$$\mathbf{G}=\mathbf{E}_{TOT}+\mathbf{PV}-\mathbf{TS} \quad (\text{III-5})$$

Pour simplifier le problème donc le terme (TS) qui dépend de la température doit être négligée (il n'est pas considéré comme un terme dominant donc on peut le négligé).

Nous supposons que le module de compression (B) est en fonction linéaire de la pression :

$$\mathbf{B}=\mathbf{B}_0+\mathbf{B}'\mathbf{P} \quad (\text{III-6})$$

En utilisant l'équation de *Murnaghan*(III-2) l'énergie totale intégrée d'après le module de compression (B)(III-3) est :

$$\mathbf{E}(\mathbf{V})= \mathbf{E}_0+\frac{\mathbf{B}_0}{\mathbf{B}'(\mathbf{B}'-1)}\left[\mathbf{V}\left(\frac{\mathbf{V}_0}{\mathbf{V}}\right)^{\mathbf{B}'}- \mathbf{V}_0\right]+ \frac{\mathbf{B}_0}{\mathbf{B}'}(\mathbf{V}-\mathbf{V}_0) \quad (\text{III-7})$$

L'énergie totale de Gibbs pour n'importe quel système est donnée par :

$$\mathbf{G}(\mathbf{p})=\mathbf{E}_0+\frac{\mathbf{B}_0\mathbf{V}}{\mathbf{B}'}\left[\frac{\left(1+\frac{\mathbf{B}'\mathbf{P}}{\mathbf{B}_0}\right)}{\mathbf{B}'-1}+\left(1+\frac{\mathbf{B}'\mathbf{P}}{\mathbf{B}_0}\right)^{-1/\mathbf{B}}-1\right]+ \mathbf{PV}_0\left(1+\frac{\mathbf{B}'\mathbf{P}}{\mathbf{B}_0}\right)^{-1/\mathbf{B}} \quad (\text{III-8})$$

Il est évident par la théorie de la thermodynamique que l'énergie de Gibbs, devient égale entre deux phases, donc :

$$G_{B1}(P) = G_{B2}(P)$$

$H_{B1}(P) = H_{B2}$ Ou H exprime l'enthalpie

En utilisant cette approche, il est facile de constater que la transformation de phase est déterminée à partir de la tangente commune aux courbes E_{tot} (eV) ajustées de ces phases. Les figures (III-5-a), (III-5-b) représentent la variation de l'énergie totale en fonction du volume par l'utilisation de la LDA et la GGA pour les deux matériaux InSe et GaSe en trois structures (B1), (B2) et (B3) respectivement.

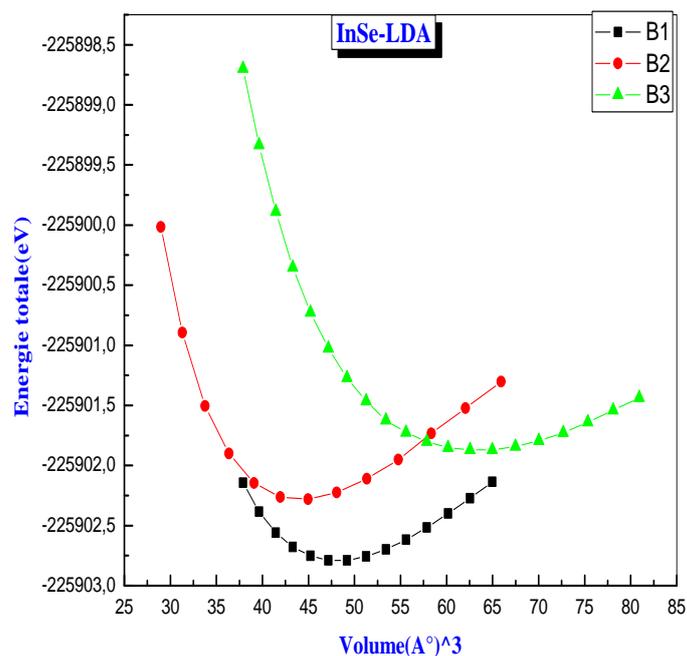


Figure III-5-a : Energie totale des différentes structures B1, B2 et B3 de l'InSe obtenue Par l'utilisation de la LDA

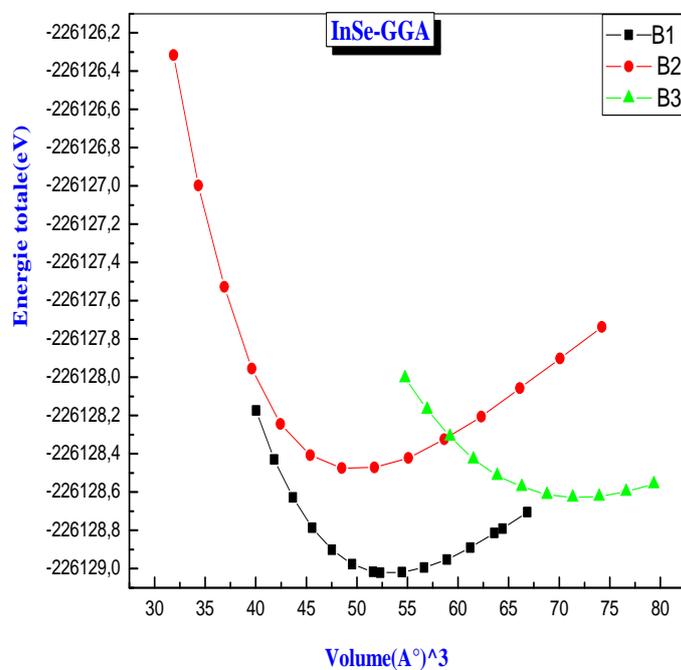


Figure III-5-b: Energie totale des différentes structures B1, B2 et B3 de l'InSe obtenue Par l'utilisation de la GGA

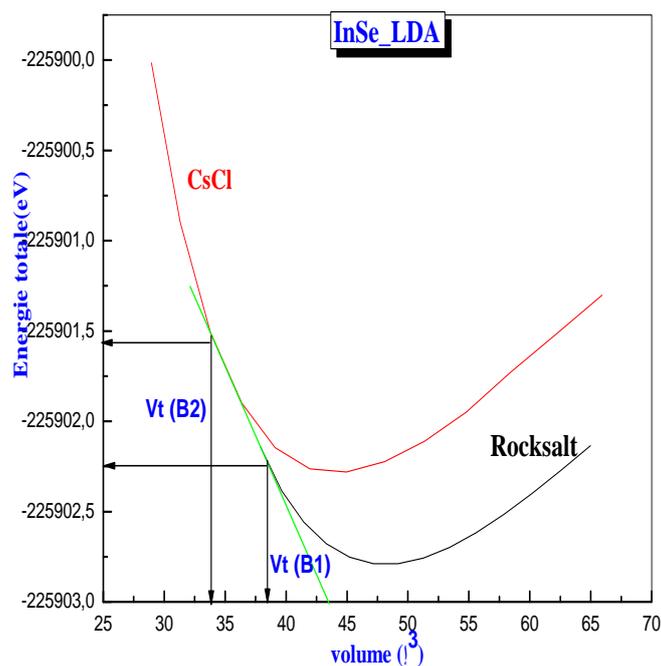


Figure III-6-a : variation de l'énergie totale en fonction du volume obtenu par l'utilisation de la LDA pour l'InSe (B1) et InSe (B2)

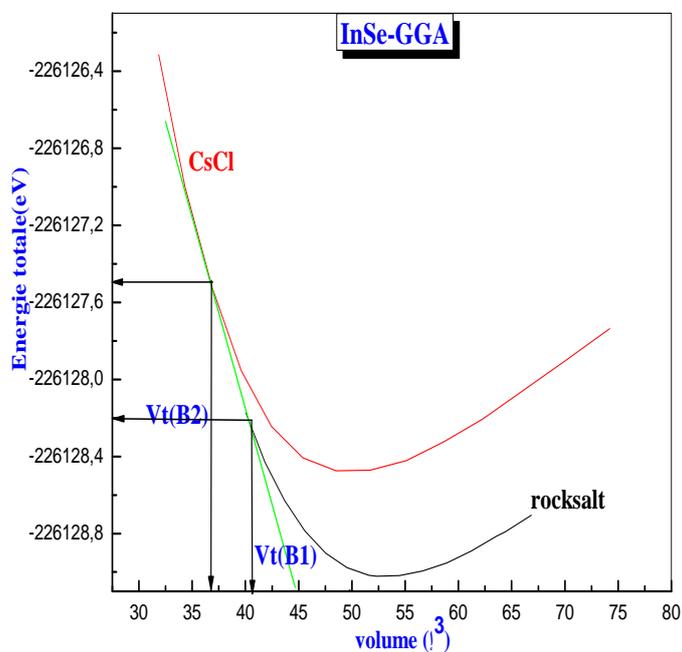


Figure III-6-b : variation de l'énergie totale en fonction du volume obtenu par l'utilisation de la GGA pour l'InSe (B1) et InSe (B2)

Les figures (III-6-a) et (III-6-b) montrent qu'il existe une transition de phase de la structure Rocksalt (B1) vers la structure CsCl (B2) pour l'InSe

Les différents résultats tel que les pressions de transitions, volume V_t et ΔV calculées pour ce matériau sont regroupés dans le tableau (III-2) pour les deux approximations la (LDA) et la (GGA).

Méthodes		$V_t (A^{\circ 3})$ (B1)	$V_t (A^{\circ 3})$ (B2)	$\Delta V (A^{\circ 3})$ (B1) → (B2)	$\Delta E (ev)$ (B1) → (B2)	$P_t (Gpa)$
Nos calculs	InSe (LDA)	33.8441	38.4610	4.6169	0.653	22.624
	InSe (GGA)	36.8068	40.7272	3.9204	0.7	28.56
Expériences		--	--	--	--	--

Tableau (III-2) : la pression de transition (Rocksalt → CsCl), par l'utilisation de la LDA et la GGA pour l'InSe

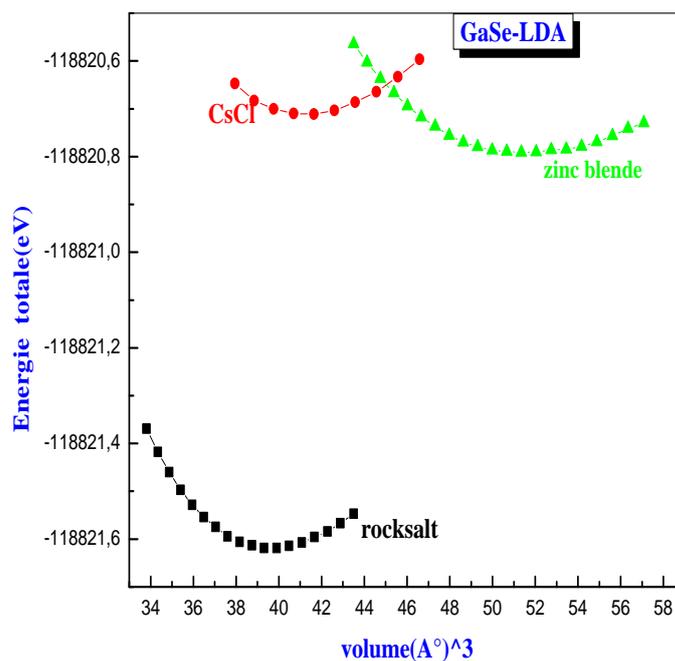


Figure III-7-a: Energie totale des différentes structures B1, B2 et B3 de GaSe obtenue Par l'utilisation de la LDA

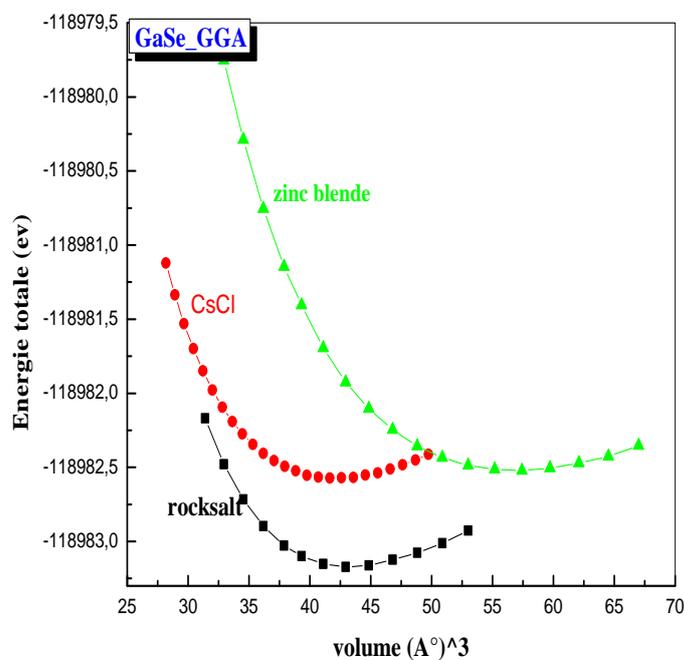


Figure III-7-b: Energie totale des différentes structures B1, B2 et B3 de GaSe obtenue Par l'utilisation de la GGA

Par contre les figures (III-7-a) et (III-7-b) montrent qu'il n'existe aucune transition de phases entre ces trois structures pour le GaSe, pour les deux approximations (LDA) et (GGA)

A partir des résultats obtenus, on constate que la structure la plus stable est celle qui correspond à la structure Rocksalt (B1) dont laquelle on se base par la suite pour étudier d'autres propriétés pour les deux matériaux InSe et GaSe et pour les deux approximations (LDA) et (GGA)

III-6 : les propriétés élastiques

Le comportement élastique des solides est lié à la rigidité de la liaison atomique. Par exemple, si le type de liaison dans un solide particulier est connu, on peut prédire quelques aspects de son comportement élastique, comme, le module d'élasticité.

De même on peut utiliser les informations concernant les propriétés élastiques pour comprendre le type de liaison atomique. Le module d'élasticité peut être aussi utilisé pour prédire les forces théoriques en l'absence des imperfections.

Les matériaux cubiques possèdent trois constants élastique indépendants, C_{11} , C_{12} et C_{44} . On a évalué ces coefficients par calcul de l'énergie totale pour un système perturbé [64]. Il est possible de choisir la contrainte pour que le volume reste constant et l'énergie soit en fonction de cette contrainte appliquée.

Pour calculer les coefficients C_{11} , C_{12} on applique un tenseur de contrainte orthorhombique à volume conservé donné par l'expression suivante :

$$\vec{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \delta & 0 & \mathbf{0} \\ 0 & -\delta & 0 \\ \mathbf{0} & 0 & \delta^2/(1-\delta^2) \end{pmatrix} \quad \text{(III-9)}$$

Ou δ est la contrainte appliquée.

L'application de cette contrainte influe sur l'énergie totale :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + (C_{11} - C_{12}) V \delta^2 + 0[\delta^4] \quad \text{(III-10)}$$

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

On a : la formule après la courbe :

$$E(\delta) = b\delta^2 + E(0) \quad \text{(III-11)}$$

b est la pente

On comparé la relation (III-10) et (III-11), il donne l'expression suivante :

$$C_{11} - C_{12} = \frac{b}{V_0} \quad \text{(III-12)}$$

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

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad \text{(III-13)}$$

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

$$\vec{\varepsilon} = \begin{pmatrix} 0 & \delta/2 & 0 \\ \delta/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \delta^2/(4-\delta^2) \end{pmatrix} \quad \text{(III-14)}$$

La forme finale de ce tenseur diagonale est donné par :

$$\vec{\varepsilon} = \begin{pmatrix} 0 & \delta/2 & 0 \\ 0 & -\delta/2 & 0 \\ 0 & 0 & \delta^2/(4-\delta^2) \end{pmatrix} \quad \text{(III-15)}$$

L'énergie devient :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + \frac{1}{2} C_{44} V \delta^2 + 0[\delta^4] \quad \text{(III-16)}$$

Et l'équation $E(\delta) = E(0) + b' \delta^2 \quad \text{(III-17)}$

En combinant l'équation (III-16) et (III-17), on peut déterminer facilement le constant élastique C_{44} par l'équation suivante :

$$C_{44} = \frac{2b'}{V_0}$$

Ou b' indique la pente

Les figures (III-8-a),(III-8-b) et (III-9-a) ,(III-9-b)représentent la variation de l'énergie totale en fonction de la contrainte pour les deux matériaux InSe et GaSe en (B1), pour les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} pour cela, on a utilisé les deux approximations la LDA et la GGA.

Nous avons appliqué la méthode FP-LMTO pour étudier les constantes élastiques et les propriétés de liaison de l'InSe et GaSe. Les premiers calculs numériques de principes des constantes élastiques ont été employés, pour calculer les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} de ces composés. Nos calculs de FP-LMTO ont été exécutés pour évaluer toute l'énergie en fonction de la contrainte, après quoi les données ont été adaptées à une fonction polynôme de la contrainte pour déterminer le module.

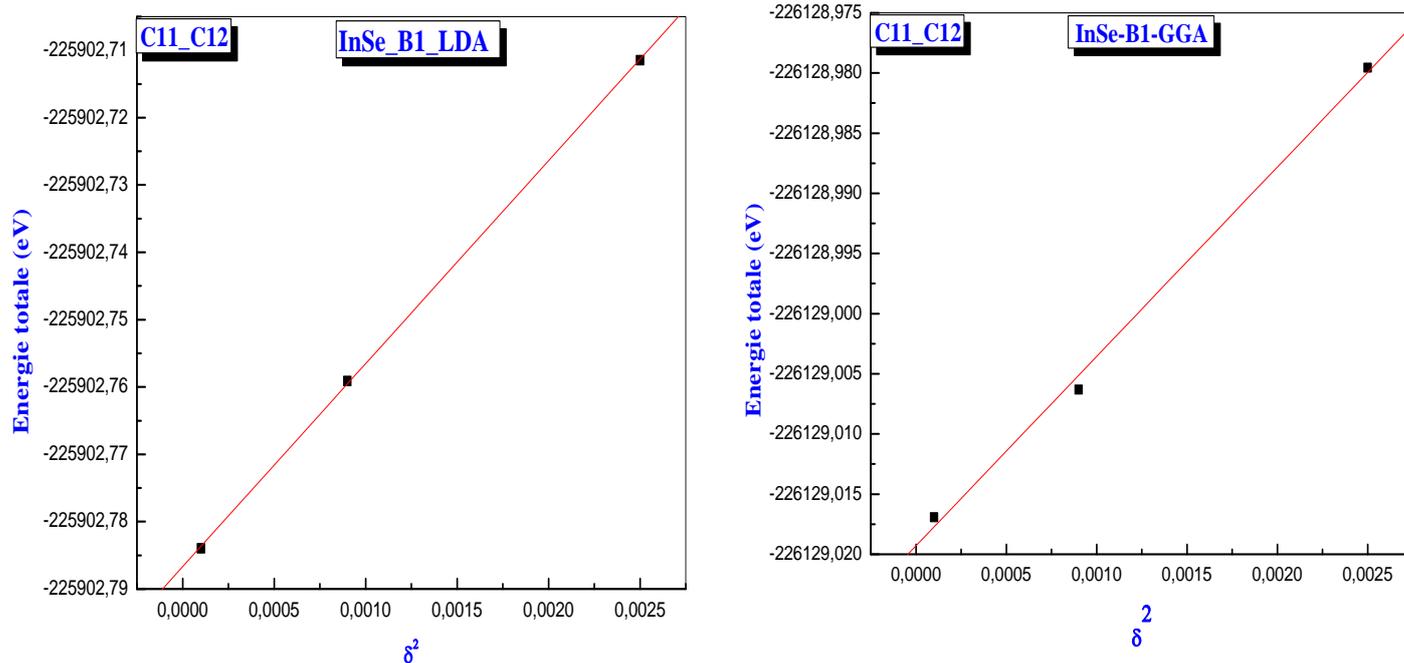


Figure III- 8-a : variation de l'énergie totale en fonction de la contrainte pour l' InSe (B1) par l'utilisation de la LDA et la GGA

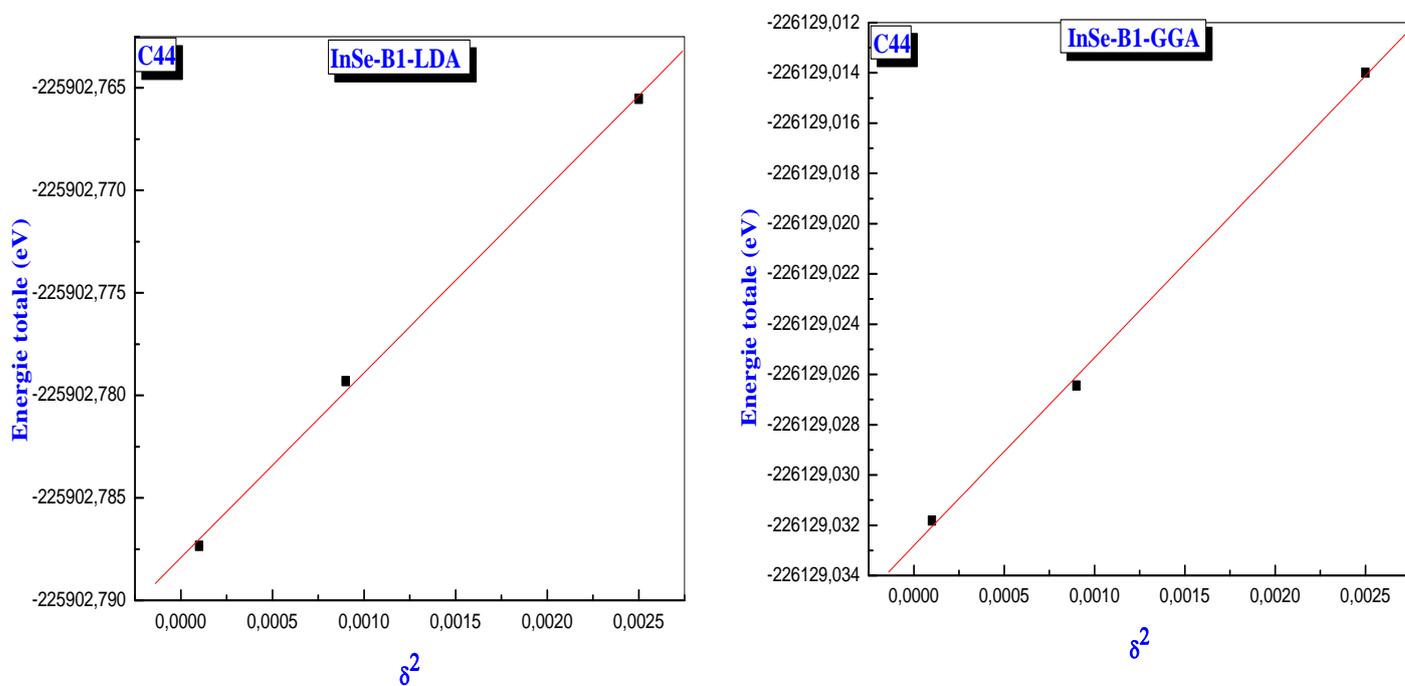


Figure III- 8-b : variation de l'énergie totale en fonction de la contrainte pour l'InSe(B1) par l'utilisation de la LDA et la GGA

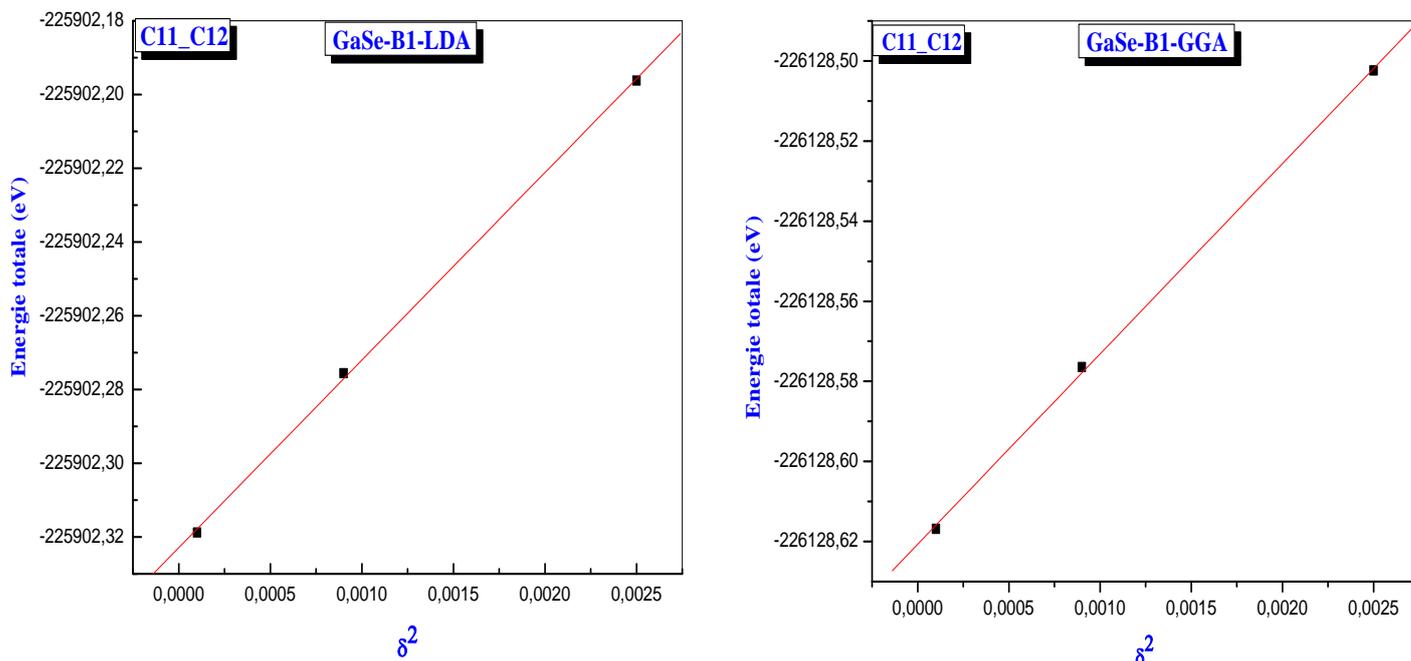


Figure III- 9-a : variation de l'énergie totale en fonction de la contrainte pour le GaSe(B1) par l'utilisation de la LDA et la GGA

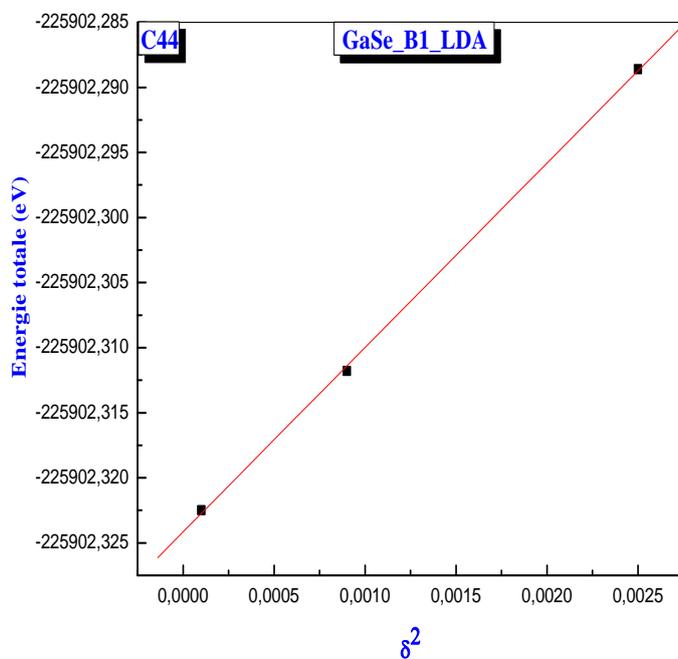


Figure III- 9-b : variation de l'énergie totale en fonction de la contrainte pour le GaSe(B1) par l'utilisation de la LDA et la GGA

Méthodes		Structure rocksalt (B1)		
		C11 (Gpa)	C12 (Gpa)	C44 (Gpa)
Nos calculs	InSe(LDA)	78.755	53.673	15.008
	InSe(GGA)	54.884	43.117	11.180
Expériences		--	--	--
PSEUPOTENTIEL		145.786	20.580	24.146
Nos calculs	GaSe(LDA)	105.224	53.889	28.595
	GaSe(GGA)	82.189	38.285	25.172
Expériences		--	--	--

Tableau III- 3: les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} pour les deux matériaux InSe et GaSe, en utilisant les deux approximations LDA et GGA pour la structure B1

Nous avons calculé ces constantes à partir des graphes qui représentent l'énergie en fonction de la contrainte

D'après ces résultats nous constatons que les critères de stabilités :

$$C_{11}-C_{12}>0 ; C_{11}>0; C_{44}>0; C_{11}+2C_{12}>0$$

Sont satisfaits pour les deux matériaux l'InSe et le GaSe ; par conséquent ces composés sont élastiquement stables.

III- 7- : les propriétés électroniques**III- 7-1 : structure de bandes**

Les structures de bandes obtenues par la méthode *FP-LMTO* de l'InSe et GaSe sont illustrées sur les figures (III-10 -a)et (III-10 -b),

Nos résultats obtenus dans l'approximation LDA dans la structure rocksalt (B1) pour les deux matériaux InSe et GaSe sont illustrées dans les figures (III-10 -a)et (III-10 -b), on remarque une certaine ressemblance entre ces structures de bandes.

Nous constatons que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se trouvent au point X de la première zone de Brillouin pour l'InSe et au point W pour le GaSe, donc ces matériaux sont des semi conducteurs a gap direct, notons que les valeurs trouvées pour les gaps d'énergies sont:0.336 ev pour l'InSe et 1.298 ev pour le GaSe

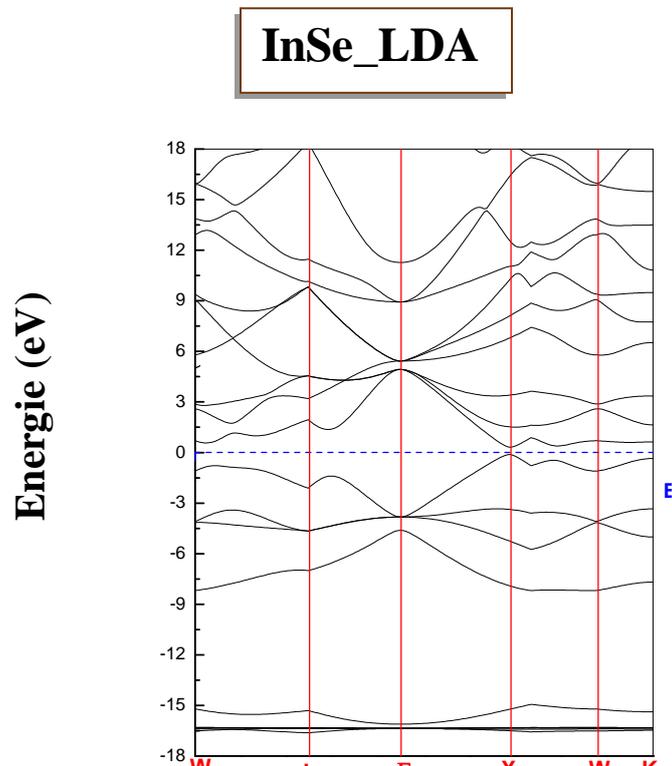


Figure III- 10-a : la structure de bande de l'InSe (B1) avec la LDA

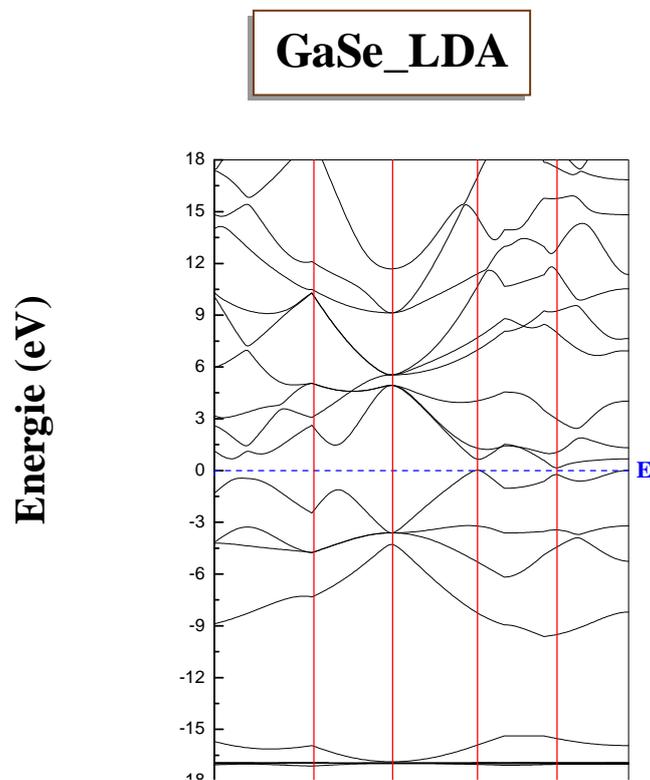


Figure III- 10-b : la structure de bande de le GaSe (B1) avec la LDA

III- 7-2 : densité d'états (DOS) de l'InSe et GaSe

Dans la méthode *LAPW* la densité d'états peut être décomposés en DOS partielle locale donnée par :

$$g(E) = g^{out}(E) + \sum_{i,l} g'_i(E) \quad \text{(III-18)}$$

Ou $g'_i(E)$ est le nombre d'états (électrons) faisant inclure le spin par Ryd et la cellule unité à l'énergie E, qui réside dans la sphère t, caractérisé par les harmoniques sphériques avec le nombre quantique azimutal de la façon , $g^{out}(E)$ est le nombre d'états (électrons) faisant inclure le spin par Ryd et la cellule unité à l'énergie E ,qui réside dans la région interstitielle.

$g_d^{Ti}(E)$ Peut-être en plus décomposé en deux composantes e_g et t_{2g} c'est une décomposition spatiale ou t représente la sphère atomique.

Les calculs de la densité obtenus par la méthode *FP-LMTO* sont représentés dans les figures (III-11-a) et (III-11-b) pour les deux matériaux InSe et GaSe et ceci pour la structure rocksalt (B1).

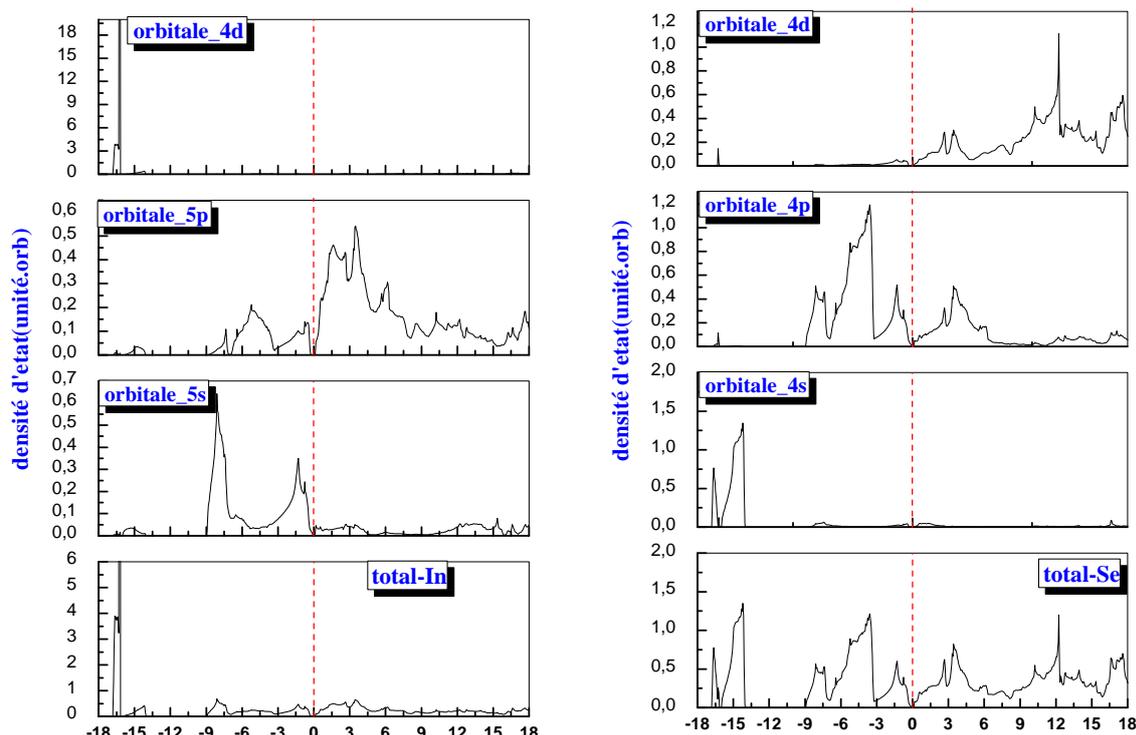


Figure III- 11-a: la densité d'état totale et partielle de l'InSe (B1) avec la LDA

La densité d'état totale et partielle du composé InSe obtenus à partir du calcul FP-LMTO sont représentés sur la figure

En abscisses le niveau de fermi E_F est pris comme référence des énergies de bandes

A partir de ce dernier on peut distinguer trois niveaux énergétiques :

*deux niveaux au-dessous de niveau de fermi E_F , le premier niveau est compris entre $[0, -9]$ eV est dominé essentiellement par les états 4p du sélénium, on note aussi la présence des états 5s et 5p de l'In donc on parle d'une hybridation de type s,p. Le deuxième niveau est compris entre $[-14, -17]$ ce niveau est dominé par l'état 4d de l'indium.

*un niveau au dessus de niveau de fermi, dans ce niveau on remarque une hybridation de type p et d.

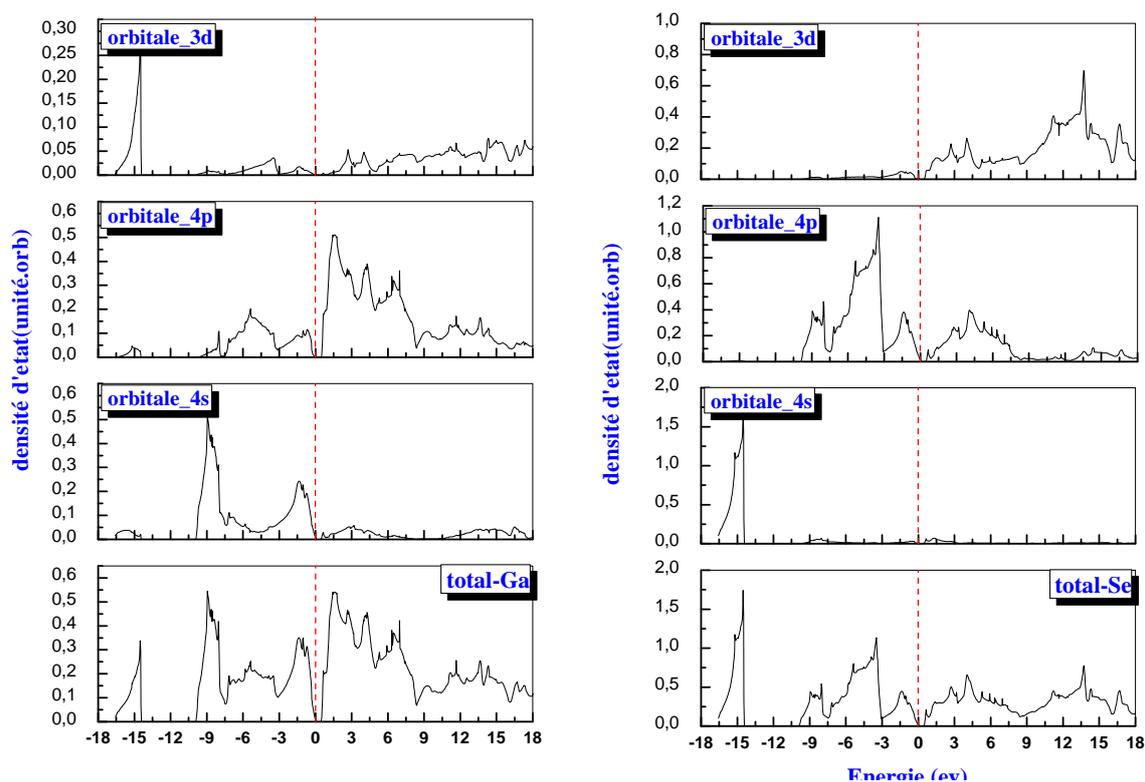


Figure III- 12-b : la densité d'état totale et partielle de GaSe (B1) avec la LDA

De même pour le GaSe, on remarque une hybridation des états p et d dans le niveau au dessus du niveau de fermi, ainsi que le niveau compris entre [0,-9]ev est dominé par l'état 3d du gallium et l'état 4p de sélénium, et le deuxième niveau compris entre [-14,-17] est dominé par l'état 4s de gallium et l'état 5p de sélénium

III-7-3 : Densité de charge

Une autre quantité utile pour l'étude des bandes d'énergies et des liaisons, c'est la densité de charge qui joue le rôle central dans la DFT

La distribution de densité de charge est une propriété importante des solides dans le fait qui fournissent une bonne description des propriétés chimiques. La recherche sur des tendances chimiques dans les propriétés à semi conducteurs apparaît comme partie extrêmement utile III-VI .par conséquent, il semble plus fondamental montrer comment un système se comporte sous pression et le type de liens caractérisant les phases correspondantes de structure.

Afin d'étudier les propriétés de liaison de nos matériaux, nous avons jugé bon de calculer la densité de charge totale, obtenue à partir de la contribution des quatre bandes de valence.

Les contours de la densité de charge de l'InSe et GaSe pour leurs structure (Rocksalt) sont représentés sur les figures (III-13-a) et (III-13-b) pour l'approximation GGA

Dans le but d'accéder à une analyse facile et descriptive de la liaison dans ce type de matériaux. On a représenté cette densité de charge dans le plan(110) pour la structure rocksalt

Dans les *Figures ci-dessous*, les distributions de charge électronique calculées indiquent un caractère ionique très fort pour nos composés.. La densité de charge autour de *Ga* et *In* est plus large que celle autour de *Se*, ce qui suggère une liaison plus ionique avec un transfert de charge de *Se* vers *Ga* et *In* et par conséquent un fort *degré d'ionité*. Le déplacement de charge entre les deux types d'atomes est dû à la différence d'électronégativité entre ces atomes.

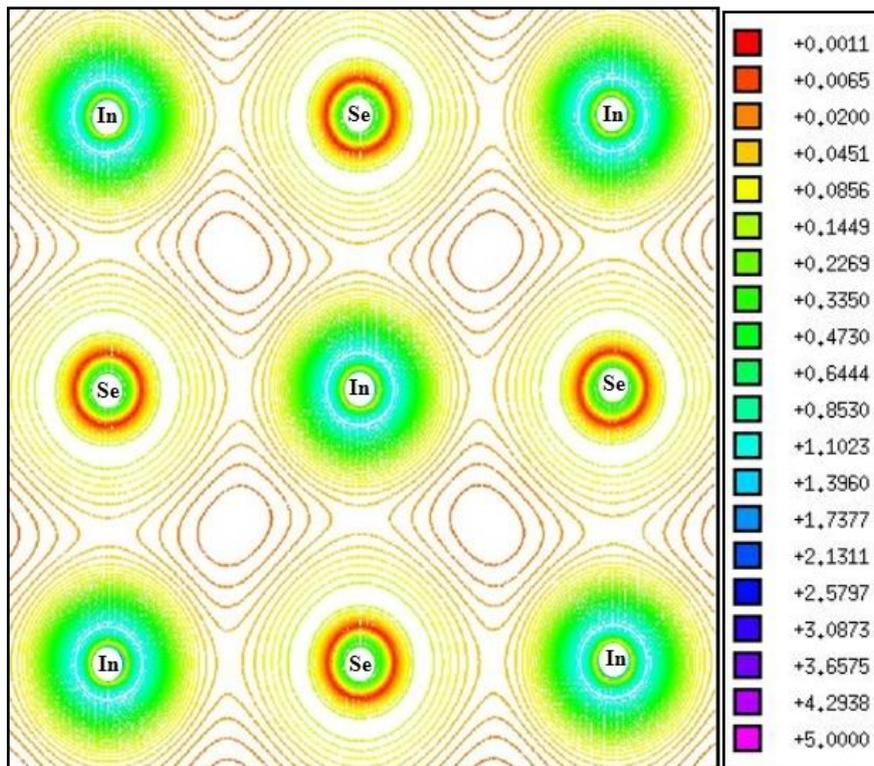


Figure III-13-a : Contours des densités de charge de l'InSe dans le plan (100).

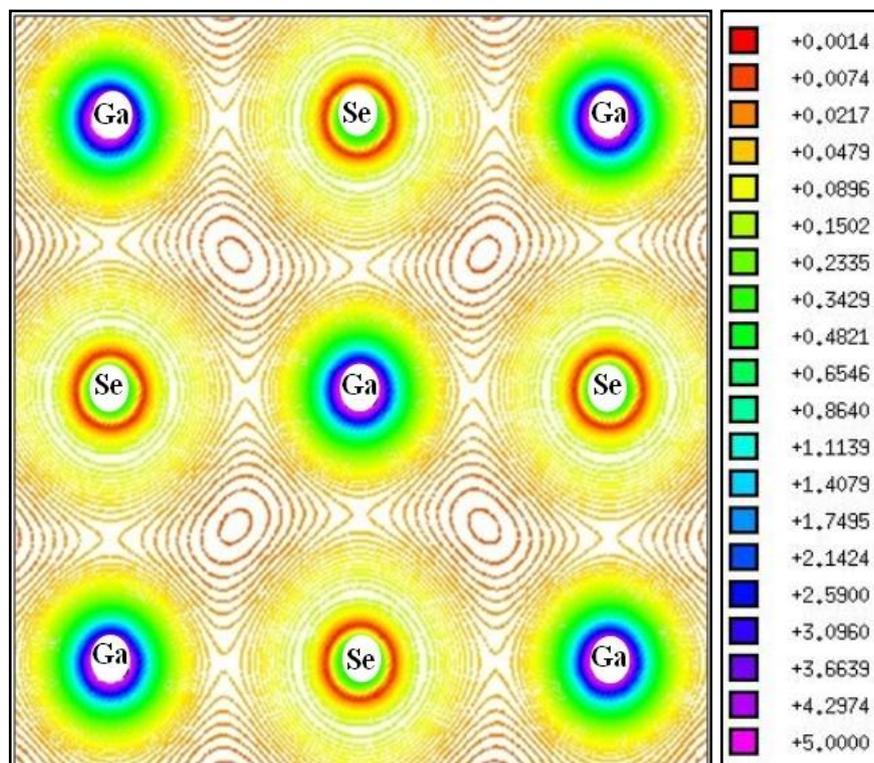


Figure III-13-b : Contours des densités de charge de GaSe dans le plan (100).

III-8 : propriétés optiques

Les propriétés optiques des solides constituent un thème majeur aussi bien dans la recherche fondamentale que dans les applications industrielles. Par exemple, l'étude de l'effet photoélectrique a permis à Albert Einstein de découvrir que la lumière interagit avec la matière avec une énergie discrète, qu'on appelle aujourd'hui les photons, plus récemment, il a été montré que dans les solides, sous l'influence des photons. La répartition des électrons parmi leurs états d'énergie quantifier est transitoirement modifiée. La compréhension de ces effets a des conséquences importantes d'un point de vue aussi bien technologique que fondamentale. En effet, on arrive à exploiter les propriétés optiques des cristaux semi-conducteurs qui permettent la réalisation des composants optoélectroniques, lesquels servent à la fabrication de détecteurs de lumière, de diode émettrices de lumière et de cellules solaires. Plusieurs propriétés optiques, telle que la fonction diélectrique, la réflectivité, le coefficient d'absorption sont reliées à la structure de bande du cristal. La plupart de ces propriétés peuvent dériver de la fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ par des relations appropriées.

Pour le calcul des propriétés optique, nous avons adopté l'approximation du dipôle, c'est-à-dire, le transfert du moment de l'état initial à l'état final est négligé. La fonction diélectrique est calculée dans la représentation du moment, qui fait appel aux éléments de la matrice P de dipôle entre les états occupés et inoccupés.

Ainsi, les éléments de la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$, sont calculés à partir de l'équation suivante :

$$\varepsilon_2(\omega) = \left(\frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \right) \sum_{i,j} \int \langle i | M | j \rangle^2 f_i (1 - f_j) \delta(E_f - E_i - \omega) d^3 k \quad \text{(III-19)}$$

Ou M est la matrice dipôle, I et J sont respectivement les états initiaux et finaux, le terme f_i est la fonction de distribution de fermi assurant seulement les transitions des états occupés et inoccupés qui sont calculés et $\delta(E_f - E_i - \omega)$ est la condition pour la conservation de l'énergie totale.

L'évaluation des éléments de la matrice dans l'équation (III-19) entraîne une intégration dans l'espace réel. Cette intégration est faite sur les sphères muffin-tin et la région interstitielle séparément. A l'intérieur des sphères muffin-tin, il est naturel d'utiliser les coordonnées sphériques pour l'intégration. L'intégrale peut être exprimée comme une fonction radiale

multipliée par l'intégrale angulaire. L'intégration sur les coordonnées angulaires dans l'espace réel, en supposant l'approximation du dipôle électrique, donne l'évaluation des règles de sélection du dipôle électrique, c'est-à-dire, la nullité de certaines intégrales angulaires. Les intégrales angulaires non nulles peuvent être exprimées exactement en utilisant les coefficients de Gaunt et les harmoniques sphériques. L'intégrale radiale est intrinsèquement numérique et elle est évaluée en faisant une différenciation numérique suivie par une intégration. L'intégrale de volume dans la région interstitielle peut être réécrite en une intégrale de surface sur les sphères muffin-tin en utilisant les formules de Green [65]

La sommation sur la zone de Brillouin est calculée en utilisant une interpolation linéaire sur la maille des points distribués uniformément, c'est-à-dire la méthode du tétraèdre. La partie réelle (dispersive) de la fonction diélectrique, c'est-à-dire $\varepsilon_1(\omega)$, est obtenue par la transformation de Kramers-Kronig [66].

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (\text{III-20})$$

La détermination des deux parties de la fonction diélectrique nous permet d'évaluer d'autres propriétés optiques telle que l'indice de réfraction ($n(\omega)$).

$$n(\omega) = \left[\frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \sqrt{\frac{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}{2}} \right]^{1/2} \quad (\text{III-21})$$

Le calcul des propriétés optiques nécessite un nombre élevé de k-points. Donc, dans notre travail nous avons effectué l'intégration dans la zone de Brillouin avec 1500 k-points. De plus, dans cette partie (optique) nous avons utilisé que l'approximation de (GGA).

Pour notre calcul, on a additionné toutes les transitions possibles des états occupés et les états inoccupés.

Les figures ci-dessous nous montrent la partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour nos matériaux étudiés

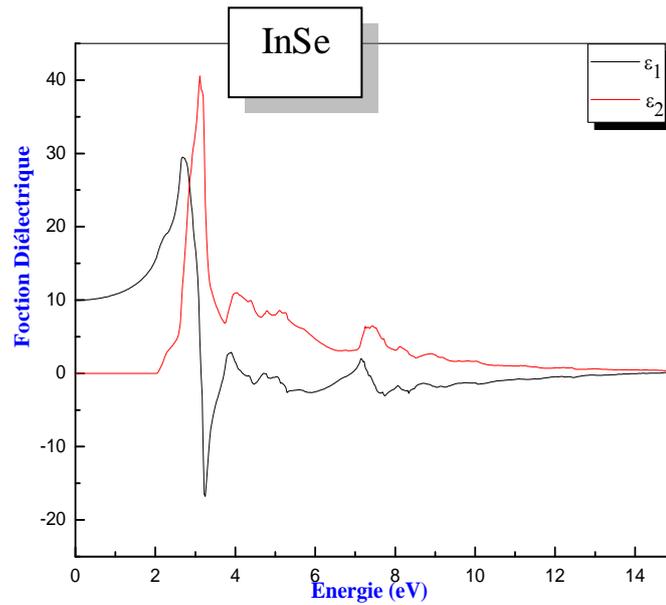


Figure III-14-a : la partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique de InSe..

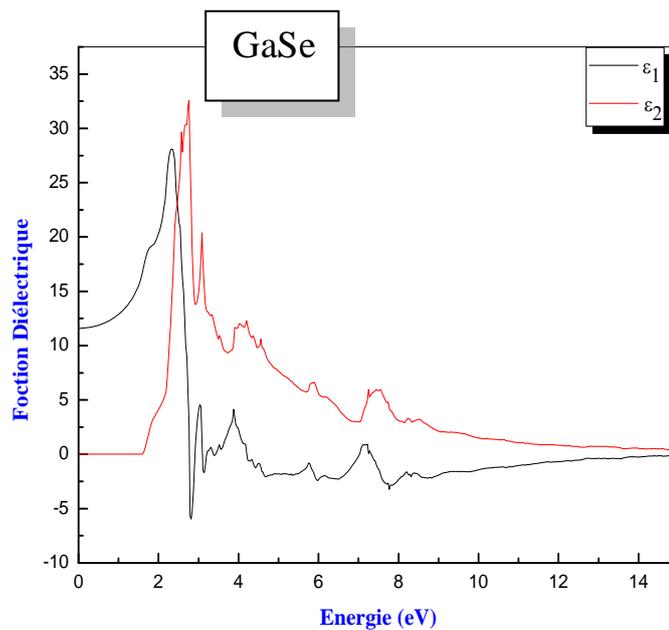


Figure III-14-b : la partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique de GaSe.

Les résultats de la constante diélectrique statique ainsi ceux de l'indice de réfraction des deux matériaux sont consignés dans le tableau (III-4).

	$\varepsilon(0)$	$n(0)$
<i>InSe</i>	9,969	3.157
<i>GaSe</i>	11,601	3.406

Le tableau (III-4) : la constante diélectrique statique et l'indice de réfraction pour le GaSe et l'InSe.

Nous avons déterminé dans le tableau (III-4) les pics d'absorptions pour chaque matériau, cela correspond aux transitions électroniques entre les états de valence et les états de conduction.

Les figures dessous nous représentent la partie imaginaire de la fonction diélectrique pour nos matériaux. On peut remarquer qu'il y a des transitions pour les bandes les plus proches de la conduction à celles de valence, et il n'y pas de transitions de grandes valeurs d'énergies. On peut remarquer aussi que la première transition correspond à la valeur du gap fondamental ce qui donne preuve que notre gap pour nos matériaux est un gap direct.

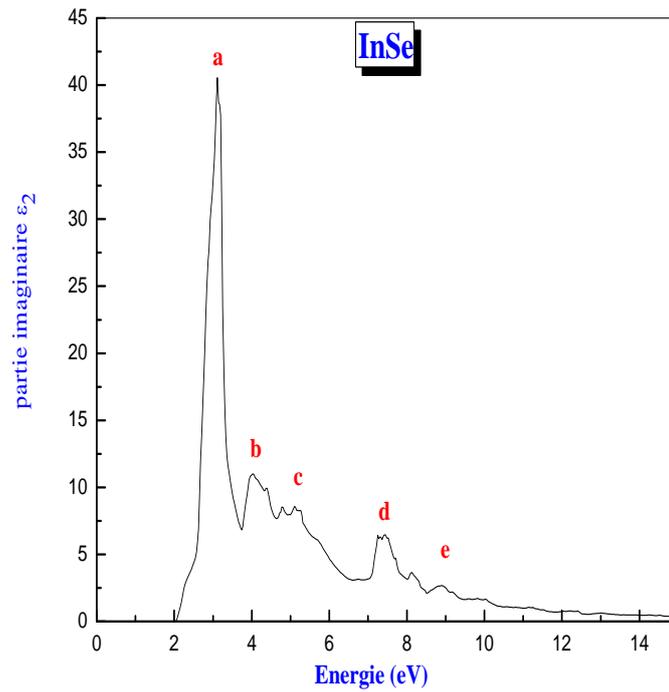


Figure III-15-a : la partie imaginaire de la fonction diélectrique de InSe.

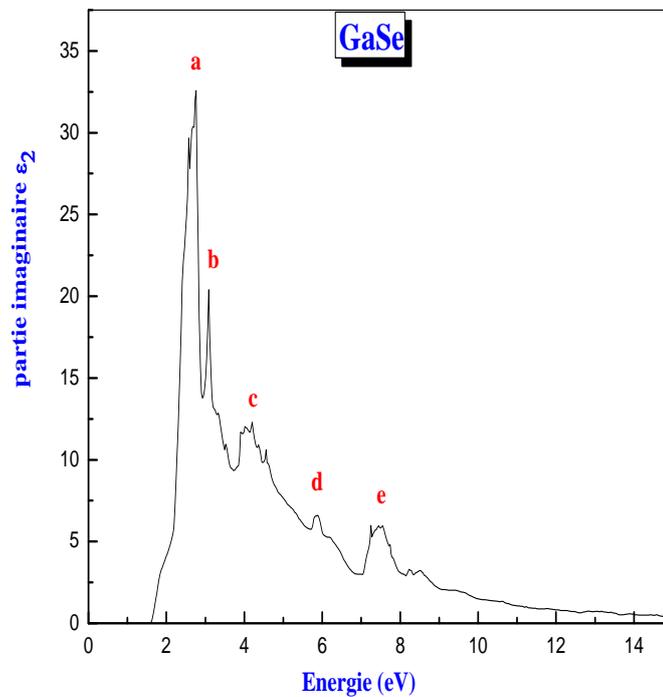


Figure III-15-b : la partie imaginaire de la fonction diélectrique de GaSe.

Position des pics (eV)

<i>Pics</i>	InSe	GaSe
<i>a</i>	3.11	2.76
<i>b</i>	4.09	3.08
<i>c</i>	5.10	4.17
<i>d</i>	7.46	5.80
<i>e</i>	8.93	7.44

Le tableau III-5 : Calcul des pics d'absorption de InSe ,GaSe

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail , nous avons employé la méthode linéaire des orbitales muffin-tin avec un potentiel total (*FP-LMTO*) ou nous avons utilisé pour le potentiel d'échange et de corrélation deux types d'approximations, la LDA et la GGA pour étudier les propriétés structurales (paramètre de réseau, module de rigidité et sa dérivée), les propriétés élastiques (coefficients d'élasticités) et les propriétés électroniques (structure de bandes ,densité d'états, densité de charges) ,finissant par les propriétés optiques des deux matériaux InSe et GaSe dans leur stable structure (Rocksalt).

Nos résultats calculant les constantes élastiques des deux matériaux InSe et GaSe pour la structure rocksalt (B1) sont en accord avec ceux trouvés sur la base de la méthode *FP-LAPW*. Nous n'avions trouvé aucun résultat expérimental ou théorique pour faire la comparaison dans le cas de la phase *NaCl* .

Les structures de bandes de ces matériaux dans la structure rocksalt ont donné un gap direct en point X pour l'InSe et le point W pour le GaSe .

on a effectué un calcul des propriétés optiques pour donner preuve a notre nature de gap fondamental et pour étudier la réponse de nos composés sous l'effet des radiation électromagnétique et pour montrer aussi l'importance de ces propriétés pour le cas de nos matériaux.

Ces matériaux présentent une distribution fortement ionique de la densité de charge. On observe sur les différents schémas de contour de la densité de charge totale une majeure partie de la distribution de charge est du côté de l'anion (Se^{-2}). Ceci confirme bien le caractère ionique de ces matériaux.

Références Bibliographiques

- [1]: P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev., B 136, 864 (1964).
- [2]: W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev., B 140, 1133, (1965).
- [3]: M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys., 87, 457 (1927).
- [4]: L.H. Thomas, Proc. Camb. Phil. Soc., 23, 542 (1927).
- [5]: E. Fermi, Z. Phys., 48, 73 (1928).
- [7]: P.A.M. Dirac, Proc. Camb. Phil. Soc., 26, 376 (1930).
- [8] : C. Møller, M.S. Plesset, Phys. Rev., 46, 618 (1934).
- [9]: I. Shavitt, in Modern Theoretical Chemistry: Methods of Electronic Structure Theory, H.F. Schaefer, Ed., Plenum Press, New York, Vol. 3, p. 189 (1977).
- [10]: G.D. Purvis, R.J. Barlett, J. Chem. Phys., 76, 1910 (1982).
- [11]: H.-J. Werner, Adv. Chem. Phys., 69, 399 (1987).
- [12]: L.J. Sham, W. Kohn, Phys. Rev., 145, 561 (1966).
- [13]: S.J. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Can. J. Phys., 58, 1200 (1980).
- [14] : S. Kurth, J.P. Perdew, P. Blaha, Int. J. Quant. Chem., 75, 889 (1999).
- [15] : C. Adamo, M. Ernzerhof, G.E. Scuseria, J. Chem. Phys., 112, 2643 (2000).
- [16]: D.C. Langreth, M.J. Mehl, Phys. Rev., B 28, 1809 (1983).
- [23]: J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett., 78, 1396 (1997).
- [24] : S. Kurth, J.P. Perdew, P. Blaha, Int. J. Quant. Chem., 75, 889 (1999).
- [25]: C. Adamo, M. Ernzerhof, G.E. Scuseria, J. Chem. Phys., 112, 2643 (2000).
- [26]: J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais, Phys. Rev., B 46, 6671 (1992).
- [27]: J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais, Phys. Rev., B 48, 4978 (1993).
- [28] : B. Hammer, K.W. Jacobsen, J.K. Nørskov, Phys. Rev. Lett., 70, 3971 (1993).

Références

- [31]: C.G. Morgan, P. Kratzer, M. Scheffler, Phys. Rev. Lett., 82, 4886 (1999).
- [32]: V. Ozolins, M. Körling, Phys. Rev., B 48, 18304 (1993).
- [33]: V. Tschinke, T. Ziegler, Can. J. Chem., 67, 460, (1989).
- [34] : S. Y. Savrasov, Max-Planck Institute fuer Festkoerperforschung, D-70569 Stuttgart, Germany, Full-Potential Program Package "LMTART 6.20" User's Manual, NJ 08854 (October 12, 2000).
- [36] : J.P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, P. Blaha, Phys. Rev. Lett., 82, 2544 (1999).
- [37]: A.D. Becke, J. Chem. Phys., 112, 4020 (2000).
- [39]: A.D. Becke, K.E. Edgecombe, J. Chem. Phys., 92, 5397 (1990).
- [40] : S. Kurth, J.P. Perdew, P. Blaha, Int. J. Quant. Chem., 75, 889 (1999).
- [41]: T. Proffen, R.B. Neder, F. Frey, Acta Crystallogr., B 52, 59.
- [42]: A.D. Becke, J. Chem. Phys., 104, 1040 (1996).
- [43]: W.L. Roth, R. Wong, A.I. Goldman, E. Canova, Y.H. Kao, B. Dunn, Solid State Ionics, 18-19, 1115 (1986).
- [44]: A.D. Becke, J. Chem. Phys., 98, 1372 (1993).
- [45]: C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Phys. Rev., B 37, 785 (1988).
- [46]: D. Vanderbilt, Phys. Rev., B 41, 7892 (1990)
- [47]: O.K. Andersen, Phys. Rev., B 12, 3060 (1975).
- [48]: J.C. Slater, Quantum Theory of Molecules and Solids, Vol. 2, Chap. 8 (1965).
- [49]: J.C. Slater, Adv. Quantum Chem., 1, 35 (1964).
- [50]: K.B. Wong, M. Jaros, M.A. Gell, D. Ninno, J. phys C19, 53 (1986)
- [51]: M.A. Gell, D. Ninno, Jaros, D.J. Wollford, T.F. Keuch, and J.A. Bradley, Phys. Rev. B35, 1196 (1987)
- [52]: W.A. Harrison, "Pseudopotentials in the theory of metals". Benjamin Inc. (1996)
- [53]: L. Marvin and V. Heine "The filling of pseudopotentials and experimental data and their subsequent application "P36
- [54]: BASSANI, F. et PASTORI-PARRAVICINI, G, Nuovo Cimento LB (1967), n°1
- [55]: KAMIMURA, H., NAKAO, K. et NISHINA, Y., Phys. Rev. Lett. 22 (1969) 1379
- [56]: ANTOCI, S. et MIHICH, L., SOLID STATE Commun. 12 (1973) 649

Références

- [57]:BOURDON, A., et KHELLADI, F., SOLID STATE Commun. 9 (1971)1715
- [58]: BOURDON, A., Thèse de 3e cycle, Univer. Paris VI (1971).
- [59]:SCHLUETER M , Colloque de Menton (1971)
- [60]:SCHLUETER, M.,Rapport de la session de la Société Suisse de Physique 45 (1972) 73.
- [61]: F.D.Murnaghan , Proc , Natl, Acad ,Aci, USA,30,5390,(1944)
- [62]: A. Blacha , N.E. Christensen and M. Cardona , Phys . Rev. B33, 2431 (1986)
- [63]: J.M. Tranquada and R.G. Ingalls, Phys. Rev.B34, 4267(1986)
- [64]:C.Kittel, Introduction to solid state Physics, 6th Ed. (Wiley, New York, 1986)
- [65]: W. Czaja, L. Krausbauer , Phys . Status. Solidi 33, 191(1969)
- [66]: R. Ahuja , S. Auluck , J.M.Alouani , B. Johansson, O. Eriksson , Phys . Rev. B55 4999(1997)