

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR & DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
SIDI BEL ABBES

MEMOIRE DE MAGISTER

Présenté par

Benaïssa Noureddine

Spécialité : Physique

Option : Physique et chimie des matériaux

Intitulé

*Etude des propriétés Electroniques des Matériaux
(LiCl, RbCl) Par la méthode LAPW*

Soutenu : –Année Universitaire : 2014/2015

Devant le jury composé de :

Président : Yakoubi Abdelkader Prof. UDL

Examineurs :

Khachai Houari Prof UDL

Bousahla Zouaoui PROF UDL

Encadreur Abbar Boussif Prof UDL

Dédicace

Je dédie ce travail à :

A ma chère maman et ma femme
A mes fleures Shahrazade – Kholoud
Et a tous ma famille
A tous mes amies

Remerciements

Je remercie ALLAH le Tout-puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail et qui est toujours présent avec moi dans le bonheur et dans le pire.

Les travaux de ma thèse ont été réalisés dans la faculté des sciences, département de physique, université de Djilali liables de sidi bel Abbés

Je remercie sincèrement mon encadreur professeur Abbar Boucif pour m'avoir encadrée tout au long de ce mémoire de magister, pour sa participation très active au travail, pour son aide et sa grande disponibilité. Je lui exprime toute ma gratitude, en ayant bénéficié de ses précieux conseils.

Un grand merci également à M^R khachai Houari Professeur à l'université de sidi bel abbés pour son aide indispensable pendant toute la période de thèse et pour sa bonne humeur.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur d'avoir accepté le rôle de présider le jury lors de ma soutenance.

Je tiens à remercier sincèrement les membres du jury, professeur Yakoubi Abdelkader, professeur Bousahla Zouaoui, d'avoir acceptés de juger mon travail de mémoire de magister.

Je voudrais aussi exprimer mes remerciements les plus sincères à toutes les personnes que j'ai pu côtoyer pendant ma thèse.

Liste des figures

<u>Figure I-1</u> : Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	P15
<u>Figure II-1</u> : Potentiel «Muffin-Tin».....	P18
<u>Figure. II-2</u> : Calcul du potentiel d'échange et de corrélation.....	p30
<u>Figure II-3</u> : Exemple de fenêtre avec un semi-cœur.....	P32
<u>Figure II.4</u> : L'organigramme du code WIEN.....	P35
<u>Figure. III.1.1</u> : Structure de type chlorure de sodium NaCl (B1).....	P39
<u>Figure. III.1.2</u> : Structure de type chlorure de césium CsCl (B2)... ..	p39
<u>Figure. III.1.3</u> : Structure cubique du zinc blende ZnS (B3)... ..	p40
<u>Figure III.2</u> : structure et paramètre de maille du composé LiCl.....	p40
<u>Figure III-3</u> : variation de l'énergie totale du LiCl en fonction de volume.	P46
<u>Figure III-4</u> : variation de l'énergie totale de RbCl en fonction de volume.....	P47
<u>Figure III.5</u> : Structures de bandes de LiCl (en eV) calculées par la LDA.....	p48
<u>Figure III.6</u> : Structures de bandes de RbCl (en eV) calculées par la LDA.....	p49
<u>Figure III.7</u> : Densité d'états du composé LiCl, en utilisant la GGA.....	p52
<u>Figure III.8</u> : Densité d'états du composé RbCl, en utilisant la GGA.....	P52
<u>Figure III.9</u> : Densité d'états du composé LiCl, en utilisant la LDA.....	p53
<u>Figure III 10</u> : Densité d'états du composé RbCl, en utilisant la LDA	P53
<u>Figure III.11</u> : Schéma des différentes étapes de calcul du constant diélectrique complexe.....	p58
<u>Figure III.12</u> : Variation de la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour le composé LiCl.....	p60

Figure III.13 : Variation de la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour le composé RbCl..... p60

Figure III.14: Variation de l'indice de réfraction et coefficient d'extinction en fonction de l'énergie pour les composés LiCl p61

Figure III.15: Variation de l'indice de réfraction et coefficient d'extinction en fonction de l'énergie pour les composés RbCl P61

Liste des tableaux

- Tableau III-1** : Extrait de la classification périodique des élément..... P37
- Tableau III-2** : paramètres constitutifs de Li,Cl et Rb utilisés dans nos calculs effectués par la méthode FP-LAPW pour les différentes phases (1 u.a=0.529177 Å⁰ et 1Ry=13.605814)..... p44
- Tableau III-3**: Les paramètres de réseau d'équillibres, les modules de Compressibilité et leurs premières dérivées des binaires LiCl et RbCl dans la structure NaCl..... P45
- Tableau III-4** : Calcul énergie de gap Γ et X des composes LiCl, et RbCl..... P50

Résumé

En utilisant les méthodes des ondes planes augmentées et linéarité FP LAAPW nous avons étudiés les propriétés électroniques des binaires LiCl et RbCl

Pour étudier les propriétés structurales, électroniques des matériaux, il est essentiel d'étudier en premier, celles des binaires.

Dans ce travail, les calculs ont été effectués sur nos binaires LiCl et RbCl avec le code Wien2k . Dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). nous avons utilisé l'approximation de la densité locale (LDA) dans la phase cubique face centré pour déterminer le potentiel d'échange et corrélation.

Dans nos calculs, l'optimisation structurale nécessite la détermination de l'état fondamental, ce qui a conduit à définir les paramètres structuraux (a en Å), le module de compressibilité (B) et sa dérivée (B'). Ces paramètres sont calculés en ajustant l'énergie totale en fonction du volume par l'équation de Murnaghan

SOMMAIRE

<i>Introduction générale</i>	p01
<i>-Introduction</i>	
<i>- présentation de matériaux</i>	
<i>I- La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité</i>	04
<i>I-1 Introduction</i> :.....	04
<i>I-2- L'équation de Schrödinger et la Fonction d'Onde</i> :.....	04
<i>I-3- Construction de l'Opérateur Hamiltonien</i>	05
<i>I-4- Approximation de Born-Oppenheimer</i> :... ..	05
<i>I-4-1- Approximation de Hartree (électrons libres)</i>	06
<i>I-4-2- Approximation de Hartree-Fock</i>	06
<i>I-5- Théorie fonctionnelle de la densité (DFT)</i> :.....	07
<i>I-5-1 La Densité Electronique ρ</i> :.....	07
<i>I-5-2 Premier Théorème de Hohenberg-Kohn</i> :.....	08
<i>I-5-3- Deuxième Théorème de Hohenberg-Kohn</i> :.....	09
<i>I-5-4- Les Equation de Kohn et Sham</i> :.....	09
<i>I-5-5 La Fonctionnelle d'Echange-Corrélation</i> :.....	11
<i>a) L'effet d'Echange</i> :.....	11
<i>b) La Corrélacion de Coulomb</i> :.....	11
<i>c) La Correction de Self-Interaction</i> :.....	11
<i>I-5-6- L'Approximation de la Densité Locale (LDA)</i> :	12
<i>I-5-7- L'Approximation du Gradient Généralisé (GGA)</i>	13
<i>I-6- Résolution des Equations de Khon-Sham</i> :	14
 <i>Chapitre II</i>	
<i>La Méthode des Ondes Planes Augmentées linarisées (FP-LAPW):</i>	
<i>II-1- Introduction</i> :.....	17
<i>II-2- La Méthode LAPW</i> :	18
<i>II-3- La Méthode APW</i> :.....	18
<i>II-4- Principe de la méthode FP-LAPW</i> :.....	20
<i>II-5- Les rôles des énergies de linéarisation (E_l)</i> :.....	21
<i>II-6- Construction des fonctions radiales</i> :.....	22
<i>II-6-1 Les fonctions radiales non relativistes</i> :.....	22
<i>II-6-2- Les fonctions radiales relativistes</i> :.....	23
<i>II-7- Détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm}</i> :.....	27
<i>II-8- Détermination des potentiels</i> :.....	28
<i>II-8-1- La Résolution de l'Equation de Poisson</i> :	28
<i>II-8-2- Potentiel d'échange et de corrélacion</i> :.....	29
<i>II-9- Amélioration de la méthode FP-LAPW</i> :.....	31
<i>II- 9-1 les fenêtres d'énergie multiple</i> :.....	31
<i>II- 9-2- Le développement en orbitales locales</i> :.....	32

<i>II- 10- Densité de charge de valence</i> :.....	32
<i>II- 11- le code WIEN2K</i> :.....	33
<i>II-11-1 L'initialisation</i>	33
<i>II-11-2- Calcul auto-cohérent(ou self-consistant)</i> :.....	34
<i>II-11-3 -Détermination des propriétés</i> :.....	34

Chapitre III

<i>- Introduction</i>	37
<i>1- Définition des semi-conducteurs I-VII</i>	37
<i>2- Les composés binaires, ternaires et quaternaires des S/C III-V</i>	37
<i>2-1 Les composés binaires</i>	37
<i>2-2 Les composés ternaires et quaternaires</i>	37
<i>III- 1-Généralités sur le chlorure de lithium</i>	38
<i>III-I-1 Structure chlorure de sodium (NaCl)</i>	38
<i>III.1.2 Structure chlorure de césium (CsCl)</i>	39
<i>III.1.3 Structure cubique du zinc blende (ZnS)</i>	39
<i>III-1.4 Propriétés structurales</i>	40
<i>III-1.5 Présentation de matériaux</i>	41

Résultats et discussions

<i>III-2.1- Introduction</i>	43
<i>III-2.2- Détails de calculs</i>	43
<i>III-3.1 -Les propriétés structurales</i>	44
<i>III-4- Les Propriétés Electroniques</i>	47
<i>III-4-1 La Structure de Bande</i>	47
<i>III-4-2. La densité d'états (DOS)</i>	50
<i>III.5. Propriétés optiques</i>	54
<i>III.5.1 Rappel théorique</i>	54
<i>III.5.1 .1. Interaction rayonnement matière</i>	54
<i>III.5.1 .2. La réflexion des ondes planes</i>	54
<i>III.5.2. Propriétés diélectriques</i>	55
<i>III.5.3 Détermination de la fonction diélectrique par le code Wien2k</i>	57
<i>III.5.4. Résultats et discussions</i>	76
<i>III.5.4.1. Partie réelle de la fonction diélectrique et indice de réfraction</i> ...	58
<i>III.5.4.2. La partie imaginaire de la fonction diélectrique</i>	62
<i>III.5.4.3. Coefficient d'extinction</i>	62
<i>Conclusion générale</i>	64

Référence

Introduction

-Introduction générale :

Au cours des dernières années, de grand progrès ont été réalisés dans le développement de dispositifs optoélectroniques à base de chlorure du groupe II. Des exemples importants sont les diodes électroluminescentes et des diodes laser fonctionnant dans toutes les régions spectrales vertes et bleues [1.2]. Pour la micro-électronique le silicium est actuellement le matériau de base (plus de 80% des applications dans ce domaine), mais son gap indirect le rend non performant dans certains cas, notamment pour les applications optoélectroniques.

Pour pallier cet inconvénient, une recherche très soutenue a été entreprise sur d'autres matériaux, Le domaine d'application de ces matériaux connaît une expansion très large vue les récents progrès et la compréhension de la physique des semi-conducteurs. En effet, ces matériaux sont les plus utilisés dans les diodes électroluminescentes émettant dans la gamme infrarouge et visible (500 à 2000 nm), qui ont remplacé les diodes classiques par leur fort rendement de luminescence et leur grande durée de vie, permettant ainsi de réduire le coût de fonctionnement et d'entretien des sources lumineuses.

Dans l'ensemble des matériaux, les semi-conducteurs constituent une classe bien définie, avec des propriétés physiques particulières qui sont sources d'intérêt au plan de la connaissance fondamentale et à celui des applications. Ces deux facteurs indissociables font l'importance de ces matériaux, malgré le nombre limité d'éléments et de composés semi-conducteurs.

Les chlorures d'éléments II (LiCl et RbCl) forment une famille semi-conducteurs aux propriétés remarquables et exceptionnelles : non seulement un gap direct ou une très large bande interdite mai aussi elles présentent en termes de stabilité à haute température, résistance mécanique et insensibilité aux radiation.ils ont un point de fusion élevée, une conductivité thermique élevée, et un grand module de compressibilité.ces propriétés, comme les lacunes de bande larges sont étroitement liées à la liaison (ionique et covalente) forte.

Ces matériaux de semi-conducteur constituent aujourd'hui les blocs fonctionnels de base des émetteurs et récepteurs dans la communication cellulaire, satellite et de fibre de verre. Parmi elles, les III-N qui sont de nos jours employées couramment par l'industrie. .

Les chlorures d'éléments (LiCl et RbCl), présentent de nombreuses applications vouées à un grand développement, dont certaines sont déjà commercialisées. Ce sont : les diodes électroluminescentes (LEDs) bleues ou vertes pour l'affichage couleur, la signalisation ou encore UV ou blanches pour l'éclairage, les diodes laser (LDs) bleues ou violettes pour l'impression ou le stockage optique, les détecteurs Ultra Violet (UV) pour la détection des incendies, l'identification ou le guidage des missiles, et enfin les transistors

"haute fréquence – haute puissance" pour la communication ou les radars fonctionnant à haute température (applications spatiales).

La physique de la matière condensée a pour objectif de décrire et d'expliquer les propriétés électroniques des systèmes d'électrons en interaction, de ce fait il nous a paru intéressant d'étudier les propriétés structurales, électroniques des matériaux (LiCl et RbCl) par des méthodes ab-initio, la méthode des ondes planes augmentées linéarités (FP-LAPW) qui est basé sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) et en utilisant l'approximation de la densité locale (LDA). Parmi les binaires (LiCl, RbCl) les plus étudiés,

L'objectifs de ce travail sera focalisé sur l'étude des propriétés structurales, électroniques afin d'exploré les limites de ces matériaux. C'est également dans ce cadre exploratoire que se situe l'étude des binaires cubiques. ces matériaux sont alternatives très intéressantes, bien qu'encore peu connues pour diverses applications optoélectroniques.

Le mémoire est organisé comme suit ; le premier chapitre sera consacré à la méthode théorique utilisée dans ce travail et le deuxième chapitre sera consacré à une généralité des semi-conducteurs à bases de chlorure. et nous récapitulerons nos résultats obtenus lors de notre étude,

Le deuxième chapitre qui valorise nos calculs entamés afin d'étudier les propriétés structurales, électroniques et optiques des matériaux LiCl et RbCl

Enfinement on terminera par une conclusion qui permettra de faire une synthèse des différents résultats obtenus sur la base de nos considérations physiques.

Chapitre I

I- La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

I-1 Introduction :

Au début du XX^{ème} siècle, les physiciens découvrent que les lois de la mécanique classique ne permettent pas de décrire le comportement des petites particules telles que les électrons [1], les noyaux ou les molécules. Ceux-ci sont en effet régis par les lois de la mécanique quantique qui va permettre de calculer et de prédire les propriétés physiques et chimiques des systèmes atomiques et moléculaires. Ces propriétés trouvent leur origine dans le comportement des électrons présents au sein de tels systèmes et peuvent être évaluées à l'aide des calculs de la dynamique moléculaire, des calculs de mécanique statistique et des calculs de structures électroniques. Ces derniers utilisent divers formalismes mathématiques afin de résoudre les équations fondamentales de la mécanique quantique décrire dans la partie suivante.

En principe, toutes les propriétés des matériaux peuvent être répertoriées si l'on dispose d'outils de calcul efficaces pour la résolution de ce problème. En fait, la connaissance des propriétés électroniques permet d'obtenir des informations sur les caractéristiques structurales, mécaniques, électriques, vibrationnelles, thermiques et optiques. Cependant, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à corps multiples en fortes interactions, ce qui nous mène que la résolution directe de l'équation de Schrödinger est impossible. Ainsi, selon l'expression employée par Dirac en 1929 [2] : « tout progrès dans ces connaissances dépend essentiellement de l'élaboration de techniques d'approximation les plus précises possibles ».

Le développement de la thèse fonctionnelle de la densité (DFT), et la démonstration de la précision de l'approximation de la locale (LDA) représente un appui essentiel pour la physique de la matière condensée. La DFT de Hohenberg et Khon [3] a intégré la LDA, dont les premiers développements et applications sont dus à Slater [4] et à ses collègues [5]. Les premiers calculs des outils théoriques les plus communément utilisés en science des matériaux. Il faut néanmoins noter que la contribution effective de la LDA est restée limitée jusqu'à la fin années 1970 quand de nombreux travaux ont démontré sa pertinence et sa précision dans la détermination des propriétés des solides [6]. On présente ci-après de manière brève les concepts de base de théorie.

I-2- L'équation de Schrödinger et la Fonction d'Onde :

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : les ions et les électrons. Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation de ces particules à l'origine de leurs propriétés. Mais dans ce cas la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger :

$$H\psi = E\psi$$

I.1

Ou:

E : Energie totale du système

Ψ : Fonction d'onde (fonction propre)

H : Hamiltonien.

I-3- Construction de l'Opérateur Hamiltonien :

Il nous ensemble, dans un premier temps, de les différentes étapes habituellement suivies lors de la résolution de cette équation pour un système quantique constitué de M noyaux de masse M_A , de charge $+Z_{AE}$ repérés par les vecteurs positions R_A et de N électron de masse m_e , de charge $-e$ et de position r_i . Dans le cas le plus général, l'Hamiltonien électronique d'un système moléculaire s'écrit sous la forme d'une somme de contributions :

$$H = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{e-n} + \hat{V}_{n-n} \quad \text{I.2}$$

T_n est l'énergie cinétique des noyaux, V_{nn} l'énergie potentielle d'interaction Entre les noyaux, V_{ne} l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons, V_{ee} L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons et T_e l'énergie cinétique Des électrons. La solution de l'équation(I.1) avec H conduit à la résolution d'un problème à N corps. Il est hors de question de résoudre ce problème exactement. Afin de trouver des états propres approximatés acceptables, nous avons besoin de faire des approximations. La première approximation qui peut être introduire est l'approximation de Born-Oppenheimer [7].

I-4- Approximation de Born-Oppenheimer :

Les diverses méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux à l'état solide mises au point au cours des dernières décennies reposent sur un certain nombre d'approximations. Selon Born et Oppenheimer [7], on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique T_n des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle Origine des énergies. et l'équation (I.2) devient :

$$H = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{e-n} \quad \text{I.3}$$

L'approximation de Born-Oppenheimer est qualifiée d'adiabatique car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau. On pourra toujours introduire ultérieurement T_n et V_{nn} pour aborder le problème des vibrations du réseau (phonons) mais en supposant qu'il n'ya pas d'échange d'énergie entre le système électronique d'une part et les modes de vibration d'autre part. La fonction d'onde du système, solution de l'équation de Schrödinger dans l'approximation adiabatique, peut donc s'écrire sous la forme suivante :

$$\Psi(R,r) = \psi_n(R) \cdot \psi_e(r) \quad \text{I.4}$$

Ou :

Ψ_n : est la fonction d'onde nucléaire.

Ψ_e : est la fonction d'onde électronique.

A ce niveau, il existe plusieurs méthodes de résolutions de l'équation (I.3) dont les premiers sont celles de Hartree [8] et Hartree-Fock [9] basées sur l'hypothèse des électrons libres.

I-4-1- Approximation de Hartree (électrons libres) :

L'approximation de Hartree [6] consiste à chercher les fonctions propres de H sous la forme approchée :

$$\Psi_{\text{approchée}} = \Psi_1(r_1)\Psi_2(r_2) \dots \dots \dots \Psi_N(r_N) \quad \text{I.5}$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres, ou les particules sont considérées comme indépendantes ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin donc, la répulsion inter-électronique de l'Hamiltonien est omise.

La fonction d'onde décrite de cette manière ne représente pas une asymétrie sous une permutation de deux électrons, donc les électrons sont considérés comme des fermions et donc, elle ne satisfait pas au principe de Pauli qui exige le changement de signe de Ψ quand il y a une permutation de deux électrons, et la fonction totale doit être asymétrique et représenté sous la forme suivante :

$$\Psi = (\dots, r_i, \dots, r_j, \dots) = -\Psi = (\dots, r_j, \dots, r_i, \dots) \quad \text{I.6}$$

Il est donc impossible de transformer l'équation du problème à N corps en un ensemble d'équations indépendantes en utilisant cette approximation.

I-4-2- Approximation de Hartree-Fock :

L'approximation de Hartree-Fock [10] a été introduite pour tenir compte du spin des électrons, et donc du principe d'exclusion de Pauli pour la résolution de l'équation de Schrödinger. Dans cette approximation Fock a exprimé la fonction d'onde multiélectronique Ψ comme un déterminant de Slater construit à partir de N fonctions d'onde monoélectronique.

$$\Psi_e = \Psi(r_1, r_2, r_3 \dots r_n) \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1) & \Psi_1(r_2) & \dots & \dots & \dots & \Psi_1(r_N) \\ \Psi_2(r_1) & \Psi_2(r_2) & \dots & \dots & \dots & \Psi_2(r_N) \\ \vdots & \vdots & & & & \vdots \\ \Psi_N(r_1) & \Psi_N(r_2) & \dots & \dots & \dots & \Psi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad \text{I.7}$$

Le facteur $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est un facteur de normalisation valable si les spin-orbitales sont elles-mêmes normées. A la permutation des coordonnées d'espace et de spin de deux électrons correspond la permutation des deux lignes correspondantes du déterminant. les déterminants de Slater satisfont le principe d'antisymétrie. En effet un déterminant change de signe lorsque l'on permute deux lignes ou deux colonnes.

L'énergie électronique moyenne E_e est obtenue par une minimisation de L'hamiltonien électronique en appliquant le principe vibrationnel :

$$E(\psi) = \frac{\int \psi^* H \psi dt}{\int \psi^* \psi dt} \quad \text{I.8}$$

La procédure de minimisation de l'énergie est procédure auto-cohérente avec des contraintes d'orthonormalité pour les orbitales, et la meilleure fonction d'onde développée de façon simultanée et indépendante ce qui est maintenant bien connue les équations de Hartree-Fock, qu'ils peuvent être vue comme les équations de Schrödinger pour un électron qui se déplace dans un potentiel créé par les noyaux et les autres électrons. Ces méthodes sont plus utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais pour les solides, elles sont moins précises. il existe une méthode moderne et certainement plus puissante qui est la théorie fonctionnelle de la densité (DFT).

I-5- Théorie fonctionnelle de la densité (DFT) :

La théorie de la fonctionnelle de la densité est une théorie qui utilise la densité électronique en tant que fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde comme c'est le cas dans la méthode de Hartree et Hartree-Fock [8 -10].

En fait, l'idée d'utiliser la densité électronique a pour origine les débuts de la mécanique avec les travaux de Thomas [11] et fermi [12] qui ont tenté d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur. Cependant, la obtenue était inférieure à celle de Hartree-Fock à cause de l'absence du terme d'échange-corrélation. Dirac a amélioré cette théorie en ajoutant au modèle de Thomas et Fermi une énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique. Mais le terme de corrélation électronique était toujours absent dans cette nouvelle approche.

Avant d'aborder les fondements de la Théorie Fonctionnelle de la Densité, il paraît essentiel de définir la densité électronique ρ .

I-5-1 La Densité Electronique ρ :

Nous avons défini précédemment que l'électron ne peut être localisé en tant que particule individuelle [13], par contre sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être estimée et correspond à la densité électronique ρ . les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect (nuage électronique) et la densité électronique permet de connaître les régions de l'espace où les électrons séjournent le plus souvent.

La densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ est une fonction positive dépendant uniquement des 3 coordonnées (x,y,z) de l'espace. Cette quantité s'annule à l'infini et vaut N nombre total d'électrons lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace.

$$\left\{ \begin{array}{l} \rho(r \rightarrow \infty) = 0 \\ \int \rho(r) \cdot dr = 0 \end{array} \right. \quad \text{I.9}$$

ou $\rho(r)$ représente donc, par définition, la probabilité de trouver un électron dans un volume unitaire $d\tau$ défini par « r ».

Ainsi, la densité électronique, à la différence de la fonction d'onde, est une observable.

Finalement, on peut remarquer que $\rho(r)$ semble contenir assez d'informations pour décrire le système tandis que ψ dispose de beaucoup plus d'informations dont certaines ne sont pas nécessaires pour la description de la liaison chimique.

L'ensemble de ces arguments semble indiquer que la densité électronique suffit à la détermination complète des propriétés d'un système atomique et c'est pour cette raison que plusieurs tentatives de mise en place d'un formalisme quantique basé sur cette quantité ont été proposées.

Mais c'est à Hohenberg et Kohn [14] que nous devons la proposition d'un formalisme exact (exempt de toute approximation) énoncé sous la forme de deux théorèmes.

I-5-2 Premier Théorème de Hohenberg-Kohn :

Le premier théorème de Hohenberg et Khon [15] a démontré que les aspects de la structure électronique d'un système dans un état fondamental non dégénéré sont complètement déterminés par sa densité électronique $\rho(r)$ au lieu de sa fonction d'onde. Elle s'écrit sous la forme : $E = E[\rho(r)]$ I.10

Rappelons que pour un système électronique décrit par l'hamiltonien H (équation I.3), l'énergie et la fonction d'onde de l'état fondamental sont déterminées par la minimisation de la fonctionnelle $E[\Psi]$. Pour un système à N électrons, le potentiel externe $V_{\text{ext}}(r)$ fixe complètement l'hamiltonien H . Ceci signifie que si nous connaissons le nombre d'électrons N du système ainsi que le potentiel externe $V_{\text{ext}}(r)$, alors nous pouvons déterminer de façon unique l'hamiltonien et donc accéder à l'énergie et à la fonction d'onde de l'état fondamental.

Le premier théorème de Hoedberg et Kohn, consiste à donner une justification théorique à l'idée qu'à une densité électronique donnée correspond

Un potentiel extérieur unique. Le potentiel $V_{\text{ext}}(r)$ est en effet déterminé, à une constante près, par la densité électronique $\rho(r)$. Puisque ρ fixe le nombre d'électrons, il s'ensuit que la densité électronique $\rho(r)$ détermine également de façon unique la fonction d'onde et toutes les propriétés électroniques du système.

L'équation (I.10) nous pouvons la réécrire en séparant les parties dépendantes du système (N, V_{ext}) de celles qui ne le sont pas :

$$E[\rho(r)] = T_e[\rho(r)] + V_{e-e}[\rho(r)] + V_{e-n}[\rho(r)] \quad \text{I.11}$$

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int \rho(r) \cdot V_{\text{ext}}(r) \cdot dr$$

$$F[\rho(r)] = T_e[\rho(r)] + V_{e-e}[\rho(r)] \quad \text{I.13}$$

Ou :

$V_{\text{ext}}(r)$: est. le potentiel extérieur,

$F[\rho(r)]$: est la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn,

Les termes indépendants du système sont alors regroupés au sein d'une fonctionnelle de Hohenberg-Kohn $F[\rho(r)]$. cette nouvelle fonctionnelle contient, l'énergie cinétique électronique $T_e[\rho(r)]$ et l'énergie potentielle due à l'interaction entre électrons $V_{e-e}[\rho(r)]$. Les expressions explicites de ces deux fonctionnelles ne sont pas connues, par contre nous pouvons extraire $V_{e-e}[\rho(r)]$ de la partie classique, l'énergie de Hartree

$$V_{e-e}^{cla}[\rho(r)] = V_{e-e}^{cla}[\rho(r)] = 1/2 \int \frac{\rho(r) \cdot \rho(R)}{r-R} dr \cdot dR \quad \text{I.14}$$

I-5-3- Deuxième Théorème de Hohenberg-Kohn:

Nous venons d'étudier que la densité de l'état fondamental est en principe suffisante pour obtenir toutes les propriétés intéressantes d'un système électronique seulement, le second théorème de Hohenberger Kohn montrent que la densité vraie de l'état fondamental est la densité qui minimise $F[\rho(r)]$.

Par conséquent, si la fonctionnelle universelle :

$$F[\rho(r)] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle \quad \text{I.15}$$

Cette équation est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser ce principe variationnelle pour déterminer l'énergie fondamentale et la densité électronique pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication de la forme de $F[\rho(r)]$.

En résumé : premièrement, toute 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. Deuxièmement, l'énergie du système $E[\rho(r)]$ atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'utilisation de cette recette variationnelle se limite à la recherche de l'énergie de l'état fondamental. Pour être plus précis, ce raisonnement est limité à l'état fondamental pour une symétrie donnée.

I-5-4- Les Equation de Kohn et Sham :

Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn offrent donc un cadre théorique permettant d'envisager la résolution de l'équation de Schrödinger via la densité électronique comme variable principale. L'énergie totale d'un système de N électrons interagissant est donc fonctionnelle de la densité et la recherche de l'énergie de l'état fondamental peut être réalisée de manière itérative en se basant sur une loi variationnelle. Au cours de ces différents traitement de l'énergie totale du système, nous avons donc introduit une nouvelle fonctionnelle, dite la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn du fait qu'elle ne dépend pas du système électronique. Comme nous l'avons vu précédemment, cette fonctionnelle regroupe deux termes (T_e et V_{e-e}) eux-mêmes fonctionnelle de la densité Seulement, leur expression analytique pour le système de N électrons interagissant est inconnue.

Kohn et Sham [16] ont envisagé ce problème sous un autre angle. De la même manière que l'expression exacte de l'énergie potentielle classique est connue (énergie de Hartree), ils ont pensé qu'il était primordial d'avoir une expression aussi précise que possible pour le terme d'énergie cinétique. Pour ce faire, ils ont introduit un développement supplémentaire qui consiste à remplacer le système réel interactif en un système fictif non interactif. Cette approche réalise une correspondance exacte entre la densité électronique, l'énergie de l'état fondamental d'un système constitué de fermions non interactifs placés dans un potentiel effectif et le système réel. De ce fait, la densité électronique et l'énergie du système réel sont conservées dans ce système fictif.

Pour ce système fictif, les théorèmes de Hohenberg et Kohn s'appliquent également. La fonctionnelle de la densité pour ce système interactif peut être exprimée par l'expression suivante :

$$F[\rho(r)] = T_0[\rho(r)] + V_H[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] \quad \text{I.16}$$

Ou :

$T_0[\rho(r)]$: est l'énergie cinétique du système sans interaction.

$V_H[\rho(r)]$: est le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique Entre les éléments).

$V_{xc}[\rho(r)]$: est le terme qui comprend les effets de l'échange et de la corrélation

$V_{ext}[\rho(r)]$: inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les Noyaux et celle des noyaux entre eux.

Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho(r)]$.

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

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext} \right] |\psi_i(\vec{r})\rangle = \epsilon_i |\psi_i(\vec{r})\rangle \quad \text{I.17}$$

Tel que : $i = 1, 2, \dots, N$

Ou :

Le potentiel d'échange et de corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$\hat{V}_{xc} = \frac{\partial V_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad \text{I.18}$$

Et la densité de l'état fondamental est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \psi_i(\vec{r}) * \psi_i(\vec{r}) \quad \text{I.19}$$

Déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre, de manière auto-cohérente, l'ensemble des équations (I.17), appelés équations de Kohn et Sham. La somme des trois termes $V_H+V_{xc}+V_{ext}$ constitue un potentiel effectif V_{eff} qu'on peut qualifier de local, car il ne dépend que r . Cette méthode est formellement exacte, mais pour le calcul pratique, l'énergie d'échange et de corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité, nécessite d'introduire certaines approximations.

I-5-5 La Fonctionnelle d'Echange-Corrélation :

L'étude détaillée des propriétés électroniques d'un système moléculaire nécessite la prise en compte des effets de corrélation électronique et ce, tout particulièrement, si celui-ci contient des métaux. Nous avons vu que les méthodes Hartree-Fock permettent d'intégrer ces effets mais sont souvent lourdes et limitent la taille de systèmes étudiés.

Le fait que la DFT ne donne aucune information sur la forme de la introduite pour sa détermination doit être applicable pour différents systèmes.

Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories :

d) L'effet d'Echange :

L'effet d'échange résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale vis-à-vis de l'échange des coordonnées électroniques, il correspond au principe de Pauli qui stipule que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est indépendant de la charge de l'électron et est pris en compte dans la théorie de Hartree-Fock à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde Ψ .

b) La Corrélation de Coulomb :

La corrélation de coulomb est due à la charge de l'électron. Elle est reliée à la répulsion des électrons en $\frac{1}{|r-R|}$. Il correspond essentiellement à des effets de corrélation pour des électrons de cœur. Contrairement à l'effet d'échange, cet effets est du à la charge de l'électron mais elle est indépendante du spin. Cet effet est négligé par la théorie de Hartree-Fock.

c) La Correction de Self-Interaction :

L'effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction

de self-interaction, qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons.

La fonctionnelle d'échange-corrélation se doit de tenir compte, en plus de ce qui a été énoncé, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel. Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur certain nombre d'approximations.

I-5-6- L'Approximation de la Densité Locale (LDA) :

Dans l'approximation de la densité locale (Local Density Approximation LDA), il est supposé que la densité électronique peut être traitée localement sous la forme d'un gaz d'électrons uniforme. Ce qui revient à effectuer les deux hypothèses suivantes :

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

Cette approximation consiste donc à considérer que la contribution de E_{xc} $[\rho(\vec{r})]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement uniforme.

L'énergie d'échange-corrélation (LDA) peut être écrite sous la forme :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3r \quad \text{I.20}$$

Où

$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$: représente l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans un gaz d'électrons dont la distribution est supposée uniforme.

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

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta(\rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})])}{\delta \rho(\vec{r})} \quad \text{I.21}$$

Pour les systèmes magnétiques, le spin électronique introduit un degré de liberté supplémentaire et l'approximation de la densité locale doit être alors étendue à l'approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA : Local Spin Density Approximation), où l'énergie d'échange et corrélation est fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$\varepsilon_{xc}^{LSDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r})] d^3r \quad \text{I.22}$$

L'approximation de la densité locale suppose que la fonctionnelle $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ est purement local. Cette énergie est divisée en deux termes :

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c[\rho(\vec{r})] \quad \text{I.23}$$

Où :

$\varepsilon_x[\rho(r)]$: est l'énergie d'échange.

$\varepsilon_c[\rho(r)]$: est l'énergie de corrélation.

L'énergie d'échange pour un gaz d'électrons uniforme est donnée, en $\rho^{1/3}$ par formule de Dirac-Fermi et définie, en unités atomiques comme suit :

$$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon_x^{LDA}[\rho(r)] = -0.4581/r_s \\ \rho = \left(\frac{4\pi r_s^3}{3}\right)^{-1} \end{array} \right. \quad \text{I.24}$$

Le terme de corrélation a été estimé en premier par Wigner par :

$$\varepsilon_x^{LDA}[\rho(r)] = \frac{0.44}{r_s + 7.8} \quad \text{I.25}$$

Par ailleurs, l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons libres a été modélisée par Ceperly et Alder [17], et a été donnée par Perdew et Zunger [10] par :

$$\varepsilon_c^{LDA}[\rho(r)] = \frac{-0.1423}{1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334r_s} \quad r_s > 1 \quad \text{I.26}$$

$$\varepsilon_c^{LDA}[\rho(r)] = -0.048 + 0.0311 \ln r_s - 0.0116 r_s + 0.002 r_s \ln r_s \quad r_s < 1 \quad \text{I.27}$$

Il existe d'autres paramétrisations pour l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons homogène dont celles de Kohn et Sham [12], Hedin et Lundquist [18] et Perdew et Wang [15].

I-5-7- L'Approximation du Gradient Généralisé (GGA) :

C'est une amélioration de l'approximation de la densité locale dans le traitement de l'énergie d'échange-corrélation qui consiste à la rendre dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient $|\nabla\rho(r)|$. Ainsi la fonctionnelle $E_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$ rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons.

Dans ce cas, la contribution de $E_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement non uniforme. Elle s'écrit de la forme:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|] d^3r \quad \text{I.28}$$

Ou:

$\varepsilon_{xc}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|]$: Représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans

Un système d'électrons en interaction mutuelle de densité Non uniforme.

L'utilisation des fonctionnelles de type GGA [19] permet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA en particulier pour l'énergie de liaison des molécules, ce qui est à l'origine de l'utilisation massive de la DFT par les chimistes dans les années 90.

On trouve différentes paramétrisations pour la GGA dont celles de Perdew et al (1991) [20] et Perdew et al (1996) [21] et les versions les plus utilisées sont celles de Perdew et Wang [22] et Perdew [23].

I-6- Résolution des Equations de Khon-Sham:

La résolution des équations de Khon et Sham (I.16) nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'ondes que l'on peut rendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées Orbitales de Khon-Sham (KS) écrites sous la forme:

$$\Psi_i(r) = \sum c_{ij} \phi_j(r) \quad \text{I.29}$$

Ou:

$\phi_j(r)$: sont les fonctions de base.

c_{ij} : sont les coefficients de développement.

La résolution des équations de Khon et Sham revient à déterminer les coefficients c_{ij} 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.

La résolution des équations de KS se fait alors d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la figure (I.1). On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire:

$$(H - \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad \text{I.30}$$

H : représente la matrice hamiltonienne

S: la matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de l'équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (I.19).

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

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad \text{I.31}$$

Ou: i représente la 1^{ème} itération et α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

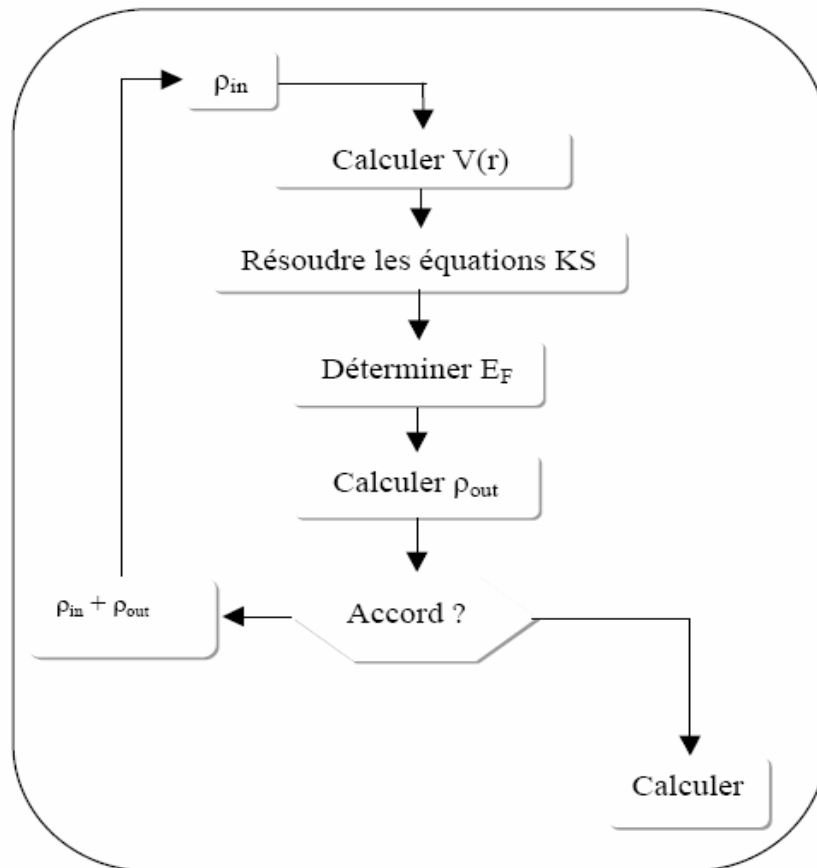


Figure I-1 : Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Chapitre II

1-La Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (FP-LAPW):

II-1- Introduction :

Il existe plusieurs méthodes de Calculs des structures de bandes, qui sont classées en trois principaux types selon qu'ils nécessitent des résultats expérimentaux ou des données fondamentales:

- ⊗ Les méthodes empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent des résultats expérimentaux.
- ⊗ Les méthodes semi-empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent à la fois des résultats expérimentaux et des données fondamentales.
- ⊗ Les méthodes ab-initio pour lesquelles les calculs nécessitent seulement les données fondamentales.

Ces dernières années, les chercheurs ont développé des méthodes basées sur des concepts théoriques appelées les méthodes de premier principe, parmi lesquelles on peut citer trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de Schrödinger et basées sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT):

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [24-25], utilisables, par exemple, pour les bandes « d » des métaux de transition.
- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [25-26] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples.
- Les méthodes cellulaires du type ondes augmentées (APW) [27] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [28 -29] applicables à une grande variété de matériaux.
- Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [30] : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales Muffin-Tin linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul

II-2- La Méthode LAPW:

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW : linéarised augmented plane wave), développée par Andersen [28], es fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [27-31] (les détails de cette méthode peuvent être trouvés dans le livre de Loucks [32]).

Une nouvelle technique pour résoudre l'équation de Poisson [33] à été ajoutée à la méthode LAPW pour que nous puissions traiter l'absorption moléculaire sur les surfaces. Ainsi La méthode LAPW, qui assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère« muffin-tin » (MT), développe le potentiel sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_K V_K e^{iKr} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad \text{I.32}$$

Ce qui est à l'origine du nom de la méthode FP-LAPW (*full-potential* LAPW) Ainsi, avant de décrire la méthode FP-LAPW, nous rappellerons les bases de la méthode APW.

II-3- La Méthode APW :

Slater expose la méthode APW (augmented plane wave) dans son article [27]. Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « *Muffin- Tin* » (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R_a . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses.

En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (Figure I.2).

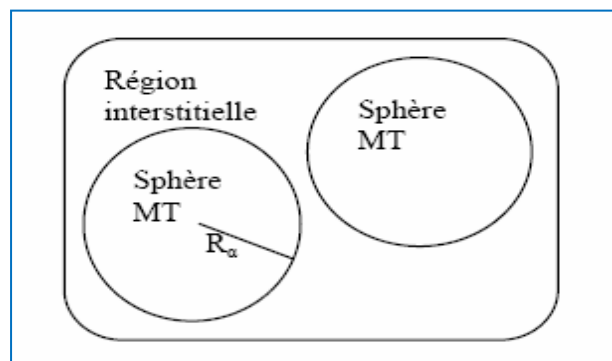


Figure II-1 : Potentiel «Muffin-Tin»

Alors la fonction d'onde $R(r)$ est de la forme :

$$\psi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases}$$

I.33

Où : R_α représente le rayon de la sphère MT, Ω le volume de la cellule, C_G et A_{lm} Les coefficients du développement en harmoniques sphériques Y_{lm} .

La fonction $U_l(r)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} U_l(r) = 0 \quad \text{I.34}$$

Où : $V(r)$ représente le potentiel muffin-tin, et E_l représente l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définies par (I.34) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [30] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad \text{I.35}$$

Où :

U_1 et U_2 : sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 .

Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (I.35) et en l'intégrant par parties.

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est une valeur propre.

Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction $\Psi(r)$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques, nous trouvons que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|k+g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K+G) \quad \text{I.36}$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APWs).

Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (I.36). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_l(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [34] et par Andersen [22]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\Psi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

II-4- Principe de la méthode FP-LAPW:

Dans la méthode FP-LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode APW (I.35) et la fonction $\dot{U}(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad \text{I.37}$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales U_l et \dot{U}_l assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Alors, les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPWs) de la méthode FP-LAPW :

$$\psi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_g c_g e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{I.38}$$

Où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction \dot{U}_l et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions LAPWs sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPWs sont mieux adaptées que les fonctions APWs. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APWs. Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée \dot{U}_l et de l'énergie E_l .

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)\dot{U}_l(E, r) + O[(E - E_l)^2] \quad \text{I.39}$$

Ou:

$O[(E - E_l)^2]$: représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode FP-LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit, elle, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E-E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E-E_l)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPWs forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{U}_l sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode FPLAPW.

Takeda et Kubler [35] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans la quelle N fonctions radiales et leurs (N-1) dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_{l_i} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode FP-LAPW standard pour $N=2$ et E_{l_1} proche de E_{l_2} , tandis que pour $N>2$ les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [36] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cut-off des ondes planes.

II-5- Les rôles des énergies de linéarisation (E_l):

Les fonctions U_l et \dot{U}_l 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-6- Construction des fonctions radiales:

Les fonctions de base de la méthode FP-LAPW sont des ondes planes dans la zone interstitielle. Elles sont développées sous la forme de fonctions radiales numériques à l'intérieur des sphères MT à condition que les fonctions de base et leurs dérivées soient continues à la surface de la sphère MT. Ainsi, la construction des fonctions de base de la méthode FP-LAPW revient à déterminer :

- Les fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)$
- Les coefficients A_{lm} et B_{lm} qui satisfont aux conditions aux limites.

Les conditions aux limites fournissent un moyen simple pour la détermination du cut-off du moment angulaire l_{\max} et pour la représentation du cut-off G_{\max} des ondes planes dans la sphère de MT pour un rayon R_α . Une stratégie raisonnable consiste à choisir ces cut-off, tels que $R_\alpha G_{\max} = l_{\max}$, ce qui est réalisé en pratique puisque la convergence des calculs de FP-LAPW est assurée pour $R_\alpha G_{\max}$ compris entre 7 et 9.

II-6-1 Les fonctions radiales non relativistes:

Dans le cas non relativiste, les fonctions radiales $U_l(r)$ sont des solutions de l'équation de Schrödinger avec un potentiel sphérique et pour une énergie de linéarisation E_l .

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] rU_l(r) = 0 \quad \text{I.40}$$

Ou :

$V(r)$: est la composante sphérique du potentiel dans la sphère MT pour $l=0$.

La condition aux limites $rU_l(r) = 0$ ayant été appliquée.

La dérivée par rapport à l'énergie E_l est :

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad \text{I.41}$$

Les solutions radiales doivent être normalisées dans la sphère muffin-tin:

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l^2(r) dr = 1 \quad \text{I.42}$$

U_l est une solution homogène de l'équation inhomogène (I.41) de la forme :

$$h_l \dot{U}_l - E \dot{U}_l = U_l \quad \text{I.43}$$

En utilisant la condition de normalisation (I.42), il apparait immédiatement que la fonction U_l et sa dérivée sont orthogonales:

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l(r) \dot{U}_l(r) dr = 0 \quad \text{I.44}$$

La fonction \dot{U}_l est normalisée:

$$N_l = \int_0^{R_\alpha} r^2 \dot{U}_l(r) dr \quad \text{I.45}$$

Cette condition de normalisation dans la méthode FP-LAPW peut être remplacée par l'équation suivante:

$$R_\alpha^2 \left[U_l'(R_\alpha) \dot{U}_l(R_\alpha) - U_l(R_\alpha) \dot{U}_l'(R_\alpha) \right] = 1 \quad \text{I.46}$$

Avec:
$$\begin{cases} U_l'(E, r) = \frac{\delta U_l(E, r)}{\delta r} \\ \dot{U}_l(E, r) = \frac{\delta U_l(E, r)}{\delta E} \end{cases}$$

Cette équation sert à déterminer numériquement les fonctions $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$. Avec cette normalisation on peut développer U_l sous la forme:

$$U_l(E + \delta) = U_l(E) + \delta \dot{U}_l(E) + \dots \quad \text{I.47}$$

Avec ce choix, la norme de $\dot{U}_l(r)$, soit $\|\dot{U}_l\|$, indique l'ordre de grandeur de l'énergie E_l . En particulier, les erreurs sur l'énergie de linéarisation sont acceptables selon Anderson [31] quand:

$$\|\dot{U}_l\| |E_l - E| \leq 1 \quad \text{I.48}$$

Si un tel choix n'est pas possible, plusieurs options sont disponibles :

- Diviser le domaine d'énergie en fenêtres, et traiter chaque fenêtre séparément avec une énergie E_l appartenant à chaque état.
- Utiliser un développement sous la forme d'orbitales locales (méthode quadratique).
- Réduire la taille des sphères, ce qui revient à réduire la norme de la dérivé de $U_l(r)$.

Les deux premières options sont les plus utilisées et seront exposées dans la suite.

La dernière n'est pas disponible dans tous les programmes et elle n'a été appliquée, à notre connaissance, que par Goedecker [37].

II-6-2- Les fonctions radiales relativistes:

Les corrections relativistes sont importantes uniquement lorsque la vitesse de l'électron est du même ordre de grandeur que la vitesse de la lumière. Dans la méthode FP-LAPW, les effets relativistes sont pris en compte à l'intérieur de la sphère MT et sont négligés dans la région interstitielle. En effet, la vitesse de l'électron est limitée par le cut-off dans l'espace des k points [38].

La modification relativiste consiste à remplacer (I.41) et (I.42) par les équations de Dirac correspondantes et leurs dérivées par rapport à l'énergie. Koellin et Harmon [38] (voir aussi Rosicky [39], Wood et Boring[40], Takeda [41], Macdonald et al. [42]) ont présenté une technique pour résoudre ces équations de Dirac avec un potentiel sphérique dans lesquelles l'effet de spin-orbite est initialement négligé, mais peut être inséré ultérieurement.

L'hamiltonien de Dirac est donné par:

$$H_D = C\alpha p + (\beta - 1)mc^2 + V(r) \quad \text{I.49}$$

Avec les deux matrices α et β :

$$\alpha = \begin{bmatrix} 0 & \sigma \\ \sigma & 0 \end{bmatrix}; \quad \beta = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \quad \text{I.50}$$

Si Ψ sont les vecteurs propres de H_D , ils s'écrivent à l'aide des deux fonctions Φ et χ :

$$\Psi = \begin{bmatrix} \Phi \\ \chi \end{bmatrix} \quad \text{I.51}$$

Ou:

Φ : est appelé la grande composante de la fonction d'onde et χ la petite.

L'équation de Schrödinger conduit à :

$$c(\sigma p)\chi = (\varepsilon - V)\chi \quad \text{I.52}$$

$$c(\sigma p)\Phi = (\varepsilon - V + 2mc^2)\chi \quad \text{I.53}$$

A partir de ces deux équations, il vient

$$\frac{1}{2m}(\sigma p)\left(1 + \frac{\varepsilon - V}{2mc^2}\right)^{-1}(\sigma p)\Phi + V\Phi = \varepsilon\Phi \quad \text{I.54}$$

En utilisant l'approximation:

$$\left(1 + \frac{\varepsilon - V}{2mc^2}\right)^{-1} \approx 1 - \frac{\varepsilon - V}{2mc^2} \quad \text{I.55}$$

Avec:

$$pV = Vp - i\hbar\nabla V \quad (\sigma\nabla V)(\sigma p) = (\sigma\nabla p) + i\sigma[V, p]$$

On obtient l'équation différentielle vérifiée par Φ :

$$\left[\left(1 - \frac{\varepsilon - V}{2mc^2}\right)\frac{p^2}{2m}\right]\Phi - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}(\nabla V\nabla\Phi) + \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}(\sigma[\nabla V, p]\Phi) = \varepsilon\Phi \quad \text{I.56}$$

Dans le cas où le potentiel possède une symétrie sphérique, l'équation (I.11) devient:

$$\left[\frac{p^2}{2m} + V - \frac{p^4}{8m^3c^2} - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}\frac{dV}{dr}\frac{\delta}{\delta r} + \frac{1}{2m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}(\vec{L}, \vec{S})\Phi\right] = \varepsilon\Phi \quad \text{I.57}$$

Les deux premiers termes correspondent à l'équation de Schrödinger non relativiste, le troisième et le quatrième proviennent respectivement de la correction de masse et de Darwin. Quant au dernier terme, il correspond au couplage spin-orbite. A cause de ce dernier terme, ψ n'est plus une fonction propre du moment de spin.

La solution de l'équation de Dirac à l'intérieur de la sphère MT devient :

$$\Psi_{k\mu} = \begin{bmatrix} g_k \chi_{k\mu} \\ -if_k \sigma_r \chi_{k\mu} \end{bmatrix} \quad \text{I.58}$$

Et les fonctions f_k et g_k vérifient les équations radiales suivantes :

$$\frac{df_k}{dr} \equiv f'_k = \frac{1}{c}(V - E)g_k + \left(\frac{k-1}{r}\right)f_k \quad \text{I.59}$$

$$\frac{dg_k}{dr} \equiv g'_k = -\left(\frac{k-1}{r}\right)g_k + 2Mc f_k \quad \text{I.60}$$

Avec:

$$M \equiv m + \frac{1}{2c^2}(E - V) \quad \text{I.61}$$

Ou:

K : est le numéro quantique relativiste donné par l et j .

$\chi_{k\mu}$: est l'opérateur de spin.

M : est la masse.

c : est la vitesse de la lumière.

Le traitement des deux équations couplées (I.59) et (I.60) donne :

$$\left(\frac{-1}{2M}\right) \left[g_k'' + \frac{2}{r} g_k' - \frac{l(l+1)}{r^2} g_k \right] - \frac{V' g_k}{4M^4 c^2} V g_k - + \frac{k+1}{4M^4 c^2} V' g_k = E g_k \quad \text{I.62}$$

Le dernier terme qui représente le couplage spin-orbite et qui dépend de la valeur de k ($k=1$ ou $k=-(l+1)$) est négligeable dans un premier temps et sera pris en compte par la suite. Ainsi, Koelling et Harmon [38] (voir aussi Rosicky [39], Wood et Boring [40], Takeda [41], Macdonald et al. [42]) ont présenté une technique pour résoudre ces équations avec un potentiel sphérique et une nouvelle fonction:

$$\Phi_k \equiv \frac{1}{2Mc} g_k' \quad \text{I.63}$$

Cette équation qui donne, compte tenu de l'équation (I.60)

$$f_k = \Phi_k + \frac{1}{2Mcr} (k+1) g_k \quad \text{I.64}$$

A partir de l'équation (I.62), en négligeant le dernier terme et en remplaçant g_k' par sa valeur, on obtient l'expression :

$$\Phi_l' = -\frac{2}{r} \Phi_l + \left[\frac{l(l+1)}{2Mcr^2} + \frac{1}{c}(V - E) \right] g_l \quad \text{I.65}$$

Dans laquelle on a remplacé l'indice k par l . Les équations (I.63) et (I.64) forment un système d'équations couplées. On peut le résoudre de la même façon que pour l'équation radiale standard de Dirac.

L'équation (I.58) devient :

$$\Psi_{k\mu} \cong \begin{bmatrix} \tilde{\Phi} \\ \tilde{\chi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_l \chi_{k\mu} \\ -i \left(-\Phi_l + \frac{(k+1)}{2Mc r} g_l \right) \chi_{k\mu} \end{bmatrix} \quad \text{I.66}$$

D'où l'équation (I.66) écrite avec les nombres quantiques lm devient :

$$\Psi_{lms} \cong \begin{bmatrix} \tilde{\Phi} \\ \tilde{\chi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_l Y_{lm} \chi_s \\ \frac{i}{2Mc} \sigma_r \left(-g_l' + \frac{1}{r} g_l \sigma \cdot L \right) Y_{lm} \chi_s \end{bmatrix} \quad \text{I.67}$$

Ou :

χ_s : est l'opérateur de spin non relativiste (spin-haut, spin-bas).

Pour faciliter la résolution des équations séculaires relativistes (I.64) et (I.65) Louks [43] définit les fonctions suivantes :

$$\begin{cases} p_l = r g_l \\ Q_l = r c \Phi_l \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} p_l' = 2M Q_l + \frac{1}{r} p_l \\ Q_l' = -\frac{1}{r} Q_l + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E) \right] p_l \end{cases} \quad \text{I.68}$$

Ces équations peuvent être résolues numériquement de la même façon que pour l'équation de Schrödinger non relativiste à l'aide de la condition aux limites suivante :

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{p} = c \frac{\left[l(l+1) + 1 - \left(\frac{2Z}{c} \right)^2 \right]^{1/2} - 1}{\frac{2Z}{c}} \quad \text{I.69}$$

Le terme de spin-orbite $\left(\frac{V'}{4M^2 c^2} \right) (k+1)p$ est alors ajouté à l'équation (I.68). La dérivée par rapport à l'énergie conduit à des équations semblables à celles du cas non relativiste, soit :

$$\begin{cases} \dot{P}'_l = 2(\dot{M} Q_l + M \dot{Q}_l) + \frac{1}{r} \dot{P} \\ \dot{Q}'_l = -\frac{1}{r} \dot{Q}_l + \left[\frac{l(l+1)}{2M r^2} + (V - E_l) \right] \dot{P} - \left[\frac{l(l+1) \dot{M}}{2M^2 r^2} + 1 \right] P \end{cases} \quad \text{I.70}$$

On détermine les composantes g_l et f_l à partir des solutions de P_l et Q_l . Ces mêmes composantes vont être utilisées pour le calcul de la densité de charge et de l'élément de matrice. Ainsi, la quantité U^2 est remplacée dans l'équation (I.68) par $g_l^2 + f_l^2$. Cependant, à la surface de la sphère, la composante f_l disparaît et il ne reste plus que la composante g_l et sa dérivée.

Dans le cas où les effets de spin-orbite sont pris en compte, l'équation séculaire de l'hamiltonien s'écrit à l'aide des fonctions de base initiales sous la forme : $\langle lms | H | l'm's' \rangle = \varepsilon_{lms} \langle lms | l'm's' \rangle + \delta_{u'} \int d^3r \frac{g_l^2}{(2Mc)^2} \left(\frac{1}{r} V' \right) \left(\chi_s^+ Y_{lm}^* \sigma \cdot L Y_{l'm'} \chi_{s'} \right)$ I.71

Ou, la matrice de recouvrement est:

$$\langle lms|l'm's'\rangle = \delta_{u'} \left(4\pi\delta_{mm'}\delta_{ss'}N_l - S_l \int d^2r \chi_{lm}^+ Y_{lm}^* \sigma \cdot LY_{l'm'} \chi_{s'} \right) \quad \text{I.72}$$

$$\text{Avec: } \begin{cases} N_l = \int dr r^2 \left\{ g_l^2 + \frac{1}{(2Mc)^2} \left[g_l'^2 + \frac{l(l+1)}{r^2} g_l^2 \right] \right\} \\ S_l \equiv \int dr r^2 \left(\frac{1}{2Mc} \right)^2 \left(2g_l g_l' + \frac{1}{r^2} g_l^2 \right) \end{cases} \quad \text{I.73}$$

En résumé, le deuxième terme dans les équations (I.71) et (I.73) provient de l'interaction spin-orbite, et ces deux équations ont été obtenues à partir d'un potentiel à symétrie sphérique indépendant du spin. Si on avait choisi un potentiel dépendant du spin, on aurait dû utiliser une expression semblable tout en gardant toutefois le signe des spins (spin-haut et spin-bas).

II-7- Détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm} :

Les coefficients A_{lm} et B_{lm} sont déterminés, pour chaque vecteur d'onde, et pour chaque atome, en imposant aux fonctions de base ainsi qu'à leurs dérivées premières d'être continues aux limites des sphères de MT.

Les fonctions de base sont des ondes planes dans la région interstitielle:

$$\Phi(k_n) = \Omega^{-1/2} \exp i k_n \cdot r \quad \text{I.74}$$

Avec: $k_n = k + k_n$

Et s'écrivent sous la forme d'une combinaison linéaire de solutions sphériques dans les sphères MT.

$$\Phi(k_n) = \sum_l [A_{lm} U_l(E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(E_l)] Y_{lm}(r) \quad \text{I.75}$$

Dans cette équation, Ω est le volume de la cellule, k le vecteur d'onde, et k_n un vecteur du réseau réciproque.

A l'opposé du formalisme de la méthode APW standard, dans laquelle l'énergie E_l est constante, la méthode FP-LAPW permet de choisir des valeurs différentes du paramètre E_l suivant la valeur du moment angulaire.

La condition aux limites à la surface de la sphère de MT permet d'utiliser un développement en ondes planes de Rayleigh.

$$\Phi(k_n, R_\alpha) = 4\pi\Omega^{-\frac{1}{2}} \sum_{lm} i^{l-j_l} (k_n, R_\alpha) Y_{lm}^*(k_n) Y_{lm}(R_\alpha) \quad \text{I.76}$$

En tenant compte de la continuité du moment angulaire, on obtient:

$$A_{lm}(k_n) = 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^{l-j_l} Y_{lm}^*(k_n) a_{lm}(k_n)$$

$$a_l(k_n) = \frac{U_l \left(\frac{d}{dr} \right) j_l(k_n, R_\alpha) - \left(\frac{dU_l}{dr} \right) j_l(k_n, R_\alpha)}{R_\alpha^2 \left[\left(\frac{dU_l}{dr} \right) \dot{U}_l - U_l \left(\frac{d\dot{U}_l}{dr} \right) \right]} \quad \text{I.77}$$

$$B_{lm}(k_n) = 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-\frac{1}{2}} i^{l-j_l} Y_{lm}(k_n) b_{lm}(k_n)$$

$$b_l(k_n) = \frac{\left(\frac{dU_l}{dr}\right)(k_n, R_\alpha) - U_l\left(\frac{d}{dr}\right)j_l(k_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 \left[\left(\frac{dU_l}{dr}\right)j_l - U_l\left(\frac{d}{dr}\right)j_l \right]}$$

Si en tien compte tenu de l'équation (I.46), notre équation (I.77) devient:

$$\begin{aligned} A_{lm}(k_n) &= 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-\frac{1}{2}} i^l Y_{lm}^*(k_n) a_l(k_n) \\ a_l(k_n) &= [\dot{U}_l j'_l(n) - U'_l j_l(n)] \\ B_{lm}(k_n) &= 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-\frac{1}{2}} i^l Y_{lm}(k_n) b_{lm}(k_n) \\ b_l(k_n) &= [U'_l j_l(n) - U_l j'_l(n)] \end{aligned} \quad \text{I.78}$$

Où : $j_l(k_n, R_\alpha)$ est remplacé par $i_l(n)$.

Cette procédure dans la méthode FP-LAPW a ainsi éliminé le problème de l'asymptote qui apparaissait dans la méthode APW.

II-8- Détermination des potentiels:

II-8-1- La Résolution de l'Equation 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) :

$$\nabla^2 V_c(r) = 4\pi\rho(r) \quad \text{I.79}$$

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

La méthode de résolution dite de la « pseudo-charge » due à Hamann [44] et Weinert [45] 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 multi-pôle de la charge à l'intérieur de la sphère.

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

$$\rho(r) = \sum_G \rho(G) e^{iG \cdot r} \quad \text{I.80}$$

Et les ondes planes $e^{iG \cdot r}$ sont calculées à partir de la fonction de Bessel j_l :

$$\int_0^R r^{l+2} j_l(Gr) dr = \begin{cases} \frac{R^{l+3} j_l(Gr)}{Gr} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \delta_{l,0} & G = 0 \end{cases} \quad \text{I.81}$$

$$e^{iG.r} = 4\pi e^{iG.r} \sum_{lm} i^l (|G||r - r_\alpha|) Y_{lm}^*(G) Y_{lm}(r - r_\alpha) \quad \text{I.82}$$

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

$$V_c(G) = \frac{4\pi\rho(G)}{G^2} \quad \text{I.83}$$

Le potentiel interstitiel VPW a été trouvé directement par intégration de (I.82).

$$V_{pw} = \sum_{lm} V_{lm}^{pw}(r) Y_{lm}(r) = \sum_v V_v^{pw}(r) k_v(r) \quad \text{I.84}$$

Soit:

$$k_v(r) = \sum_m C_{vm} Y_{lm}(r) \quad \text{I.85}$$

Donc :

$$V_{lm}^{pw}(r) = \sum_{lm} C_{v,m} V_{lm}^{pw}(r) \quad \text{I.86}$$

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

$$V_v(r) = V_{lm}^{pw}(r) \left[\frac{r^l}{R} + \frac{4\pi}{2l+1} \left[\frac{1}{r^{l+1}} \int_0^r dr' r'^{l+2} \rho_v(r') + r^l \int_0^R dr' r'^{l-1} \rho_v(r') - \frac{r^l}{R^{2l+1}} \int_0^R dr' r'^{l+2} \rho_v(r') \right] \right] \quad \text{I.87}$$

Où les $\rho_v(r)$ sont les parties radiales de la densité de charge.

II-8-2- Potentiel d'échange et de corrélation: Dans l'approximation de la 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 (I.3). La représentation de la charge interstitielle dans l'espace réel est obtenue directement à partir de la transformation de Fourier [46-47].

Mattheiss [48] a utilisé la formule de Wigner [49] pour obtenir le potentiel interstitiel

D'échange et de corrélation suivant :

$$V_{XC} = -\rho^{1/3} \left[0.984 + \frac{0.943656 + 8.8963\rho^{1/3}}{(1 + 12.57\rho^{1/3})^2} \right] \quad \text{I.88}$$

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

A l'intérieur des sphères dans les régions interstitielles

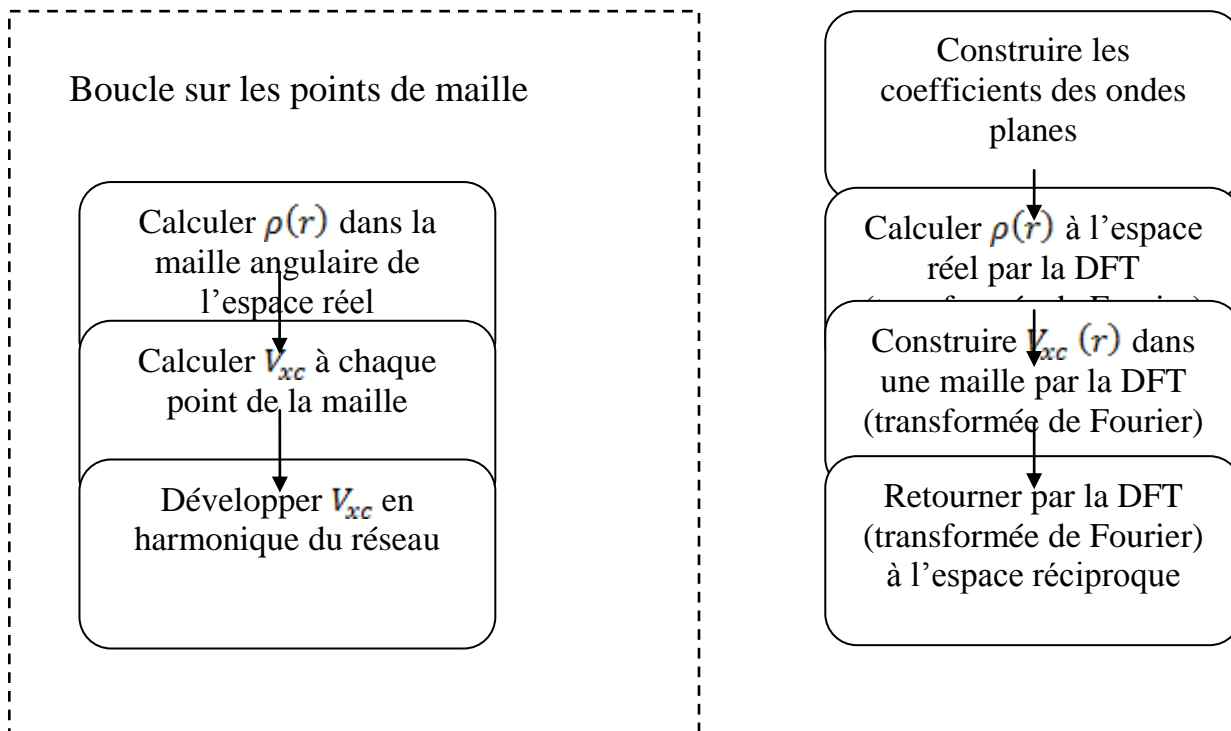


Figure. II-2 : Calcul du potentiel d'échange et de corrélation.

II-9- Amélioration de la méthode FP-LAPW :

Le but de la méthode FP-LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_1 [30]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir les énergies E_1 au voisinage du centre des bandes. Cependant, ce n'est pas toujours possible et il existe de nombreux matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_1 n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergies: par exemple, les matériaux avec des orbitales 4f [50-51] et les éléments des métaux de transition [31-52-53]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est état intermédiaire entre l'état de valence et l'état de cœur.

Il existe deux moyens pour traiter cette situation :

- L'usage des fenêtres d'énergie multiple
- L'utilisation d'un développement en orbitales locales

II- 9-1 les fenêtres d'énergie multiple :

La technique la plus utilisée pour traiter le problème du semi-cœur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtre dont chacune correspond à une énergie E_1 [48-51]. Cette procédure de traitement est illustrée dans la figure (I.4).

Dans ce traitement par le moyen de fenêtre, une séparation est faite entre l'état de valence et celui de semi-cœur où un ensemble de E_1 est choisi pour chaque fenêtre pour traiter les états correspondants. Ceci revient à effectuer deux calculs par la méthode LAPW, indépendants, mais toujours avec le même potentiel.

La méthode FP- LAPW est basée sur le fait que les fonctions $U_1 U_l$ sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur et en particulier à ceux situés à la surface de la sphère. Cependant, les états de semi-cœur satisfont souvent à cette condition, sauf s'il y a la présence des bandes «fantômes» entre l'état de semi-cœur et celui de valence.

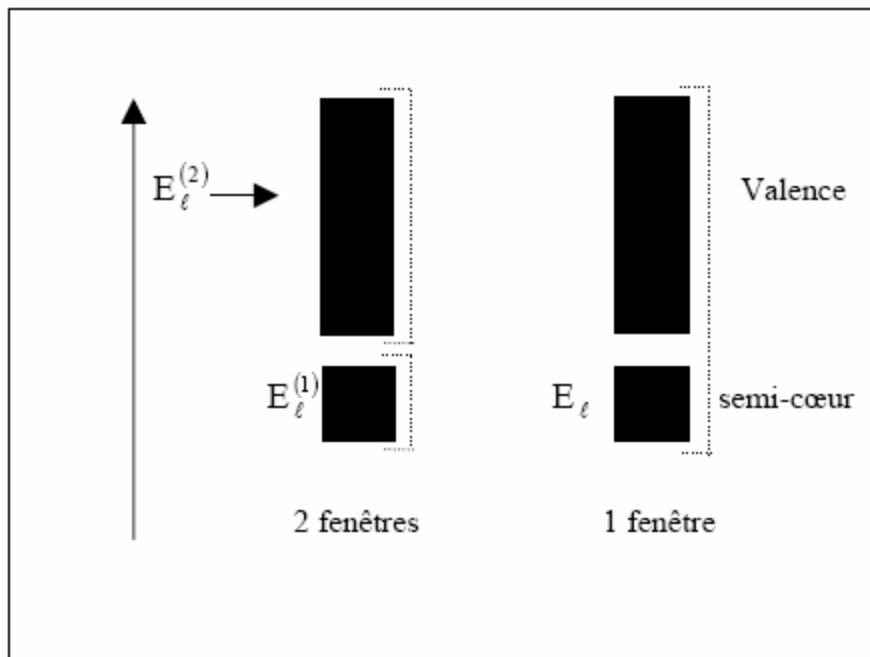


Figure II-3 : Exemple de fenêtré avec un semi-cœur

II- 9-2- Le développement en orbitales locales :

Le développement de la méthode LAPW consiste en une modification des orbitales locales de sa base afin éviter l'utilisation de plusieurs fenêtrés. L'idée principale est de traiter toutes les bandes avec une seule fenêtré d'énergie en particulierisant l'état de semi-cœur. Plusieurs propositions ont été faites par Takeda [35], Smrcka [54], Petru [55] et Schanghnessy [56]. Récemment Singh [57] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions ce qui donne naissance à la méthode LAPW+LO.

$$\phi_{lm} = [A_{lm}U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm}U_l(r, E_{2,l})]Y_{lm}(r) \quad \text{I.89}$$

Où, les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} précédemment définis. Par ailleurs, cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

II- 10- Densité de charge de valence :

La fonction d'onde d'un électron de valence dans un cristal n'est pas une entité observable, mais elle permet d'obtenir la valeur de grandeurs physique observables. La fonction d'onde obtenue à partir de la résolution de l'équation de Schrödinger est utilisée pour calculer la densité de charge électronique d'un matériau. Le carré de son module représente la probabilité de trouver l'électron dans un volume donné.

$$\sum_{nk} |\Psi_{n,k}(r)|^2 d\Omega \quad \text{I.90}$$

Ce concept de probabilité de présence de l'électron a été envisagé pour la première fois dans l'étude de la molécule d'hydrogène : On a consisté que la distribution de charge des électrons dépend en grande partie de l'état considéré. De ce fait, l'orbitale liante dans les molécules présente toujours une densité de charge électronique maximale au centre de la liaison entre les deux atomes. Par contre, l'orbitale anti-liante se caractérise par un maximum de la densité de charge entre les noyaux.

La densité de charge totale est obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées :

$$\rho(r) = 2e \sum_{nk} |\Psi_{n,k}(r)| \quad \text{I.91}$$

Où $\Psi_{n,k}$ est la fonction d'onde de l'électron de valence, n l'indice et k le vecteur d'onde.

La densité de charge est calculée dans différentes directions et plans cristallographiques.

La densité de charge de valence calculée par la méthode LAPW présente deux composantes [57] :

- La densité de charge interstitielle, développée en onde planes
- Une densité de charge située dans la sphère.

II- 11- le code WIEN2K :

La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code WIEN, un ensemble de programme élaboré par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [58]. Ce code a permis de traiter avec succès les systèmes supraconducteurs à hautes températures [59], les minéraux [60], les surfaces des métaux de transition [61], les oxydes non ferromagnétiques [62], les molécules ainsi que le gradient du champ électrique [63].

Il existe plusieurs versions du code WIEN dont le WIEN97 [64], qui a été par la suite amélioré pour donner le WIEN2K [65]. L'organigramme de celui-ci est représenté schématiquement dans la figure I.5. Les différents programmes indépendants que comprend le code WIEN sont liés par le C-SHELL SCRIT. Ils peuvent être exécutés en utilisant soit une architecture ou parallèle. La procédure de calcul passe trois étapes :

II-11-1 L'initialisation :

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

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

LSTART : un programme qu'il permet de générer les densités atomiques ; il détermine aussi comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bande.

SYMMETRY : il permet de générer les opérations de symétrie du group spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

KGEN : il génère le nombre de point k dans la zone de Brillouin.

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

II-11-2- Calcul auto-cohérent(ou self-consistant) :

dans cette étape, les énergies et la densité électronique de l'état fondamentale sont calculées selon un critère de convergence (énergie, densité de charge, force). Les sous programmes utilisés sont :

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

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

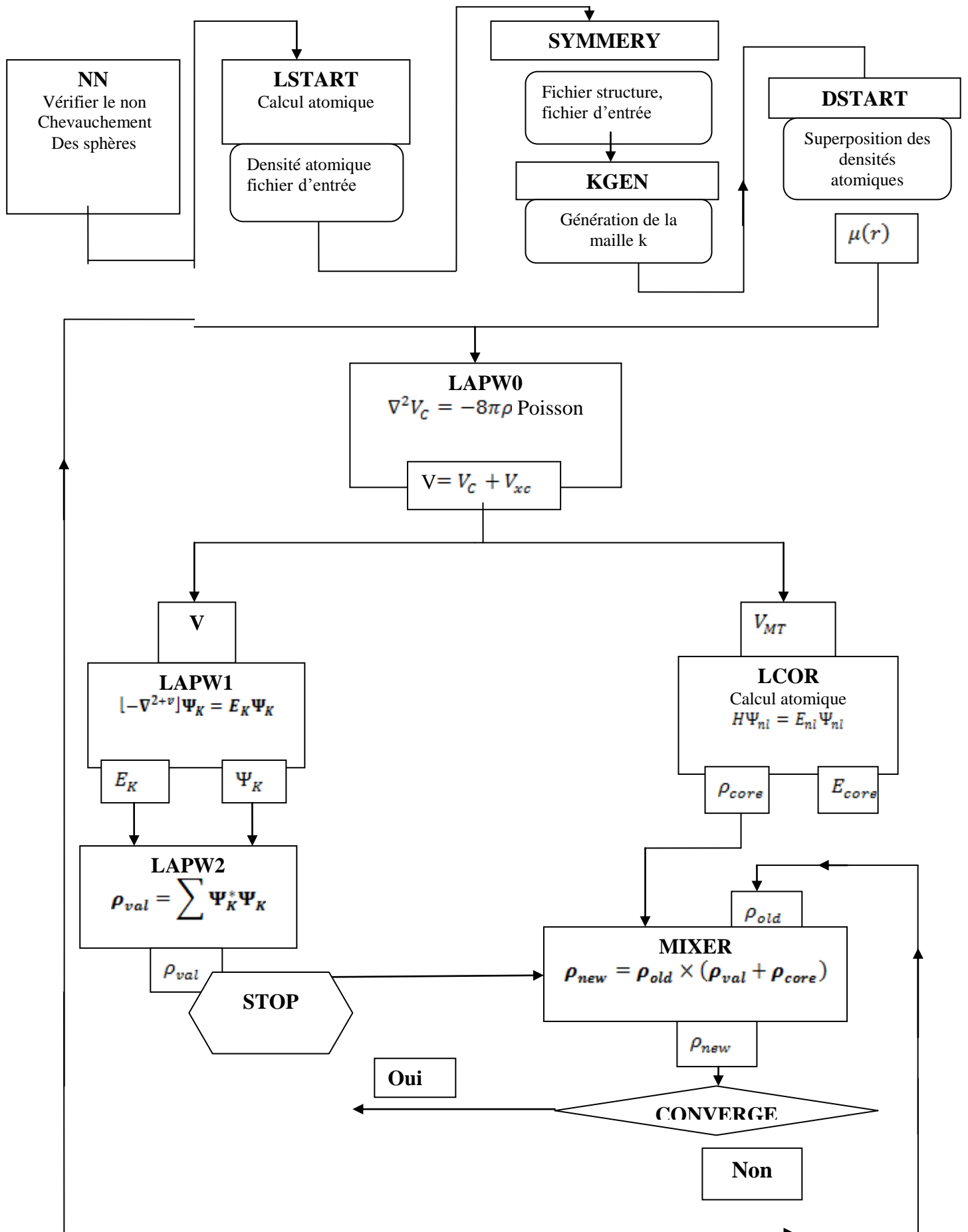
LAPW2 : il calcule les densités de valence pour les valeurs propres.

LOCORE : il calcule les états et les densités de cœur.

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

II-11-3 -Détermination des propriétés : une fois le calcul auto-cohérent achevé, les propriétés de l'état fondamental (densité de charges, structure de bandes, propriétés optiques ...etc.) sont alors déterminées.

Figure I.5: *L'organigramme du code WIEN.*



Chapitre III

- Introduction:

Avec l'événement des nouvelles techniques de croissance très performées, la notion binaire (un mélange de deux ou plusieurs matériaux) a connu son apogée avec les matériaux semi-conducteurs I-V. L'utilisation de ces derniers dans les domaines de la micro et l'optoélectronique ayant encouragé à développer un grand travail théorique et expérimental.

Ces matériaux constituent les éléments de base des émetteurs et des récepteurs cellulaires. Parmi ceux-ci, les semi-conducteurs I-chlorure (LiCl, RbCl) sont aujourd'hui largement utilisés par l'industrie à cause de leurs propriétés électroniques et optiques.

1- Définition des semi-conducteurs I-V :

Les matériaux semi-conducteurs I-V sont des corps composés, formés à partir d'un élément de la première colonne (I) et d'un élément de la septième (V) colonne de la classification périodique de Mendeleïev. Le tableau (III-1) regroupe un extrait de cette classification (les chiffres en haut et bas représentent respectivement le nombre atomique et la masse atomique). Ainsi de nombreux composés binaires peuvent être réalisés.

Tableau III-1 : Extrait de la classification périodique des éléments.

I	IV	V
${}_{6.941}^3\text{Li}$	${}_{12.01}^6\text{C}$	${}_{18.998}^9\text{F}$
${}_{22.99}^{11}\text{Na}$	${}_{28.09}^{14}\text{Si}$	${}_{35.453}^{17}\text{Cl}$
${}_{39.092}^{19}\text{K}$	${}_{72.59}^{32}\text{Ge}$	${}_{79.904}^{35}\text{Br}$
${}_{85.468}^{37}\text{Rb}$	${}_{118.69}^{50}\text{Sn}$	${}_{126.90}^{53}\text{I}$

2- Les composés binaires, ternaires et quaternaires des S/C I-V**2-1- Les composés binaires:**

L'étude de propriétés des composés binaires, et en particulier de la structure de bandes montre que les éléments les plus légers donnent des composés dont laquelle la bande interdite est large et indirecte, et dans laquelle la masse effective des électrons est élevée.

Les composés contenant du Lithium, de Rubidium ou de chlore entrent dans cette catégorie; ils ont en général peu d'intérêt pour l'électronique rapide [1], qui demande des semi-conducteurs à forte mobilité de porteurs ou pour l'optoélectronique où une structure de bande directe est nécessaire pour que les transitions optiques soient efficaces. [2] les matériaux binaires semi-conducteurs sont classés en plusieurs groupes suivant le nombre constituant : matériaux binaire de la forme AB.

2-2- Les composés ternaires et quaternaires:

L'intérêt pratique des semi-conducteurs I-V est encore considérablement renforcé par la possibilité de réaliser des alliages par substitution partielle de l'un

des éléments par un autre élément de la même colonne. On sait par exemple obtenir des alliages ternaires, ou quaternaires qui sont identifiés de la façon suivante:

Ternaires : S'il y a substitution de 2 atomes sur l'un des sous réseaux, soit $A_x B_{1-x} C$ par exemple $Li_x Rb_{1-x} Cl$ lorsque la composition exacte compte peu, on écrit tout court $LiRbCl$.

Quaternaires 1+3 : S'il y a substitution de 3 atomes sur l'un des sous réseaux soit:



Quaternaires 2+2 : S'il y a substitution de 2 atomes sur chacun des deux sous réseaux, soit $A_x B_{1-x} C_y D_{1-y}$.

Ces alliages sont caractérisés par la présence de deux coefficients stœchiométriques x et y .

La plupart des solutions solides ainsi réalisées sont complètes, la loi de Vegard (relation linéaire entre le paramètre de réseau et la composition) est approximativement suivie, et on observe une évolution progressive et régulière des propriétés (dont la bande interdite et les paramètres cristallins) en fonction du taux de substitution.

III-1 Généralités sur le chlorure de lithium:

Le chlorure de lithium est un composé chimique de formule $(LiCl)$. Ce sel est un composé typiquement ionique. La petite taille de l'ion Li^+ donne lieu à des propriétés que n'ont pas les autres chlorures de métaux alcalins comme une extraordinaire solubilité dans les solvants polaires (830 g.l⁻¹ d'eau à 20°C) et ses propriétés hygroscopiques.

III-1-1 Structure chlorure de sodium (NaCl)

Ou encore la phase B1, ce type de structure est constitué d'un nombre égal d'ions de sodium et d'ion de chlorure (Figure I.1), placé alternativement sur les points d'un réseau cubique simple, de telle façon que chaque ion possède six ions de l'autre espèce comme plus proches voisins. Son groupe d'espace est le ***Fm-3m*** de numéro 225. Le réseau de Bravais de cette structure est cubique à face centrée (CFC) dont la base comporte un atome de Na et un atome de Cl séparés par une demi diagonale du cube. On retrouve quatre fois cette base dans chaque cube élémentaire, les atomes ayant les positions suivantes [5]:

Cl : $(0, 0, 0)$; $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$; $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$; $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

Na : $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$; $(0, 0, \frac{1}{2})$; $(0, \frac{1}{2}, 0)$; $(\frac{1}{2}, 0, 0)$.

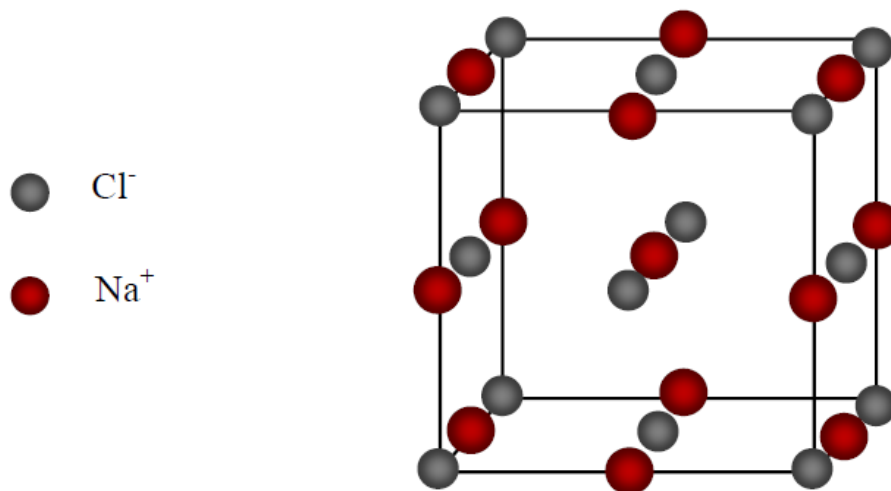


Figure. III.1.1 : Structure de type chlorure de sodium NaCl (B1).

III.1.2 Structure chlorure de césium (CsCl)

La structure chlorure de césium est représentée sur la figure I.2, c'est la phase B2. La maille primitive contient une seule molécule, les atomes étant placés aux positions $(0,0, 0)$ et $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ du réseau cubique simple. Chaque atome est le centre d'un cube d'atomes de l'espèce opposée, donc le nombre de coordination est huit [5]. Le groupe d'espace de cette structure est ***Pm-3m*** de numéro 221

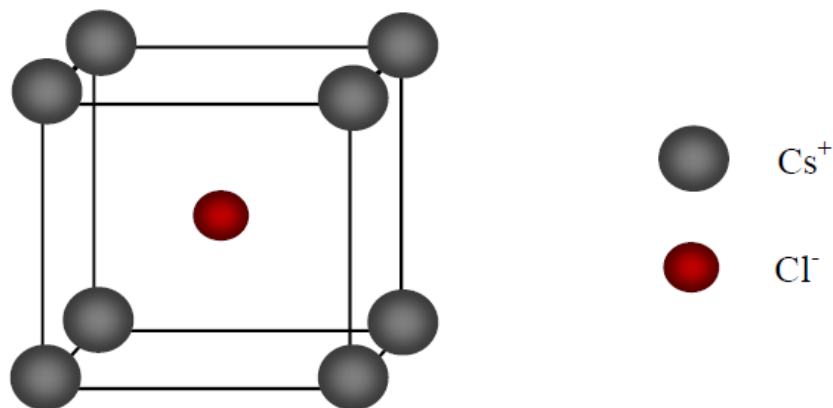


Figure. III.1.2 : Structure de type chlorure de césium CsCl (B2).

III.1.3 Structure cubique du zinc blende (ZnS)

Cette structure est obtenue en plaçant les atomes de Zn et de S sur le réseau du diamant de tel sort que chaque atome possède quatre atomes de l'autre espèce comme plus proche voisins. Elle peut être vue comme deux structures CFC

décalées l'une par rapport à l'autre d'un quart de diagonale du cube (figure I.3), elle présente la phase B3. Son groupe d'espace est $F-43m$ de numéro 216. Les positions des atomes sont :

Zn : $(0, 0, 0)$; $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$; $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$; $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

S : $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$; $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$; $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$; $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$.

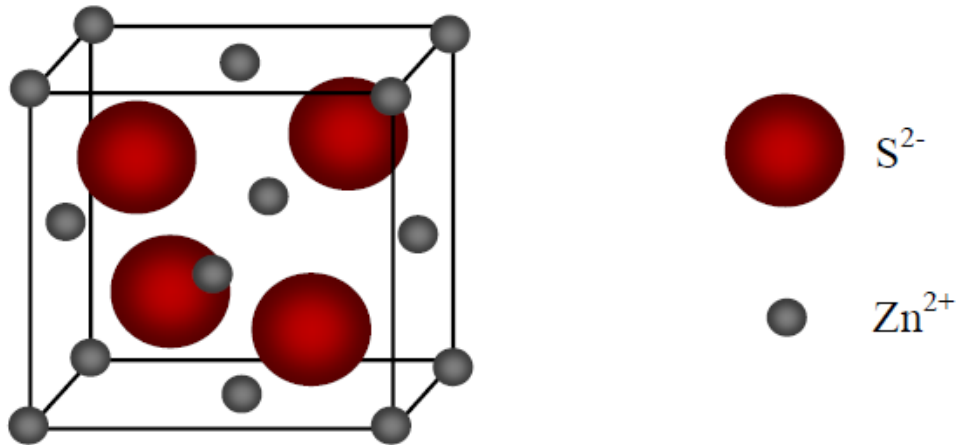


Figure. III.1.3 : Structure cubique du zinc blende ZnS (B3).

III-2 Propriétés structurales:

Le lithium et le chlore sont les deux éléments du tableau périodique entourant l'élément carbone. Les phases de LiCl sont, par conséquent, iso électroniques de celles du carbone expliquant les grandes similitudes existantes entre le lithium de chlore et le carbone.

Le chlorure de lithium cristallise dans un système cubique faces centrées (F) de paramètre de maille $a=564$ pm .Sa masse volumique est de $\rho=2.165$ g.cm⁻³ . Les rayons de ses constituants sont :

- $r_{Na^+}=99$ pm
- $r_{Cl^-}=181$ pm
- La compacité du cristal est de $\zeta=0,644$
- La coordinence du sodium est de 6 est celle de l'ion chlorure est de 6

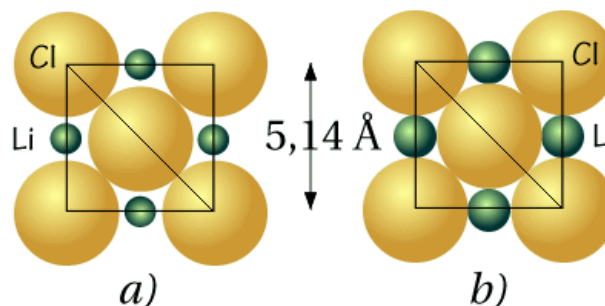


Figure III.2 : structure et paramètre de maille du composé LiCl

III-3- Présentation de matériaux :

Le chlorure de lithium est un composé chimique de formule LiCl ce sel est un composé typiquement ionique. La petite taille de l'ion Li^+ donne lieu à des propriétés qui sont notables par rapport aux autres chlorures de métaux alcalins comme une extraordinaire solubilité dans les solvants polaires (830 g.L^{-1} de eau à 20°C) et ses propriétés hygroscopiques.

Le sel forme des hydrates cristallins contrairement aux autres métaux alcalins. On connaît des mono-, tri- et penta-hydrates. Il absorbe jusqu'à quatre équivalents d'ammonium comme n'importe quel chlorure ionique, les sources d'ion chlorure par exemple pour former un précipité avec le nitrate d'argent $\text{LiCl} + \text{AgNO}_3 = \text{AgCl} + \text{LiNO}_3$

-Le chlorure de lithium est produit par attaque de carbonate de lithium avec l'acide chlorhydrique on peut aussi utiliser la réaction très endothermique du lithium avec le chlore ou le chlorure d'hydrogène on hydrolyse pour diminuer l'hydrolyse. Le LiCl est préparé à partir de l'hydrate avec du chlorure d'hydrogène chaud.

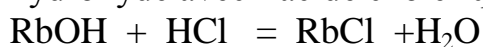
Le chlorure de lithium est utilisé principalement pour produire du lithium métallique par électrolyse d'un bain de LiCl/KCl fondus à 600°C . Il forme un eutectique avec KCl à $59,2 \text{ m}$. qui fond à 353°C , LiCl est aussi utilisé comme fondant de soudure pour l'aluminium dans les pièces d'automobile. Il est utilisé comme desséchant pour l'air dans des applications spécialisées, le LiCl est utilisé en synthèse organique par exemple dans la réaction de Stille il est aussi utilisé pour la précipitation de LARN d'extraits cellulaires. Il est utilisé aussi dans les cycles frigorifiques ($\text{H}_2\text{O/LiCl}$) des machines à absorption.

-Les sels de lithium affectent le système nerveux central. À un certain moment des années 40, le chlorure de lithium fut produit pour substituer le sel de cuisine mais il fut interdit après que l'on s'aperçut de sa toxicité. Doses tératogènes, 50mg pendant les jours 1,4,7,9 de gestation des rates et 20 mg jusqu'au 17^e jr. malformations des yeux, de l'oreille interne, des fontanelles palatines.

-Le chlorure de rubidium est un composé chimique de formule RbCl c'est le sel de rubidium le plus utilisé. Cet halogénure alcalin est un sel qui est utilisé dans divers domaines, de l'électrochimie à la biologie moléculaire.

À l'état solide, le chlorure de rubidium cristallise selon 3 phases du système cristallin cubique. Les structures blende, sel au chlorure de sodium et cubique primitive interpénétrée au chlorure de césium.

-Le chlorure de rubidium est généralement préparé par réaction de son hydroxyde avec l'acide chlorhydrique suivi d'une recristallisation.



-Le chlorure de rubidium est utilisé en biochimie en tant que bio-marqueur, remplace le potassium présent dans les organismes vivants par le rubidium qui n'est présent qu'en très petites quantités.

Résultats et discussions

III-2.1- Introduction :

Le chlorure de lithium et le chlorure de rubidium cristallisent dans la structure NaCl, on effectue pour cette structure la coordination des atomes de lithium (${}^3\text{Li}$) et d'élément de chlore (${}^{17}\text{Cl}$) est de 6. la structure de type NaCl est composée de deux sous-réseaux cubiques faces centrées d'atomes de chlore (Cl) et d'éléments (${}^3\text{Li}$. ${}^{37}\text{Rb}$) décalés de $a/2$. pour les deux composés LiCl , RbCl le groupe d'espace est le $Fm\bar{3}m[1]$

III-2.2- Détails de calculs :

Les méthodes ab- initio permettent de décrire le comportement énergétique des matériaux à partir des premiers principes. Il suffit en effet de connaître la composition des matériaux pour pouvoir les simuler à partir de la résolution des équations de la mécanique quantique. La connaissance des propriétés structurales des matériaux est d'importance capitale dans les calculs pour la prédiction et la compréhension de leurs différentes propriétés physiques de point de vue microscopique.

Pour étudier les propriétés structurales, électroniques des matériaux, il est essentiel d'étudier en premier, celles des binaires.

Dans ce travail, les calculs ont été effectués sur nos binaires LiCl et RbCl avec le code Wien2k [1]. Dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), nous avons utilisé l'approximation de la densité locale (LDA) dans la phase cubique face centrée (voir la figure II-1) [2] pour déterminer le potentiel d'échange et corrélation.

La configuration électronique pour chaque matériau a été prise de telle sorte que l'état Li ($\text{He } 1s^1$) , Cl : ($\text{Na } 3s^2 3p^5$) , Rb ($3d^{10} 4s^2 4p^6 5s^1$) soient considérés comme étant des états de valence et le reste sont considérés comme des états de cœur . Dans ce contexte, notre étude a pour but de calculer par la méthode FP-LAPW les propriétés structurales (paramètre de maille, module de compressibilité, et sa dérivée) et électroniques à l'équilibre des composés LiCl , RbCl.

Les valeurs des rayons muffin-tin (RMT) et le nombre des k points spéciaux de la zone de Brillouin pour la structure NaCl des deux binaires LiCl et RbCl sont représentés dans le tableau suivant:

Tableau III-2 : paramètres constitutifs de Li, Cl et Rb utilisés dans nos calculs effectués par la méthode FP-LAPW pour les différentes phases (1 u.a=0.529177 Å⁰ et 1Ry=13.605814).

	Cut-off (Ry)	Nombre des points k	RMT (u.a)		
			Li	Cl	Rb
LiCl	7	1500	1.5	1.5	
RbCl	7	1500		1.5	1.5

III-3.1 -Les propriétés structurales :

L'optimisation des binaires dans la structure NaCl est simple, le seul variable est le paramètre du réseau, Alors que nous avons commencés notre calcul en calculant l'énergie totale en fonction du volume V. Nous avons effectué à l'aide du code WIEN2K un calcul self-consistent de l'énergie totale pour plusieurs valeurs du paramètre du réseau *a* prises au voisinage de la valeur expérimentale. Dans nos calculs, l'optimisation structurale nécessite la détermination de l'état fondamental, ce qui a conduit à définir les paramètres structuraux (*a* en Å⁰), le module de compressibilité (*B*) et sa dérivée (*B'*). Ces paramètres sont calculés en ajustant l'énergie totale en fonction du volume par l'équation de Murnaghan [3]:

$$E(V) = E_0 + \left[\frac{B_0 V}{B'_0 (B'_0 - 1)} \right] * \left[B'_0 \left(1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right] \quad \text{III.1}$$

Ou

*E*₀ : est l'énergie totale à l'équilibre.

*B*₀ : est le module de compression à l'équilibre

*V*₀ : est le volume à l'équilibre.

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

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad \text{II.2}$$

Les paramètres de réseaux, les modules de compressibilités ainsi que leurs premières dérivées sont illustrés dans le tableau (II.2) pour les binaires LiCl et RbCl respectivement.

Tableau III-3: Les paramètres de réseau d'équilibres, les modules de Compressibilité et leurs premières dérivées des binaires LiCl et RbCl dans la structure zinc blende.

Nos calcul	
LiCl	LDA
a (Å ⁰)	5.13
V(A ⁰) ³	206.67
B (GPa)	40.48
B'	4.21
RbCl	LDA
a (Å ⁰)	6.69
V (Å ⁰) ³	438.11
B (GPa)	21.56
B'	4.93

On remarque, que le chlorure de lithium possède un petit paramètre de réseau (5.13 Å⁰) et un grand module de compressibilité (40.48 GPas). En revanche, le chlorure de rubidium possède un grand paramètre de réseau (6.65 Å) et un petit module de compressibilité (21.56 GPas).

La variation de l'énergie totale de ces matériaux en fonction de volume pour la structure NaCl est représentée dans les figures suivantes

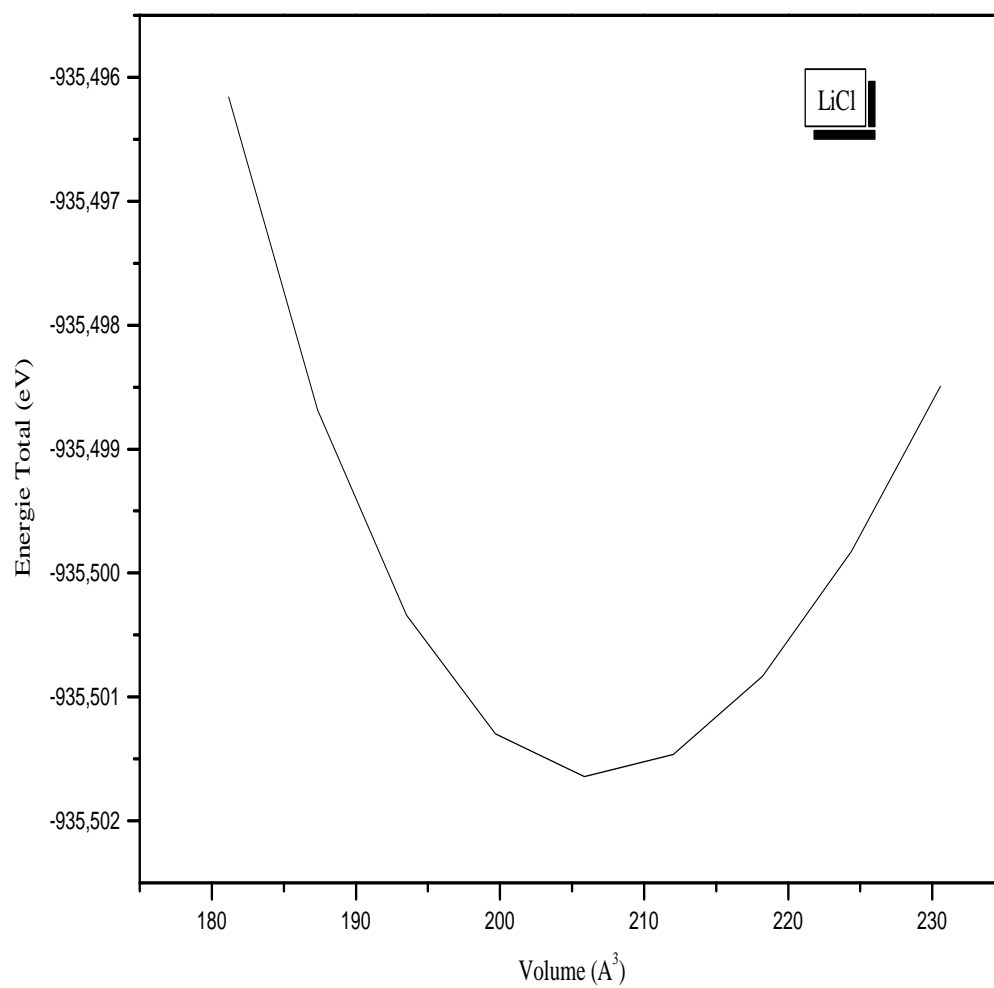


Figure III-3 : variation de l'énergie totale du LiCl en fonction de volume.

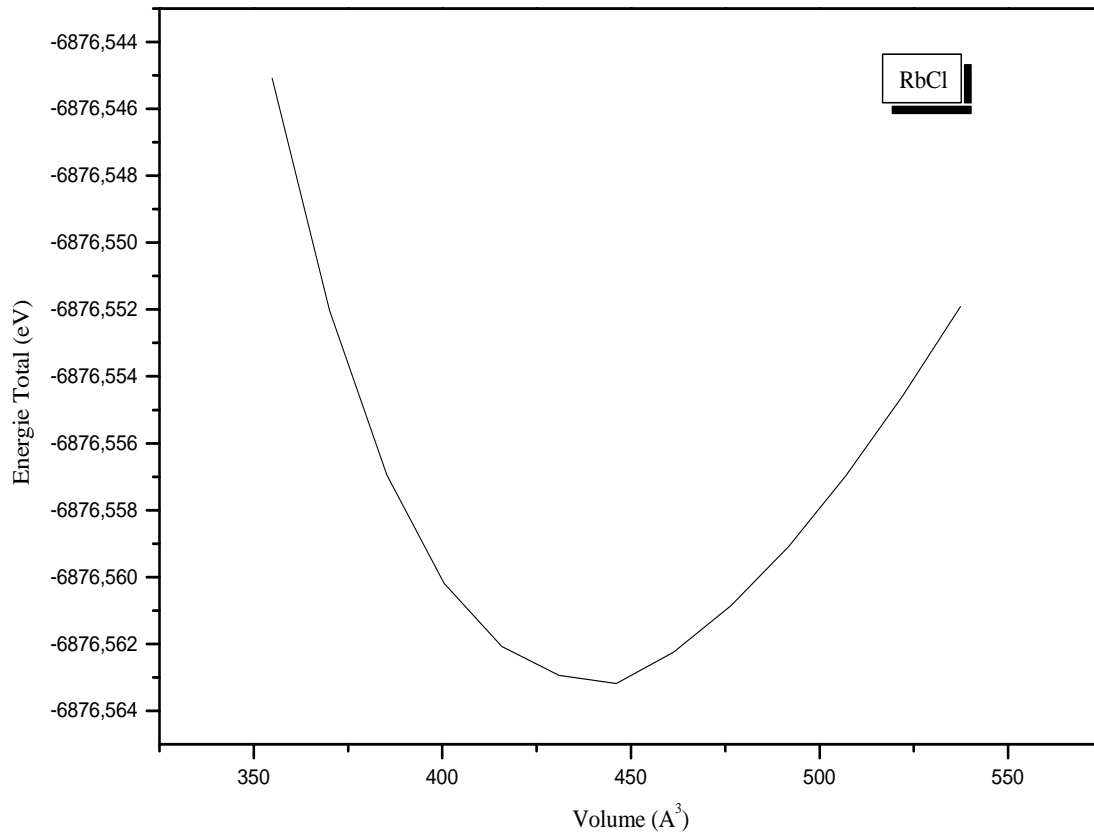


Figure III-4 : variation de l'énergie totale de RbCl en fonction de volume.

III-4- Les Propriétés Electroniques :

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre par la suite la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ces matériaux. Ces propriétés comprennent les structures de bandes, les densités d'états et les densités de charges.

III-4-1 La Structure de Bande :

La connaissance de la structure de bande d'un semi-conducteur est le paramètre essentiel pour la réalisation des dispositifs. Un des points important de la structure de bande est la valeur de l'énergie séparent le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction (dite gap).

Nous avons calculé les structures de bande électroniques du chlorure de lithium et le chlorure rubidium à leurs constantes de réseau d'équilibre à différents hauts points de symétrie dans la zone de Brillouin en utilisant l'approximation de la densité locale (figures II-5, II-6)

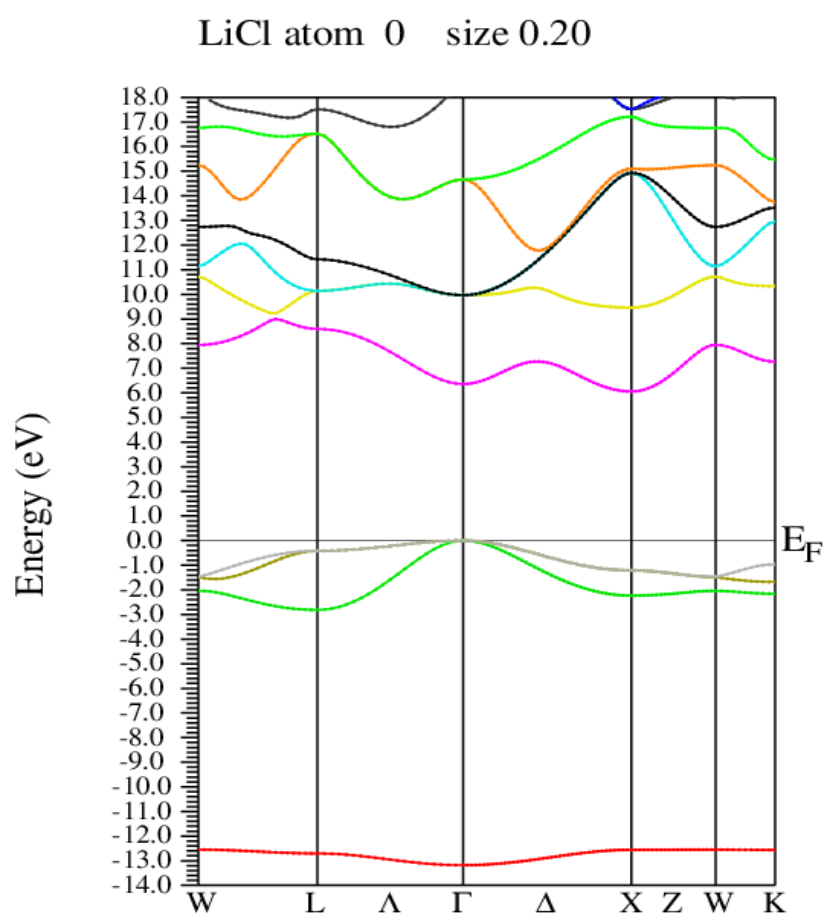


Figure III.5: Structures de bandes de LiCl (en eV) calculées par la LDA

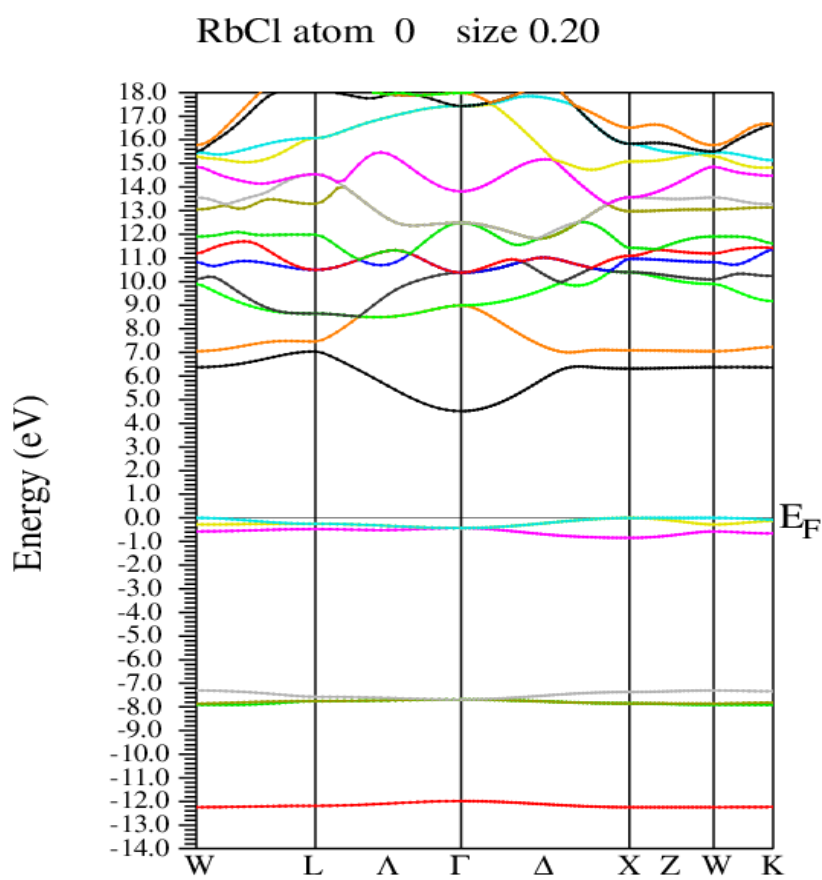


Figure III.6: Structures de bandes de RbCl (en eV) calculées par la LDA

D'après les figures (II-4), nous remarquons pour le chlorure de rubidium dans la phase NaCl que le maximum de la bande de valence se trouve au point Γ et le minimum de la bande de conduction se trouve au point Γ , ce qui implique que c'est un semi-conducteur à gap direct. La même constatation pour le chlorure de Lithium le maximum et le minimum de la bande de valence et de conduction se trouvent au point Γ , ce qui montre que le matériau a un gap direct, ainsi nous obtenons un gap direct pour les deux composés LiCl et RbCl.

On a cité les valeurs du gap trouvées par notre calcul pour LDA dans le tableau suivant :

Tableau III-4 : Calcul énergie de gap Γ et X des composés LiCl, et RbCl

Composés	LiCl	RbCl
E_{Γ} (eV)	6.20	4.72
$E_{\Gamma X}$ (eV)	5.60	5.51

II-4-2. La densité d'états (DOS)

La densité d'états d'un solide peut être définie comme un nombre d'états par unité d'énergie, comme la distribution des états électroniques du système en fonction de l'énergie. Dans un système périodique, les niveaux d'énergie d'un électron sont décrits en termes de fonctions continues E_n, k (ou $E_n(k)$) qui ont la périodicité du réseau réciproque. Ces fonctions $E_n(k)$ définissent la structure de bande du solide étudié. L'entier n est un indice discret, appelé indice de bande, et k est une variable continue de l'espace des k (espace réciproque), limitée à la première zone de Brillouin. La densité d'états totale d'un solide est directement liée à sa structure de bande du solide. Elle est définie par:

$$n(E) = \sum_n \int_{BZ} \frac{d^3 k}{4\pi^3} \delta(E - \varepsilon_n(k))$$

Pour mieux comprendre la structure de bande, il est intéressant de déterminer les spectres des densités d'états totale et partielle afin d'analyser et connaître le type de hybridation et les états responsables de la liaison.

Dans notre étude, le calcul de la densité d'états apparaît comme un moyen de vérifier la validité des diagrammes de bandes sur toute la zone de Brillouin, et pas seulement sur des directions privilégiées. La densité d'états de chaque

composé a été calculée par l'approximation LDA, les courbes sont similaires avec quelques différences dans les détails.

Les densités d'états totales et partielles projetées, calculées par la LDA pour les composés LiCl, RbCl sont respectivement illustrées sur les figures II.7 II.8 .

La confrontation de la densité d'état totale de chaque matériau à sa structure de bande est présentée sur les figures (II.6, II-7 avec (l'approximation LDA) et (II.8, II-9 avec (l'approximation LDA) montre le bon accord . Les parties les plus profondes de la bande de valence dans les composés LiCl, RbCl sont situées dans les gammes d'énergies (-14.0 -11.0 eV) et (-14.0 -11.11 eV) respectivement. Ce pic correspond à la plus basse bande de valence montrée sur la courbe relative à la structure de bandes; et sa largeur provient de la région entourant le point Γ dans la zone de Brillouin, où la dispersion est assez appréciable.

La largeur de la bande de valence a été déterminée par l'approximations LDA, . Au vu des résultats obtenus, le composé LiCl a la plus large bande de valence, par conséquent ce matériau a un comportement plus ionique que le RbCl.

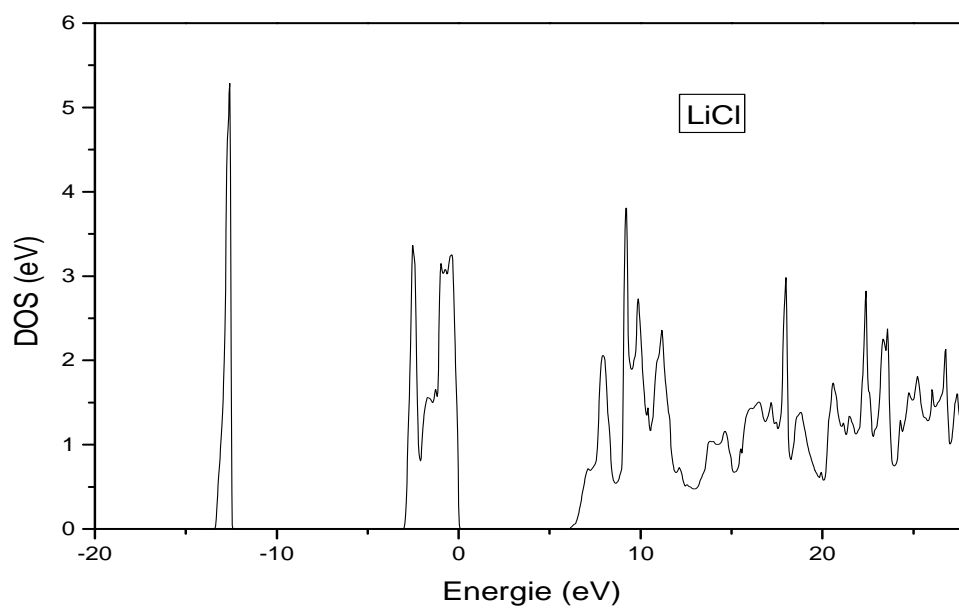


Figure III.7: Densité d'états du composé LiCl, en utilisant la GGA.

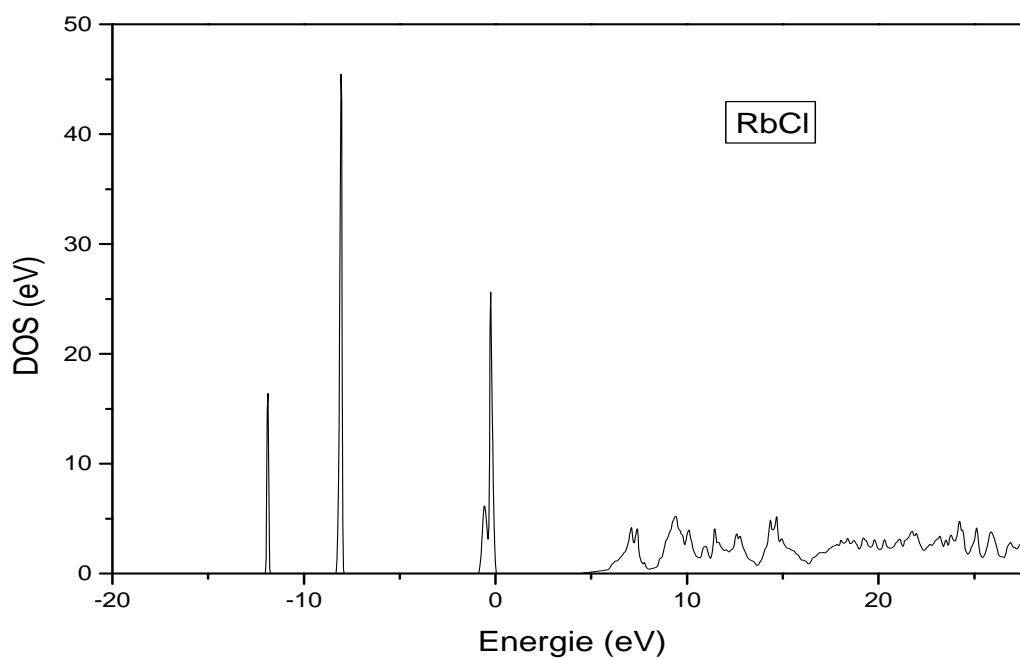


Figure III.8: Densité d'états du composé RbCl, en utilisant la GGA

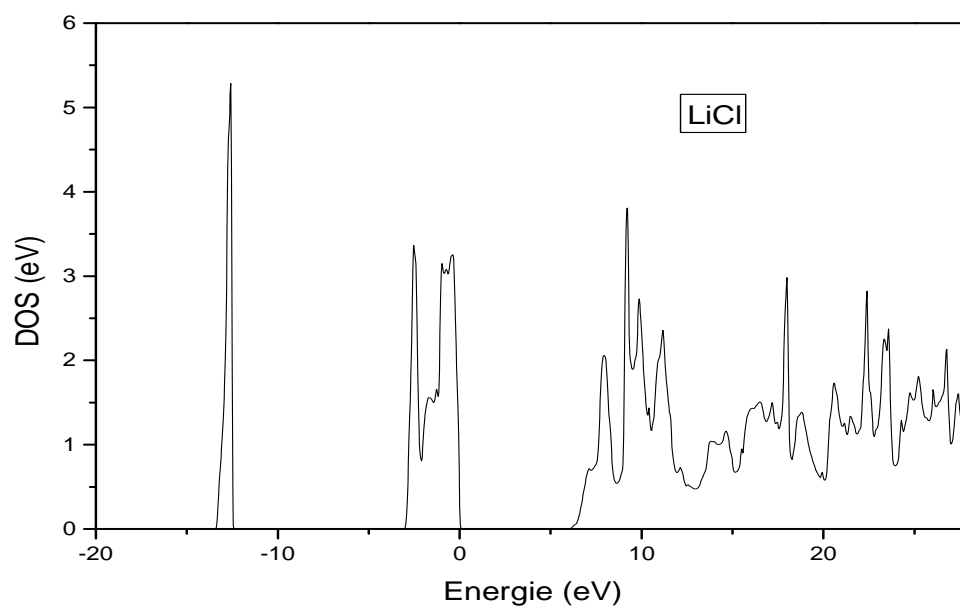


Figure III.9: Densité d'états du composé LiCl, en utilisant la LDA.

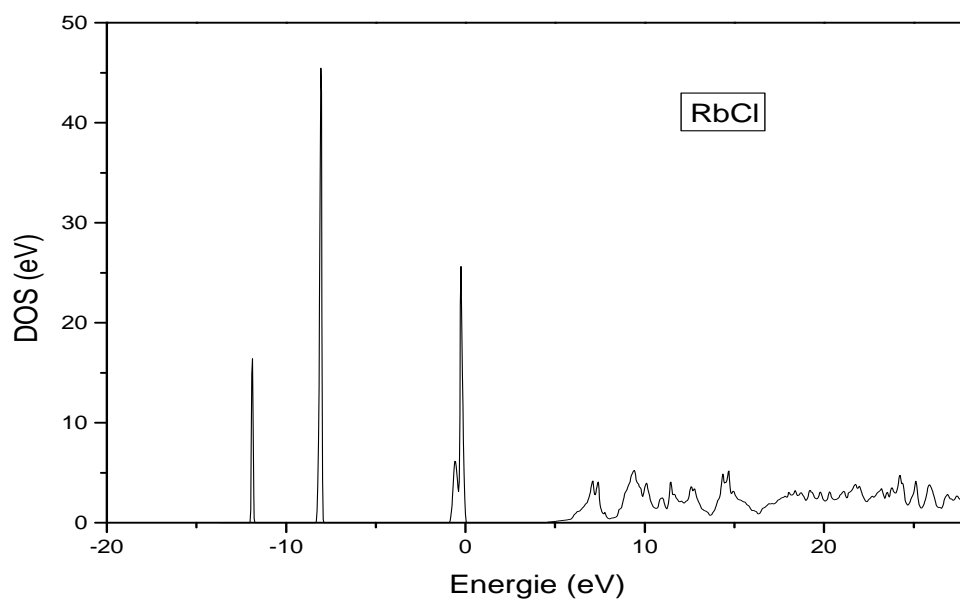


Figure III 10 : Densité d'états du composé RbCl, en utilisant la LDA.

III.5. Propriétés optiques

Dans cette partie, nous verrons que notre connaissance du comportement des électrons va jusqu'à nous expliquer la réflexion de la lumière par certains solides, alors que quelques-uns l'absorbent et que d'autres sont transparents. Elle nous apporte aussi l'explication pour certains solides de pouvoir sous certaines conditions, émettre de la lumière [23].

Plusieurs domaines dans lesquels la lumière réagit avec la matière sont évidemment d'intérêt pratique. L'étude des propriétés optiques des solides (absorption, réflexion, transmission...) a été prouvée pour être un outil puissant pour la compréhension de la structure électronique et atomique de ces matériaux [24].

III.5.1 Rappel théorique

III.5.1.1. Interaction rayonnement matière :

Les interactions rayonnement-matière, et plus particulièrement lorsqu'il y a échange d'énergie, comme c'est le cas dans les composants optoélectroniques, la représentation corpusculaire du rayonnement est mieux adaptée. Einstein a suggéré que l'énergie du rayonnement n'était pas étalée dans tout l'espace mais concentrée dans certaines régions se propageant comme des particules qu'il a appelées des photons. L'énergie du photon est donnée par [25] :

$$E = h \nu = \hbar \omega$$

III.5.1.2. La réflexion des ondes planes

Si une onde plane se propage entre deux milieux avec des constants diélectriques différents, elle sera divisée en deux, une onde réfléchie et une onde réfractée. L'indice de réfraction complexe N est donné par :

$$N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega)$$

$n(\omega)$: étant l'indice de réfraction réelle.

$k(\omega)$: est l'indice d'atténuation appelé aussi coefficient d'extinction.

Pour une incidence normale du rayonnement sur la surface d'un solide le coefficient de réflexion s'écrit:

$$R = \left| \frac{N-1}{N+1} \right|^2 = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}$$

Pour $k = 0$ n est réel le coefficient de réflexion devient:

$$R = \left| \frac{N-1}{N+1} \right|^2 = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2}$$

III.5.2. Propriétés diélectriques:

La réponse des électrons d'un solide peut être décrite macroscopiquement, par la constante diélectrique complexe $\varepsilon(\vec{k}, \omega)$, qui relie le vecteur champ électrique \vec{E} à l'induction électrique dans le solide \vec{D}

Cette fonction a des conséquences importantes sur les propriétés Physiques des solides.

Les relations reliant la partie réelle et imaginaire de la constante diélectrique sont appelés relations de Kr amers-Koning. Le constant diélectrique complexe est donné par [27-30]:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i \varepsilon_2$$

Elle relie le vecteur champ électrique \vec{E} au déplacement dans le solide \vec{D} Par la relation.

$$\vec{D}(\vec{k}, \omega) = \varepsilon(\omega) \vec{E}(\vec{k}, \omega)$$

Ceci est strictement valable que pour les composés isotropes, c'est le cas des matériaux étudiés dans ce travail car ils cristallisent dans un système cubique.

La partie imaginaire ε_2 traduit l'absorption du matériau tandis que la partie réelle ε_1 est liée à la polarisation du milieu.

La partie imaginaire ε_2 pour une fréquence ω est proportionnelle à la somme de toutes les transitions entre états occupés et états vides séparés en énergie par $\hbar\omega$ [31-33]:

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

où les $\langle i|M|j \rangle$ représentent les composantes de la matrice du moment dipolaire, i et j sont les états initial et final respectivement, f_i est la fonction de distribution de Fermi du $i^{\text{ème}}$ état et E_i est l'énergie de l'électron du $i^{\text{ème}}$ état. Le

produit $|\langle i|M|j \rangle|^2 f_i(1-f_j) = P_{vc}$ est l'élément de matrice représentant la probabilité de transition entre les états i de la bande de valence et les états j de la bande de conduction. La conservation de l'énergie au cours des transitions est représentée par la fonction de Dirac: $\delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$.

Les parties réelle et imaginaire ne sont pas indépendantes, elles sont liées entre elles par les relations de Kramers-Kronig [34, 35]:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{(\omega'^2 - \omega_{12})} d\omega'$$

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_1(\omega') - 1}{(\omega'^2 - \omega_{12})} d\omega'$$

Dans ces équations, la dispersion dans l'espace (variation avec k) est négligée, car pour la plupart des phénomènes optiques, la longueur d'onde de la lumière est grande comparée aux dimensions du système. Ces résultats ne sont valables également qu'en absence de champ magnétique.

Dans le cas d'un milieu isotrope ou d'un cristal cubique ε se réduit à un scalaire, la réponse du

Système à une onde plane électromagnétique peut alors être décrite à

L'aide d'un indice de réfraction scalaire complexe :

$$N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega).$$

Ces deux grandeurs sont liées par la relation: $\varepsilon = N^2$.

avec:

$$\varepsilon_1(\omega) = n^2 - k^2$$

$$\varepsilon_2(\omega) = 2nk$$

Les grandeurs $n(\omega)$ et $k(\omega)$ sont appelées respectivement l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction. Elles sont définies par les relations suivantes [36-38]:

$$n(\omega) = \left\{ \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right\}^{\frac{1}{2}}$$

$$k(\omega) = \left\{ \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} - \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} \right\}^{\frac{1}{2}}$$

Le coefficient d'absorption α correspond à l'énergie absorbée par unité de temps, de volume et divisée par le flux énergétique. Il est défini par l'équation suivante:

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$$

α est relié à ε_2 par la relation:

$$\alpha = \frac{\varepsilon_2 \omega}{c n}$$

Où c est la vitesse de la lumière dans le vide.

III.5.3 Détermination de la fonction diélectrique par le code Wien2k

Pour bien représenter les propriétés optiques, il est nécessaire d'utiliser un échantillonnage le plus fin possible de la zone de Brillouin. A cet effet, après calcul de la structure électronique par auto-cohérence (« self consistent field », SCF), le calcul des valeurs propres E_i et des vecteurs propres correspondants $|\varphi_{ik}\rangle$ est effectué pour un très grand nombre de points k .

Nous allons maintenant détailler la méthode utilisée dans Wien2k pour le calcul de la fonction diélectrique en nous aidant de la Figure III.11.

- La routine « optic » calcule pour chaque point k et pour chaque combinaison de bande occupée / bande vide, les composantes de la matrice du moment dipolaire. $\langle \varphi_{fk} | e_h \cdot p | \varphi_{ik} \rangle$.

- Le calcul des composantes de ε_2 et l'intégration sur la zone de Brillouin sont effectués par la routine « joint », pour une énergie de transition comprise entre 0 et 40 eV. Notons qu'il est possible de choisir les bandes pour lesquelles nous calculons les transitions possibles. Après détermination du caractère orbitélaire de chaque bande, il est possible de séparer les différentes composantes du spectre de ε_2 . Ceci n'est valable que dans le cas où les caractères des bandes sont bien séparés.

- L'application de la formule de Kramers-Kronig pour le calcul des composantes de ε_1 est effectuée par la routine « Kram ». C'est à ce niveau que l'on donne la valeur de « L'opérateur Scissor » Δc . Cette valeur est déterminée par la différence de gap optique mesuré et de gap optique calculé. Il est aussi possible d'ajouter un élargissement Lorentzien, qui rend compte de l'élargissement expérimental avec le logiciel Wien2k. En encadre les différentes routines du programme et à droite la formule utilisée.

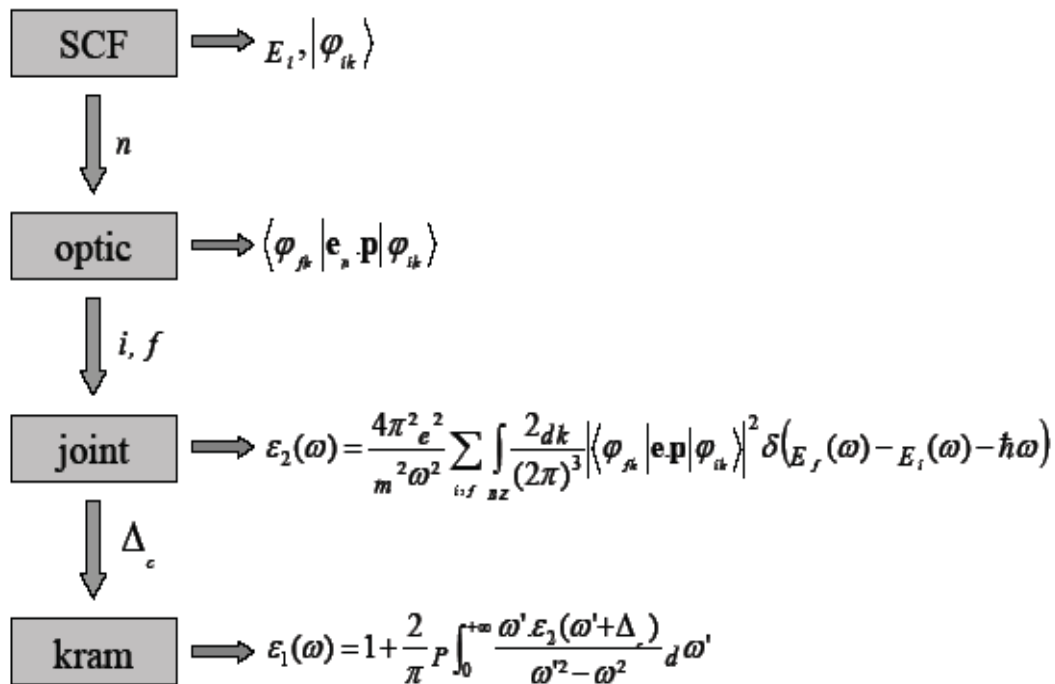


Figure III 11: Schéma des différentes étapes de calcul du constant diélectrique complexe

III.5.4. Résultats et discussions

Pour décrire le comportement des semi-conducteurs LiCl et RbCl soumis à l'effet d'une excitation extérieure (lumière), nous avons calculé la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$. Pour caractériser toutes ces propriétés optiques, il suffit de calculer la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique.

Afin de déceler toutes les transitions optiques possibles, nous avons augmenté le nombre de points spéciaux dans la première zone de Brillouin à 174.

En utilisant le paramètre du réseau optimisé, les calculs ont été effectués en utilisant l'approximation GGA dans une gamme d'énergie allant de 0 à 40 eV pour ε_1 , ε_2 et n .

III.5.4.1. Partie réelle de la fonction diélectrique et indice de réfraction

La variation de la partie réelle ε_1 de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés LiCl et RbCl est représentée sur la figure II.12.

On note que ces spectres optiques représentés dans cette figure sont similaires avec des petites différences (la position et la hauteur des pics). La première structure est un pic d'intensités élevé autour de 5.5 eV pour LiCl, 5.00 eV pour RbCl. La partie réelle de la fonction diélectrique s'annule aux énergies 10.20 eV pour LiCl, 9.8 eV pour RbCl. Le pic principal est suivi par une structure oscillante autour de zéro puis le spectre devient négatif, un minimum suivi par

une lente progression vers zéro aux environs de 10.2 eV pour LiCl, 9.8 eV pour RbCl.

On constate qu'un faible gap énergétique donne une grande valeur de $\epsilon_1(0)$. Ceci peut être expliqué par le modèle de Penn [40] donné par l'expression :

$$\epsilon_1(0) \approx 1 + \left(\frac{\hbar\omega_p}{E_g} \right)^2$$

La figure II.13 montre l'évolution de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie. Les spectres de l'indice de réfraction des composés sont très similaires, Il a une valeur maximale aux énergies 6.64 eV et 4.98 eV pour LiCl et RbCl respectivement. La valeur statique de l'indice de réfraction est de 1.83 et 1.68 pour LiCl et RbCl respectivement. Il est à noter que la valeur statique de l'indice de réfraction (pour une fréquence nulle) diminue avec le changement de l'atome Chlorure de Li à Rb, et que l'indice de réfraction devient très faible à partir d'une énergie égale à 10 eV. Les résultats obtenus par E.A. Albanese [16] utilisant la méthode FP-LAPW; se rapprochent mieux à ceux de l'expérience, ceci est dû au fait que celui-ci a introduit l'interaction spin-orbite dans ses calculs. L'indice de réfraction de ces matériaux a une valeur qui varie de 1.68 à 1.83, dans le domaine de l'infrarouge ce qui rend ces matériaux d'une très grande importance dans l'application optoélectronique.

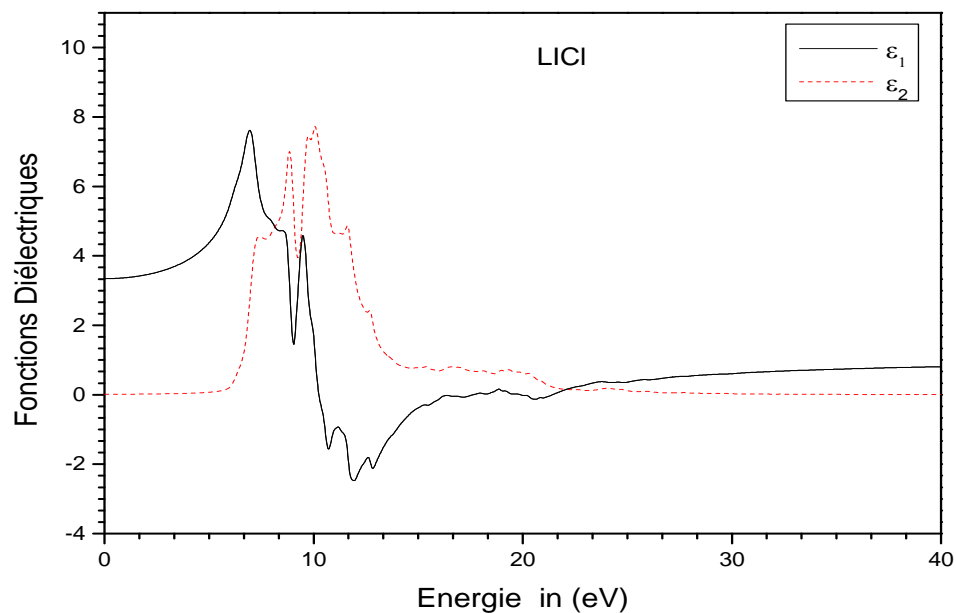


Figure III.12 : Variation de la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour le composé LiCl.

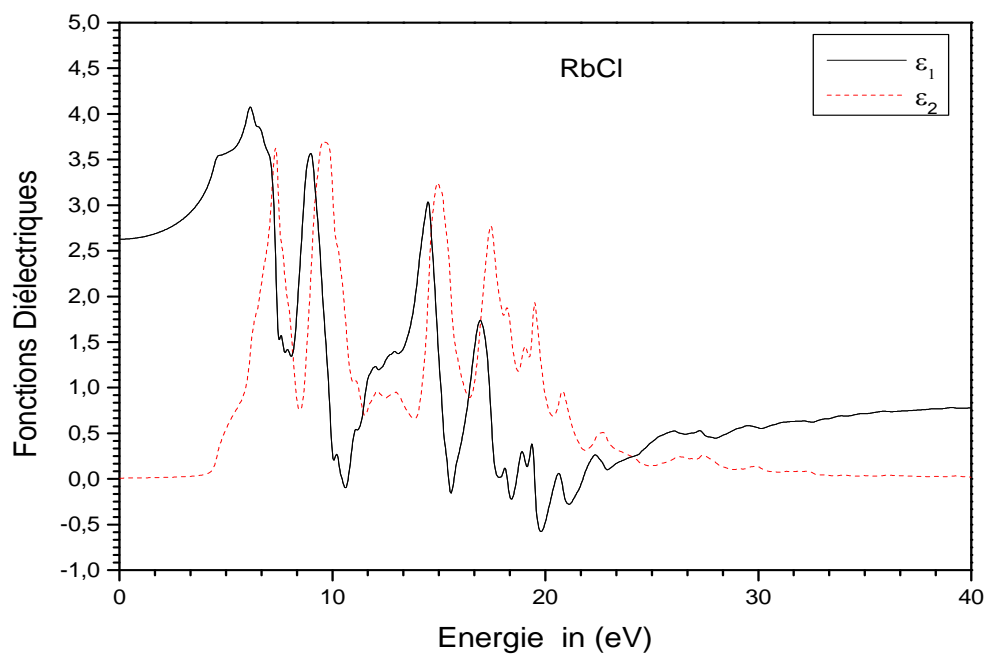


Figure III.13 : Variation de la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour le composé RbCl.

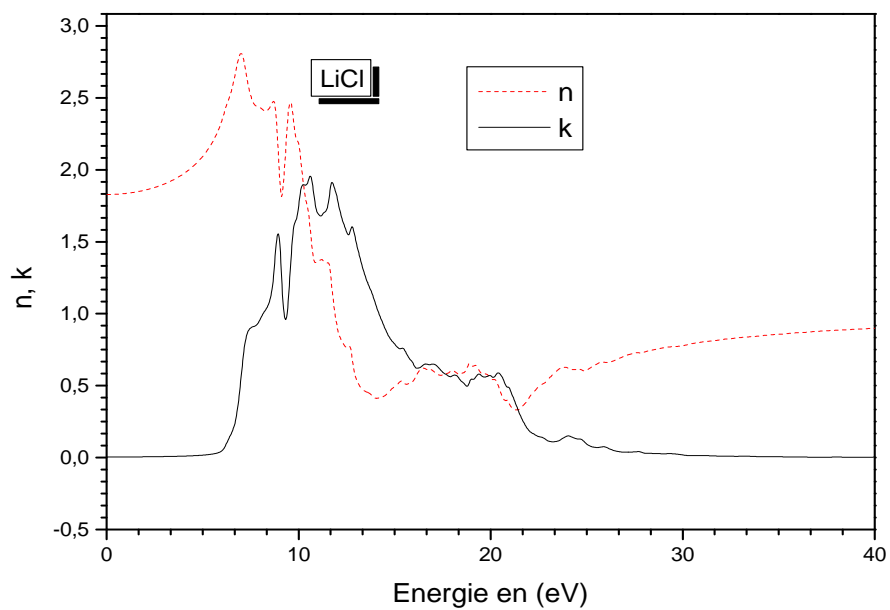


Figure III.14: Variation de l'indice de réfraction et coefficient d'extinction en fonction de l'énergie pour les composés LiCl

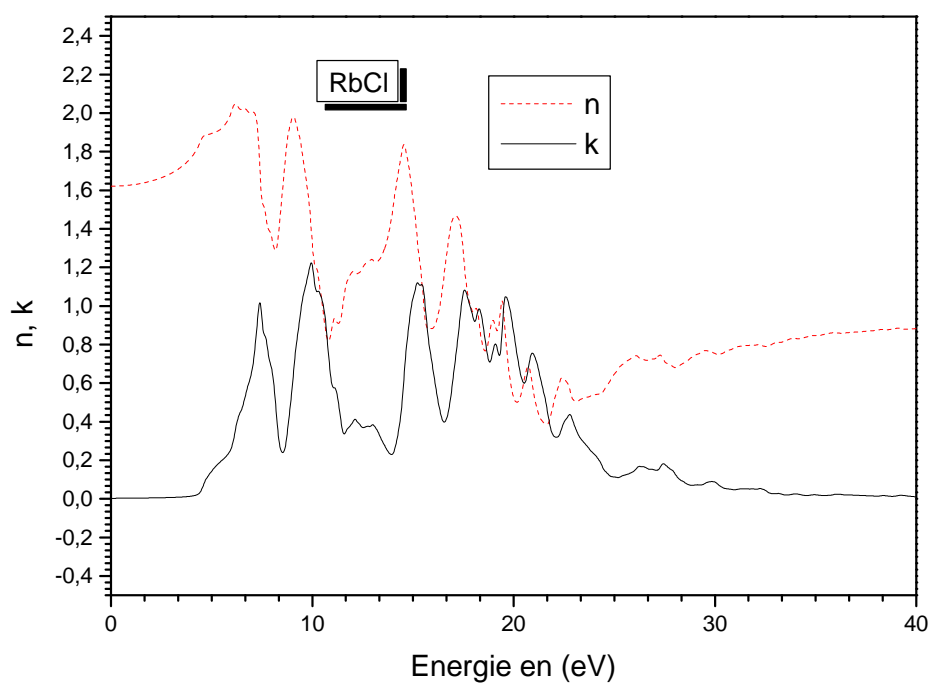


Figure III.15: Variation de l'indice de réfraction et coefficient d'extinction en fonction de l'énergie pour les composés RbCl

III.5.4.2. La partie imaginaire de la fonction diélectrique

La variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique ϵ_2 en fonction de l'énergie est illustrée sur la figure II.14. A partir de cette courbe qui reflète l'absorption du matériau, nous pouvons obtenir les différentes transitions inter bandes.

Nous constatons que l'absorption commence aux énergies 6.2 et 4.5 eV pour les composés LiCl , RbCl respectivement. Par identification avec la structure de bande, ces énergies correspondent aux gaps optiques.

On peut également observer dans ces spectres l'existence d'un pic situé aux énergies 11.0 et 9.0 eV pour ces mêmes matériaux respectivement.

III.5.4.3. Coefficient d'extinction

L'évolution du coefficient d'extinction en fonction de l'énergie des composés étudiés est montrée sur la figure II.15. Les spectres sont similaires avec de petites différences dans les détails. La valeur maximale du coefficient d'extinction observée sur les spectres et qui correspond aux énergies 11.0, et 10.0 eV respectivement pour les composés LiCl et RbCl correspond au zéro de $\mathcal{E}I(\omega)$ (voir figure II.15). L'énergie où le coefficient d'extinction atteint sa valeur maximale est celle où la partie réelle de la fonction diélectrique est nulle.

Conclusion général

Conclusion générale :

Dans ce travail de thèse, nous avons utilisée la méthode des ondes planes augmentées avec linéarisation (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) suivant l'approximation de la densité locale (LDA) afin d'étudier les propriétés structurales, électroniques et optiques des composés LiCl et RbCl dans la phase NaCl.

Notre étude concerne la détermination des propriétés structurales, électroniques et optiques des éléments binaires LiCl et RbCl.

En premier, on a calculé les propriétés structurales dans la phase NaCl. Cette étude montre que les deux composés possèdent un gap direct au centre de la zone de Brillouin, ce qui leur permet d'être des bons candidats pour une application optoélectronique.

Aussi nous avons calculés les paramètres à l'état fondamental tel que les paramètres des réseaux d'équilibres, les modules de compressibilités et leurs dérivées.

Les états constituant les bandes de valence et de conduction des binaires LiCl et RbCl ont été étudiés et analysés en calculant la densité d'états totale.

Concernant les propriétés optiques, nous avons décelé à partir des schémas de bandes les différentes transitions optiques responsables de l'apparition des différentes structures sur la courbe de la partie imaginaire de la constante diélectrique. Nous avons également déterminé d'autres grandeurs optiques telles que la réflectivité. Les résultats obtenus sont prédictifs et servent de bonnes références pour de futurs travaux expérimentaux.

RÉFÉRENCE

- [1] L.De Broglie, Ann, Phys.3, 22 (1925).
- [2] Dirac, Proc, Roy, Soc, Londres, 123,714 (1929).
- [3] P.Hohenberg, W. Kohn, Phys.Rev.B 136, 864 (1964).
- [4] J. C. Slater, Phys. Rev. 81, 385 (1951).
- [5] J. C. Slater, the self consistent field molecules and solids, Edit Mc Graw Hill, New York (1974).
- [6] A.Zunger, A. J. Freeman, Phys. Rev. B 16, 2901 (1977).
- [7] M.Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457 (1927).
- [8] D.R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).
- [9] V. Fock, Z. Phys. 61, 126 ; 62, 795 (1930).
- [10] J. P. Perdew, A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [11] L.H. Thomas, Proc. Cam. Phil. Soc. 26, 376 (1930).
- [12] E. Fermi, Z. Phys, 48, 73 (1928).
- [13] C.Cohen-Tannoudji, B.Diu, F. Laloë, « Mécanique quantique, tomes 1 & 2 »
- [14] P.Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev.136, B 864 (1964).
- [15] J. P. Perdew, Wang Y. Phys. Rev. B 45, 13 244 (1992).
- [16] W.Khon, L. J. Sham, Phys. Rev. A 137, 1697 (1965).
- [17] D.M. Ceperly, B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. B 23, 5048 (1980).
- [18] L.Hedin, B. Lundqvist, J. Phys. C4, 2064 (1971).
- [19] K.Burke, J. P. Perdew, M. Ernzerhof, J. Chem. Phys. 109, 3760 (1998).
- [20] J. P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pedreson, D. J. Singh, C. Fiolhais, Phys. Rev. B 43, 6671 (1992).
- [21] J. P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [22] J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 33, 8800 (1986).
- [23] J. P. Perdew in “Electronic structure of solids”, Academie Verlag, Berlin, 11 (1991).
- [24] F. Bloch, Z. Phys. 52, 555 (1928).
- [25] J. C. Slater, “Quantum theory of molecules and solids”, V2, Ch. 8 (1965).
- [26] C. Herring, Phys. Rev. 57, 1169 (1940).
- [27] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [28] J. Korrying, Physica 13, 392 (1947).
- [29] F. S. Ham, B. Segall, Phys. Rev. 124, 1786 (1961).
- [30] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [31] J.C.Slater, Advances in Quantum Chemistry 1, 35(1964).
- [32] D.J.Singh and H.Krakauer, Phys.Rev .B 43, 1441(1991).
- [33] E.Wimmer,H. Krakauer,M. Weinert and A.J.Freeman, Phys .Rev B24 , 864(1981).
- [34] D.D.Koelling and G.O.Arbman, J.Phys.F5, 2041(1975).
- [35] T.Takeda and J.Kubler, J.Phys.F5, 661(1979).
- [36] D.Singh, Phys.Rev .B 43, 6388(1991).

Référence

- [37] S.Goedecker, Phys.Rev .B 47, 9881 (1993).
- [38] D.D.Koelling and B.N.Harmon,J.Phys. C 10, 3107(1977)
- [39] F. Rosicky,P .Weinberg and F.Mark, J.Phys.B 9, 2971(1976).
- [40] J.H.Wood and A.M.Boring, Phys.Rev . B18 , 2701(1978).
- [41] T.Takeda, J.Phys.F9, 815 (1979).

- [42] A.H.Macdonald, W.E.Pickett and D.D.Koelling, J.Phys.C13, 2675 (1980).
- [43] T.L.Louks «The Augmented-Plane-Wave Method», Benjamin, New York (1967).
- [44] D.R.Hamann, Phys.Rev .lett.42, 662(1979).
- [45] M.Weinert, J.Math. Phys.22, 2433(1981).
- [46] R.C.Singleton, IEEE Trans.Auto Electroacoust.AU-17, 93(1969).
- [47] A.D.Mclaren, Math.Comp.17, 361(1963).
- [48] L.F.Matteheiss and.R.Hamann, Phys.Rev.B33, 823(1986).
- [49] E.Wigner, Phys.Rev.46, 1002(1934).
- [50] D.J. Singh, Phys.Rev.B44, 7451(1991).
- [51] S.Goedercker and K.Maschke, Phys.Rev.B42, 8858(1990).
- [52] P.Blaha,D.J. Singh,P.I. Sorantin, K. Schwarz, Phys. Rev. B 46, 1321 (1992).
- [53] D.J.Singh, K. Schwarz, and P.Blaha, Phys.Rev.B46, 5849(1992).
- [54] L.Smrcka,Czech.J. Phys.B34, 694(1984).
- [55] J.Petru and L.Smrcka, Czech.J. Phys.B35, 62(1985).
- [56] D.J.Shaughnessy,G.R.Evans and M.I.Drby, J. Phys.F14, 1671(1987).
- [57] D.J.Singh,«Planewaves,pseudopotentialsand the LAPW methode»Kluwer Academic,Washinton(1994).
- [58] P.Blaha, K.Schwarz , R.Augustyn, Computer CodeWIEN93, Technical University
- [59] K.Schwarz,C.Ambrosch-Draxl and P.Blaha,»Charge distribution and electric-field gradients in YbaCuo”, Phys.Rev.B42,2051(1990).
- [60] B.Winkler, P Blaha and KSchwarz,»Ab initio calculation of electric-field gradient tensors of forsterite”, Am.Mineralogist, 81,545 (1996).
- [61] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, M. Scheffler, “Frustrated H-induced instability of Mo (110)”, Phys, Rev. Lett, 74, 1387 (1995).
- [62] X.G. Wang, W. Weiss, Sh.K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlögl, M. Scheffler, “The hematite (α -Fe₂O₃) (0001) surface: Evidence for domains of Distinct chemistry”, Phys. Rev. Lett, 81, 1038 (1998).
- [63] P. Dufek, P. Blaha, K. Schwarz, “Determination of the nuclear quadrupole moment of ⁵⁷Fe”, Phys. Rev. Lett, 75, 3545 (1995).
- [64] P. Blaha, K. Schwarz, P. Dufek, J. Luitz, WIEN97, Technical University, Vienna, 1997).

Référence

[65] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, **WIEN2k, an Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties**, Karlheinz Schwarz, Techn. University at Wien, Austria, ISBN 3-9501031-1-2 (2001).

Résumé

Résumé

En utilisant les méthodes des ondes planes augmentées et linéarité FP LAAPW nous avons étudiés les propriétés électroniques des binaires LiCl et RbCl

Pour étudier les propriétés structurales, électroniques des matériaux, il est essentiel d'étudier en premier, celles des binaires.

Dans ce travail, les calculs ont été effectués sur nos binaires LiCl et RbCl avec le code Wien2k . Dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). nous avons utilisé l'approximation de la densité locale (LDA) dans la phase cubique face centrée pour déterminer le potentiel d'échange et corrélation.

Dans nos calculs, l'optimisation structurale nécessite la détermination de l'état fondamental, ce qui a conduit à définir les paramètres structuraux (a en A^0), le module de compressibilité (B) et sa dérivée (B'). Ces paramètres sont calculés en ajustant l'énergie totale en fonction du volume par l'équation de Murnaghan

Abstract:

Using the methods of plane waves and increased linearity FP LAAPW we are studying the electronic properties of binary and LiCl RbCl

To study the structural, electronic materials, it is essential to study first, those binaries.

In this work, the calculations were carried out on our LiCl and RbCl binary code with WIEN2k . As part of the functional theory of density (DFT) .we have used the local density approximation (LDA) in the cubic phase face centered to determine the potential for exchange and correlation.

In our calculations, the structural optimization requires determining the ground state, which led to define the structural parameters

(A A_0), the bulk modulus (B) and its derivative (B') . These parameters are calculated by adjusting the total energy as a function of volume by the equation Murnaghan

- ملخص :

لقد تم الاعتماد في هذه الدراسة النظرية على طريقة الأمواج المستوية (FP-LAPW)

في إطار النظرية الدالية للكثافة (DFT) لدراسة الخصائص البنيوية , الإلكترونية والضوئية للمركبات الثنائية LiCl (RbCl), بمعرفة (وسيط الشبكة ,معامل الانضغاطية ومشنقته) وكذا ثابت العزل , وقرينة الانكسار. ثم تحليل النتائج

المتحصل عليها حسابيا والوقوف عند أقرب النتائج المنطقية

تعتبر النتائج المتحصل عليها بالنسبة لهذه المركبات الثنائية (LiCl ,RbCl) من أهم النتائج التقريبية