N° d'ordre:

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

Université Djillali Liabès de Sidi Bel-Abbès
Faculté des Sciences exactes
Département de physique

MEMOIRE DE MAGISTER

Présenté par:

KHORSI Amine Mustapha

Pour l'obtention du diplôme de

Magister

Spécialité: Physique

Option: Physique et Chimie des Matériaux

THÈME

Contribution à l'étude des propriétés physiques de l'alliage $\mathbf{Cu_xAg_{1-x}Cl}$ par la méthode FP - LMTO.

Soutenu le: 23 octobre 2016

Devant le jury :

Prof.	AMERI MOHAMMED	U. Djillali Liabes - SBA	Président
Prof.	BOUHAFS BACHIR	U. Djillali Liabes - SBA	Encadreur
Dr.	MOULAY NOUR DDINE	U. Djillali Liabes - SBA	Examinateur

2016 - 2017

Résumé

Le but de cette contribution est d'étudier les propriétés structurales, électroniques des binaires Agcl, CuCl et leurs alliages $Cu_xAg_{1-x}Cl$ pour des concentrations x ($0 \leq x \leq 1$). Pour cela, nous avons utilisé la méthode FPLMTO (Full Potentiel linear muffin-tin orbital) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). L'énergie d'échange et de corrélation est décrite dans l'approximation de la densité local (LDA) en employant la para métrisation de Perdew-Wang. Nous avons étudié l'effet de la composition sur les propriétés structurales telles que le paramètre d'équilibre, le module de compressibilité et les énergies des structures de bande. Nous illustrons les résultats concernant la variation des structures de bande direct et directe ainsi que le paramètre de désordre. Avec l'approche de Zunger, les origines microscopiques de la structure de bande du paramètre de courbure ont étés détaillées et expliquées. un accord raisonnable est trouvé entre les résultats obtenues avec d'autres calcules théoriques.

***Mots clés** : Agcl , CuCl , DFT , FP-LMTO.LDA*

Abstract

The aim of work is to study the structural, electronic , pf AgCl and CuCl and their alloy. For this, we use the full-potential linear muffin-tin orbital (FP-LMTI) method in the framework of density-functional theory (DFT). The exchange and correlation energy is described in the local density approximation (LDA) using Perdew-Wang parametirization.

We have investigated the effect of composition on structural properties such a lattice constants, bulk modulus and band gap. We report the results concerning the variation of the gaps and crossover ofthe direct, indirect band gap and the bowing. Using the approach of Zunger,the microscopic origins of band gap bowing have detailed and explaind. In addition, to (FP-LMTO) method. A reasonable agreement is found from the comparison of our results whit other theoretical calcutions.

***Keywords**: Agcl , CuCl , DFT , FP-LMTO.LDA.*

الملخص:

الهدف من هذا العمل هو دراسة نظرية باستعمال طريقة FP-LMTO في اطار نظرية الكثافة الدالية باستعمال تقريب المحلية لدراسة الخصائص البنيوية و الالكترونية للمركبات الثنائية AgCl, CuCl الثلاثية الموافقة لهما . لمعرفة معامل الشبكة معامل الانضغاط و مشتقته . بالنسبة للمركبات الثلاثية تم اعتماد قانون فيقر لحساب انحراف معامل الشبكة و كذلك استعمال طريقة زومقر لحساب الخصائص الفيزيائية. النتائج المتحصل عليها فيما يخص البنية الالكترونية تبين ظهور فجوة طاقوية فوق مستوى فارمي عند قاما .

الكلمات المفتاحة : نظرية الكثافة – تقريب الكثافة المحلية-ثابت الشبكة للبنية الالكترونية.

.

Liste des figures

Figure I.1 : Le calcul self consistant de la fonctionnelle de densité. 16

Figure II.1 : potentiel cristallin d'un réseau carré à deux dimensions (a) potentiel total et (b) potentiel Muffin-Tin. 20

Figure II.2 : la représentation duale des fonctions d'ondes dans les méthodes (APW) et (LAPW). 22

Figure II.3 : Calcul du potentiel d'échange et de corrélation. 26

Figure II.4 : Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse. 37

Figure II-5 : la construction de la base améliorée de la fonction lissée de Henkel. 40

Figure II.6 : Une représentation qualitative des fonctions de base LMTO et LAPW. 47

Figure (III.1) :Variation de l'Energie totale du composé binaire AgCl (zinc blende) en fonction du volume, en utilisant la LDA. 54

Figure (III.2) : Variation de l'Energie totale du composé binaire CuCl (zinc blende) en fonction du volume, en utilisant la LDA 55

Figure (III.3) : structure de bande du composé binaire AgCl (zinc blende). 56

Figure (III.4) : structure de bande du composé binaire CuCl (zinc blende). 57

Figure (IV.1) : Variation de l'Energie totale du composé du $Cu_{0.25}Ag_{0.75}Cl$ dans la structure B3 (zinc blende) en fonction du volume, en utilisant la LDA. 63

Figure (IV.2) : Variation de l'Energie totale du composé du $Cu_{0.5}Ag_{0.5}Cl$ dans la structure B3 (zinc blende) en fonction du volume, en utilisant la LDA. 63

Figure (IV.3) : Variation de l'Energie totale du composé du $Cu_{0.75}Ag_{0.25}Cl$ dans la structure B3 (zinc blende) en fonction du volume, en utilisant la LDA. 63

Figure (IV.4) : variation du paramétré de réseau moyen à l'équilibre de l'alliage $Cu_xAg_{1-x}Cl$ en fonction de la concentration (x) (FP-LMTO+LDA) 64

Figure (IV.5) : variation du module de compressibilité B_0 à l'équilibre de l'alliage $Cu_xAg_{1-x}Cl$ en fonction de la concentration (x) (FP-LMTO+LDA). 64

Figure (IV.6) : structure de bande du $Cu_{0.25}Ag_{0.75}Cl$ (du paramètre de réseau moyen a=x) 65

Figure (IV.7) : structure de bande du $Cu_{0.25}Ag_{0.75}Cl$ (du paramètre de réseau b à l'équilibre). 65

Figure (IV.8) : structure de bande du $Cu_{0.5}Ag_{0.5}Cl$ (du paramètre de réseau moyen a=x) 66

Figure (IV.9) : structure de bande du $Cu_{0.5}Ag_{0.5}Cl$ (du paramètre de réseau b à l'équilibre). 66

Figure (IV.10) : structure de bande du $Cu_{0.75}Ag_{0.25}Cl$ (du paramètre de réseau moyen a=x) 66

Figure (IV.11) : structure de bande du $Cu_{0.75}Ag_{0.25}Cl$ (du paramètre de réseau b à l'équilibre). 66

Figure (IV-12) : paramétré de courbure en fonction de la concentration (x) de l'alliage $Cu_xAg_{1-x}Cl$. 67

Liste des tableaux

Tableau (III-1) : Paramètres constitutifs du composé binaire Ag Cl utilisés dans nos calculs effectués par la Méthode FP-LMTO. *54*

Tableau (III-2) : Propriétés statiques du composé binaire Ag Cl (structure zinc blende B3). 54

Tableau (III-3) : Paramètres constitutifs du composé binaire Cu Cl utilisés dans nos calculs effectués par la Méthode FP-LMTO 55

Tableau (III-4) : Propriétés statiques du composé binaire Cu Cl (structure zinc blende B3). 55

Tableau (III-5) : Valeurs des energies de bandes interdites du semiconducteur Ag Cl de la phase zinc calculées avec la LDA aux points de haute symetrie r, x, l. 56

Tableau (III-6) : Valeurs des energies de bandes interdites du semiconducteur Cu Cl de la phase zinc blende calculées avec la LDA aux points de haute symetrie r, x, L 57

Tableau (IV-1) : Paramétres constitutifs de l'alliage $Cu_xAg_{1-x}Cl$ utilisés dans nos calculs par la méthode FP-LMTO. 62

Tableau (IV-2) : Propriétés statiques du $Cu_x Ag_{1-x} Cl$ [paramétre de réseau a_0, module de compressibilité B_0 et sa derivé B_0']. 62

Tableau (IV-3) : Energie du gap de l'alliage $Cu_x Ag_{1-x} Cl$ suivant la concentration x. 65

Tableau (IV-4) : Paramètre de désordre de l'alliage $Cu_x Ag_{1-x} Cl$ pour les concentrations x = (0.25, 0.5, 0.75) en utilisant l'approximation LDA. 67

Nomenclature

Les notations utilisées dans ce mémoire sont listées ci-dessous :

H	*Hamiltonien d'un système.*
T_E	*Energie cinétique des électrons.*
T_n	*Energie cinétique des noyaux.*
V	*Energie potentielle Muffin-tin.*
V_{nn}	*Energie potentielle d'interaction entre les noyaux.*
V_{ee}	*Energie potentielle de répulsion entre les électrons.*
V_{ne}	*Energie potentielle d'attraction noyaux-électrons.*
V_{eff}	*Potentiel extérieur effectif.*
$V_{Hartree}$	*Potentiel de Hartree*
V_{XC}	*Potentiel d'échange et corrélation.*
V_{Xa}	*Potentiel local.*
W	*Interaction coulombienne de l'électron avec tous les noyaux du cristal.*
U_i	*Répulsion coulombienne exercée sur l'électron* **i** *par tous les autres électrons* $j \neq i$ **.**
F_{H-K}	*Fonctionnelle de Hohenberg et Kohn.*
Ψ	*Fonction d'onde exacte d'un système à N particules.*
ψ	*Fonction d'onde indépendante du temps d'un système à N particules.*
φ_j	*Fonction d'onde mono-particulaire relative à la particule* j *(orbitale de Kohn-Scham).*
ρ_{fond}	*Densité électronique de l'état fondamental.*
∇	*Opérateur gradient* $\frac{\delta}{\delta x}\vec{i} + \frac{\delta}{\delta y}\vec{j} + \frac{\delta}{\delta z}\vec{k}$ *(en coordonnées cartésiennes).*
Δ	*Opérateur Laplacien* $\frac{\delta^2}{\delta x^2}\vec{i} + \frac{\delta^2}{\delta y^2}\vec{j} + \frac{\delta^2}{\delta z^2}\vec{k}$ *(en coordonnées cartésiennes).*
θ_D	*Température de Debye*
N_A	*Le nombre d'Avogadro*
M	*La masse molaire*
ρ	*La densité*
v_m	*La vitesse de son moyenne*

Quelques constantes

h	*Constante de Planck :* 6.626×10^{-34} **J.s** ; $\hbar = h/2\pi$
m_e	*Masse d'électron :* 9.109×10^{-31} **kg**
e	*Charge élémentaire :* 1.602189×10^{-19} **Coulomb**
a_0	*Rayon de Bohr :* 0.529×10^{-10} **m**

C	*Vitesse de la lumière dans le vide :* **299 792 458** $m.s^{-1}$
Kb	*Constante de Boltzmann (* 1.38×10^{-23} $J.K^{-1}$ *)*

Indices et exposants

fond	*Relatif à l'état fondamental.*
MT	*Muffin-Tin.*
F	*Relatif à un vecteur d'onde ou une énergie de Fermi.*
H.K	*Relatif à la théorie de Hohenberg et Kohn.*
K .S	*Relatif à la théorie de Kohn et Sham.*
DFT	*Théorie de la fonctionnelle de la densité.*
LDA	*Approximation de la densité locale.*
GGA	*Approximation du gradient généralisé.*
EQ	*Equilibre.*

Sommaire

Introduction Générale **2**

I.1. Introduction du chapitre I **6**

I.2. Fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité **6**

1.2.1. Equation de Schrödinger 7
I.2.2. Approximation de Born-Oppenheimer 7
I.2.3. Approximation Hartree (des électrons libres) 8
I.2.4. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité 9
I.2.4.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn *10*
I.2.4.2. Les équations de Kohn-Sham *11*
I.2.4.3. Traitement de terme d'échange et corrélation *12*
I.2.4.4. Résolution des équations de Kohn-Sham *15*

II.1. Introduction du chapitre II **19**

II.2. La méthode FP-LAPW **19**

II.2.1. La méthode des ondes planes augmentées (APW) 20
II.2.2. La méthode LAPW et ses propriétés 22
II.2.2.a. Les rôles des énergies de linéarisation (El) *23*
II.2.2.b. Les fonctions de base de la méthode LAPW *24*
II.2.2.c. la représentation du potentiel et de la densité de charge *24*
II.2.2.d. Détermination des potentiels *24*
II.2.3. Introduction des orbitales locales dans la méthode LAPW 26
II.2.4. Mixage LAPW/APW+lo 27
II.2.5. Le code WIEN2K 28

II. 3. La méthode (FP-LMTO) **29**

II.3.1. Approximation de muffin-tin 30
II.3.2. Instruction de base 31
II.3.3. Fonction de base 32
II.3.3.a. Sphères Muffin-tin *33*
II.3.3.b. Transformée de Fourier de la Pseudo LMTOs *34*
II.3.4. Fonctions lisses de Hankel de base « Smooth Hankel functions » 36
II.3.4.a. Propriétés de base *36*
II.3.4.b. Formalismes des fonctions de Hankel lissées *37*
II.3.4.c. Les avantage des fonctions enveloppes lisses de Hankel : *39*
II.3.5. Intégrales analytiques de deux centres 40
II.3.6. Développement autour d'un site 41
II.3.7. Augmentations dans la méthode FP-LMTO 43
II.3.8. Matrices du chevauchement et Hamiltonien (partie M-T) 43
II.3.9. La contribution d'échange et de corrélation 44
II.3.10. Les fonctions d'ondes 44
II.3.11. Calcul de la densité de charge 45
II.3.12. Harmoniques sphériques 45
II.3.13. Augmentation dans les méthodes LAPW et LMTO 46
II. 3.14. Avantages et inconvénients de la méthode FP-LMTO 47

III.I- Introduction du chapitre III **53**

III.2- Propriétés structurales et électroniques des composés binaires AgCl et CuCl **53**

III.2.1-Propriétés structurales AgCl. 53

III.2.2-Propriétés structurales du Binaire CuCl 55

III.3-Les Propriétés électroniques des composés binaire AgCl et CuCl **56**

III.3.1- structure de bande de AgCl 56

III.3.2- structure de bande de CuCl 57

IV-1 –Introduction du chapitre IV **60**

IV-2-l'approche théorique souvent utilisée dans l'étude théorique des alliages **60**

IV-3- Méthode de calcul de Bernard et Zunger **60**

IV-4-Propriétés structurales de l'alliage $Cu_xAg_{1-x}Cl$ **62**

IV-5-Propriétés électroniques de l'alliage $Cu_xAg_{1-x}Cl$ **65**

Conclusion **69**

Introduction Générale

Introduction Générale

Actuellement**,** le progrès technologique et industriel dépend fortement de l'état d'avancement des matériaux qui englobe un certain nombre de domaines, parmi lesquels ceux des polymères des matériaux composites et des semi-conducteurs. Un intérêt particulier est porté sur les semi-conducteurs à cause de leur utilisation dans certaines industries, l'électronique, l'énergie solaire, etc. Ces matériaux jouent un rôle très important dans ces technologies de pointe et semble avoir une importante capitale pour les industries de ce siècle.

La physique des semi-conducteurs est l'une des branches les plus riche et ouvertes de la physique de solides. L'intérêt particulier porté à ce type de matériau provient essentiellement de propriétés électroniques très intéressantes. Les matériaux semi-conducteurs sont à la base de l'électronique contemporaine. Plusieurs de leurs propriétés son utilisées pour créer la brique élémentaire de la logique électronique : le transistor ; mais aussi pour réaliser toute une série de dispositifs allant de la production lumineuse (les diodes électroluminescentes par exemple) aux capteurs thermiques. De ces propriétés particulières on peut retenir, entre autre, la capacité de semi-conducteurs à se comporter soit comme un isolant, soit comme un conducteur selon différents facteurs ; ou encore la possibilité d'introduire de façon contrôlée des espèces chimique étrangers dans le matériau de façon à contrôler le nombre de porteurs de charge (c'est le dopage).

La recherche de nouveaux martiaux aux propriétés physiques et chimiques spécifiques est un enjeu majeur de l'industrie actuelle et ce, quels que soient les domaines d'applications considéré (micro-électronique, optoélectronique etc. ……). [1]

Les semi-conducteurs I-VII sont des matériaux intéressants en optique non linéaire [2] et pour les recherche sur le confinement quantique des excitions [3].

Les halogénures de cuivre Cu X (X=Cl, B r, I) cristallisent dans la structure zinc blende. Ils forment la dernière série des composes binaires de type ANB8-N avec 8 électrons de valence par atome. Les halogénures cuivreux (I-VII) sont caractérisés par un grand gap (3.4eV) [4] Une grande valeur de la séparation spin-orbite (négative dans le cas de Cu Cl) [5], et une forte conductivité ionique aux températures élevés [6]. Dans l'échelle Philips, Les composes I-VII possédant une iconicité fi≈0.7 proche de la valeur critique f=0.785. Une des particularités des halogénures cuivreux réside dans la localisation, des niveaux p de l'halogène, au voisinage du niveau d du cuivre. Cette particularités conduit à une très grande hybridation entre les orbitales d et p des électrons, ce qui augmente de façon impressionnante le nombre d'électrons de valence de 8 à 18, et change de façon significative le comportement électronique de ces composés par rapport aux autres matériaux.

L'avancement technologique dans les différents domaines de la physique dépend du développement de nouveaux matériaux et de traitements de ces derniers. On peut en effet tout à fait crées dans l'ordinateurs des empilements atomiques qui n'ont jamais été observés dans la nature et étudier leurs propriétés physiques, en commençant par leur stabilité.

Ces techniques sont en générale, basés sur des méthodes de calcul tel que la simulation numérique qui représente aux cotes de l'expérience et de la théorie, un moyen d'accès supplémentaires la compréhension des systèmes physiques, ou elle permet en effet la résolution approchée du problème mathématique qui ne peut pas être traité analytiquement. Ces technique de calcul de la structure électronique mises au point au cours des dernières années sont nombreuses et en particulier, les méthodes Ab-initio [7] qui sont devenus aujourd'hui un outils de base pour le calcul des propriétés structurale , électroniques et optique les plus complexes. Parmi ces méthodes Ab-initio, la méthode des ondes planes linéarisées (FPLMTO) [8] est l'une des plus Précises actuellement.

Dans un premier cadre, nous discuterons en premier lieu une présentation théorique dans lequel a été effectué ce travail. Cette partie de ce mémoire est composée de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sont exposés, l'équation de Kohn et Sham [9,10] et les différentes approximations utilisés pour la détermination du potentiel d'échange et corrélation de l'énergie, qui conditionnée façon cruciale la qualité des résultats obtenus. Puis nous résumerons le principe de la méthode utilisés dans nos calculs, qui est la méthode de la FPLMTO. Le seconde cadre se base sur deux chapitres le troisièmes est consacré pour les binaires (AgCl, CuCl) utilisés et le quatrième est consacré au ternaire $Cu_xAg_{1-x}Cl$. Le troisième et quatrième chapitres résume nos résultats, leurs interprétation ainsi qu'une comparaison avec certains théoriques et expérimentaux disponibles dans la littérature.

Références

[1] A .Bouhamadou,Khenata, F.Zegrar , H . Beltache ,A . H .Reshak “Ab-Initio study of structural,electronic,elastic and hight pressure properties of barium chalcogenides”.

[2] D. Fröhlich, E. Mohler, and P. Wiesner, Phys. Rev. Lett. 26, 554 (1971).

[3] Y. Masumoto, T. Kawamura, and K. Era, Appl. Phys. Lett. 62, 225 (1993).

[4] M. Cardona, Phys. Stat. Solidi (b) 81, 9-47 (1963).

[5] S. F. Lin, W. E. Spicer, Phys. Rev. B 14, 4551 (1976).

[6] J. B. Boyce and B. A. Huberman, Phys. Rep. 51, 189 (1979).

[7] C.Pisani, R.Dovesi, C. Roetti. Hartree-Fockab-initio treatment of crystalline systems, (sprigerVeralg).

[8] A.J. Freeman, C.S. Wang, J. Jarlborg, M. Weinert, Wagner and C.W. Chu, J. Quant.Chem. 13, 445 (1979).

[9] P.Hohenberg and W.Kohn, Phys.Rev.B 864, 136 (1964).

[10] L.J.Sham, W.Kohn, Phys. Rev. 145, (1966) 561 .

Chapitre I

Théorie de la fonctionnelle de la densité

I.1. Introduction du chapitre I

Afin de mieux comprendre les propriétés structurales, électroniques des matériaux, plusieurs et différentes méthodes de calcul des structures électroniques ont été élaborées et mise à la disponibilité de tout chercheur physicien, chimiste ou biologiste.

Ces méthodes de calcul peuvent être divisées en trois catégories :

a) Les méthodes empiriques qui exigent les données expérimentales pour déterminer les valeurs des paramètres inconnus.
b) Les méthodes semi-empiriques qui nécessitent les paramètres atomiques et les résultats expérimentaux pour la détermination des structures de bandes.
c) Les méthodes Ab-initio (de premiers principes) [1], dont les paramètres sont libres et basées seulement sur les interactions fondamentales entre les électrons eux même et entre électrons et noyaux.

Or, il existe d'autres méthodes basées sur les Hamiltoniens modèles (comme Hamiltonien d'Hubbard ou Hamiltonien d'impureté d'Anderson), utilisées pour étudier les corrélés. Ces paramétrées d'entrés aux Hamiltonien modèles sont introduits comme point de départ des calculs compliqués dans les systèmes à N corps. Les méthodes de premiers principes visent à résoudre les problèmes complique des électrons qui se déplacent dans un champ électrostatique du noyau .comme une première approximation, les noyaux sont considérer fixes et le problème devient seulement celui des électrons dont le mouvement est régis par l'équation de Schrödinger [2]. Premier principe signifient que la seule information d'entée exigée est les nombres atomiques des constituants du système.

I.2. Fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT :Density Functional Theory) [1] fournit une méthodologie quantique alternative à la méthode Hartree-Fock. Le principal intérêt de ce formalisme réside dans le fait qu'il permet de modéliser des systèmes relativement étendus (molécules de taille importantes, solides) avec une précision excellente comparativement à la méthode Hartree-Fock qui requiert –notamment dans le cas des oxydes de métaux de transitions – un effort numérique considérable pour la prise en compte des corrélations électroniques. La théorie de la fonctionnelle de la densité présente en effet l'avantage de prendre en considération la corrélation électronique directement au sein de son formalisme cet, aspect revêt un caractère relativement important. Le développement de pseudo potentiels et de bases appropriées au traitement des solides a constitué une avancée considérable sur le plan de l'application de ce modèle théorique à l'étude des matériaux.

1.2.1. Equation de Schrödinger

L'Hamiltonien d'un système isolé de particules chargées correspond à la somme des énergies cinétiques de chaque particule, soit M noyaux et N électrons et des énergies potentielles d'interaction coulombienne entre toutes les particules. Ce système est décrit par une fonction d'onde Ψ, solution de l'équation stationnaire de Schrödinger :

$$\widehat{\boldsymbol{H}} = \widehat{\boldsymbol{V}}_{\boldsymbol{nn}} + \widehat{\boldsymbol{T}}_{\boldsymbol{n}} + \widehat{\boldsymbol{V}}_{\boldsymbol{en}} + \widehat{\boldsymbol{V}}_{\boldsymbol{ee}} + \widehat{\boldsymbol{T}}_{\boldsymbol{e}} \qquad \text{I.1}$$

Avec :

- $\widehat{\boldsymbol{V}}_{\boldsymbol{nn}}$: terme d'interaction noyaux- noyaux.
- $\boldsymbol{T}_{\boldsymbol{n}}$: terme d'énergie cinétique des noyaux.
- V_{en} : terme d'interaction électrons-noyaux.
- V_{ee} : terme d'interaction électron-électron.
- T_e : terme d'énergie cinétique des électrons.

En détail, le développement de l'Hamiltonien H du système s'écrit

$$\boldsymbol{H} = \frac{\boldsymbol{e}^2}{\boldsymbol{4\pi\,\varepsilon_0}} + \sum_{\boldsymbol{i}} - \frac{\hbar^2}{\boldsymbol{m_i}}\frac{\boldsymbol{\Delta_i}}{\boldsymbol{2}} + \frac{\boldsymbol{e}^2}{\boldsymbol{4\pi\,\varepsilon_0}}\sum_{\boldsymbol{i,k}}\frac{-\boldsymbol{Z_k}}{\left|\vec{r_i}-\vec{R_k}\right|} + \frac{\boldsymbol{e}^2}{\boldsymbol{4\pi\,\varepsilon_0}}\sum_{\boldsymbol{i}\neq\boldsymbol{j}}\frac{-\boldsymbol{1}}{\left|\vec{r_i}-\vec{r_j}\right|} + \sum_{\boldsymbol{i}} - \frac{\hbar^2}{\boldsymbol{m_i}}\frac{\boldsymbol{\Delta_i}}{\boldsymbol{2}} \qquad \text{I .2}$$

Les termes contenant $\boldsymbol{\Delta_i}$ représentent l'énergie cinétique respectivement de l'électron et du noyau. Les trois derniers termes décrivent respectivement les interactions électrostatiques électrons-électrons, noyaux-noyaux et noyaux-électron. En appliquant l'approximation de Born-Oppenheimer qui permet de négliger l'énergie cinétique des noyaux, l'équation de Schrödinger peut s'exprimer pour un ensemble de positions fixées des noyaux. On a alors à résoudre l'Hamiltonien électronique suivant :

$$\widehat{\boldsymbol{H}} = \widehat{\boldsymbol{T}}_{\boldsymbol{e}} + \widehat{\boldsymbol{V}}_{\boldsymbol{ee}} + \widehat{\boldsymbol{V}}_{\boldsymbol{en}} \qquad \text{I.3}$$

Le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger se réduit à celui du comportement des électron , mais il reste encore très complexe à cause de l'existence du terme d'interaction électron-électron(dernier terme de l'équation).Cette difficulté à décrire les électron en interaction oblige à passer par des approximation pour résoudre ce problème, comme l'approximation de Hartree [2] et la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) que nous utilisons dans ce travail et que nous exposons ci-dessous.

I.2.2. Approximation de Born-Oppenheimer

Suivant Born et Oppenheimer [3], on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons. Elle est justifiée par le fait que la masse des noyaux est plus de trois

ordres de grandeur supérieure à celle des électrons. Alors les électrons se déplacent donc plus rapidement que les noyaux atomiques. On néglige ainsi l'énergie cinétique T^_n des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux V^_nn devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies. L'Hamiltonien total [I.1] peut alors être remplacé par l'Hamiltonien électronique suivante :

$$\widehat{\boldsymbol{H}} = \widehat{\boldsymbol{T}}_{\boldsymbol{e}} + \widehat{\boldsymbol{V}}_{\boldsymbol{ee}} + \widehat{\boldsymbol{V}}_{\boldsymbol{en}} \qquad \text{I.3}$$

L'équation de Schrödinger est donc réécrite de la façon suivante :

$$\widehat{\boldsymbol{H}}\psi_e = E\,\psi_e \qquad \text{I.4}$$

Avec $\boldsymbol{\Psi e}$ et **Ee** : l'état propre et l'énergie propre du système de Ne électrons.

E_{TOTALE} L'énergie totale du système est alors donnée par :

$$\boldsymbol{E_{TOTALE}} = \boldsymbol{E_e} + \boldsymbol{E_{noy}} \qquad \text{I.5}$$

Bien que le problème soit grandement simplifie, la résolution exacte de (I.5) est toujours impossible. Cependant il est possible d'accéder à l'état fondamental du système, l'énergie associée répondant à un principe variationnel. En effet l'état fondamental du système de Ne électrons est par définition l'état qui minimise l'énergie Ee. C'est dans la recherche de minimum d'énergies que les techniques ab-initio vont intervenir.

I.2.3. Approximation Hartree (des électrons libres)

L'approximation de Hartree [4] consiste à chercher les fonctions propres de l'Hamiltonien H sous la forme approchée :

$$\boldsymbol{\psi_{approchée}} = \boldsymbol{\psi_1}(\boldsymbol{r_1}) + \boldsymbol{\psi_2}(\boldsymbol{r_2}) + \cdots \boldsymbol{\psi_n}(\boldsymbol{r_n})) \qquad \text{I.6}$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin. Ceci a deux conséquences importantes : La répulsion coulombienne totale du système électronique est surestimée. Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première, l'approximation de «Hartree-Fock » [6] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger.L'énergie moyenne électronique est obtenue par minimalisation de l'opérateur Hamiltonien par la méthode variationnelle:

$$\langle \boldsymbol{H} \rangle = \frac{\langle \boldsymbol{\psi} | \boldsymbol{H} | \boldsymbol{\psi} \rangle}{\langle \boldsymbol{\psi} | \boldsymbol{\psi} \rangle} \qquad \text{I.7}$$

Le calcul variationnel montre que chaque fonction d'onde ψ_(i) (r) doit, pour rendre minimale l'énergie moyenne ⟨H⟩être elle-même solution d'une équation différentielle du second ordre qui a la forme d'une équation de Schrödinger à une particule :

$$-\boldsymbol{\nabla^2} + \boldsymbol{W(r)} + \boldsymbol{U_i(r)\psi_i(r)} = \boldsymbol{E_i\psi_i(r)} \qquad \text{I.8}$$

Le premier terme potentiel W(r) d'équation (I.8) est issu directement du Hamiltonien H.

Il représente l'interaction coulombienne de l'électron avec tous les noyaux du cristal, et il possède la périodicité du réseau de Bravais.

Le second terme potentiel $U_i(r)$ de l'équation (I.8) appelé potentiel moyen auto-cohérent représente la répulsion coulombienne exercée sur l'électron i par tous les autres électrons

j ≠ i, chacun étant dans son état Ψj :

$$\boldsymbol{\rho_i(r')} = \sum_{\boldsymbol{j\neq i}} |\boldsymbol{\psi_i(r')}|^{\boldsymbol{2}} \qquad 1.9$$

Où: $\boldsymbol{\rho_i(r')} = \sum_{\boldsymbol{j\neq i}} |\boldsymbol{\psi_i(r')}|^{\boldsymbol{2}}$ 1.10

Pour chaque densité électronique au point r', il existe N équations de la forme (I.8), toutes différentes et couplées entre elles par les différents potentiels U(r). Le calcul est donc sans solution en pratique si l'on ne procède pas à des approximations supplémentaires. Par conséquent, il faut résoudre l'équation par approximations successives, jusqu'à ce qu'il y ait auto-cohérence des solutions trouvées.

I.2.4. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

Parmi les méthodes Ab-initio, la Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory, DFT) [5,6] est une méthode de calcul de structure électronique dans laquelle la densité électronique n (⃗r) occupe la place centrale, au lieu de la fonction d'onde à N corps Ψ(⃗r1, ⃗r2, ..., ⃗rN) comme c'est le cas pour la méthode Hartree-Fock. Elle trouve ses origines dans le modèle développé par Thomas et Fermi à la fin des années 1920 mais ce n'est qu'au milieu des années 1960 que les contributions de P. Hohenberg et W.Kohn [5] d'une part et W. Kohn et L.J. Sham [6] d'autre part permettent d'établir le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle. Il s'agit d'une théorie exacte dans son principe qui permet de calculer toutes les propriétés de l'état fondamental dont l'énergie. Alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de 3N variables, la densité est seulement fonction de trois variables, ce qui réduit considérablement les temps de calculs et permet d'étudier des systèmes de grandes tailles hors de portée des autres méthodes basées sur la fonction d'onde.

I.2.4.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn

Le formalisme de base de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg-Kohn (1964) [9]. Cette approche s'applique pour tout système à plusieurs particules en interaction évoluant dans un potentiel externe. Elle repose sur deux théorèmes :

Théorème 1: Ce théorème montre que la densité électronique ρ(r) est la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système quelconque. En d'autres termes, il existe d'une correspondance biunivoque entre la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(r)$ et le potentiel externe V_ext (r) et donc entre $\rho_{fond}(r)$et la fonction d'onde de l'état fondamental ψ_fond.

$$\boldsymbol{E = E\rho_{fond} = F_{HK}\rho_{fond} + \int V_{en}(r)\ \rho(r)\, dr} \qquad 1.11$$

Avec

$$\boldsymbol{F_{HK}[\rho_{fond}] + T[\rho] + V[\rho]} \qquad 1.12$$

Où : $F_{HK}[\rho_{fond}]$ La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn.

T[ρ] : L'énergie cinétique.

V[ρ] : L'interaction électron-électron.

Nous savons que la densité électronique de l'état fondamental est suffisante pour obtenir toutes les propriétés de cet état mais comment savoir si une densité quelconque est celle de l'état fondamental ? Ceci est l'objet du deuxième théorème de Hohenberg et Kohn.

Théorème2 : Ce théorème montre que la fonctionnelle d'énergie E[ρ] est minimum quand une densité électronique quelconque ρ[r] correspond à la densité électronique de l'état fondamental ρ_{fond} (r)

$$\boldsymbol{E\rho_{fond}(r) = Min\ E\rho} \qquad I.13$$

C'est-à-dire, d'après le premier théorème, une densité électronique d'essai ρ test définit son propre Hamiltonien et de même sa propre fonction d'onde d'essai Ψ_{test}. A partir de là, nous pouvons avoir une correspondance entre le principe variationnel dans sa version fonction d'onde et dans sa version densité électronique telle que :

$$\boldsymbol{\langle \psi_{test}|H|\psi_{test}\rangle = E[\rho_{test}] \geq E_{fond} = \langle \psi_{fond}|H|\psi_{fond}\rangle} \qquad I.14$$

En résumé toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe V_{ext} peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental. L'énergie du système E(r) atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental.

Cependant, il reste un problème de taille à régler, comment réécrire une formulation analytique exacte de la fonctionnelle $F_{HK}[\rho]$ pour un système à N électrons interagissant ?

I.2.4.2. Les équations de Kohn-Sham

En 1965 Walter Kohn et Lu Sham [8] proposent une méthode pratique permettant d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité. Tout d'abord ils supposent qu'il existe un système fictif de N électrons indépendants ayant la densité dans son état fondamentalρ_fond (r). L'intérêt vient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentiel pour ce système fictif sont connues. Puis, ils montrent que pour qu'il en soit ainsi, ces électrons doivent être plongés dans un potentiel extérieur effectif, c'est la première équation de Kohn-Sham (K.S) $V_{eff}[\rho(r)]$:

$$\boldsymbol{V_{eff}[\rho(\vec{r})] = V_{en}(\vec{r}) + V_{Hatree}(\vec{r}) + V_{xc}[\rho(\vec{r})]} \qquad \text{I.15}$$

Avec $V_{Hatree}(\vec{r})$ le potentiel de Hartree qui définie par :

$$\boldsymbol{V_{Hatree}(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r'})dr'}{|r'-r|}} \qquad \text{I.16}$$

Et $V_{xc}[\rho(\vec{r})]$ le potentiel d'échange et corrélation :

$$\boldsymbol{V_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc[\rho]}}{\delta\rho(\vec{r})}} \qquad \text{I.17}$$

Dans cette expression (I.17) E_{xc} est l'énergie d'échange-corrélation, qui regroupe tout ce qui n'est pas connu dans le système, à savoir les effets de corrélations dues à la nature quantique des électrons. Ce terme définie par :

$$\boldsymbol{E_{xc[\rho]}} = F_{HK}[\rho]\frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0}\int d^3r'\frac{\rho(\vec{r'})\rho(\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{r'}|} - T_{fond}[\rho] \qquad \text{I.18}$$

$\boldsymbol{T_0}$ [ρ] est l'énergie cinétique des électrons de Kohn-Sham et le second terme le terme électrostatique de Hartree.

Pour calculer la densité électronique $\boldsymbol{\rho_{fond}}$ et l'énergie E du système, ils ont ainsi remplacé le problème de départ :

$$\begin{aligned} &\boldsymbol{H\psi_j = E\psi_j} \\ &\boldsymbol{\rho_{fond}(\vec{r}) = \int d^3 r_2 \ldots\ldots\ldots\ldots d^3 r_N |\psi_{fond}(\vec{r}, \vec{r_2} \ldots\ldots\ldots \vec{r_n})|^2} \end{aligned} \qquad \text{I.19}$$

Par le problème plus simple.

$$\text{E'}\begin{cases} \boldsymbol{H_{KS}\varphi_j(\vec{r}) = \varepsilon_J\varphi_j(\vec{r}) \Leftrightarrow \left(\frac{-\hbar^2\nabla^2}{2m} + V_{eff}\right)\varphi_j(\vec{r}) = \varepsilon_J\varphi_j(\vec{r})} \\ \boldsymbol{\rho_{fond}(\vec{r}) = \sum_{j=1}^{N}[\varphi_j(\vec{r})]^2} \end{cases} \qquad \text{I.20}$$

Le problème E' est plus simple que le problème E car on a résout une équation de Schrödinger à une seule particule (mono-électronique) utilisant le potentiel V_{eff} qui permet d'obtenir la seconde équation de Kohn-Sham à Ne états φj.

On donne l'expression de la densité électronique en fonction des Ne fonctions d'onde φj. C'est la troisième équation de Schrödinger.

Ces trois équations interdépendantes doivent être résolues de manière auto-cohérente afin de trouver la densité de l'état fondamental (figure I-1). Tous les calculs de type DFT sont basées sur la résolution itérative de ces équations. Notons que pour la DFT[3], seules l'énergie totale, l'énergie de fermi et la densité électronique ont un sens physique. Les états et les énergies de Kohn-Sham ne sont que des intermédiaires de calcul. Néanmoins, ils sont utilisés dans de nombreux travaux scientifiques, pour calculer certaines grandeurs comme les structures de bande.

Première équation de Kohn-Sham

$$V_{eff}\left[\rho(\vec{r})\right] = V_{en}(\vec{r}) + V_{Hatree}(\vec{r}) + V_{xc}\left[\rho(\vec{r})\right]$$

$V_{eff}\left[\rho(\vec{r})\right]$ ↙ $\varphi_j(\vec{r})$ $\rho(\vec{r})$ ↘

Seconde équation de Kohn-Sham

$$\left(\frac{-\hbar^2\nabla^2}{2m} + V_{eff}\right)\varphi_j(\vec{r})$$

→

Troisième équation de Kohn-Sham

$$\rho_{fond}(\vec{r}) = \sum_{j=1}^{N}\left[\varphi_j(\vec{r})\right]^2$$

Interdépendance des équations de Kohn-Sham.[13]

I.2.4.3. Traitement de terme d'échange et corrélation

La théorie de la fonctionnelle de la densité appliquée dans le cadre de l'approche orbitalaire de Kohn-Sham demeure exacte dans son formalise. Progressivement, la partie inconnue dans la fonctionnelle E[ρ] a été réduite à une fonctionnelle universelle F_{HK} [ρ] et finalement à une énergie d'échange et corrélation E_{XC} [ρ]. A ce stade, il est nécessaire d'approcher l'expression de cette fonctionnelle d'échange et corrélation qui repose sur un certain nombre d'approximations :

I.2.4.3.a. Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité local ou LDA [10] considère le potentiel d'échange et corrélation comme une quantité locale, définie en un point r, dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce point r [12 ,13]. Ainsi, en un point r auquel correspond une densité ρ(r), il

sera associé un potentiel d'échange et corrélation comparable à celui d'un gaz homogène d'électrons de même densité ρ(r). L'énergie d'échange et corrélation $\boldsymbol{E_{xc}^{LDA}}\ (\boldsymbol{\rho})$ s'exprime alors de la manière suivant :

$$\boldsymbol{E_{xc}^{LDA}}\ (\boldsymbol{\rho}) = \int \boldsymbol{\rho(r)\varepsilon_{xc}\rho(\vec{r})}\ \boldsymbol{d\vec{r}} \qquad \text{I.21}$$

Où : ε_{xc} représente l'énergie d'échange et corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons de densité ρ. Elle peut-être considérer comme la somme d'une contribution d'échange et corrélation :

$$\boldsymbol{E_{xc} = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho)} \qquad \text{I.22}$$

Le terme d'échange $\varepsilon_x(\rho)$, appelé échange de Dirac [14], est connu exactement par la relation suivante

$$\boldsymbol{E_{xc} = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\rho(\vec{r})\right)^{\frac{3}{4}}} \qquad \text{I.23}$$

La partie corrélation $\varepsilon_c(\rho)$ne peut être exprimée de manière exacte. L'approximation de ce terme est basée sur l'interpolation de résultats de calculs Monte-Carlo quantique de Ceperley et Alder (1980) [15]. Aujourd'hui, il existe dans la littérature des paramétrisations, numériques ou analytiques de ε_c (ρ) comme celle de Hedin et Lundqvist (1971) [16] ou Perdew et al [17].

En utilisant la LDA (I.24) pour une molécule ou un solide on suppose implicitement que l'on peut obtenir l'énergie d'échange-corrélation pour un système inhomogène en considérant le gaz d'électrons comme homogène dans des portions infinitésimales de celui-ci. On peut alors appliquer localement à ces régions les résultats du gaz homogène et la sommation de ces contributions individuelles $\rho(r)\varepsilon_{xc}\rho(\vec{r})\ d\vec{r}$ donne une valeur approchée de l'échange-corrélation du système inhomogène.

Il va de soi que la validité de LDA suppose des systèmes où la densité électronique ne varie pas trop rapidement. L'efficacité de cette approximation est apparue à partir des années 1977 avec les travaux de Zunger et Freeman [18,19], ainsi que ceux de Moruzzi et al (1978) [20].

Enfin, notons qu'un précurseur de la LDA a été introduit par Slater en 1951 [21] où il proposa la méthode X_α comme une simplification de la méthode Hartree-Fock. Cette simplification aboutit à l'équation suivante :

$$\boldsymbol{(-\frac{\hbar^2}{m_i}\nabla_j^2 + V_{en} + V_{Hartree}(\vec{r}) + V_{x\alpha}^{LDA}(\vec{r}))\varphi_j(\overrightarrow{r}) = \varepsilon_j\varphi_j(\overrightarrow{r})} \qquad \text{I.24}$$

Avec le potentiel local $\boldsymbol{V_{X\alpha}}$:

$$\boldsymbol{V_{xc}(\rho) = -\frac{3}{4}\alpha\left(\frac{3}{\pi}\rho(\vec{r})\right)^{\frac{1}{3}}} \qquad \text{I.25}$$

Dans l'équation (I.25), α désigne un paramètre qui a été initialement pris comme étant égal à 1. Par la suite il a été évalué pour tous les atomes neutres par Schwarz [22]. Il faut aussi noter que Kohn et Sham ont réalisé que l'équation $\boldsymbol{X_\alpha}$ était équivalente à la LDA, si la corrélation était ignorée et si en plus α=2/3. La méthode $\boldsymbol{X_\alpha}$ peut donc être considérée comme un formalisme de fonctionnelle de densité, qui néglige la corrélation et dont l'énergie est donnée par :

$$\boldsymbol{E_x^{LDA}[\rho] = -\frac{9}{8}\alpha\left[\frac{3}{4}\right]^{\frac{1}{3}}\int \rho(r)^{\frac{1}{3}}\, d\vec{r}]} \qquad \text{I.26}$$

I.2.4.3.b. Approximation du gradient généralisé (GGA)

La plus grande source d'erreur de la LDA provient de l'énergie d'échange qui est souvent sous-estimée tandis que l'énergie de corrélation est souvent surestimée même si, en valeur absolue, sa contribution à l'énergie totale est plus petite. Ces deux erreurs ont tendance à s'annuler. Pour améliorer la précision des calculs DFT, nous avons besoin de meilleures approximations pour la fonctionnelle d'échange-corrélation. Certains auteurs ont eu l'idée de définir une fonctionnelle de la densité qu'ils ont associée à ses dérivées propres dans le but de prendre en compte l'inhomogénéité du système. Dans un premier temps, la LDA fut traitée comme le premier terme d'un développement en série de Taylor

$$\boldsymbol{E_{xc}^{GAE}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}^{GEA}(\rho(r))\rho(r)\, dr + \int C_{xc}(\rho(r))\frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho^{\frac{3}{4}}(r)}\, dr + \cdots} \qquad \text{1.27}$$

Cette forme de fonctionnelle est l'approximation du gradient (GEA ou Gradient Expansion Approximation en anglais). Malheureusement, ceci donne de plus mauvais résultats que la LDA. En effet, le trou d'échange-corrélation ne satisfait plus les conditions qui assuraient à la LDA un certain sens physique. Afin de corriger ces problèmes, la fonctionnelle ci-dessus a été modifiée pour la forcer à respecter les principales conditions aux limites. Nous obtenons alors l'approximation du gradient généralisé (GGA ou Generalized Gradient Approximation en anglais) à l'origine du succès de la DFT :

$$\boldsymbol{E_{xc}^{GGA}[\rho;\nabla\rho] = \int \varepsilon_x^{GGA}(\rho,\nabla\rho) + \varepsilon_c^{GGA}(\rho,\nabla\rho)} \qquad \text{I.28}$$

Le problème majeur de la LDA provenant de l'échange, une attention toute particulière fut portée sur le développement de cette partie :

$$\boldsymbol{E_{xc}^{GGA}(\rho;\nabla\rho) = \varepsilon_x^{LDA} - \int F(s(r))\,\rho^{3/4}(r)dr} \qquad \text{I.29}$$

Où F est une fonction du gradient de densité réduite (sans dimension) :

$$\boldsymbol{s(r)} = \frac{|\vec{\nabla}\boldsymbol{\rho(r)}|}{\boldsymbol{\rho^{3/4}(r)}} \qquad \text{I.30}$$

En revanche, il existe plusieurs façons d'inclure le gradient de la densité [23, 24]. Dans ce travail, on a systématiquement préféré la formulation de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [25] de la construction est transparente et libre de paramètres.

I.2.4.3.c. Approximation LSDA et GGA avec polarisation de spin (SGGA)

Pour les systèmes magnétiques, les densités électroniques dépendent la polarisation de spin (ρ^{σ}est différent de $\rho^{-\sigma}$, qui représentent respectivement les densités électroniques de spin positif et négatif). L'approximation locale de la densité de spin, LSDA (Local Spin Density Approximation) est alors utilisée. L'énergie d'échange et corrélation est donnée par les expressions suivantes selon que les corrections de gradient sont introduites ou non (I-25) et (I-26).

$$\varepsilon_{xc}^{LSDA}\,|\rho^{\sigma}\rho^{-\sigma}| = \int \rho(\vec{r})\,\varepsilon_{xc}^{hom} d\vec{r}\rangle \qquad \text{I-31}$$

$$\varepsilon_{xc}^{GGA}\,|\rho^{\sigma},\rho^{-\sigma}| = \int \rho(\vec{r})\,\varepsilon_{XC}(\rho^{\sigma},\rho^{-\sigma},|\nabla\,\rho^{\sigma}|,|\nabla\rho^{-\sigma}|)\,d\vec{r} \qquad \text{I-32}$$

Pour les états de spin polarisés il existe d'autre fonctionnelle que celle de Perdew et al [26] comme celle de Von Barth et Hedin[27].

I.2.4.4. Résolution des équations de Kohn-Sham

La résolution des équations de Kohn-Sham (I.20) nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham écrites sous fourme:

$$\boldsymbol{\psi_j(\vec{r})} = \sum \boldsymbol{C_{j\alpha}\varphi_{\alpha}} \qquad \text{I.33}$$

Où: les $\varphi_j(\overrightarrow{r})$ sont les fonctions de base et les $C_{j\alpha}$sont les fonctions de l'expansion. Puisque l'énergie totale est variationelle dans la DFT, la solution auto-cohérente des équations de KS revient à déterminer les $C_{j\alpha}$ pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itération auto-cohérent illustré par l'organigramme de la figure I.2. On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire:

$$\boldsymbol{(H - \varepsilon_j S)C_j = 0} \qquad \text{I.34}$$

Avec : H représente la matrice Hamiltonienne et S la matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out}est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées.

Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante:

$$\boldsymbol{\rho_{in}^{j+1} = (1+\alpha)\rho_{in}^{j} + \alpha_{out}^{j}} \qquad \text{I.35}$$

j représente la j^{ème} itération et α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

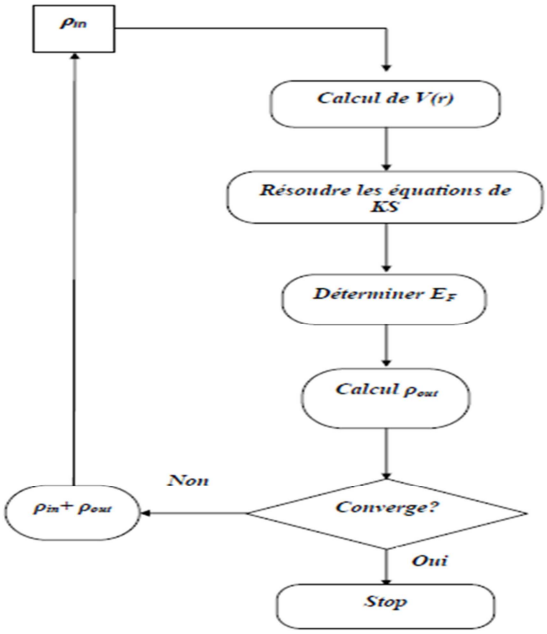


Figure I.1 : Le calcul self consistant de la fonctionnelle de densité. [26].

Références bibliographiques :

[1] C. FRAYRET, « Thèse de doctorat », Université de Bordeaux I, Bordeaux, France, 2004.

[2] E.Shrodinger, The Energy- impulse Hypothesis of Material Waves » , Ann. Phys. (Leipzig) 82 : 265, 1927.

[3] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A 1133 (1965).

[4] R. Parr & W. Yang, in Density Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press, New York, 1989.

[5] M. Born, R. Oppenheimer, Ann. Physik., 84, 457, 1927.

[6] D. R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. 24, 89, 1928.

[7] P. Hohenberg and W. Kohn. Phys. Rev., 136(3B) :B864_B871, Nov 1964.

[8] W. Kohn and L. J. Sham. Phys. Rev., 140(4A) :A1133_A1138, Nov 1965.

[9] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864, 1964.

[10] W. Kohn, L. Sham, Phys. Rev, A1133, 140, 1965.

[11] R. M. Dreizler and J. da Provincia, Density Functional Methods in Physics, (Plenum, NewYork), 1985.

[12] A. D. Becke, Phys. Rev. A 38, 3098, 1988.

[13] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Peederson, D. J. Singh and C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46, 6671, 1992.

[14] P. A. M. Dirac, Proc. Cam. Phil. Soc. 23, 542, 1927.

[15] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566, 1980.

[16] L. Hedin and B. I. Lundqvist, Explicit local exchange- correlation potential, J. Phys. C 4, 2064, 1971.

[17] J. P. Perdew and Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gaz correlation energy, Phys. Rev. B 45, 13244, 1992.

[18] A. Zunger and A. J.freeman, Phys. Rev. B 16, 2901, 1977.

[19] A. Zunger and A. J.freeman, Phys. Rev. B 16, 4716, 1977.

[20] V. L. Moruzzi, J. F. Janak, and A. R. William, Calculated Electronic Properties of Metal, Pergamon, New York , 1978.

[21] J. C. Slater, Phys. Rev. 81, 385, 1951.

[22] C. Fiolhais, F. Nogeria and M. Marque. A premire in Densty Fonctinnele Théorei. Spring, 2003.

[23] J. P. Perdew, Phys. Rev. Lett. 55, 1665–1668 , 1985.

[24] J. P. Perdew, Physica B 1, 172, 1991.

[25] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 , 1996.

[26] P. A. M. Dirac, Proc. Cam. Phil. Soc. 23, 542, 1927.

[27] Von barth, U.et Hedin, L. a Local exchange-correlation potential for the spin polarized case J. Phys. C.: Solid State Phys.,5,p.1629-1642, 1972.

Chapitre II

Méthode de la FP-LMTO

II.1. Introduction du chapitre II

Les méthodes Ab-initio [1] visent à prédire les propriétés des matériaux par la résolution des équations de la mécanique quantique à N corps sans utiliser de variables ajustables. D'une manière générale, on cherche à modéliser un système quantique Nn noyaux (situés en Rn) (de charge Zn et de masse mn), et de Ne électron (situés en ri) en interaction colombienne (atomes, molécules ou solides). On détermine l'état fondamental d'un système quantique en résolvant l'équation de Schrödinger.

On distingue essentiellement trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de Schrödinger :

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomique (LCAO) utilisables par exemple; pour les bandes « d » des métaux de transition.
- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalités OWP, mieux adaptés aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples.
- Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées APW.et la méthode de la fonction de Green Korringa, Kohn et Rostoker applicables à une grande une plus grandes variétés de matériaux.

Les méthodes alinéatisées mises au point par Anderson: ondes planes augmentées linéarisées (**LAPW**) et orbitale « muffin-tin » linéarisées (**LMTO)** permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans le calcul.

Parmi les approches importants qui fournissent des informations utiles sur des systèmes continus on trouve la méthode LMTO (linear muffin-tin orbital) et la méthode planes augmentées linéarisées (**LAPW**) qui seront utilisées dans notre travail.

II.2. La méthode FP-LAPW

Les méthodes basées sur le formalisme de la DFT sont classées en deux grandes catégories : les méthodes tout électron (linéarisées) et les approches dites pseudo-potentiel. Dans la première catégorie, le potentiel peut être total (full potential) dans le sens où aucune approximation n'est utilisée pour sa description. Sinon il peut être décrit par l'approximation Muffin-Tin (MT) selon laquelle, le potentiel est supposé sphérique dans chaque atome du cristal. La figure II.1 illustre les deux formes du potentiel cristallin.

Parmi les méthodes tout électron, on cite la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW), considérée comme la méthode la plus précise à l'heure actuelle. Malgré

qu'elle soit relativement lourde. Elle est une modification fondamentale de la méthode des ondes planes augmentées (APW).

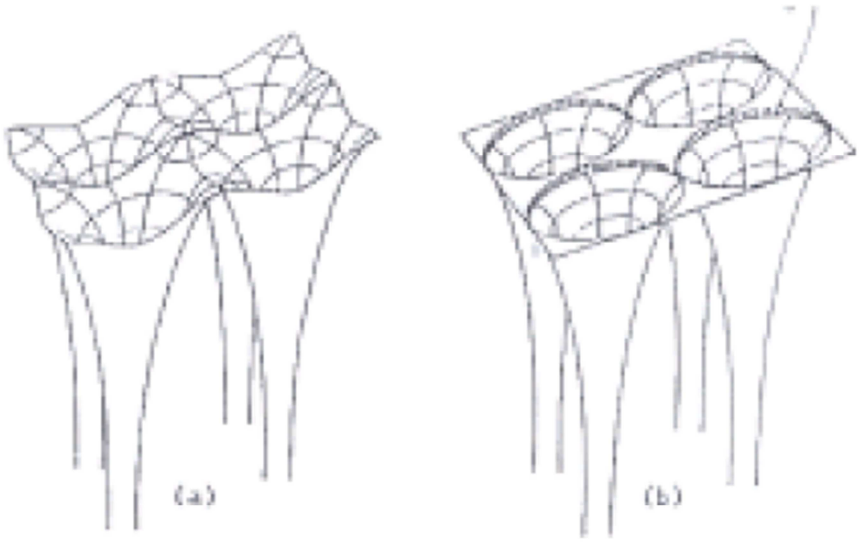


Figure II.1 : potentiel cristallin d'un réseau carré à deux dimensions (a) potentiel total et (b) potentiel Muffin-Tin [26]

II.2.1. La méthode des ondes planes augmentées (APW)

Comme la plupart des méthodes de calcul des structures de bandes, la méthode des ondes planes augmentées APW est une procédure destinée à résoudre les équations de KS et trouver la densité de l'état fondamental, l'énergie totale et les valeurs propres d'un système à plusieurs électrons. C'est en 1937 que Slater [1] eu l'idée de développer cette méthode selon laquelle l'espace serait divisé en deux régions : des sphères autour des atomes, appelées aussi les sphères muffin tin et une zone interstitielle entre les atomes figure II.2.

La forme de la fonction de base est adaptée à chaque région. En effet dans la région prés du noyau, le potentiel et la fonction d'onde sont similaires à ceux d'un atome isolé, ils varient fortement. Le potentiel est de symétrie sphérique et les fonctions d'ondes sont des fonctions radiales. Dans la région interstitielle, le potentiel est considéré constant et les fonctions d'ondes utilisées sont des ondes planes.

$$\Psi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G Exp[i(G+K)r] \ \in I \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) \ \in S \end{cases} \qquad \text{II.1}$$

Où

$\Psi(r)$ est la fonction d'onde, Ω : volume de la maille unitaire, Y_{lm} sont des harmoniques sphériques, K est un vecteur, G est le vecteur du réseau réciproque dans la première zone de Brillouin, C_G et

A_{lm} sont des coefficients de développement et $U_l(r)$ est la solution régulière de l'équation de Schrödinger donnée par :

$$\left\{\frac{-d^2}{d_{r^2}} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l\right\} rU_l(r) = 0 \qquad \text{II.2}$$

Où

E_l : est un paramètre d'énergie et V(r) est le composant sphérique du potentiel dans la sphère.

Les fonctions radiales définies par l'équation (II.2) sont automatiquement orthogonales. En introduisant l'approximation Muffin-tin pour décrire le potentiel cristallin, Slater montre que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans le cas d'un potentiel constant, Tandis que les fonctions radiales sont les solutions dans le cas d'un potentiel sphérique. Par conséquent, E_l est égale à la valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux compacts (hcp et cfc).

Afin d'assurer la continuité de l'énergie cinétique à la limite de la sphère, les coefficients A_{lm} ont été définis en terme de coefficients C_G à travers le développement des harmoniques en ondes planes. L'expression des coefficients A_{lm} devient alors :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R)} \sum_G C_G J_l(|K+G|R) Y_{lm}^{\mu}(k+G) \qquad \text{II.3}$$

Où l'origine est prise au centre de la sphère de rayon R.

Les coefficients A_{lm}sont déterminés par les coefficients des ondes planes C_G et les paramètres d'énergie E_l. Ces deux termes sont des coefficients variationnels dans la méthode APW. Les fonctions d'ondes qui sont indicées par G, et qui possèdent à la fois l'enveloppe de l'onde plane dans la région interstitielle et celle radiale dans la région sphérique, sont appelées les ondes planes augmentées. La méthode APW ainsi construite, génère quelques difficultés dans son application. En effet, dans le cas où le paramètre d'énergie E_l est pris fixe plutôt que variationnelle, les bandes d'énergie ne pourront pas être obtenues par une seule diagonalisation, due au manque de liberté vibrationnelle. Par ailleurs, dans l'expression du coefficient A_{lm}, $U_l(r)$ apparait dans le dénominateur, il est donc possible de trouver des valeurs du paramètre d'énergie E_l pour lesquelles, $U_l(r)$ s'annule sur les limites de la sphère. Par conséquent, les énergies, les ondes planes et les fonctions radiales deviennent découplées. Ce phénomène est appelé l'asymptote. Si les bandes d'énergie apparaissent près des asymptotes, ceci entrainera des difficultés numériques. Plusieurs modifications ont été alors apportées à la méthode APW. En 1975, Andersen [2] proposa une méthode dans laquelle les fonctions de base et leurs dérivées sont continues, en étant égales pour un paramètre d'énergie E_l fixe. Ce choix a permis de résoudre les problèmes rencontrés dans la

méthode APW. La puissance et l'exactitude de cette nouvelle méthode, dite méthode des ondes planes linéairement augmentées LAPW, ont été largement démontrées à travers des séries de calculs de surface et de structures électroniques.

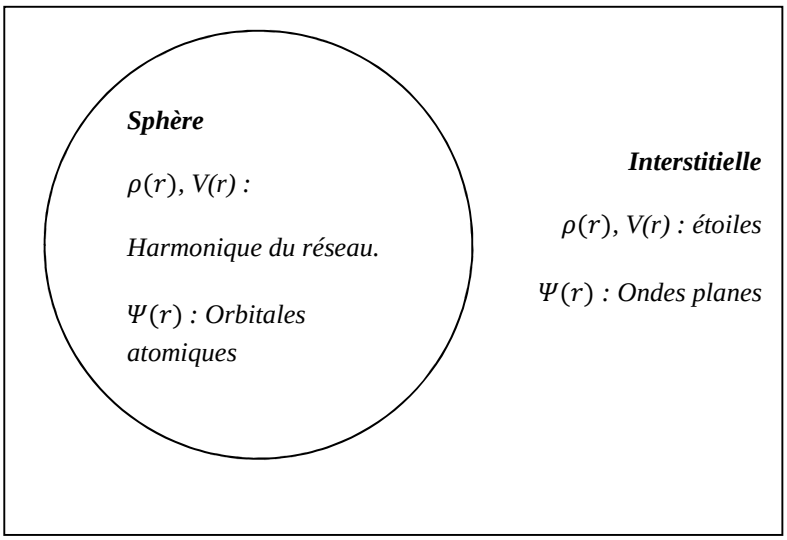


Figure II.2: la représentation duale des fonctions d'ondes dans les méthodes (APW) et (LAPW) [26-31]

II.2.2. La méthode LAPW et ses propriétés

Dans la méthode LAPW, les fonctions de base utilisées dans la région interstitielle, sont toujours des ondes planes comme dans la méthode APW. Tandis qu'à l'intérieur de la sphère, les fonctions de base sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r, E_l)$ et leurs dérivées $\dot{U}_l(r, E_l)$ par rapport à l'énergie, multipliées par les harmoniques sphériquesY_{lm}. Cette combinaison linéaire des fonctions $U_l(r, E_l)$ et$\dot{U}_l(r, E_l)$ constitue ce qu'on appelle la linéarisation des fonctions radiales. Les fonctions $U_l(r, E_l)$ sont définies de la même façon que dans la méthode APW **(**équation II.2**)**, avec un terme E_l étant constant. La dérivée de $U_l(r, E_l)$ par rapport à l'énergie satisfait l'équation suivante :

$$\left\{\frac{-d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l\right\} r\dot{U}_l(r, E_l) = rU_l(r, E_l) \qquad \text{II.4}$$

La fonction d'onde s'écrit alors comme suit :

$$\Psi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G Exp[i(G+K)r] & \in I \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & \in S \end{cases} \qquad \text{II.5}$$

où

B_{lm} : Analogues aux coefficientsA_{lm}, sont plutôt les coefficients de la dérivée$\dot{U}_l(r, E_l)$.

Par ailleurs, la fonction radiale, solution régulière de l'équation de Schrödinger, peut être développée au voisinage de E_l suivant l'équation :

$$U_l(\varepsilon, r) = U_l(\varepsilon, E_l) + (\varepsilon - E_l)\dot{U}_l(r) + O((\varepsilon - E_l)^2) \qquad \text{II.6}$$

Où

$O((\varepsilon - E_l)^2)$: représente l'erreur quadratique commise.

Dans le cas ou le paramètre d'énergie E_l est égale à la valeur de l'énergie de bande ε, la méthode LAPW sera réduite alors à la méthode APW. Donc LAPW donne des avantages par rapport à APW tel que la convergence des calculs devient plus rapide, le temps de calcul est réduit et les résultats sont de meilleure qualité. Cependant, la valeur choisie est celle qui correspond à l'énergie la plus faible.

L'utilisation des ondes planes linéairement augmentées permet l'obtention des énergies de bandes, à un point K donné, avec une seule diagonalisation. Alors que dans la méthode APW, il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande.

D'autre part, les fonctions de base dans la LAPW possèdent plus de liberté variationnelle que celles dans la méthode APW, ceci est lié à la présence de deux fonctions radiales dans la sphère au lieu d'une seule, d'où la grande flexibilité de la méthode LAPW. L'introduction de la dérivée de la fonction radiale assure aussi le non d'écoulement des ondes planes. Le problème de l'asymptote est alors résolu. Aucune approximation n'est faite sur la forme du potentiel (le potentiel est pris total), de ce fait, cette méthode est connue aussi sous le nom de la FP-LAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves).

II.2.2.a. Les rôles des énergies de linéarisation (El)

Les fonctions U_ℓ et $\dot{U}_\ell$ sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même l, et, par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que le non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de E_l. Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l.

La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et, dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible.

Finalement, il faut remarquer que les divers E_l devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique, E_l doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même l.

II.2.2.b. Les fonctions de base de la méthode LAPW

Les fonctions de base de la méthode LAPW sont les ondes planes linéairement augmentées. D'une part, elles représentent les ondes planes dans la zone interstitielle et d'autre part, elles sont des fonctions radiales à l'intérieur des sphères. La condition aux limites selon laquelle les fonctions radiales $U_l(r, E_l)$ et leurs premières dérivées $\dot{U}_l(r, E_l)$ sont continues à la limite de la sphère, doit nécessairement être satisfaite. Par conséquent, la synthèse des fonctions de base de LAPW consiste à déterminer les fonctions radiales et leurs dérivées ainsi que les coefficients A_{lm} et B_{lm} qui satisfont la condition aux limites. Cette dernière permet aussi de déterminer les moments angulaires de coupure (cut off) l_{max} pour la représentation de la sphère, en termes de vecteur de coupure des ondes planes G_{max}. Pour cela, il suffit de régler ces paramètres de telle façon que les deux coupures s'égalent, d'où le critère suggéré $R_{MT}G_{max} = l_{max}$, avecR_{MT} étant le rayon de la sphère.

II.2.2.c. la représentation du potentiel et de la densité de charge

Le succès de la méthode LAPW réside dans la représentation des fonctions d'ondes dans les deux régions, et de sa flexibilité dans le fait que ces fonctions d'ondes ont une variation rapide. Par conséquent, la densité de charge et le potentiel doivent avoir la même flexibilité. Cependant, une application directe fournit un nombre excessif de paramètres à stocker. L'utilisation de la symétrie réduit ces conditions de stockage et elle est exploitée suivant trois manières :

1. Dans la sphère la densité a la symétrie des sites atomiques. Par conséquent, les densités dans les atomes reliées par une opération de symétrie sont identiques.
2. En dehors de la sphère la densité a la symétrie du groupe spatial.
3. La densité est une quantité réelle.

II.2.2.d. Détermination des potentiels

- **La résolution de l'équation de Poisson**

Le potentiel utilisé dans les équations de KS comprend le terme d'échange et de corrélation, et le terme coulombien $V_C(r)$. Le terme coulombien est la somme du potentiel de Hartree ($V_H(r)$) et du potentiel nucléaire.

$V_C(r)$ est déterminé par l'équation de Poisson à partir de la densité de charge (électronique et nucléaire) :

$$\nabla^2 V_c(\mathrm{r}) = 4\pi\rho(\mathrm{r}) \qquad \text{II.7}$$

L'intégration de cette équation est seulement possible dans l'espace réciproque.

La méthode de résolution dite de la « pseudo-charge » due à Hamann [3] et Weinert [4] est basée sur deux observations :

- La densité de charge est continue et varie lentement dans la région interstitielle et beaucoup plus rapidement dans les sphères.
- Le potentiel coulombien dans la région interstitielle dépend à la fois de la charge interstitielle et du multipôle de la charge à l'intérieur de la sphère.

Dans la région interstitielle, la densité de charge est développée en série de Fourier

$$\rho(\mathrm{r}) = \sum_{\mathrm{G}} \rho(\mathrm{G}) \mathrm{e}^{\mathrm{iG.r}} \qquad \text{II.8}$$

et les ondes planes $\mathrm{e}^{\mathrm{iG.r}}$ sont calculées à partir de la fonction de Bessel j_l

$$\int_0^R r^{l+2} j_l(Gr) dr = \begin{cases} \frac{R^{l+3} j_l(Gr)}{Gr} & \mathrm{G} \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \delta_{l,0} & G = 0 \end{cases} \qquad \text{II.9}$$

$$\mathrm{e}^{\mathrm{iG.r}} = 4\pi \mathrm{e}^{\mathrm{iG.r}_\alpha} \sum_{lm} \mathrm{i}^l \left(\left|\mathrm{G}\right|\left|\mathrm{r}-\mathrm{r}_\alpha\right|\right) \mathrm{Y}^*_{lm}(\mathrm{G}) \mathrm{Y}_{lm}\left(\mathrm{r}-\mathrm{r}_\alpha\right) \qquad \text{II.10}$$

Où r est la coordonnée radiale, r_α la position de la sphère α et R_α son rayon.

$$\mathrm{V_c(G)} = \frac{4\pi\rho(\mathrm{G})}{\mathrm{G}^2} \qquad \text{II.11}$$

Le potentiel interstitiel V_{PW} a été trouvé directement par intégration de l'équation (II.10)

$$\mathrm{V_{PW}} = \sum_{lm} \mathrm{V}^{\mathrm{PW}}_{lm}(\mathrm{r}) \mathrm{Y}_{lm}(\mathrm{r}) = \sum_{\nu} \mathrm{V}^{\mathrm{PW}}_{\nu}(\mathrm{r}) \mathrm{K}_{\nu}(\mathrm{r}) \qquad \text{II.12}$$

soit

$$\mathrm{K}_{\nu}(\mathrm{r}) = \sum_{\mathrm{m}} \mathrm{C}_{\nu\mathrm{m}} \mathrm{Y}_{lm}(\mathrm{r}) \qquad \text{II.13}$$

Donc

$$\mathrm{V}^{\mathrm{PW}}_{\nu}(\mathrm{r}) = \sum_{lm} \mathrm{C}_{\nu,\mathrm{m}} \mathrm{V}^{\mathrm{PW}}_{lm}(\mathrm{r}) \qquad \text{II.14}$$

On détermine le potentiel à l'intérieur de la sphère MT par l'utilisation de la fonction de Green.

$$V_\nu(r) = V^{PW}_{lm}(r)\left[\frac{r}{R}\right] + \frac{4\pi}{2l+1}\left\{\frac{1}{r^{l+1}}\int_0^r dr' r'^{l+2}\rho_\nu(r') + r^l \int_r^R dr' r'^{l-1}\rho_\nu(r') - \frac{r^l}{R^{2l+1}}\int_0^{Rr} dr' r'^{l+2}\rho_\nu(r')\right\}^l \qquad \textit{II.15}$$

Où les $\rho_\nu(\mathrm{r})$ sont les parties radiales de la densité de charge.

➢ **Potentiel d'échange et de corrélation**

Dans l'approximation de la densité locale (LDA), le potentiel d'échange et de corrélation est linéaire contrairement au potentiel coulombien. Il doit donc être calculé dans l'espace réel où il est heureusement diagonal. La procédure est illustrée par le diagramme de la figure II.3. La représentation de la charge interstitielle dans l'espace réel est obtenue directement à partir de la transformation de Fourier [5, 6].

Mattheiss [7] a utilisé la formule de Wigner [8] pour obtenir le potentiel interstitiel d'échange et de corrélation suivant :

$$V_{xc} = -\rho^{1/3}\left[0.984 + \frac{0.943656+8.8963\rho^{1/3}}{\left(1+12.57\rho^{1/3}\right)^2}\right] \qquad \text{II.16}$$

A l'intérieur des sphères, la même procédure est appliquée avec des valeurs différentes de ρ et un potentiel à symétrie sphérique.

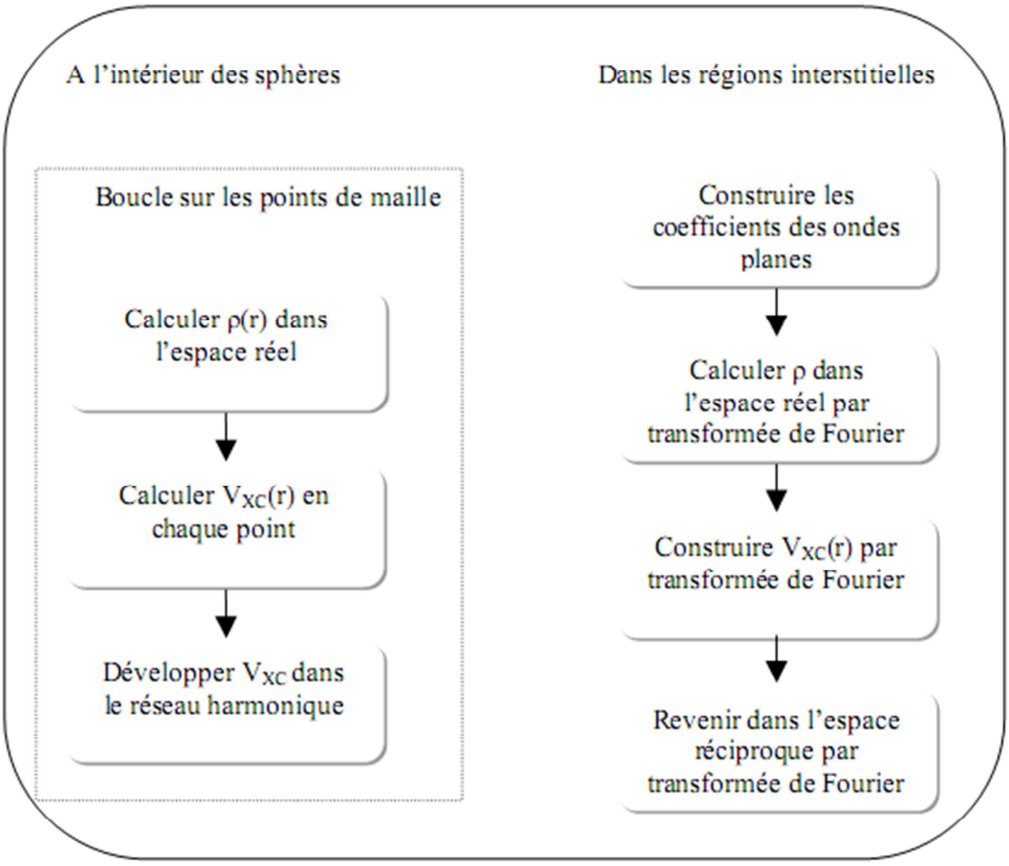


Figure II.3 : Calcul du potentiel d'échange et de corrélation.[26-31]

II.2.3. Introduction des orbitales locales dans la méthode LAPW

Dans la méthode LAPW, les électrons de cœur et de valence ne sont pas traités de la même manière. Les électrons de cœur sont fortement liés au noyau et ne participent pas aux liaisons

chimiques entre les atomes. Ils sont complètement confinés dans la sphère muffin-tin et sont traités comme les électrons d'un atome isolé. Les électrons de valence, qui par définition interviennent dans les liaisons chimiques, sont traités par la méthode LAPW.

Cependant, certains électrons peuvent occuper à la fois les états de cœur et de valence. Ils sont surnommés les électrons du semi-cœur. On les retrouves dans plusieurs éléments, particulièrement les métaux alcalins, les terres rares, les actinides et certains métaux de transitions. Ces états sont difficilement traités par la méthode LAPW, en effet, dans le cas le plus critique, il y a un chevauchement entre les fonctions de base de la LAPW et les fonctions d'ondes du semi-cœur. Ce phénomène conduit a l'apparition de faux états de cœur dans le spectre d'énergie. Ces états, connus sous le nom de bandes fantômes, sont facilement identifiables, ils ont une très faible dispersion et sont hautement localisés dans la sphère. Pour éliminer ces bandes, il a fallu utiliser une extension d'orbitales locales. Cette idée a permis un traitement précis des états de cœur et de valences dans une seule fenêtre d'énergie. Ainsi, une nouvelle fonction de base a été introduite dans l'ensemble des bases de LAPW. Elle est exprimée par :

$$\Psi_{\acute{\varepsilon},LO}^{lm}(\underset{r}{\rightarrow}) = \begin{cases} 0 \; \vec{r} \in I \\ \left(A_{lm}^{\acute{\alpha},\,LO} U_l^{\acute{\alpha}}(\acute{r}, E_l^{\acute{\alpha}}) + B_{lm}^{\alpha,\acute{L}O} \dot{U}_l^{\acute{\alpha}}(\acute{r}, E_l^{\acute{\alpha}}) + C_{lm}^{\alpha,\acute{L}O} \dot{U}_l^{\acute{\alpha}}(\acute{r}, E_l^{\acute{\alpha}})\right) Y_m^l(\acute{r})\vec{r} \in S_{\acute{\alpha}} \end{cases} \qquad \text{II.17}$$

Une orbitale locale est définie pour des nombres quantiques particulier de l et m ainsi que pour un atome particulier α. Le prime indique que tous les atomes de la cellule unitaire sont pris en considération et pas seulement les atomes non équivalents. D'autre part, l'orbitale locale s'annule dans la zone interstitielle et dans les sphères muffin-tin des autres atomes ; d'où son nom orbital locale. Les coefficients $A_{lm}^{\acute{\alpha},\,LO}$, $B_{lm}^{\alpha,\acute{L}O}$ et $C_{lm}^{\alpha,\acute{L}O}$ sont déterminés en tenant compte de la normalisation de l'orbitale locale et de son annulation à la limite de la sphère.

II.2.4. Mixage LAPW/APW+lo

Le problème rencontré dans la méthode APW, réside dans la dépendance en énergie de l'ensemble de bases utilisées dans la méthode. Ce problème est surmonté dans la méthode LAPW+L_O. Cependant, la taille des fonctions de base devient plus importante que celle des fonctions utilisées dans la méthode LAPW seule. Par ailleurs, l'introduction des orbitales locales dans la méthode APW présente plus d'avantage comparant à celle LAPW + L_O. En effet, l'ensemble de base ne dépend plus de l'énergie et la taille des fonctions reste identique à celles utilisées dans la méthode APW.

Dans la méthode APW+lo, l'orbitale locale est définie par :

$$\Psi_{\acute{\varepsilon},lo}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 \; \vec{r} \in I \\ \left(A_{lm}^{\acute{\alpha},\,lo} U_l^{\acute{\alpha}}(\acute{r}, E_l^{\acute{\alpha}}) + B_{lm}^{\alpha,\acute{l}o} \dot{U}_l^{\acute{\alpha}}(\acute{r}, E_l^{\acute{\alpha}}) + C_{lm}^{\alpha,\acute{l}o} \dot{U}_l^{\acute{\alpha}}(\acute{r}, E_l^{\acute{\alpha}})\right) Y_m^l(\acute{r})\vec{r} \in S_{\acute{\alpha}} \end{cases} \qquad \text{II.18}$$

Les deux coefficients $A_{lm}^{\acute{\alpha},\,lo}$ et $B_{lm}^{\alpha,\acute{l}o}$ sont déterminés par normalisation en considérant l'orbitale locale nulle à la limite de la sphère. Dans cette méthode, les ondes planes augmentées et l'orbitale sont continues à la limite de la sphère et leurs premières dérivées sont discontinues.

Les états de valence d et f sont difficilement traités par la méthode LAPW, il est aussi difficile de traiter les états confinés dans des sphères muffin-tin de faibles rayons comparant aux autres sphères dans la cellule unitaire. Dans tous ces cas, la méthode LAPW nécessite l'utilisation d'un G_{max} supérieur à celui utilisé dans la méthode APW+lo. Il serait donc judicieux de traiter ces états particuliers par la méthode APW+lo et les autres états par la méthode LAPW, d'où le mixage LAPW/APW+lo. Ce choix permet d'obtenir des résultats **avec** une meilleure précision. Actuellement, cette nouvelle approche de la méthode LAPW est implémentée dans le code WIEN2K.

II.2.5. Le code WIEN2K

La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code WIEN qui se présente sous la forme d'un ensemble de programmes élaborés par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [9]. Ce code a permis de traiter avec succès les systèmes supraconducteurs à hautes températures [10], les minéraux [11], les surfaces des métaux de transitions [12], les oxydes non ferromagnétiques [13], les molécules ainsi que le gradient du champ électrique [14].

Il existe plusieurs versions du code WIEN dont le WIEN2K [15], est une version améliorée du Wien97 [16], Les différents programmes indépendants que comprend le code WIEN sont liés par le C-SHELL SCRIPT. Ils peuvent être exécutés en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle. La procédure de calcul passe par trois étapes :

1-L'initialisation : elle consiste à construire la configuration spatiale (géométrie), les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin…etc. Toutes ces opérations sont effectuées grâce à une série de programmes auxiliaires qui génèrent :

NN : un sous programme permet de vérifier les distances entre plus proches voisins et les positions équivalentes (le non chevauchement des sphères) ainsi que de déterminer le rayon atomique de la sphère.

LSTART : permet de générer les densités atomiques, et de déterminer la façon ce dont les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bande.

SYMMETRY : permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.

KGEN : génère le nombre de points K dans la zone de Brillouin.

DSART : génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent (le cycle SCF) par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

2- Exécution d'un calcul auto-cohérent (ou self-consistant) : dans cette étape, les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées selon un critère de convergence (énergie, densité de charge, force). Les sous programmes utilisés sont :

LAPW0 : génère le potentiel de Poisson pour le calcul de la densité.

LAPW1 : permet de calculer les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2 : calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.

LCORE : calcule les états et les densités de cœur.

MIXER : effectue le mélange des densités d'entrée et de sortie (de départ, de valence et de cœur).

3- Détermination des propriétés : une fois le calcul auto-cohérent achevé, les propriétés de l'état fondamental (densité de charge, structure de bandes, propriétés optique… etc.) sont alors déterminées.

II. 3. La méthode (FP-LMTO)

La méthode linéaire des orbitales muffin-tin (FP-LMTO) [17-24]est parmi les techniques qui jouent un rôle très important pour résoudre les équations de la fonctionnelle de la densité [25] pour un système électronique dans le domaine de matière condensée. Pour augmenter le nombre de système auxquels la méthode de LMTO peut être appliquée, y compris les systèmes avec une base symétrie, un certain nombre de techniques ont était développé [26-31], Parmi lesquels on trouve la méthode FP-LMTO (potentiel total-linéaire des orbitaux muffins tin). Cette approche est caractérisée par deux points :

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

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 et de construire les fonctions de base qui ressemblent beaucoup aux fonctions d'ondes du début. Le potentiel d'un électron est modélisé par une superposition de potentiel sphérique à l'intérieur des sphères chevauchées. Là où 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-potential) dépasse (ASA) ; ceci est dû 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 bases 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 [24] a développé la méthode (FP-LMTO), en considérant un lissage des fonctions de Hankel « Augmented Smooth Hankel functions » qui jouent le rôle des fonctions enveloppes de la méthode (LMTO), par contre, Savrasov [32]a considéré les fonctions de Hankel avec l'introduction des transformée de Fourier pour le calcul dans les régions interstitiel.

De façons 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.3.1. Approximation de muffin-tin

L'approximation muffin-tin est introduite principalement pour décrire un potentiel cristallin, elle se réfère aux sphères atomiques non superposées qui décrivent bien les structures solides compactes comme les structures cubiques faces centrées, cubiques centrées ou hexagonales compactes des métaux et des alliages. Il est évident que dans ces structures spécifiques, les espaces interstitiels résiduels sont très faibles. Cependant, les propriétés doivent être calculées de manière explicite à coté de la région intra-atomique. Ceci est effectué au moyen des ondes planes comme dans la méthode FP-LAPW (potentiel total-linéaire des ondes planes augmentées) [33]qui**,** malgré sa grande précision, reste très couteuse en temps de calcul. Les avantages incontestables apportés par la méthode LMTO résident dans son interprétation simple et dans la possibilité de mener des calculs très rapides. En particulier, cette méthode convient très bien pour une première description générale des propriétés électroniques des solides.

Le potentiel de muffin-tin est pris pour présenter un ion isolé à l'intérieur d'une sphère de rayon r_0 autour de chaque nœud du réseau, et pris égal à zéro (c'est-à-dire constant) ailleurs (r_0 étant choisi assez petit pour que les sphères ne se recouvert pas).

Le potentiel de muffin-tin peut etre formellement définit pour tout (r) par :

$$\begin{aligned} U(r) &= V(|r-R|), \quad \text{lorseque } |r-R| \langle r_0 \quad \text{(région de coeur ou atomique)} \\ &= V(r_0) = 0, \quad \text{lorseque } |r-R| \rangle r_0 \quad \text{(région interstitielle)} \end{aligned} \qquad \text{II.19}$$

Où r_0 est plus petit que la moitié de la distance entre proche voisin ; autrement dit, la sphère est celle inscrite dans la maille de weigner-Seitz. Dans ce cas, il ya quelques complications techniques mineurs qu'on évite en imposant à r_0 d'être plus petit que cette distance.

Si nous acceptons que la fonction V(r) s'annule lorsque son argument dépasse r_0, alors nous pouvons écrire U(r) très simplement comme :

$$U(r) = \sum_R V(|r-R|) \qquad \text{II.20}$$

Dans ce qui suit, nous allons exposer le développement de la méthode FP-LMTO puis on va montrer la différence avec d'autres méthodes telles que la méthode FP-LAPW.

II.3.2. 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:

$$\rho_\tau(r_\tau) = \sum_L \rho_{L\tau}(r_\tau)\ i^l Y_L(r) \qquad \text{II.21}$$

$$V_\tau(r_\tau) = \sum_L V_{L\tau}(r_\tau)\ i^l Y_L(r) \qquad \text{II.22}$$

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

$$\left(-\nabla^2 + V - E_{k\lambda}\right)\ \psi_{k\lambda} = 0 \qquad \text{II.23}$$

$$\psi_{k\lambda}(r) = \sum_{Lk\tau} A^{k\lambda}_{Lk\tau}\ \chi^k_{Lk\tau}(r) \qquad \text{II.24}$$

Et le problème de la valeur propre est :

$$\sum_{Lk\tau} \left\langle \chi^k_{L'k'\tau'} \middle| -\nabla^2 + V \middle| \chi^k_{Lk\tau} \right\rangle - E_{k\lambda} \left\langle \chi^k_{L'k'\tau'} \middle| \chi^k_{Lk\tau} \right\rangle A^{k\lambda}_{Lk\tau} = 0 \qquad \text{II.25}$$

II.3.3. Fonction de base

L'espace est divisé en sphères muffin-tin non chevauchées (où 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 termes de solutions numériques de L'équation de Schrödinger radiale pour la partie sphérique du potentiel multiplié 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 : $\left(-\nabla^2-\mathcal{E}\right) f(r,\mathcal{E})=0$Avec une certaine valeur fixe de l'énergie cinétique moyenne $\varepsilon_V = K_V^2$. En particulier, dans la méthode LMTO standard utilisant l'approximation de la sphère atomique (ASA), la valeur choisie de $K_V^2 = 0$. Dans les développements de la méthode LMTO pour un potentiel de la forme arbitraire (full potential), plusieurs ensembles de base kappa sont normalement utilisés afin d'augmenter la liberté vibrationnelle des fonctions de bases tandis que les développements récents d'une nouvelle technique LMTO évite ce problème.

La stratégie générale pour inclure les termes du potentiel total (full potential) dans le calcul est l'utilisation du principe vibrationnel. Quelques différentes techniques ont été développées pour tenir compte des corrections non sphériques dans le cadre de la méthode LMTO. Elles incluent les transformée de Fourier dans la région interstitielle, les développements des harmoniques sphériques à un centre dans les cellules atomiques, les interpolations en termes de fonctions de Hankel aussi bien que des calculs directs de la densité de charge dans la représentation tight-binding. Dans les deux arrangements, le traitement des structures ouvertes, par exemple, la structure diamant est compliquée et les sphères interstitielles sont habituellement placées entre les sphères atomiques.

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

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

$$\chi_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) = \Phi^H_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau), \quad r_\tau \langle S_\tau \qquad \text{II.26}$$

$$\chi_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) = H_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau), \quad r_\tau \rangle S_\tau \qquad \text{II.27}$$

Où $\Phi^H_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau)$ est construite à partir de la combinaison linéaire ϕ_v et $\dot{\phi}_v$ avec la condition de l'augmentation du lissage de la sphère.

II.3.3.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 :

$$\chi^{k}_{Lk\tau}(\mathbf{r}) = \sum_{R} e^{ikR}\chi_{Lk\tau}(\mathbf{r}-R-\tau) = \Phi^{H}_{Lk\tau}(\mathbf{r}_{\tau})\delta_{\tau\tau'} - \sum_{R} e^{ikR}H_{Lk\tau}(\mathbf{r}-R-\tau) \qquad \text{II.28}$$

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

$$\sum_{R} e^{ikR}H_{Lk\tau}(\mathbf{r}-R-\tau) = -\sum_{L'} J_{L'k\tau}(\mathbf{r}_{\tau})\gamma_{l'\tau}S^{k}_{L'\tau L\tau}(k) \qquad \text{II.29}$$

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

$$\gamma_{r\tau'} = \frac{1}{S_{\tau}(2l+1)},$$

Alors la relation (II.26) devient :

$$\chi^{k}_{Lk\tau}(\mathbf{r}_{\tau'}) = \Phi^{H}_{Lk\tau}(\mathbf{r}_{\tau})\delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} J_{L'k\tau'}(\mathbf{r}_{\tau'})\gamma_{l'\tau'}S^{k}_{L'\tau' L\tau}(k) \qquad \text{II.30}$$

L'utilisation de l'augmentation à l'intérieur de la sphère MT montre que $J_{Lk\tau}(r\tau) \rightarrow \Phi^{J}_{Lk\tau}(r_{\tau})$, où $\Phi^{J}_{Lk\tau}(r_{\tau})$ est une combinaison linéaire de ϕ_{v} et $\dot{\phi}_{v}$ avec la condition d'augmentation du lissage vers la sphère

Alors, les fonctions de base dans la sphère MT sont réécrites sous la forme suivante :

$$\chi^{k}_{Lk\tau}(\mathbf{r}_{\tau'}) = \Phi^{H}_{Lk\tau}(\mathbf{r}_{\tau})\delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} \Phi_{L'k\tau'}(\mathbf{r}_{\tau'})\gamma_{l'\tau'}S^{k}_{L'\tau' L\tau}(k) \qquad \text{II.31}$$

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

$$\chi^{k}_{Lk\tau}(\mathbf{r}_{\tau'}) = H_{Lk\tau}(\mathbf{r}_{\tau})\delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} J_{L'k\tau'}(\mathbf{r}_{\tau'})\gamma_{l'\tau'}S^{k}_{L'\tau' L\tau}(k) \qquad \text{II.32}$$

Les formules pour les fonctions radiales numériques sont :

$$\Phi^{k}_{Lk\tau}(r_{\tau}) = a^{H}_{lk\tau}\phi_{Lk\tau}(r_{\tau}, E_{v}) + b^{H}_{lk\tau}\dot{\phi}_{Lk\tau}(r_{\tau}, E_{v}) \qquad \text{II.33}$$

$$\Phi^{J}_{Lk\tau}(r_{\tau}) = a^{J}_{lk\tau}\phi_{Lk\tau}(r_{\tau}, E_{v}) + b^{J}_{lk\tau}\dot{\phi}_{Lk\tau}(r_{\tau}, E_{v}) \qquad \text{II.34}$$

Où :

$$a^{H}_{lk\tau} = +W\left\{\dot{\phi}_{vlk\tau}\dot{H}_{lk\tau}\right\} \qquad \text{II.35}$$

$$b^{H}_{lk\tau} = -W\left\{\phi_{vlk\tau}H_{lk\tau}\right\} \qquad \text{II.36}$$

$$a^{J}_{lk\tau} = +W\left\{\dot{\phi}_{vlk\tau}\dot{J}_{lk\tau}\right\} \qquad \text{II.37}$$

$$b^{J}_{lk\tau} = -W\left\{\phi_{vlk\tau}J_{lk\tau}\right\} \qquad \text{II.38}$$

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

Les propriétés d'ortho normalisation sont :

$$\int_0^{s_\tau} \phi^2_{vlk\tau}(r) r^2_\tau d r_\tau = W\left\{\dot{\phi}_{vlk\tau}\phi_{vlk\tau}\right\} = 1 \qquad \text{II.39}$$

$$\int_0^{s_\tau} \dot{\phi}_{vlk\tau}(r_\tau)\phi_{vlk\tau}(r_\tau)\ r^2_\tau d r_\tau = 0 \qquad \text{II.40}$$

II.3.3.b. Transformée de Fourier de la Pseudo LMTOs

Cette représentation sera employée pour la description des fonctions de base seulement à l'intérieure des régions interstitielles Ω_{int}.La partie divergente de la fonction de Hankel est substituée par une fonction lisse pou $r_R \langle s_R$. Cette fonction régulière sera notée comme $\tilde{H}_{kRL}$. La représentation du pseudo LMTO $\left|\tilde{\chi}^{K}_{kRL}\right\rangle$ sera définie dans tout l'espace d'après les relations suivantes :

$$\tilde{\chi}^{K}_{kRL}(\mathbf{r}) = \sum_R e^{iKR}\tilde{H}_{LK\tau}(\mathbf{r}_\tau - R) = \sum_G \tilde{\chi}_{lk\tau}(k+G)e^{i(K+G)r} \qquad \text{II.41}$$

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

La fonction de Hankel considérée est $H_{kL}(r) = H_{lk}(r)\ i^l\, Y_{lm}(r)$ d'énergie k^2qui est singulière à l'origine. La transformée tridimensionnelle de Fourier cette fonction $H_{kL}(r)$ est connue de telle sorte qu'elle se comporte comme k^{l-2} pour des grandes valeurs de k. La partie divergente de $H_{lk}(r)$ doit être remplacé à l'intérieure 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 FP-LMTO de Weyrich [34], la fonction croissante est la fonction de Bessel J_{kL} est la dérivée de son énergie $\dot{J}_{kL}$ insi 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 inclues 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 [35].La transformée de Fourier converge à la valeur $k^{-(3+n)}$ mais il y'a une augmentation de la valeur (2l+2n+3)! Et ceci montre bien l'obligation d'éviter les grandes valeurs de n. La même procédure a été employée dans la méthode LMTO de Wills [24]. Par contre S.Savrasov [32] a utilisé une approche différente basée sur la méthode Ewald. Methfessel et Mark Schilfgaard [36].

Au lieu de substituer la partie divergente seulement pour $r\langle s$, ils ont considéré la solution de l'équation :

$$\left(-\nabla^2-k^2\right)\tilde{H}_{kL}(\mathbf{r})=a_l\left(\frac{r}{s}\right)^l e^{-r^2\eta^2+k^2/\eta^2}i^l Y_{lm}(\mathbf{r}) \qquad \text{II.42}$$

La fonction de la partie droite de l'équation de Helmholtz est une fonction Gaussienne décroissante. Le paramètre Al est une constante de normalisation telle que $a_l=\sqrt{\frac{2}{\pi}}\left(2\eta^2\right)^{l+3/2} s^{2l+1}\big/(2l-1)\,!!$. Le paramètre le plus important estη. Il est choisi de telle sorte qu'à $r\rangle s$, la fonction gaussienne est approximativement égale à zéro et η dépend de l ainsi que du rayon de la sphère s. la solution $\tilde{K}_{kL}(\mathbf{r})$ est ainsi la fonction de Hankel pour une grande valeur de r, c'est une fonction régulière pour une valeur de r et elle est lisse ainsi que ces dérivées radiales quelque soit r. la fonction $\tilde{H}_{kl}(\mathbf{r})$ peut être calculé suivant l'erreur comme d'intégrale :

$$\tilde{H}_{kl}(\mathbf{r}) = \frac{(2s)^{l+1}}{\sqrt{\pi}\,(2l-1)!!}\, r^l \int_{0+}^{\eta} \xi^{2l} e^{-r^2\zeta^2+k^2/4\zeta^2} d\xi\,. \qquad \text{II.43}$$

Quand $\eta\to\infty$ l'intégrale est comme l'intégrale de Hankel. Le résultat le plus important est la transformée de Fournie $\tilde{H}_{kl}(\mathbf{r})$) qui décroit exponentiellement. Son équation est donnée par :

$$\tilde{H}_{kl}(\mathbf{r}) = \frac{2}{\pi}\frac{s^{l+1}}{(2l-1)!!}\int_0^{\infty} k^2 dk\, j_l(kr)\,\frac{k^l e^{\left(K^2-k^2\right)/4\eta^2}}{k^2-K^2} \qquad \text{II.44}$$

Les pseudos LMTO sont les ondes de Bloch du vecteur d'onde k, les coefficients de Fourier $\tilde{\chi}_{kRl}(k+G)$ sont donnés par :

$$\tilde{\chi}_{kRl}(k+G) = \frac{4\pi}{\Omega_c}\frac{S_R^{l+1}}{(2l-1)!!}\frac{|k+G|^l}{|k+G|^2-K^2}\times e^{\left(K^2-|k+G|^2\right)/4\eta_{Rl}^2}Y_L(k+G)e^{-i(k+G)R} \qquad \text{II.45}$$

Où Ω_c est le volume de la cellule d'unité. Dans les calculs pratiques, le paramètre η_{RI} peut être choisi à partir du rapport entre la fonction de Hankel à la sphère et la solution, c'est-à-dire $\tilde{H}_{kl}(S_R)/\tilde{H}_{kl}(S_R)=1+\delta$ L'erreur $|\delta|$ est prise pour ne pas dépasser la valeur (0.03) qui entraine le nombre d'ondes planes par atome variant entre 150 et 250 quand $l=2$ nécessaire pour la convergence. Pour les orbitales s et p, ce nombre est de deux à trois 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.3.4. Fonctions lisses de Hankel de base « Smooth Hankel functions »

La résolution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant, décroît exponentiellement à des grandes distances si le paramètre est négatif multiplié par une harmonique sphérique et a une singularité à l'emplacement où il est centré. L'essentiel de la modification c'est d'enlever la singularité. La fonction de Hankel est lisse et analytique dans toutes les parties de l'espace. Quand une telle fonction est utilisée pour construire la base, les paramètres peuvent (où doivent) être choisis de sorte que les fonctions deviennent des variantes non lisses en dehors de la sphère atomique centrale. Ceci accélère le calcul pour deux raisons :

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

II.3.4.a. Propriétés de base

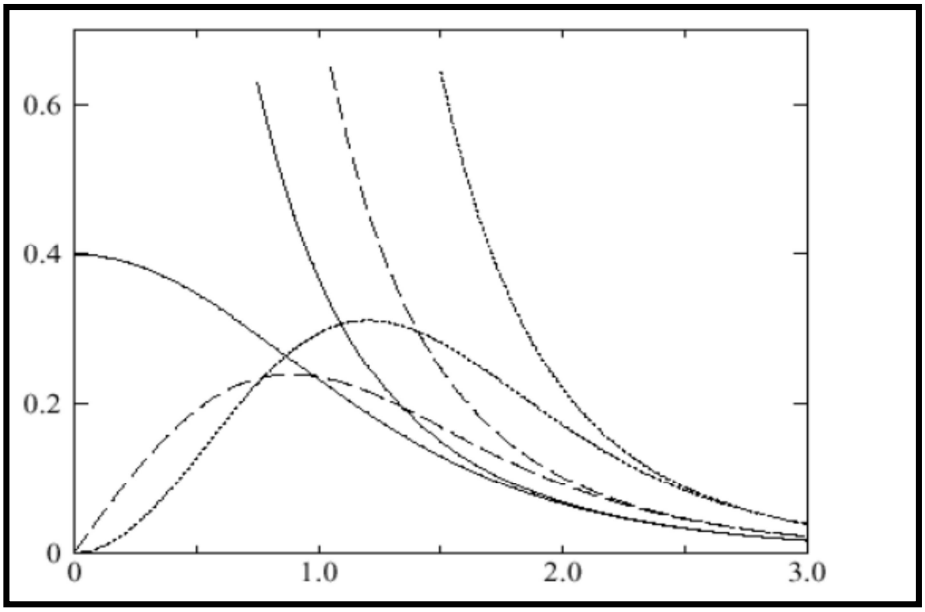
Dans le contexte de l'établissement ou du fonctionnement du calcul, l'information appropriée au sujet des fonctions lissées de Hankel [37-38] peut être prise de la figure (II.4). Pour des grands rayons, la fonction lissée à chaque moment angulaire est égale à la fonction de Hankel standard correspondante, qui montre une décroissance exponentielle proportionnelle à $\exp(-ikr)$ spécifiée par le paramètre d'énergie négatif $\varepsilon=-k^2$.

Pour des petits rayons, la fonction est courbée et le dépasse graduellement jusqu'à ce qu'elle approche finalement r^l prés de r = 0. Une fois multiplier 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 où le gaussien $\exp(-r^2/R_{sm}^2)$ est négligeable, c'est à dire pour $r \rangle 3R_{sm}$, 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 prés 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 gaussiennes.

Grâce au comportement de la fonction d'onde exponentielle à de grande valeur de r, leurs utilisations montrent que les calculs sont plus stables que ceux qui emploient les fonctions gaussiennes. Près de l'origine, elle a une forme non singulière lissée.



FigureII.4 : Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse pour l=0 (lignes continues), l=1 (tiret) et l=2 (lignes pointillées). L'énergie $\varepsilon = -l$ et le rayon Lisse R_{sm}=1.0. Pour des grands rayons les fonctions lisses et standards coïncident. Prés 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 $1/r^{l+1}$.[26]

II.3.4.b. Formalismes 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 $h_0(r) = e^{\frac{-kr}{r}}$ où **k** définit la décroissance à des grands rayons. Comme une fonction de $r = |r|$ dans l'espace tridimensionnel, h_0 satisfait l'équation :

$$(\Delta + \varepsilon)h_0(r) = -4\pi\ \delta(r) \qquad \text{II.46}$$

Où $\varepsilon = -k^2$ est l'énergie liée à la fonction, la valeur est toujours prise pour être négative.

Ainsi, la valeur Δ+ε appliquée à h_0 est partout nulle excepté à $r = 0$, où la fonction delta résulte une singularité $1/r$ de h_0. Exprimée différemment, $h_0(r)$ la réponse de l'opérateur $\Delta + \varepsilon$ 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 prend la forme d'une Gaussienne :

$$(\Delta + \varepsilon)h_0(r) = -4\pi\ \mathrm{g}_0(r) \qquad \text{II.47}$$

Une normalisation convenable est donnée par $g_0(r) = C\exp(\frac{r^2}{R_{sm}^2})$, 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→0. Les fonctions lissées de Hankel sont aussi utilisées pour des moments angulaires élevés afin de construire des fonctions de base de l'état s, p, d etc. Ceux ci peuvent être obtenus immédiatement en appliquant un opérateur différentiel $Y_L(-\nabla)$ 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 s $-\partial_x$, ∂_y et ∂_z pour x, y et z respectivement, l'opérateur recherché est obtenu d'une manière directe. L'application de cet opérateur à la fonction delta donne un dipôle, quadripôle ainsi de suite, en l'appliquant aussi à $g_0(r)$ donne des courbes en dehors de la forme gaussiennes. Ainsi, les fonctions lissées de Hankel d'ordre L sont $H_L(r) = y_L(-\nabla)h_0(r)$ et satisfont l'équation différentielle:

$$(\Delta + \varepsilon)H_L = -4\pi\ \mathrm{G_L}(r) = -4\pi y_L(-\nabla)g_0(r) \qquad \text{II.48}$$

Plusieurs quantités importantes peuvent être calculées analytiquement pour ces fonctions, par exemple l'intégral 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 [38].

II.3.4.c. Les avantage des fonctions enveloppes lisses de Hankel :

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

Pour montrer ceci, notez que les fonctions de base du LMTO standard ne sont pas en fait optimales comme une base pour représenter le cristal ou les fonctions d'ondes moléculaire. Le problème principal est qu'elles sont « trop raides» dans la région interstitielle prés de la sphère muffin-tin sur laquelle elles sont centrées. Ceci est illustré dans la figure (II.5), 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 du gain dépend du type d'atome. Pour les moments angulaires importants, une base triplée peut être souvent remplacée par un ensemble doublé. Des canaux moins importants tels que les états d dans un atome sp peuvent être décrits par une fonction radiale au lieu de deux. Une réduction globale par un facteur presque de deux est possible. Dans les étapes de l'ordre (N^3), le temps de calcul dans un cas optimal est divisé par huit.

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

$$V_{ij}^{(IR)} = \int_{IR} H_i^*(r) V(r) H_j(r)\, dr \qquad \text{II.49}$$

Peuvent être calculés plus efficacement. Comme décrit ci-dessus, les intégrales peuvent être obtenues par l'intégration sur la cellule unité complète en utilisant une maille régulière puis soustrayant les contributions à l'intérieur des sphères. L'inconvénient en calculant des intégrales tridimensionnelles employant une maille est, que l'effort de calcul peut facilement dominer toutes

les autres étapes. Pour maintenir l'effort maniable, la plus grande priorité, c'est de rendre les fonctions à intégrer aussi lisse que possible.

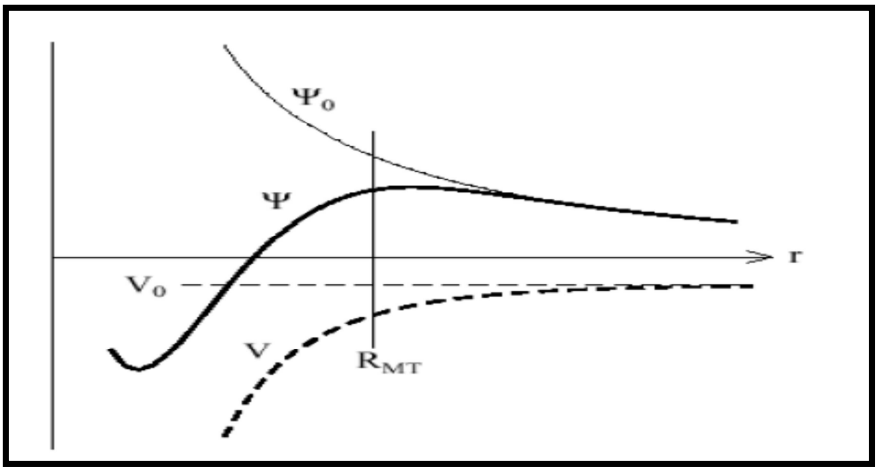


Figure II-5 : la base améliorée de la fonction lissée de Hankel [31]

La figure 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 $\Psi_0$est une fonction de Hankel standard avec une singularité à l'origine. Lorsque que 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.

Ceci peut être fait en utilisant les fonctions lissées de Hankel comme fonctions enveloppes. Par exemple, considérant le Silicium avec un rayon muffin-tin de 2.2 bohr. Pour la base du LMTO standard, le lissage doit être apparent seulement à l'intérieur de la sphère MT, demandant un rayon lisse pas plus grand que 0.6 à 0.7 Bohr. En dehors de la sphère centrale, les fonctions lissées et conventionnelles de Hankel sont alors identiques pour une précision acceptable. L'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 optimales ont un rayon lissé d'environ 1.4 Bohr. Pour ces fonctions, la maille d'intégration peut être deux fois plus brute. Par conséquent, le nombre de points de la maille et l'effort de calcul est divisé 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.3.5. Intégrales analytiques de deux centres

Dans ce qui a procédé, 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 de 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.

$$\int \hat{f}(r)^* \hat{f}_2(r)\, dr = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \hat{f}^*(q)\, \hat{f}_2(q)\, dq \qquad \text{II.50}$$

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

$$\hat{H}_L(q) = \frac{-4\pi}{\varepsilon - q^2} e^{\gamma\left(\varepsilon - q^2\right)} y_L(-iq) e^{-iq.R} \qquad \text{II.51}$$

Où $\gamma = R_{sm}^2/4$ est 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 $\exp\left[iq(R_1 - R_2\right]$, Le résultat final 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, $\Delta^2 H_L$….ont aussi nécessaires. 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 la considération des intégrales de chevauchement, les intégrales impliquant n'importe quelle puissance de l'opérateur de l'énergie cinétique $-\Delta$ aussi bien que des intégrales de Coulomb peuvent être calculées analytiquement de la même manière.

II.3.6. Développement autour d'un site

Afin d'accomplir une augmentation, il faut augmenter la fonction lisse de Hankel autour de certain points 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 employées est bien 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, telles que les atomes proche-voisins. Ici la fonction commence à se courber au dessus où le développement de la fonction standard ne l'explique pas.

Ce problème est résolu comme suit, une fonction gaussienne est définie $G_{kL}(r)$ appliquant des opérateurs différentiels à la fonction $g_0(r) = Cexp\frac{-r}{R_{SM}^2}$.

$$G_{kL}(r) = \Delta^k y_L(-\nabla) g_0(r) \qquad \text{II.52}$$

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

$$\int G_{kL}(r) P_{k'L'}(r)\ dr = \delta_{kk'}\delta_{LL'} \qquad \text{II.53}$$

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

$$f(\mathbf{r}) = \sum_{kL} A_{kL} P_{kL}(\mathbf{r}) \qquad \text{II.54}$$

Où

$$A_{kL} = \int f(\mathbf{r}) G_{kL}(\mathbf{r})\ d\mathbf{r} \qquad \text{II.55}$$

Ce développement, une fois tronqué à certaine petite valeur de k, est considérablement plus précis que les séries de Taylor. Parce que le développement converge lissement vers $f(r)$ dans la rangée où $g_0(r)$ st plus grande que d'autres termes qui sont incluses. Quand $f(r)$ est une fonction lissée de Hankel n'importe où dans l'espace, les intégrales définissent les coefficients d'expansion peuvent être faites analytiquement ceci assure le développement locale désiré.

Le développement utilisé dans différentes étapes est d'augmenter les fonctions d'enveloppe. Notez 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 et déterminer en lissant le rayon 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 $p_{\max}$ Choisissant R_{sm} dans le voisinage d'un tiers du rayon muffin-tin donnera habituellement une expansion raisonnable dans la sphère muffin.

II.3.7. Augmentations dans la méthode FP-LMTO

Nous allons décrire les procédures d'augmentation utilisée dans la méthode. D'une façon générale, la formulation du pseudo potentiel et le développement sont deux approches de concurrence pour présenter les détails atomiques dans la fonction d'onde près du noyau. Quand une formulation pseudo potentielle est utilisée, c'est implicite : bien que seulement les fonctions lissées soient manipulées durant le calcul, les véritables fonctions d'ondes pourraient être de ces dernières d'une façon bien définie. Quand l'augmentation est utilisée, les fonctions de base sont explicitement construites pour montrer le changement énergétique et caractère oscillateur près de l'atome. Dans la première étape, l'espace est divisé en deux régions, la région des sphères atomiques et la région interstitielle. Dans toute la région interstitielle, les fonctions de base sont égales pour être lissent « fonctions enveloppes » qui dans notre cas sont des fonctions lissées de Hankel. A l'intérieur de chaque sphère atomique, chaque fonction enveloppe est remplacée par une solution numérique de l'équation de Schrödinger. Spécifiquement, dans la méthode linéaire [19], les solutions numériques de l'équation de Schrödinger dans un potentiel sphérique et leurs dérivés d'énergie sont combinées pour rassembler lissement à la fonction enveloppe à la limite de la sphère. En comparant les deux approches, en conservant la norme de la formulation du pseudo-potentiel [39]à un certain nombre d'avantages, une fois l'effort initial de construire le pseudo potentiel est complété. Les coupures du moment angulaire sont généralement basses et il est facile d'obtenir une expression de la force. En raison de la complexité de la procédure de l'augmentation, il est souvent difficile de tirer un théorème de force valable. Dans la pratique, les approches de l'augmentation et du pseudo potentiel ont une similarité. Les deux méthodes développent un ensemble de fonctions de base lisses par le moment angulaire autour des différents sites, puis opèrent les différents composants du moment angulaire indépendamment.

II.3.8. Matrices du chevauchement et Hamiltonien (partie M-T)

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

$$H^{K}_{L'k'\tau'Lk\tau} = H^{K,MT}_{L'k'\tau'Lk\tau} + H^{K,NMT}_{L'k'\tau'Lk\tau} + k^{2}O^{K,INT}_{L'k'\tau'Lk\tau} + V^{K,INT}_{L'k'\tau'Lk\tau} \qquad \text{II.56}$$

$$O^{K}_{L'k'\tau'Lk\tau} = O^{K,MT}_{L'k'\tau'Lk\tau} + O^{K,INT}_{L'k'\tau'Lk\tau} \qquad \text{II.57}$$

Où le premier terme dans la Matrice H représente la contribution de la partie MT de l'hamiltonien d'un électron et le second terme est la correction non muffin-tin dans 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 contributions à l'intérieur des sphères et des régions interstitielles.

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

$$H^{K,MT}_{L'k'\tau'Lk\tau} = \left\langle \chi^{K}_{L'k'\tau'} \middle| -\nabla^2 + V^{MT} \middle| \chi^{K}_{Lk\tau} \right\rangle_{\Omega_{MT}} \qquad \text{II.58}$$

$$O^{K,MT}_{L'k'\tau'Lk\upsilon} = \left\langle \chi^{k}_{L'k'\tau'} \middle| \middle| \chi^{K}_{Lk\tau} \right\rangle_{\Omega_{MT}} \qquad \text{II.59}$$

II.3.9. 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 :

$$\rho_\tau(r_\tau) = \rho_{L=0\tau}(r_\tau) Y_{00} + \sum_{L\neq 0} \rho_{L\tau}(r_\psi) i^l Y_L\left(\hat{r}_\tau\right) = \rho^{sph}_\tau(r_\tau) + \delta\rho_\tau(r_\tau) \qquad \text{II.60}$$

Alors :

$$V^{xc}\left[\rho_\tau(r_\tau)\right] = V^{xc}\left[\rho^{sph}_\tau\right] + \left.\frac{dV^{xc}}{d\rho}\right|_{\rho=\rho^{sph}} \delta\rho_\tau(r_\tau) + \frac{1}{2}\left.\frac{d^2V^{xc}}{d^2\rho}\right|_{\rho=\rho^{sph}} \left[\delta\rho_\tau(r_\tau)\right]^2 \qquad \text{II.61}$$

Où

$$\left[\delta\rho_\tau(r_\tau)\right]^2 = \delta^2\rho_\tau(r_\tau) = \sum_L \delta^2\rho_{L\tau}(r_\tau) i^l Y_L\left(\hat{r}_\tau\right) \qquad \text{II.62}$$

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

$$V^{xc}_\tau(r_\tau) = \sum_L V^{xc}_{L\tau}(r_\tau) i^l Y_L\left(\hat{r}_\tau\right) \qquad \text{II.63}$$

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

$$\mu^{xc} = \frac{dV^{xc}}{d\rho} \quad \eta^{xc} = \frac{d^2V^{xc}}{d^2\rho} \quad \gamma^{xc} = \frac{d^3V^{xc}}{d^3\rho} \qquad \text{II.64}$$

II.3.10. Les fonctions d'ondes

La fonction d'onde décrite par l'équation (II.59) 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.

$$\psi_{K\lambda}(\mathbf{r}_\tau) = \sum_{Lk} A_{Lk\tau}^{K\lambda} \Phi_{Lk\tau}^{H}(\mathbf{r}_\tau) - \sum_{Lk} S_{Lk\tau}^{K\lambda} \gamma_{l\tau} \Phi_{Lk\tau}^{J}(\mathbf{r}_\tau) \qquad \text{II.65}$$

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

$$\psi_{K\lambda}(\mathbf{r}_\tau) = \sum_{Lk} A_{Lk\tau}^{K\lambda} H_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) - \sum_{Lk} S_{Lk\tau}^{K\lambda} \gamma_{l\tau} J_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) \qquad \text{II.66}$$

Où $A_{Lk\tau}^{K\lambda}$ sont les coefficients vibrationnel 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 :

$$S_{Lk\tau}^{K\lambda} = \sum_{L'\tau'} S_{L\tau L'\tau'}^{K}(k) A_{L'k\tau'}^{K\lambda} \qquad \text{II.67}$$

II.3.11. 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.

$$\rho_\tau(\mathbf{r}_\tau) = \sum_{L''} \rho_{L''\tau}(\mathbf{r}_\tau) i^{l''} Y_{L''}\left(\hat{r}_\tau\right) \qquad \text{II.68}$$

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 $T_{L'kLk}^{\tau(i)}$, en utilisant les propriétés de transformation des coefficients vibrationnels, ces intégrales sont réduites à des intégrales irréductibles de la zone de Brillouin, par exemple.

$$\tilde{T}_{L'k'Lk}^{\tau(i)} = \sum_{K\lambda} 2 f_{K\lambda} A_{L'k'\tau}^{K\lambda *} B_{Lk\tau}^{K\lambda} \qquad \text{II.69}$$

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

$$T_{lm'k'lk}^{\tau(i)} = \sum_{\gamma} \sum_{m1m2} U_{m'm1}^{l'*}(\gamma) \tilde{T}_{l'm1k'lm2k}^{\tilde{g}^{-1}(i)} U_{mm2}^{l}(\gamma) \qquad \text{II.70}$$

II.3.12. Harmoniques sphériques

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

$$Y_{lm}\left(\hat{r}\right)=\left(-1\right)^{\frac{m+|m|}{2}}\alpha_{lm}P_l^{|m|}\left(\cos\theta\right)e^{im\varphi} \qquad \text{II.71}$$

Qui est orthonormalisée dans une sphère S

$$\int_S Y^*_{l'm'}\left(\hat{r}\right)Y_{lm}\left(\hat{r}\right)d\hat{r}=\delta_{l'l}\delta_{m'm} \qquad \text{II.72}$$

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

$$Y^*_{L'}\left(\hat{r}\right)Y_L\left(\hat{r}\right)=\int_{L''}C^{L''}_{L'L}Y_{L''}\left(\hat{r}\right) \qquad \text{II.73}$$

Où

$$C^{L''}_{L'L}=\int_S Y_{L'}\left(\hat{r}\right)Y_{L''}\left(\hat{r}\right)Y^*_L\left(\hat{r}\right)d\hat{r} \qquad \text{II.74}$$

Sont des coefficients de Gaunt. Ils sont égaux à zéro à moins que m-m' et $1''=|1-1'|,|1-1'|+2,...1+1'$. Les relations suivantes sont valables :

$$C^{l''m-m'}_{l'm'lm}=C^{l'm'}_{l''m-m'lm}=\left(-1\right)^{m-m'}C^{l''m'-m}_{lml'm'} \qquad \text{II.75}$$

II.3.13. Augmentation dans les méthodes LAPW et LMTO

L'augmentation fonctionne en coupant l'espace dans des sphères muffin-tin centrées sur des divers noyaux et une région interstitielle qui est une région formée entre les sphères. A l'intérieur de chaque sphère atomique, la fonction enveloppe analytique est remplacée par une solution numérique de l'équation de Schrödinger qui devient lisse sur la surface de la sphère. Cette solution peut être facilement calculée parce que le potentiel est à peu près sphérique, permettant une solution de l'équation radiale de Schrödinger pour les différentes composantes du moment angulaire. Avec plus de précision, dans le contexte de définir l'ensemble de base, le potentiel près du noyau est pris comme un potentiel sphérique, mais les termes non sphérique sont inclus plus tard. Les méthodes de tout-électron « all-electron » utilisant l'augmentation sont distinguées par l'ensemble des fonctions enveloppes qu'elles utilisent. Ce choix est légèrement limité par la tâche. D'une part, il faut calculer toutes les quantités demandées, parmi ces dernières sont les intégrales de chevauchement et les éléments de la matrice du Hamiltonien, et le module au carré de la fonction d'onde de la densité de sortie « output ». D'autre part, l'ensemble de base devrait être plus simple que possible pour

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

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

Les fonctions d'enveloppe sont « des fonctions de Hankel solide » $H_L(r) = h_l(kr)Y_L(\hat{r})$ se composent d'une fonction de Hankel radiale multipliée par une harmonique sphérique de l'angle. Le moment angulaire est bien défini L= (l, m) et il est centré à certain atome spécifique dans le cristal, où il a une singularité. Les fonctions de base (LAPW) et (LMTO) sont présentées dans la figure (*II* -3).

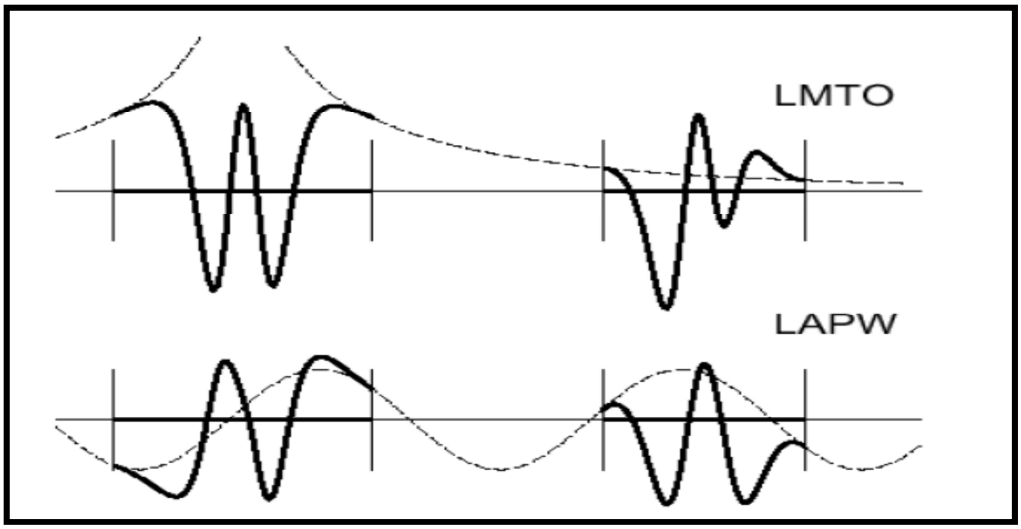


Figure II.6: Une représentation qualitative des fonctions de base LMTO et LAPW [26-31]. Tous les deux commencent à partir d'une fonction enveloppe lisse (à tiret). L'enveloppe est définie comme une fonction de Hankel à atome centré dans LMTO et une onde plane dans LAPW. A l'intérieur des sphères atomiques (lignes plus épaisses) les fonctions enveloppes sont remplacées par les solutions numériques de l'équation de Schrödinger qui devient lisse à la limite de la sphère.

II. 3.14. Avantages et inconvénients de la méthode FP-LMTO

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

- les fonctions LMTO sont construites pour être semblable aux véritables fonctions d'onde du cristal. En fait, si le potentiel cristallin est approximé par la forme muffin-tin, c'est à dire, sphérique à l'intérieur des sphères et constant à l'extérieur, la véritable fonction d'onde du cristal devient une somme finie des fonctions LMTO.

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

Parmi les caractéristiques partagées par la méthode LAPW sont :

- le premier avantage est la stabilité numérique dans le contexte de résoudre l'équation de Schrödinger. En plus, parce que chaque fonction séparée est déjà une solution de l'équation.
- L'ensemble de base de la méthode LMTO peut être également bien appliqué à tous les atomes dans la table périodique. En incluant un nouveau type d'atome, aucun effort n'est nécessaire pour construire et examiner un pseudo potentiel approprié.
- Comme dans d'autres méthodes de tout-électron, les données concernant les états du cœur sont valides qui ne peuvent être directement fourni dans une formulation pseudo potentielle. Les quantités relatives sont la densité au noyau et le gradient du champ électrique. En élevant un électron du cœur, les énergies du niveau liaison-cœur peuvent être directement calculées comme une différence de l'énergie totale.

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

- En appliquant une méthode utilisant un ensemble de base de la méthode LMTO, un nombre de paramètres considérable doit être choisi raisonnablement. Ceci commence par la division de l'espace quand les rayons de la sphère atomique sont définis et le choix de l'ensemble de

base. Après cela, un des paramètres de convergence (tels que les moments angulaires de coupures) doivent être indiqué.

- Il est extrêmement difficile de faire des modifications. Par exemple, considérer l'évaluation des éléments de la matrice optique, c'est à dire, la valeur de l'opérateur du gradient $i\nabla$ entre deux fonctions d'onde.

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

Références

[1] J. C. Slater, “Wive functions in a periodic potential”, Phys. Rev, 51, 846, 1937.

[2] O. K. Andersen, “Linear methods in band theory”, Phys. Rev. B, 12, 3060, 1975.

[3] D. R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 42, 662, 1979.

[4] M. Weinert, J.Math. Phys, 22, 2433, 1981.

[5] R.C. Singleton, IEEE Trans. Audo Electroacoust. AU-**17**, 93, 1969.

[6] A.D. Mclaren, Math. Comp. 17, 361,1963.

[7] L.F. Mattheiss and D.R. Hamann, Phys. Rev. B 33, 823, 1986.

[8] E. Wigner, Phys. Rev. 46, 1002, 1934.

[9] P. Blaha, K. Schwarz and R. Augustyn, Computer Code Wien 93, Technical University

[10] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl and P. Blaha,"Charge distribution and electric-field gradients in YbaCuO", Phys. Rev. B, 42, 2051, 1990.

[11] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz,"Ab-initio calaculation of electric-field-gradient tensors of forsterite", Am. Mineralogist, 81, 545, 1996.

[12] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke and M. Scheffler,"Frustrated H-induced instability of Mo (110)", Phys. Rev. Lett., 74, 1387, 1995.

[13] X. G. Wang, Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlogl and M. Scheffler,"The hematite(α-Fe2O3) (0001) surface : Evidence for domains of distinctchemistry", Phys. Rev. Lett, 81, 1038, 1998.

[14] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz,"Determination of the nuclear quadrupole moment of 57Fe", Phys. Rev. Lett., 75,3545, 1995.

[15] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K, An Augme,ted Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Karlhein Schwarz, Techn. University at Wienn Austria, 2001. ISBN 3-9501031-1-2.

[16] P. Blaha, K. Schwarz, P. Dufek and J. Luitz, WIEN 97, (Technical University, Vienna, 1997.

[17] O. K. Andersen, Solid State Commun.13, 133, 1973.

[18] O. K. Andersen and R.G. Wolley, Mol. Phys.26, 905, 1973.

[19] O. K. Anderson, Phys. Rev. B12, 3060, 1975.

[20] A. R. William, J. Kübler, and C. D. Gelatt, Phys. Rev. B19, 6094, 1979.

[21] H. L. Skriver, The LMTO Method (Springer-Verlag, Berlin, 1984.

[22] O. K. Andersen and O.Jespen, Phys.Rev. Lett.53, 2571, 1984.

[23] O. K. Andersen and O.Jespen, and D. Gl¨otzel, in Highlights of Condensed-Matter

[24] Theory, editd by F.bassani, F. Funmi, and M. P.Tosi (North Holland, New york, 1985.

[25] W. R. L Lambrecht and O.K. Andersen, Phys. Rev. B 34, 2439, 1986.

[26] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys.Rev. 136, B 864, 1964.

[27] G. W. Fernando, B.R.Cooper,M. V. Ramana, H. Krakauer, and C.Q. Ma, Phys. Rev. Lett. 56, 2299, 1986.

[28] J. M. Wills and B. R. Cooper, Phys. Rev. B 36, 3809 , 1987.

[29] M. Springborg and O.K. Andersen, J. Chem. Phys.87, 7125, 1987.

[30] M. Methfessel, Phys. Rev. B 38. 1537, 1988.

[31] R.A.Morrow and K.R.Brownstien, phys.rev,B30,678,(1684).

[32] S. Savrasov and D. Savrasov, Phys. Rev. B 46, 12181, 1992.

[33] S. Y. Savrasov, Phys. Rev. B 54, 16470, 1996.

[34] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, Solid state physiqs,Copyright© 1976 by harcrout, Inc.

[35] K. H. Weyrich, Phys. Rev. B37, 10269, 1987.

[36] M. Methfessel, Mark Van Shilfgraade, and R. A. Casali, « A full-potential LMTO method baesd on smooth functions », lecture notes in physics, ed. H. Dreysse.

[37] E.Bott,Diplomarbiet, Technical University Darmstadt, 1997.

[38] E.Bott,M.Methfessel,W.Krabs, and P.C Smidt, Phys. Rev. B 26, 4199, 1982.

[39] G. B. Bachelet, D. R. Haman, and M. Schlüter, Phys. Rev. B 26, 4199, 1982.

Chapitre III

Propriétés structurales et éléctroniques des binaires AgCl et CuCl

III.I- Introduction du chapitre III

Les matériaux que nous avons utilisés pour réaliser nos structures binaires et ternaires fons partie de la famille I-VII du tableau periodique.

En ce qui concerne les alliages a base de cuivre Cu et des hologènes ,l'observation par diffraction X a récemment montré qu'ils formes des solutions solides stables cristallisant dans la structure zinc blende.

Les paramétres de maille varient linéairement avec la concentration x.

Nous présentons dans ce chapitre une application de la Méthode (FP-LMTO) implémentée par le logiciel (Mstudio Mindlab 5.0). Notre étude a pour but de calculer les propriétés structurales (pas de réseau, module de compressibilité et sa derivé) et les propriétés éléctronique à l'équilibre des composés binaires AgCl et CuCl.

L'ensembles de ces études est basé sur l'approximation de la densité locale (**LDA**)[1]issues de la théorie de la fonctionnelle de densité (**DFT**).

Un calcul seft-consistent des solutions des équations de Kohm et Sham est realisé.le potentiel d'échange et de corrélation utilisé est celui de Perdew et Wang[2].

III.2- Propriétés structurales et électroniques des composés binaires AgCl et CuCl

III.2.1-Propriétés structurales AgCl.

La premiére partie de ce travail consiste à detérminer l'énergie de cut-off E_c pour assurer la convergence de l'énergie totale E_t et les paramétres constitutifs de la méthode.

La seconde partie est d'éffectuer l'optimisation structurale des semi-conducteurs étudiés dans la phase zinc blende (B_3), en calculant l'énergie totale en fonction du volume dans le but de determiner les paramétres d'équilibre du réseau et le module de compressibilité. Le procédé d'itérations est alors répété jusqu'à ce que le calcul de l'énergie totale converge. Les résultats obtenus sont ensuite ajustés par l'équation d'état de Murnaghan[3].

$$E(V)=E_0[B_0V/B'_0(B'_0-1)]x[B'_0(1-V_0/V)+(V_0/V)^{B'_0}-1] \qquad \text{III.1}$$

Où B_0 et B'_0 sont respectivement le module de compressibilité a l'équilibre et sa dérivé par rapport à la préssion, V_0 étant le volume à l'équilibre de la maille élémentaire. Le paramétre de réseau a, correspondant a l'état fondamental, est deduit à partir du minimum de la courbe $E_{TOT}(a)$ et le module de compressibilité B_0 est determiner par :

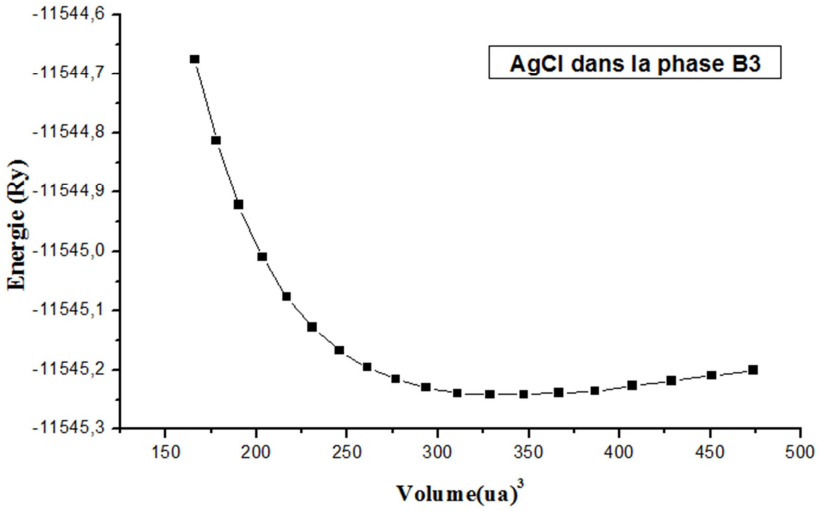
$$B_0=Vd^2E_T/dV^2 \qquad \text{III.2}$$

La convergence de l'énergie cinetique de l'ensemble d'ondes planes est assurée pour une valeur de 94.25 Ry. L'énergie structurale totale a été calculée d'une façon auto-cohérente. Le rayon de la sphére MT(RMT) et le nombre des ondes planes utilisées (PW) sont donnés dans le tableau III.1.

Binaire AgCl dans la phase Zinc blende
PW 5064
RMT (ua) Ag= 2.42
Cl= 2.33
Cutoff (Ry) 94.25

Tableau III-1: Paramètres constitutifs du composé binaire AgCl utilisés dans nos calculs effectués par la Méthode FP-LMTO.

Nous avons illustré la variation de l'énergie totale en fonction du volume dans la structure zinc blende en utilisant l'approche de la LDA, dans la figure (III.1).Nous avons calculé le pas de réseau a_0, à l'équilibre qui est de 5.812 Å, le module de compressibilité B_0 est égale à 60.417 Gpa , et sa dérivé B'_0 égale à 3.73.



Figure(III.1) :Variation de l'Energie totale du composé binaire AgCl(zinc blende) en fonction du volume, en utilisant la LDA.

Nos résultats sont comparés à d'autre résultats et sont représentés dans le tableau (III.2) et qui sont en bon accord

	Paramétre du réseau a_0 (A°)	**Module de compressibilité B_0 (Gpa)**	**B_0'**
Nos calcules	**5.812**	**60.417**	**3.73**
éxperimentales	**5.368** **5.549**		

Tableau (III.2) :Propriétés statique du composé binaire AgCl (structure zinc blende B3).

III.2.2-Propriétés structurales du Binaire CuCl

La convergence de l'énergie cinetique de l'ensemble d'ondes planes est assurée pour une valeur de 116.5780 Ry. L'énergie structurale totale a été calculée d'une façon auto-cohérente. Le rayon de la sphére MT(RMT) et le nombre des ondes planes utilisées (PW) sont donnés dans le tableau III.3.

Binaire CuCl dans la phase Zinc blende
PW 5064
RMT (ua) Cu= 2.095000
Cl= 2.18000
Cutoff (Ry) 116.5780

Tableau III.3 : Paramètres constitutifs du composé binaire CuCl utilisés dans nos calculs effectués par la Méthode FP-LMTO

Nous avons illustré la variation de l'énergie totale en fonction du volume dans la structure zinc blende en utilisant l'approche de la LDA, dans la figure (III.3).Nous avons calculé le pas de réseau a_0, à l'équilibre qui est de 5.226 A°, le module de compressibilité B_0 est égale à 82.761 Gpa , et sa dérivé B'_0 égale à 3.86.

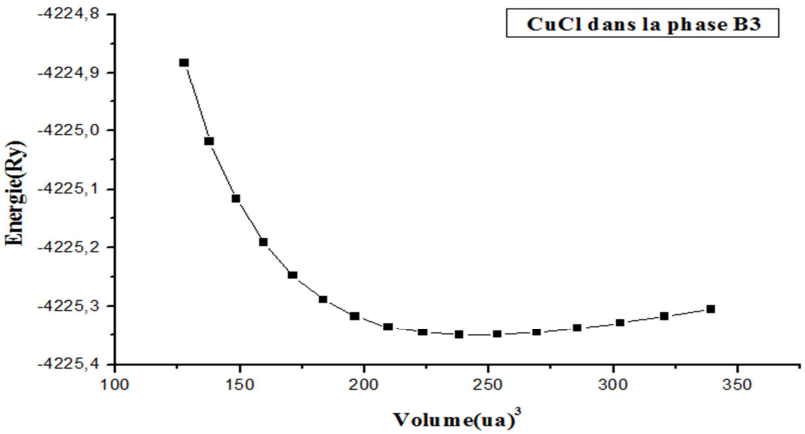


Figure (III.4) :Variation de l'Energie totale du composé binaire CuCl(zinc blende) en fonction du volume, en utilisant la LDA.

Nos résultats sont comparés à d'autre résultats et sont représentés dans le tableau (III.4) et qui sont en bon accord.

	Paramétre du réseau a_0 (A°)	**Module de compressibilité B_0 (Gpa)**	B_0'
Nos calculs	**5.226**	**82.761**	**3.86**
Valeurs experimentales	**5.424[15]**	**39.8[24]** **38.1[15]**	**4[15]**
Autres calculs	**5.2578[4]** **5.4200[5]** **5.4550 [7]** **5.2460[6]** **5.4440[8]**	**68.993[4]** **38.1[5]** **48.38[7]** **49[8]** **54.5[9]**	**5.0751[4]** **4[5]** **5.142[6]** **5.196[7]** **5.17[8]**

Tableau(III.4) : Propriétés statique du composé binaireCuCl (structure zinc blende B3).

III.3-Les Propriétés électroniques des composés binaire AgCl et CuCl

III.3.1- structure de bande de AgCl

La figure (III.5) montre la topographie de la structure de bande éléctronique calculée dans la structure zinc blende par differentes lignes de plus haute symetrie par l'utilisation respective de l'approximation de densité locale(LDA). Les valeurs des énergies des bandes interdites (gap) sont lustrées dans le tableau (**III.5**).

D'apres les figures, nous remarquons que le binaire dans la phase zinc-blende est un semi conducteur à gap directe au point Γ(Γ→ Γ) avec une valeur de 1.036(ev) et un gap indirecte au pont L(Γ→ L) d'une valeur de 3.614491(ev).ces valeurs sont comparées avec d'autres comme le montre le tableau (**III.5**) et sont en bon accord avec ces résultats théoriques et éxperimentaux.

	E_{r-r} *(ev)*	E_{r-x} *(ev)*	E_{r-L} *(ev)*
Nos calculs	*1.036*	*4.523104*	*3.614491*

Tableau(III.5): Valeurs des energies de bandes interdites du semi conducteur AgCl de la phase zinc calculées avec la LDA aus points de haute symetrie r,x,l.

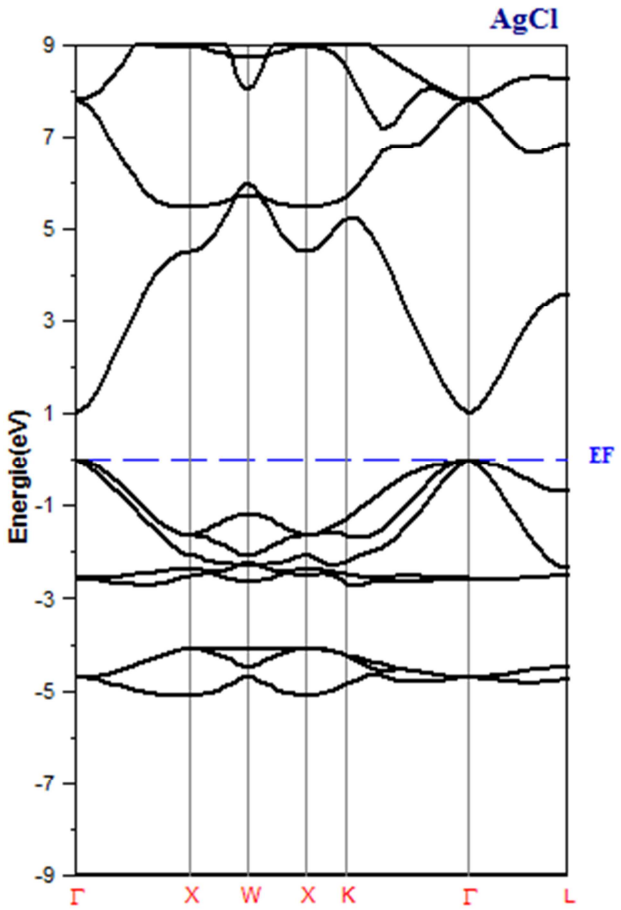


Figure (III.5) : structure de bande du composé binaire AgCl (zinc blende).

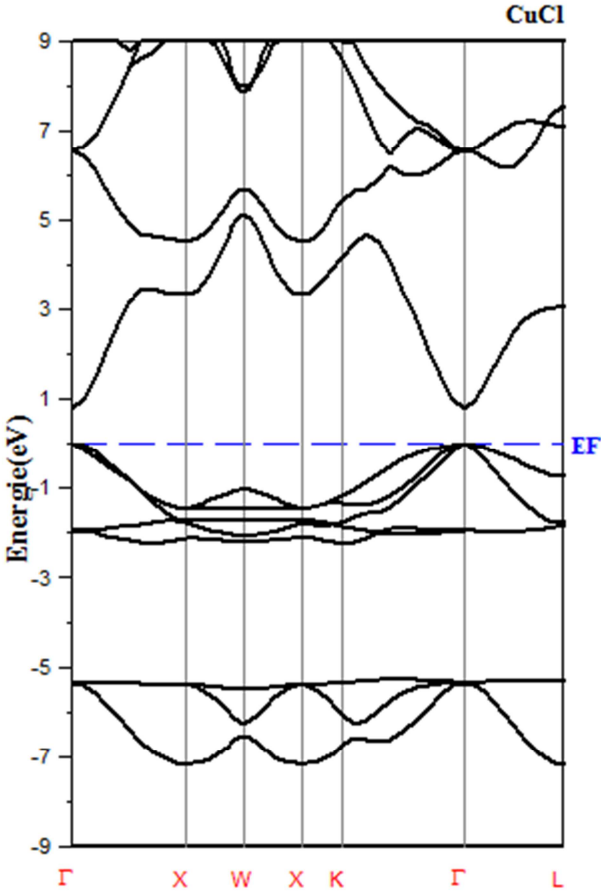
III.3.2- structure de bande de CuCl

La figure (III.6) montre la topographie de la structure de bande éléctronique calculée dans la structure zinc blende par differentes lignes de plus haute symetrie par l'utilisation respective de l'approximation de densité locale(LDA). Les valeurs des énergies des bandes interdites (gap) sont lustrées dans le tableau (**III.5**).

D'apres les figures, nous remarquons que le binaire dans la phase zinc-blende est un semi conducteur à gap directe au point Γ(Γ→Γ) avec une valeur de 0.798(ev) et un gap indirecte au pont L(Γ→L) d'une valeur de 2.45228(ev).ces valeurs sont comparées avec d'autres comme le montre le tableau (**III.5**) et prouvent que nos resultat sont en très bon accord avec ces résultats théoriques et éxperimentaux.

	E_{r-r} *(ev)*	E_{r-x} *(ev)*	E_{r-L} *(ev)*
Nos calculs	*0.798*	*2.545756*	*2.45228*
Valeurs experimentales	*3.4[25]* *3.17[26]*		
Autres calculs	*0.509[4]* *0.538[1]* *0.5[8]*	*3.470[4]* *3.481[9]*	*2.850[9]* *2.880[8]*

Tableau III.6 :Valeurs des energies de bandes interdites du semi conducteur CuCl de la phase zinc blende calculées avec la LDA aus points de haute symetrie r,x,L



Figure(III-6) : structure de bande du composé binaire CuCl (zinc blende).

References bibliographiques

[1]F.Badi, S. Louhibi, MR. Aced, N. Mehnane, N. Sekkal (thése propriétés structurale et électronique de CuCl-CuI-CuBr.

[2]S. Hull, D. A Keem, Phy. Rev. B 50 (1994) 5868.

[3]J.C Marini, B.Steb E, Kartheuser, Phy. Rev.B 50 (1994) 14302.

[4]B. Amerani, T. Ben messabih, M, Tahiri, I. Chiboub, S. Hiadsi, F. Hamdache, physica B381.

[5]Ali Zaoui, Fouad El Hadj Hassan, philos. Mag. B82 (1944)5390

[6]G.J. Piermarini,F.A. Jayarman,T.H. aballe, G W. Hulle, Solide State Commun32.

[7]S. Ves,D.Glotzel, M Coldman, H. Overhof, Phy. Rev. B24 (1981)3073, H.Muller, S. Ves.

[8]J.G. Gross, S. Lewonczuk, M.A.Khan, J.Rengeissen, Solid State Commun. 36(1980) 907.

[9]P. Faller, Thése de doctorat, université louis Pasteur, Strasbourg (1993).

[10] F. Tinjoux, Thése de doctorat, université Joseph Fourier, grenoble I (2003).

Chapitre IV

Propriétés structurales et electroniques de l'alliage $Cu_xAg_{1-x}Cl$

IV-1 –Introduction du chapitre IV

Le manque de fléxibilité du gap et de fragilité du réseau cristalin lié au caractére ionique des liaisins (particuliérement dans les matériaux I-VII) sont les inconvénients de ces matériaux. L'alternative est d'éxposer des composées semi-conducteurs mixtes de type $A_xB_{1-X}c$ (les atomes A et B sont en substitution sur le méme site), dans le but de developper des alliages plus rigides et d'améliorer la qualité de l'interface. Pour cela nécéssité est de combiner des composés parent de méme nature (èlectronègativitè, structure de bande) afin d'évité la degradation des propriétées Optoéléctriques comme la transition d'un gap direct vers un gap indirect. Experimentalement les spectroscopies optoèléctriques (photoluminescence et diffraction de rayon X) ne peuvent donner une information à l'échelle de la liaison. Par contre l'identification d'un contraste d'ordre mecanique est obtenue par spectroscopie vibrationnelle. Tel que IR et diffusion Raman,car elle sont les spéctres de photons qui matérialisent les liaisons chimiques. A-C et B-C.le mieux dans l'etude des cristaux semi-conducteurs mixtes du genre $A_xB_{1-x}C$ est d'écrire les composés suivant l'approximation du cristal virtuel (VCA) car les propriétes physiques sont moyenne donc l'alliage est considérer comme pseudo-binaire ordonné pour lequel la VCA fait abstraction du désodre d'alliage.

IV-2-l'approche théorique souvent utilisée dans l'étude théorique des alliages

L'approche la plus utilisée est l'approximation du cristal virtuel (VCA). Ou l'identité des atomes A et B est abondonnée remplacée pas une moyenne virtuelle representant les atomes A et B (<AB>).

Cette approche a été utilisée pour l'étude des alliages semi-conducteurs couplés à la methode de l'EPM, et des liaisons fortes.cette méthode assure par éxemple que :

1) La structure cristalline de l'alliage est la méme que celle des parents.
2) Nous avons un seul type de liaison dans l'alliage ($d_{AC}=d_{BC}$).
3) Nous avons un potentiel moyen : $V_{moyen}= V_{alliage} = (1-x)\ V_{AC}+x\ V_{BC}$

IV-3- Méthode de calcul de Bernard et Zunger

Afin d'éxpliquer l'origine physique de la dépendance du désordre (bowing) de la composition x,nous avons adopté la procédure de Bernard et Zunger, on décompose le bowing total b en trois contribution physiques différentes, nous avons étudies le paramétre de courbure de la transition optique en Gamma $E_0=(\Gamma\rightarrow\Gamma)$ [8].

Pour une certaine concentration x, le paramétre de courbure mesure le changement du gap lié à la reaction suivante :

$xAC(a_{AB})+(1-x)BC(a_{BC}) \rightarrow A_x B_{1-x}C(a_{eq})$ IV-3

a_{AB} et a_{BC} sont les pas de réseaux des binaires AB et BC à l'équilibre , a_{eq} est le paramétre de réseau à l'équilibre de l'alliage à la concentratio x .

La réaction IV-3 se decompose en trois étapes :

$AC(a_{AC}) + BC(a_{BC}) \rightarrow AC(a) + BC(a)$ IV-4

$X\,AC(a) + (1-x)\,BC(a) \rightarrow A_xB_{1-x}C(a)$ IV-5

$A_xB_{1-x}C(a) \rightarrow A_xB_{1-x}C(a_{eq})$ IV-6

Pour chaque étape correspond une contribution du paramétre de courbure. La première contribution b_{VD} représente la déformation du volume (VD),elle traduit la réponse relative de la structurede bande des composants binaires AC et BC à une préssion hydrostatique. La deuxième contribution b_{CE} refléte le transfért de charge (CE) entre les deux composés AC et BC. La dernière contribution b_{SR} traduit la relaxation structurale de l'alliage (a a_{eq}).Ainsi le bowing total est la somme des trois contributions.

$b = b_{VD} + b_{CE} + b_{SR}$ IV-7

Avec

$b_{VD}=\frac{EAC(aAC)-EA\,(a)}{1-x}+\frac{EBC(aBC)-EBC(a)}{x}$ IV-8

$b_{CE}=\frac{EAC(a)}{1-x}+\frac{EBC(a)}{x}-\frac{EABC(a)}{x(1-x)}$ IV-9

$b_{Sr}=\frac{EABC(a)-EABC(aeq)}{x(1-x)}$ IV-10

Ces trois grandeurs sont calculées grace a les connaissance des gaps des binaires , et de l'alliage.

La représentation générale de l'énergie du gap dépendante de composition x de l'alliage en terme de gap des composants binaires $E_{AC}(a_{Ac})$ et $E_{BC}(a_{BC})$, Et du Bowing b est donné par :

$E_g(x)=xE_{AC}(a_{BC})+(1-x)E_{BC}(a_{BC})-bx(1-x)$ IV-11

Ansi il apparait clairement que le paramétre de coubure a deux origines physiques différentes : Une orige chimique (b_{CE}) liée au transfert de charge et une origine structurale($b_{VD}+b_{SR}$) liée d'une part du désaccord de maille des paramétres de réseau des parent , et de la relaxation sructurale de l'alliage.

IV-4-Propriétés structurales de l'alliage $Cu_xAg_{1-x}Cl$

A l'aide de la méthode FP-LMTO dans l'étude de notre alliage **$Cu_xAg_{1-x}Cl$** les calculs sont éfféctuer dans le cadre de l'approximation (LDA), avec la théorie de la fonctionnelles de la densité (DFT).

Dans Le tableau (IV-1) sont portées les paramétres de calculs telles que l'énergie cinetique nécéssaire pour assurer la convergence (cutoff), les nombres d'ondes planes utilisées (PW) et le rayon de la sphére Muffin Tin (RMT).

	PW	Cutoff(Ry)	RMT(ua)		
Cu0.25Ag0.75Cl	334OO	133.4225	Cu 2.355	Ag 2.355	Cl 2.355
Cu0.5Ag0.5Cl	334OO	119.5443	2.513	2.513	2.463
Cu0.75Ag0.25Cl	334OO	148 .9326	2.229	2.229	2.229

T ableau (IV-1). Paramétres constitutifs de l'alliage CuxAg1-xCl utilisés dans nos calculs par la méthode FP-LMTO.

Le tableau (IV-2) donne la valeur du réseau pour la concentration x=0.25, x=0.5, x=0.75 de l'alliage **$Cu_xAg_{1-x}Cl$** ainsi que le module de rigidité (B) et s derivé (B') pour les différantes concentrations

x	*a_0 (A°)*	*B_0(Gpa)*	*B_0'*
0.25	5.575	53.214	3.9005
0.5	5.6082	58.947	3.96587
0.75	5.4490	65.562	3.96246

Tableau (IV-2)Propriétés statiques du $Cu_xAg_{1-x}Cl$ [paramétres de réseau a_0 ,modules de compressibilités B_0 et sa derivé B_0'].

Les figures (IV-1), (IV-2), (IV-3) rerésenent la variation de l'énergie total en fonction du volume pour l'alliage $Cu_xAg_{1-x}Cl$, pour des concentrations x=0.25,x=0.5,x=0.75. les courbes obtenuent sont ajustées à laide de l'équation de Murnaghan[6] afin de calculer le paramétre de maille (**a_0**), le module de compressibilité (**B_0**) et sa derivé **B_0'.**

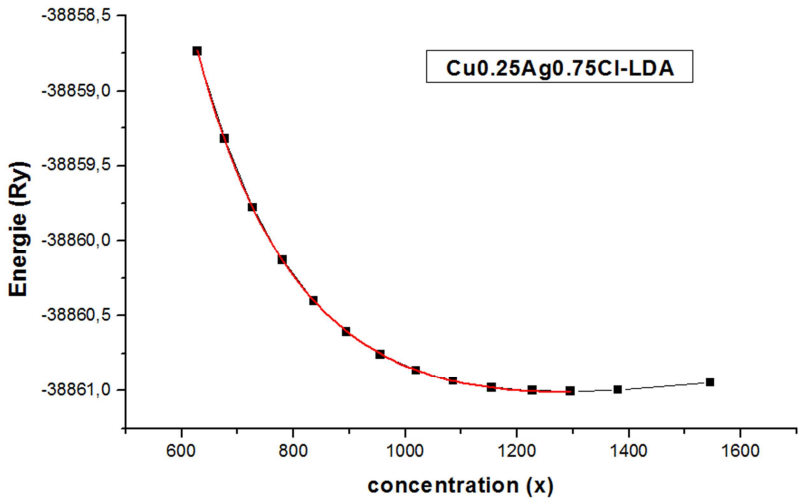


Figure (IV-1) : Variation de l'Energie totale du composé du Cu0.25Ag0.75Cl dans la structure B3(zinc blende) en fonction du volume, en utilisant la LDA.

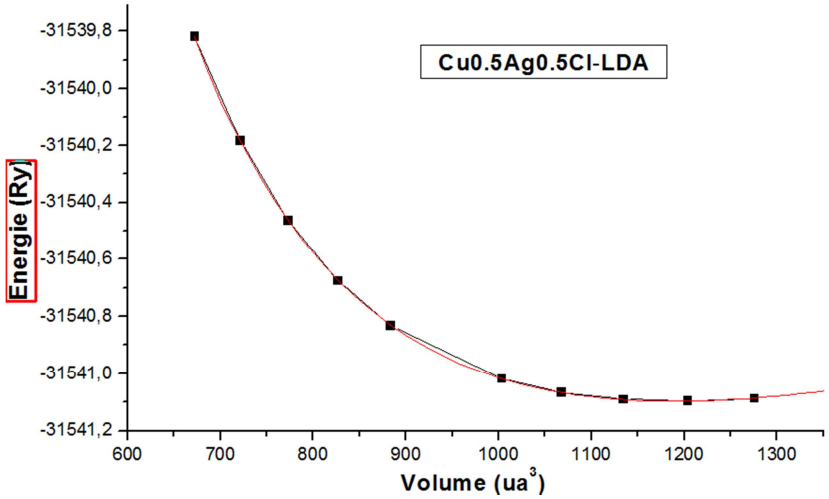


Figure (IV-2) : Variation de l'Energie totale du composé du Cu0.5Ag0.5Cl dans la structure B3(zinc blende) en fonction du volume, en utilisant la LDA.

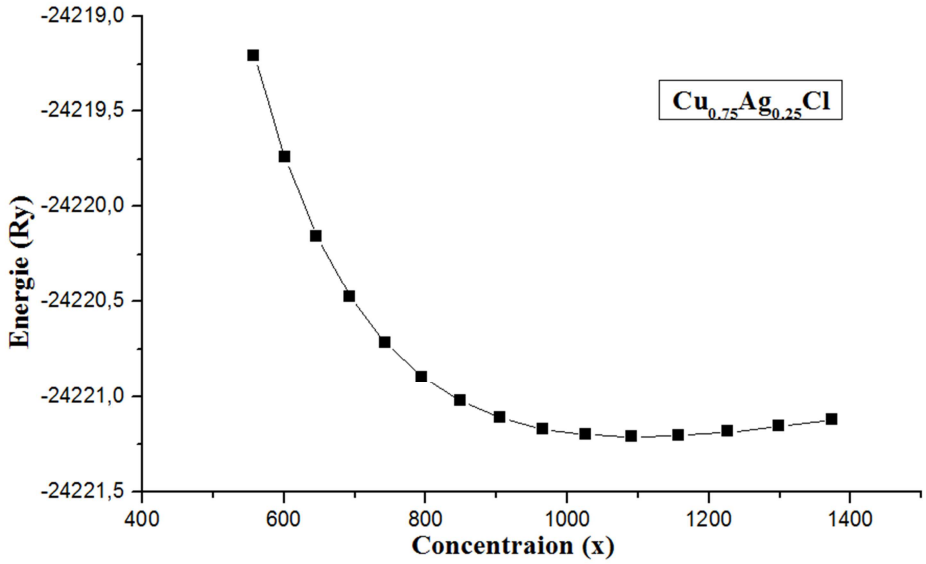
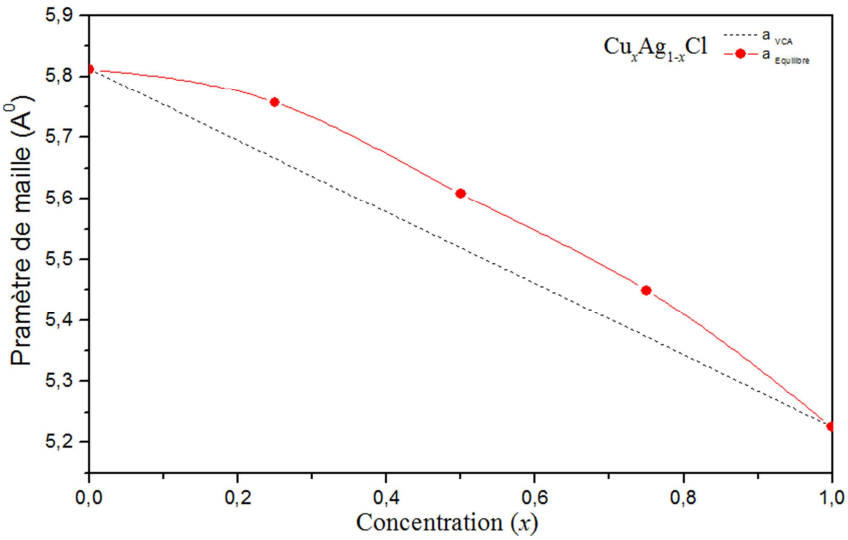


Figure (IV-3) : Variation de l'Energie totale du composé du Cu0.75Ag0.25Cl dans la structure B3(zinc blende) en fonction du volume, en utilisant la LDA.

La figure (IV-4) représente la variation du paramétre de réseau moyen à l'équilibre de l'alliage **$Cu_xAg_{1-x}Cl$** en fonction de la concentraion x .dans cette courbe il apparait clairement que nos valeur calculées sont très proche de celles prédites par la loi de Végar[5].



Figure(IV-4) : variation du paramètre de réseau moyen à l'équilibre de l'alliage CuxAg1-xCl en fonction de la concentration (x) (FP-LMTO+LDA)

La figure (IV-5) représente la variation du midule de compressibilité B_0 0 à l'équilibre de l'alliage $Cu_xAg_{1-x}Cl$ en fonction de la concentration x comparé a l'approximation du cristal virtuel VCA.

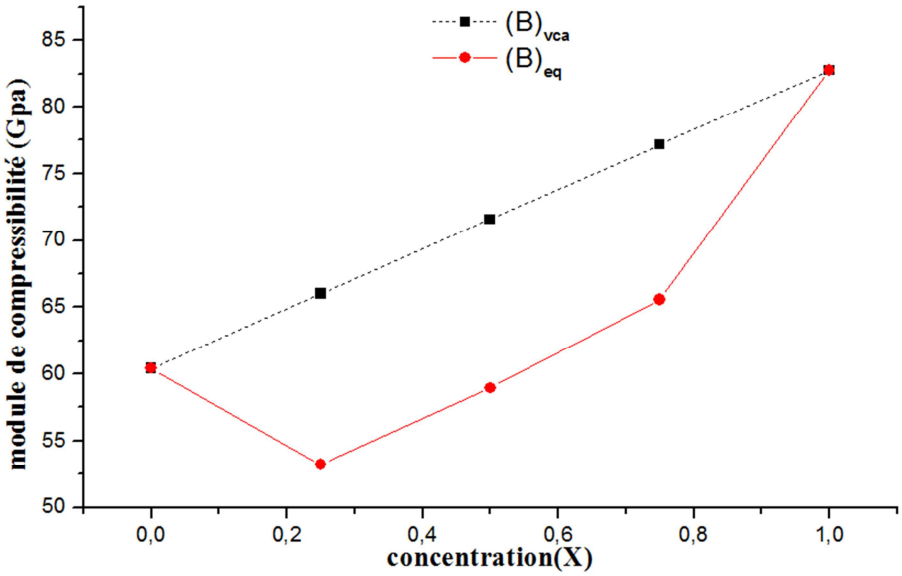


Figure (IV-5) : variation du module de compressibilité B_0 à l'équilibre de l'alliage $Cu_xAg_{1-x}Cl$ en fonction de la concentration (x) (FP-LMTO+LDA).

IV-5-Propriétés électroniques de l'alliage $Cu_xAg_{1-x}Cl$

L'étude des propriétes èléctronique de l'alliiage $Cu_xAg_{1-x}Cl$,nous méne a déterminer le paramétre de désordre optique et sont origine . On traçant la structure de bande à l'équilibre à un paramétre de réseau moyen a(x) dans la phase zinc-blende B3dont les resultat portées au tableau(IV-3) montrent que notre alliage posséde un gap direct E(Γ→Γ) et un gap indirect E(Γ→X) avec un minimumde la bande de conduction au point Γ et un maximum de la bande de valence X.

	$Cu_{0.25}Ag_{0.75}Cl$	$Cu_{0.5}Ag_{0.5}Cl$	$Cu_{0.75}Ag_{0.25}Cl$
E_{r-r} *(ev)*	*0.681966*	*0.571141*	*0.601502*
E_{r-x} *(ev)*	*2.748597*	*2.735106*	*2.894917*
E_{r-R} *(ev)*	*2.831168*	*2.811628*	*2.882304*

Tableau(IV-3) . Energie du gap de l'alliage $Cu_xAg_{1-x}Cl$ suivant la concentration x.

Les figures(IV-6), (IV-7), (IV-8), (IV-9), (IV-10), (IV-11) représentent les structures de bandes èletroniques selon les directions de haute symetrie de la zone de Brillouin dans la structure zinc-blende en utilisant l'approche LDA pour l'alliage $Cu_xAg_{1-x}Cl$ avec 0≤ x ≤1 .

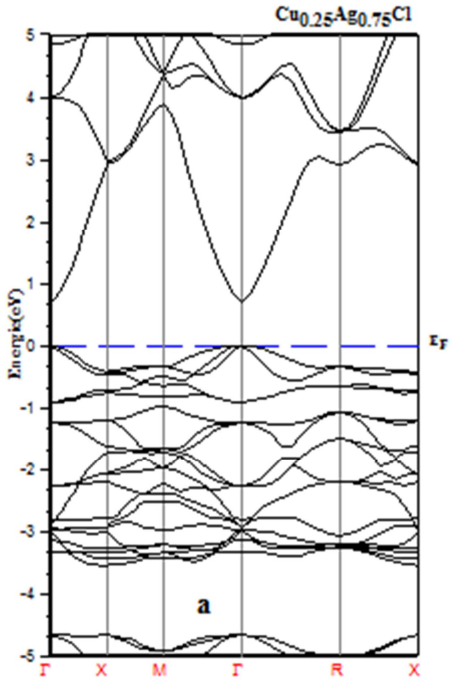


Figure (IV-6) : structure de bande du $Cu_{0.25}Ag_{0.75}Cl$ (du paramètre de réseau moyen a=x).

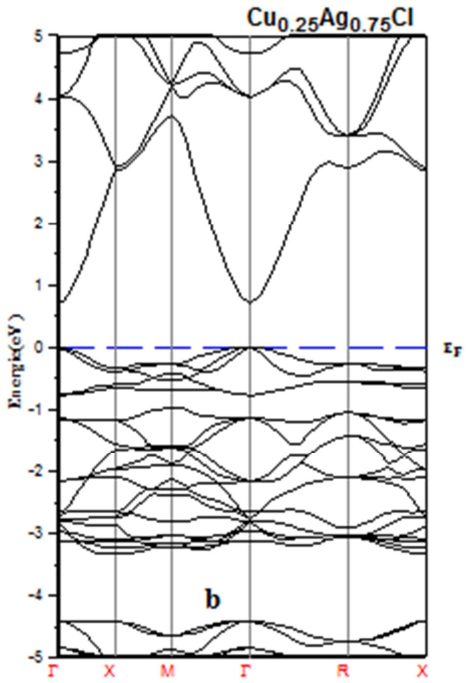


Figure (IV-7) : structure de bande du $Cu_{0.25}Ag_{0.75}Cl$ (du paramètre de réseau b à l'équilibre).

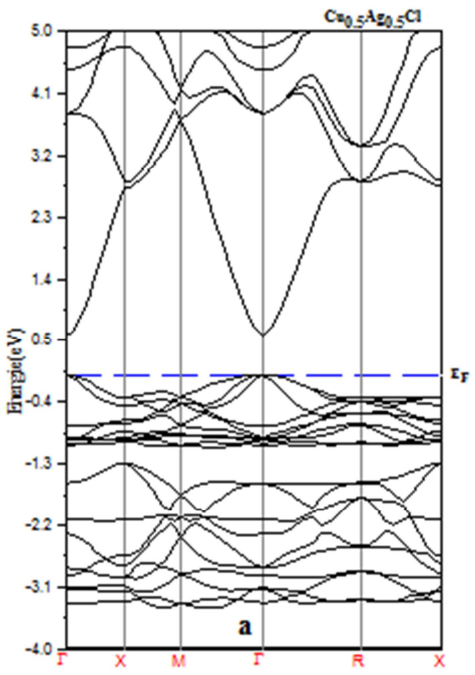


Figure (IV-8) : structure de bande du $Cu_{0.5}Ag_{0.5}Cl$ (du paramètre de réseau moyen a=x).

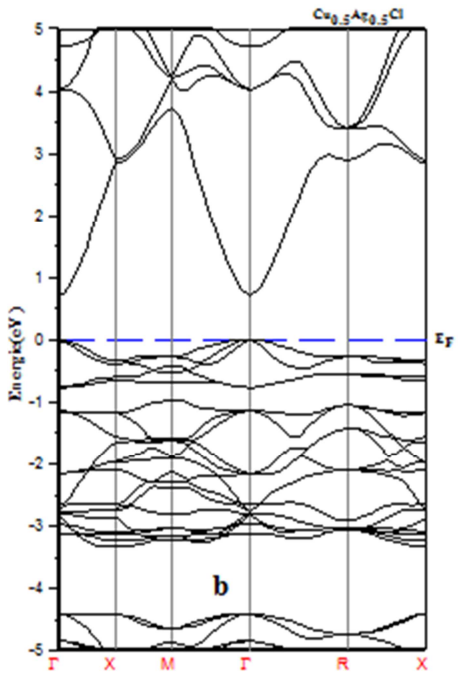


Figure (IV-9) : structure de bande du $Cu_{0.5}Ag_{0.}5Cl$ (du paramètre de réseau b à l'équilibre).

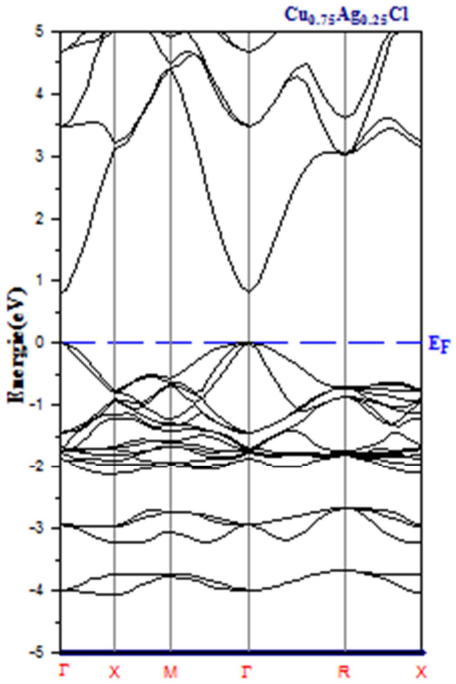


Figure (IV-10) : structure de bande du $Cu_{0.75}Ag_{0.25}Cl$ (du paramètre de réseau moyen a=x).

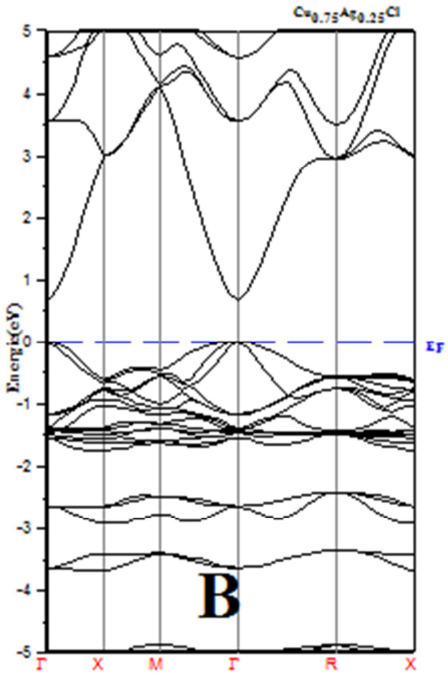


Figure (IV-11) : structure de bande du $Cu_{0.75}Ag_{0.25}Cl$ (du paramètre de réseau b à l'équilibre).

L'étude de la nature du paramètre de désordre qui est dû au désordre chimique et structural de l'alliage nous amène a utilisé une nouvelle technique basé sur la variation du gap.

Nos résultats sont listés dans le tableau (IV-4), dont on constate que le paramètre de désordre total de notre alliage augmente fortement entre les concentrations x=0.25 et x=0.5 puis décroit un peu jusqu'à x=0.75.

concentration	b_{VD}	b_{CE}	b_{SR}	b_{TOT}
0.25	0.879322	0.594141	-0.092938	-1.00316
0.5	0.65011	0.0994	0.485776	0.581526
0.75	1.016598	0.015639	0.33338	1.09463

Tableau (IV-4) : paramètre de désordre de l'alliage $Cu_xAg_{1-x}Cl$ pour les concentrations x= (0.25, 0.5, 0.75) en utilisant l'approximation LDA

La figure (IV-13) représente le paramètre de désordre en fonction de la concentration « x » de l'alliage $Cu_xAg_{1-x}Cl$ ou le paramètre de désordre total est dû à la contribution volumique car la relaxation structurale est plus importante que la contribution de l'échange de charge et la contribution de la déformation volumique (b_{VD}) est faible. Sur ce il y'a possibilité de réaliser un alliage stable, car l'origine du désordre est due à la différence de l'électronégativité entre les atomes qui joue un rôle important dans la valeur du paramètre de désordre.

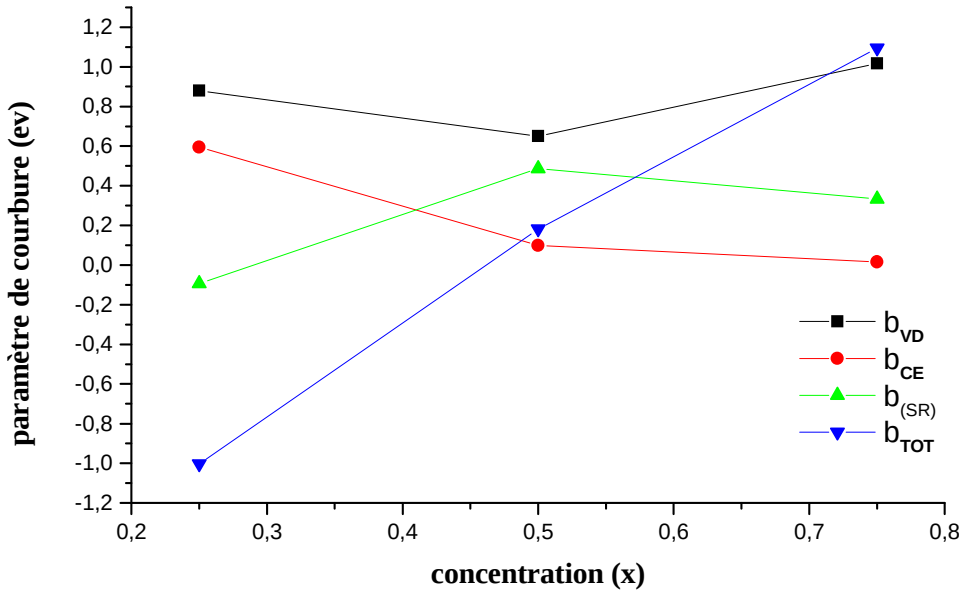


Figure (IV-13) : paramètre de courbure en fonction de la concentration (x) de l'alliage $Cu_xAg_{1-x}Cl$.

Conclusion Générale

Conclusion

Le travail que nous avons entrepris dans ce mémoire est une contribution à une étude approfondie des propriétés structurales et électroniques de l'alliage semi-conducteur $Cu_xAg_{1-x}Cl$. Cette étude est pilotée par la méthode FP-LMTO (ab-initio), afin de mettre en évidence dans quelle structure les composés binaires AgCl et CuCl cristallisent. En exécutant le code de calcul et notamment le plus récent des premiers principes FP-LMTO en usant le la méthode DFT. Nos résultats démontrent clairement que les composés binaires étudiés se cristallisent dans la structure zinc blende. Car les valeurs obtenues comme les paramètres de réseaux d'équilibre, les modules de compressibilité et leurs dérivés premiers s'avèrent en bon accord avec ceux obtenues expérimentalement ou théoriquement.

Notre travail a aussi concerné l'étude de la structure électronique des binaires AgCl et CuCl ce qui a permis d'affirmer que les deux binaires présentent un gap direct ($\Gamma \rightarrow \Gamma$).

On a terminé notre travail en s'intéressant à l'étude de Zunger pour discuter l'origine du bowing optique. Nous remarquons que le paramètre relatif au bowing présente une évolution directe en fonction de la dose de concentration utilisée dans le composé ternaire, ce qui pourra constituer une référence ou comparaison possible pour toute étude ultérieure.