

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Spécialité : **PHYSIQUE**

Option : **Physique des rayonnements**

Par

SAYAH Chaimaa

Sur le thème

*Contribution à l'étude des propriétés structurales, élastiques,
électroniques et optiques des composés $BXGa$ ($X = Mg$ et Ca)*

Soutenu le : 04/07/2021 devant le jury composé de :

Mr. Boutaleb Habib	Pr	Université. Dr.Taher Moulay de Saïda	Président
Mr. Banahmed Abdelghani	M.C.A	C.Universitaire d'Bayadh	Encadreur
Mr. Elkeurti Mohammed	Pr	Université Dr.Taher Moulay de Saïda	Co-encadreur
Mr. Zemouli Mostefa	M.C.A	Université Dr.Taher Moulay de Saïda	Examineur

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

Les plus chères personnes de ma vie :

*Mes très chers parents : Mon Père et Ma Mère, Allah
yahfadhoun .*

*Mes Chers Frères et ma sœur Rabiaa
grande Familles Sayah .*

*A tous mes enseignants depuis le primaire jusqu'à
Maintenant surtout les enseignants du département
Physique .*

*A tous mes Amis ,
Et groupe Physique Des Rayonnement*



Chaimaa.

Remerciement

*Avant tout , Je remercie **Allah** le tout puissant qui nous à donné le courage ,
La volonté , la patience et la santé durant toutes ces années d'étude et que
Grâce à lui ce travail à peut-être réalisé .*

*Je remercie très sincèrement mon encadreur le **BENAHMED. ABDELGHANI** d'avoir
proposé et dirigé ce travail, mais surtout d'avoir ménagé son temps pour à ma disposition
tous les moyens nécessaire, je suis très reconnaissante envers lui pour son aide, ses
conseils , sa compétence , mais aussi pour sa haute modeste .*

*Je tiens à remercie tos les enseignants du département de physique qui ont contribué à ma
formation par leurs conseils et leurs orientations .*

*Mes remerciements à Mon Père et Ma Mère et Mes Frères et mes collègue et amis pour
leurs soutiens , leurs présences et leurs encouragements .*

***Enfin** , Je tiers à remercie tous ceux qui m'aide de prie ou loin .*

Merci à tous ...

Résumé

Dans le présent travail, nous rapportons les résultats d'une étude ab initio de certaines propriétés physiques de deux phosphures ternaires : BXGa (X = Mg, Ca).

Les propriétés structurales, électroniques élastiques et optiques des composés BMgGa et BCaGa ont été réalisées en utilisant la méthode des ondes planes -pseudopotentiel dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité avec le GGA. Les constantes de réseau d'équilibre calculées sont en bon accord avec les données théoriques disponibles. Les constantes élastiques monocristallines C_{ij} et les propriétés associées ont été prédites à l'aide de la technique des déformations statiques finies. Les modules élastiques polycristallins et les propriétés associées ont été estimés à partir du C_{ij} via les approximations de Voigt-Reuss-Hill. Les dispersions des bandes d'énergie le long de certaines directions à haute symétrie dans l'espace k et les diagrammes de densité d'états ont été calculés et analysés. Les structures de bandes d'énergie obtenues montrent que BCaGa est un semiconducteur de gap indirects égale à 0,42 eV et BMgGa est un conducteur. Afin de comprendre les propriétés optiques de BMgGa et BCaGa, la fonction diélectrique complexe, l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction, la réflectivité, le coefficient d'absorption, la fonction de perte d'énergie des électrons et la fonction de conductivité complexe ont été prédits pour un rayonnement incident avec une gamme d'énergie jusqu'à 20 eV. L'origine des principaux pics dans les spectres optiques a été discutée en termes de structure électronique calculée.

ملخص

في هذا العمل، قمنا عن طريق مقارنة حسابية من المبادئ الأولى، بدراسة بعض الخصائص الفيزيائية لاثنتين من مركبات انصاف

هسلر BXGa(X= Mg ; Ca)

تمت دراسة الخصائص البنيوية، المرونية، الضوئية والالكترونية للمركبات BCaGa و BMgGa باستخدام طريقة الامواج المستوية مع نظرية الكمونات الزائفة، في إطار نظرية دالية الكثافة الإلكترونية DFT باستعمال تقريب التدرج المعمم GGA لطاقة التبادل-الارتباط (EXC). النتائج المتحصل عليها تمت مقارنتها مع النتائج النظرية المتوفرة. وقد تبين ان ثوابت البنية البلورية المحسوبة عند التوازن متوافقة بشكل جيد مع البيانات النظرية المتاحة. بالنسبة للخواص المرونية تم التنبؤ بقيم معاملات المرونة C_{ij} لأحادي البلورة والخصائص ذات الصلة باستخدام تقنية التشوه المحدود. كما تم تقدير معاملات المرونة لمتعددة البلورات والخصائص ذات الصلة من معاملات المرونة C_{ij} عبر تقريب فويت، رويس وهيل. فيما يخص الخواص الالكترونية تبين من خلال حساب وتحليل مستويات الطاقة على طول بعض اتجاهات عالية التناظر في الفضاء k وكثافة الحالات ان BCaGa عبارة عن نصف ناقل ذو فاصل طاقي اساسي غير مباشر يساوي تقريباً 0.42 الكتروفولط. وان BMgGa عبارة عن ناقل. لدراسة الخواص الضوئية تم حساب دالة العزل الكهربائية، معامل الانكسار، معامل الامتصاص، الانعكاسية، معامل الامتصاص و معامل فقدان الطاقة. وتم تعيين اصول الانتقالات الالكترونية من خلال الخواص الضوئية.

Chapitre I : Introduction Générale.....	1
I. Introduction.....	2
Références.....	5
Chapitre II : Théorie de la fonctionnelle de la densité	6
II.1 Introduction.....	7
II.2 L'équation de Schrödinger.....	7
II.3 L'approximation de Born-Oppenheimer	9
II.4 L'approximation Hartree.....	10
II.5 L'approximation de Hartree-Fock.....	12
II.6 La théorie de la fonctionnelle de densité	14
II.6.1 Théorème de Hohenberg-Kohn.....	15
II.6.1.1 Premier théorème de Hohenberg-Kohn	15
II.6.1.2 Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn.....	16
II.6.1.3 L'approche de Kohn et Sham	16
II.6.2 Les équations de Kohn-Sham	18
II.6.3 Le potentiel d'échange-corrélation	19
II.6.3.1 Approximation de la densité locale (LDA).....	20
II.6.3.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	21
Références.....	23
CHAPITRE III : Approches Ondes Planes et Pseudopotentiels	25
III.1 Introduction.....	26
III.2 Symétrie cristalline et théorème de Bloch	26
III.2.1 Systèmes périodiques	26
III.2.2 Théorème de Bloch	27
III.3 Expression des équations de Kohn-Sham dans la base d'onde plane.....	27
III.4 L'énergie de coupure	28
III.5 Échantillonnage de la zone Brillouin	29
III.6 Concept de pseudopotentiel	29
III.6.1 L'approche des pseudopotentiels (PP)	29
III.6.2 Concept de Pseudopotentiel.....	30
III.6.3 Pseudopotentiels Ab initio.....	32
III.6.3.1 Méthode de Philips et Kleinman.....	33
III.6.3.2 Pseudopotentiel à norme conservée	35
III.6.3.3 Pseudopotentiel de Vanderbilt (Ultrasoft).....	38
III.7 Résolution des équations de Kohn-Sham	40

Références.....	43
Chapitre IV : Détails de calculs	45
IV.1 Introduction.....	46
IV.2 Le code Castep	46
IV.3 Énergie à l'état fondamental.....	47
IV.4 Constants élastiques	47
IV.5 Diagramme de la structure des bandes et de la densité des états	49
IV.5.1 Structure de bande électronique.....	49
IV.5.2 Densité des états électroniques	51
IV.6 Propriétés optiques	51
Références :.....	54
Chapitre V : Résultats et discussion	56
V.1 Introduction.....	57
V.2 Détails de calcul	57
V.3 Paramètres structurels.....	58
V.4 Propriétés élastiques	62
V.4.1 Constantes élastiques et propriétés associées	62
V.4.2 Anisotropie élastique	63
V.4.3 Vitesses d'ondes élastiques.....	64
V.4.4 Propriétés élastiques des phases polycristallines	65
V.4.5 Température de Debye	68
V.5 Structure électronique.....	69
V.5.1 Structure des bandes	69
V.5.2 Densités d'états.....	71
V.6 Propriétés optiques	72
V.6.1 La fonction diélectrique.....	72
V.6.2 Le coefficient d'absorption	74
V.6.3 La réflectivité	75
V.6.4 La fonction de perte d'énergie.....	75
V.6.5 L'indice de réfraction.....	75
Références.....	76
Conclusion Générale	79

LISTE DES TABLEAUX

Tableau V. 1 : Paramètres structuraux pour les composés BMgGa et BCaGa à pression nulle : paramètre de réseau (a_0 en Å), volume de cellule unitaire d'équilibre (V_0 , en Å ³), le module de compressibilité (B, en GPa) et sa dérivée par rapport à la pression B' . B et B' sont dérivés de l'équations d'états EOS de Birch- Murnaghan P(V) et Murnaghan E (V). Les données théoriques disponibles sont présentées pour la comparaison.....	61
Tableau V. 2 : Les constante élastique calculées (C_{ij} , en GPa) des composés BXGa (X = Ca, Mg).....	63
Tableau V. 3 : facteurs d'anisotropie (A_Z et A_E) les composés BXGa (X = Ca, Mg).....	64
Tableau V. 4 : Vitesses des ondes acoustiques (en m / s) pour certaines directions de propagation dans les composés BXGa (X = Mg, Ca). ρ est la masse volumique du matériau ; T et L représentent les polarisations d'onde transversale et longitudinale.....	65
Tableau V. 5 : Modules d'élasticité polycristallins calculés : module de masse de Reuss, Voigt et Hill (BR, BV et BH, en GPa), module de cisaillement de Reuss, Voigt et Hill (GR, GV et GH, en GPa), module de Young (E, en GPa) et coefficient de Poisson (σ Poisson (σ , s sans dimension) pour les agrégats polycristallins isotropes BXGa (X = Ca, Mg).....	67
Tableau V. 6 : Masse volumique calculée (ρ), vitesses du son longitudinale, transversale et moyenne (v_L, v_t et v_m), respectivement et températures de Debye (θ_D) pour BXGa (X = Ca, Mg).....	69
Tableau V. 7 : Les bandes interdites énergétiques (en eV) des composés BMgGa et BCaGa	70

LISTE DES FIGURES

Figure III. 1 : Diagramme schématique de la relation entre tous les électrons et les pseudopotentiels et les fonctions d'onde.....	32
Figure III. 2 Schéma décrivant le processus itératif pour la résolution des équations de Kohn-Sham.	42
Figure V. 1 Structures cristallines des composés HH BXGa (X = Mg et Ca). Les couleurs rose, verte et bleue représentent B, X et Ga, respectivement.....	59
Figure V. 2 : Données P–V et E–V, issues des calculs , ajustées aux équations d'état de Birch et de Birch–Murnaghan (B.M) pour les composés BXGa (X = Mg et Ca). Les symboles montrent les données P-V et E-V calculées tandis que les lignes en trait plein représentent l'ajustement des données calculées P-V et E-V aux équations d'état de Birch (P-V) et de Birch-Murnaghan (E-V)	60
Figure V. 3 : Courbes de dispersion de bande d'énergie électronique calculées le long des directions de symétrie élevée dans la zone de Brillouin pour les composés BXGa (X = Ca, Mg).	71
Figure V. 4 : Densités totales (TDOS) et partielles (PDOS) des 'états pour les composés BXGa (X = Ca, Mg).....	72
Figure V. 5 : (a) Calculs de la partie des parties imaginaires $\epsilon_2(\omega)$ et (b) la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique pour un rayonnement incident pour les cristaux BXGa (X = Ca, Mg).	74
Figure V. 6 : Spectres de fonction optique calculés : (a) Absorption, (b) Réflectivité, (c) Fonction de perte d'énergie, (d) Indice de réfraction et (e) Coefficient d'extinction pour le rayonnement incident pour les cristaux BXGa (X = Ca, Mg).	76

Nomenclature

Abréviations les plus couramment utilisées :

DFT Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory)

LDA Approximation de la densité locale (Local Density Approximation)

GGA Approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation)

PP Pseudopotentiel (Pseudo-potential)

US-PP Pseudopotentiels ultradoux (Ultrasoft pseudopotential)

PW Onde plane (Plane Wave)

ZB Zone de Brillouin (Brillouin zone)

EOS Equation d'état (Equation of state)

B Module de compressibilité (Bulk modulus)

B' Dérivée par rapport à la pression du module de compressibilité

EXC Energie d'échange-corrélation (Exchange-Correlation energy)

EF Energie de Fermi (Fermi energy)

SG Groupe d'espace (Space Group)

G Module de cisaillement (Shear modulus)

E Module de Young (Young Modulus)

σ Coefficient de Poisson (Poisson coefficient)

C_{ijkl} Tenseur des constantes élastiques

S_{ijkl} Tenseur des constantes de complaisance

A_Z Facteur d'anisotropie de Zener (Zener anisotropy factor)

A_E Facteur d'anisotropie de Every (Every anisotropy factor)

E_g Bande interdite (Energy band gap)

TDOS/PDOS Densité d'états totale/partielle (Total/Partial density of states)

Chapitre I : Introduction Générale

I. Introduction

Les exigences de la technologie de demain ont largement dépassé les capacités des matériaux et des procédés chimiques d'aujourd'hui et de nouveaux matériaux sont constamment nécessaires. L'identification de nouvelles classes de matériaux avec des propriétés appropriées peut considérablement améliorer les performances, la rentabilité, la fiabilité et la sécurité, tout en minimisant l'impact environnemental.

Très récemment, les matériaux demi-Heusler ont été intensivement étudiés à la fois théorique et expérimental à cause de leurs propriétés physiques ambitieuses qui leurs permettent de les utiliser dans des nombreuses applications technologiques surtout dans les domaines des spintronique [1], thermodynamiques [2], thermoélectriques [3] et optoélectroniques [4]. L'intérêt pour ces composés réside en grande partie dans les distorsions structurales qu'ils peuvent développer à basse température, ou sous l'effet de pression et leurs caractérisations par une température de Curie très élevée. Leurs structures électroniques et leurs propriétés sont déterminées grâce au nombre d'électrons de valence. Les alliages demi-Heusler tel que CoTiSb, FeVSb, NiTiSn, NiZrSn montrent de grandes performances thermoélectriques en raison de leurs atoxicités et leurs stabilités même à des températures élevées dans l'air [5]. Ils permettent une récupération de la chaleur résiduelle qui par la suite sera utilisé pour améliorer l'efficacité énergétique de tout processus générateur de chaleur [6]. Il a été montré que les demi-Heuslers à dix-huit électrons de valence dans la cellule primitive caractérisés par un gap étroit au niveau de l'énergie de Fermi sont des semi-conducteurs non-magnétiques prometteurs pour des applications thermoélectriques [7,8]. Afin de représenter une étude approfondie sur la nature des matériaux demi Heusler et leurs comportements, nous avons choisis deux composés de type demi-Heusler BMgGa et BCaGa. Les demi-Heuslers de formule chimique XYZ, cristallisent dans une structure cubique non-centrosymétrique (groupe d'espace N° 216, F-43m) connue sous la structure C1b, cette dernière, peut être dérivée de la structure tétraédrique de type ZnS par un remplissage des sites octaédriques du réseau. Ce type de structure demi-Heusler peut être caractérisé par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubique à faces centrées (cfc), dont chacun est occupée par les atomes X, Y et Z [9].

Les nouveaux matériaux offrent souvent des opportunités de progrès technologiques rapides, mais pour saisir ces opportunités, les matériaux doivent être adaptés et intégrés dans des produits économiquement viables. Des études montrent qu'il faut souvent 20 ans ou plus pour qu'un nouveau matériau crée une pénétration significative du marché, car de nombreux défis devront être surmontés pour tirer pleinement parti des nouveaux matériaux essentiels à une

économie dynamique et respectueuse à l'environnement. L'un des moyens les plus avantageux et les plus faciles de prédire de nouveaux matériaux est le calcul *ab initio* (c'est-à-dire les premiers principes). Ce nom est donné aux calculs dérivés directement de principes théoriques sans l'inclusion de données expérimentales. L'idée derrière les premiers principes est d'appliquer les lois fondamentales de la physique pour identifier le comportement d'un matériau en effectuant des calculs de structure électronique.

Les méthodes dites *ab initio* pour les calculs de structure électronique sont largement utilisées dans la science moderne. Ils nous permettent de simuler et parfois même de prédire les propriétés des matériaux réels sans utiliser de paramètres ajustables. Ces méthodes ne nécessitent pratiquement aucune information sur le système ; il est nécessaire d'utiliser uniquement des numéros atomiques et des coordonnées en entrée pour démarrer le calcul. Ensuite, toutes les propriétés des matériaux telles que l'énergie de cohésion, la structure cristalline à l'équilibre, les transitions de phase, les propriétés de transport, le magnétisme, la ferroélectricité, les propriétés optiques et autres peuvent être extraites du calcul et parfois directement comparées aux données expérimentales.

L'étude *ab initio* n'a été possible que relativement récemment avec le développement d'algorithmes informatiques fiables et la disponibilité d'installations de calcul parallèles à hautes performances. Les calculs *ab initio* peuvent maintenant être effectués sur des systèmes qui ne pouvaient être traités qu'avec des méthodes semi-empiriques ou empiriques.

L'avantage des études théoriques par rapport aux études expérimentales est que les systèmes étudiés sont bien définis. Par conséquent, les résultats ne sont pas obscurcis par des effets indésirables tels que ceux liés aux impuretés, aux inhomogénéités... etc. Cependant, les méthodes théoriques décrivent un système réel en utilisant une structure similaire mais plus simple, l'inconvénient de ces études est que l'on a presque dans tous les cas étudiés des systèmes idéalisés n'ayant que très peu de liens avec la réalité, dans certaines situations, les effets négligés sont exactement ceux d'intérêt, mais en raison de leur complexité, ils ne sont pas traités par les méthodes théoriques électroniques. Par conséquent, une combinaison entre les études théoriques et expérimentales est très importante.

Les méthodes *ab initio* peuvent être classées en deux classes. Le type le plus simple est le schéma de Hartree-Fock (HF) [10, 11]. Ce schéma est basé sur une fonction d'onde sous la forme d'un déterminant de Slater et contient un potentiel d'échange complet mais aucune corrélation, le principal inconvénient est qu'ils sont intensément computationnels. Les méthodes basées sur les ondes sont souvent utilisées pour traiter les plus petits systèmes. L'extension des méthodes HF aux systèmes à semi-conducteurs est difficile, voire impossible.

La deuxième classe de méthodes est celle des méthodes basées sur la densité (DFT). Dans ces méthodes, le système est décrit par sa densité de charges ; la fonction d'onde n'est pas prise en compte. En conséquence, le système est réduit à moins de coordonnées via sa densité de particules. En raison de sa simplicité, la plupart des calculs de la structure électronique des matériaux sont effectués à l'aide de DFT [12, 13], ce qui a eu un impact significatif sur la compréhension des atomes, des molécules et du solide. Un certain nombre de codes mettant en œuvre ces méthodes existent aujourd'hui et ont été utilisés pour effectuer des simulations de plusieurs milliers d'atomes, tels que Castep, VASP, CP-PAW, PWPAW, NWChem, EStCoMPP, Wien2k, DFT++ et SFHingX...

Le présent travail s'agit d'une étude ab-initio des propriétés structurales, élastiques, mécaniques, électroniques, magnétiques, et thermodynamiques de BXGa (X= Mg, Ga) dans un cadre théorique parfois prédictif en utilisant le code Castep.

A posteriori de l'introduction générale, ce tapuscrit sera organisé comme suit :

Dans le second chapitre où nous présenterons le cadre théorique dans lequel sera effectué ce travail. Il s'agit de mettre en évidence les principes qui sous-tendent un calcul ab-initio, fondé sur la DFT, ainsi que d'introduire les méthodes de résolution qui ont été proposées, en particulier les équations de Kohn et Sham et les approximations utilisées pour traiter la partie d'échange et corrélation.

Dans le troisième chapitre, nous avons présenté une description plus détaillée de la méthode des pseudo-potentiels et des ondes planes.

Le quatrième chapitre présente un aperçu sur le code de calcul CASTEP et les théories appliquées dans le présent travail pour simuler les propriétés physiques

Le cinquième chapitre résume les résultats obtenus lors de notre étude, leurs interprétations ainsi qu'une comparaison avec certains travaux théoriques disponibles.

Finalement, notre travail est achevé par une conclusion générale.

Références

- [1] I. Galanakis, P. Mavropoulos, P.H. Dederichs, *J.Phys. D. Appl. Phys.* 39: 765 (2006).
- [2] V.A. Dinh, K. Sato, H.K. Yoshida, *J Supercond Nov Magn* 23: 75 (2010).
- [3] Lihong Huang, et al, Recent progress in half-Heusler thermoelectric materials, *Materials Research Bulletin*, 76: 107-112 (2016).
- [4] D. Kieven, R. Klenk, S. Naghavi, C. Felser, and T. Gruhn, I-II-V half-Heusler compounds for optoelectronics: Ab initio calculations, *Phys. Rev. B* 81, 075208 (2010).
- [5] C. Uher, J. Yang, S. Hu, D.T. Morelli, G.P. Meisner, *Phys. Rev. B* 59: 8615 (1999).
- [6] D.M. Rowe, *Thermoelectrics and its Energy Harvesting*, Boca Raton ed., CRC Press, (2012).
- [7] B.R.K. Nanda, I. Dasgupta, *J. Phys. Condens. Matter* 15: 7307 (2003).
- [8] D. Jung, H.J. Koo, M.H. Whangbo, *J. Mol Struct.: Theochem.* 527: 113-119 (2000).
- [9] P. J. Webster. "Magnetic and chemical order in Heusler alloys containing cobalt and manganese". *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 32(6): 1221–1231, September 1971.
- [10] D. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **24**, 89 (1928).
- [11] V. Fock, *Z. Phys.* **61**, 126 (1930).
- [12] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [13] R.G. Parr, W. Yang. *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, Oxford (1989).

*Chapitre II : Théorie de la fonctionnelle de
la densité*

II.1 Introduction

Les propriétés physiques et chimiques de la matière dans ses formes, atomique, liquide et solide et leurs compréhensions peuvent être décrites par le comportement de ses constituants « électron et noyau » et leurs interactions. Les interactions entre un nombre élevé des électrons donnent naissance à des propriétés des solides. En mécanique quantique non relativiste, l'état fondamental d'un système de noyaux atomiques entouré d'électrons peut être décrit en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps. Hormis quelques cas particuliers, il est impossible de résoudre une équation aussi complexe, que ce soit analytiquement ou numériquement. Cela est dû à la complexité de l'équation de Schrödinger et au nombre extrêmement grand de variables impliquées dans le problème. Le défi posé par le problème à plusieurs corps en physique quantique provient de la difficulté de décrire les corrélations non triviales intégrées dans la complexité exponentielle de la fonction d'onde à plusieurs corps. La fonction d'onde à plusieurs corps doit non seulement refléter les interactions coulombiennes entre les particules, mais doit également obéir à l'antisymétrie vis-à-vis de l'échange de deux particules. Par conséquent, le problème quantique à plusieurs corps est centré sur la recherche d'approximations intelligentes pour l'hamiltonien et à la fonction d'onde à plusieurs corps.

Dans ce chapitre, nous présentons brièvement les concepts de base tels que l'approximation de Born-Oppenheimer qui peut être utilisée pour la séparation des mouvements électroniques et nucléaires, le principe variationnel et Hartree-Fock (HF) utilisé dans toutes les méthodes *ab initio* et qui permet de simplifier considérablement l'équation de Schrödinger et ceci conduit naturellement à l'introduction de la théorie fonctionnelle de la densité, l'une des méthodes les plus populaires pour résoudre le problème à plusieurs corps.

II.2 L'équation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger a été établie par Erwin Schrödinger en 1925, elle décrit toutes les interactions entre les noyaux et les électrons dans un système composé de N atomes et n électrons. Cette équation ne donne pas la trajectoire d'une particule, mais plutôt la fonction d'onde du système quantique, qui porte des informations sur la nature ondulatoire de la particule. Afin d'obtenir les quantités intéressantes comme l'énergie E ou la fonction d'onde des noyaux et des électrons, il faut résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps, cette équation s'écrit comme suit : [1, 2]

$$H\Psi(\{R_i\}, \{r_i\}) = E\Psi(\{R_i\}, \{r_i\}) \quad (\text{II. 1})$$

Où E est l'énergie totale du système, Ψ est la fonction d'onde à plusieurs corps, $\{R_i\}$ est l'ensemble des coordonnées nucléaires et $\{r_i\}$ celles décrivant les électrons et H est

l'hamiltonien du système composé de n électrons et N noyaux de charges Z_I . Cet hamiltonien est donné par

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{nn} \quad (\text{II. 2})$$

Dans les équations (II.2) :

Le premier terme $\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_{r_i}^2$ représente l'opérateur d'énergie cinétique pour les électrons

Le deuxième terme $\hat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2M_I} \sum_{I=1}^N \nabla_{R_I}^2$ représente l'opérateur d'énergie cinétique pour les noyaux,

Le troisième terme $\hat{V}_{ne} = -\sum_{I=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I e^2}{|R_I - r_i|}$ Est l'interaction coulombienne entre électrons et noyaux,

Le quatrième terme $\hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^n \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|r_i - r_j|}$ est l'énergie de répulsion de Coulomb électron-électron,

Et le dernier terme $\hat{V}_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J=1}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|}$ est l'énergie de répulsion de Coulomb noyau-noyau.

Où i et I sont les indices des électrons et des noyaux, respectivement, r_i et R_I sont les coordonnées des électrons et des noyaux, respectivement, m et e sont la masse et la charge de l'électron respectivement, M_I et Z_I sont les masse et la charge du I-ème noyau, respectivement, et \hbar est la constante de Planck, ϵ_0 représente la permittivité du vide, $|r_i - r_j|$ représente la distance entre les électrons i et j, $|R_I - r_i|$ représente la distance entre le i-ème électron et le I-ème noyau / ion et $|R_I - R_J|$ est la distance entre le I-ème et le J-ème noyau / ions.

Tout au long de cette thèse, toutes les équations sont écrites en unités atomiques (u. a) tel que ($\hbar = e = m_e = 4\pi\epsilon_0 = 1$), m_e étant la masse de l'électron et e la charge élémentaire (un électron a donc une charge égale à -1). Grâce à l'utilisation des unités atomiques, l'hamiltonien se simplifie sous la forme :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_{r_i}^2 - \frac{\hbar^2}{2M_I} \sum_{I=1}^N \nabla_{R_I}^2 - \sum_{I=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_I e^2}{|R_I - r_i|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^n \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J=1}^N \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|} \quad (\text{II. 3})$$

Pour résoudre l'équation (II.1), les chercheurs ont mis au point des méthodes d'approximation afin de trouver des états propres approchés acceptables. La première approximation consiste à séparer les degrés de liberté des mouvements nucléaires et électroniques en utilisant l'approximation de Born-Oppenheimer [3]

II.3 L'approximation de Born-Oppenheimer

Le concept de l'approximation de Born-Oppenheimer, également appelée approximation adiabatique [3], vient de l'énorme différence de masse entre les ions et les électrons, les masses des noyaux étant environ deux mille fois supérieures à celles des électrons. En règle générale, les ions peuvent être considérés comme se déplaçant lentement dans l'espace et les électrons répondant instantanément à tout mouvement ionique afin que les électrons puissent immédiatement trouver leur état fondamental pendant que les noyaux se déplacent. Par conséquent, il semble plausible de négliger l'énergie cinétique des noyaux dans l'ordre zéro, et nous prenons en compte leur énergie cinétique comme une contribution classique. Cela réduit considérablement la complexité des calculs car la présence du terme cinétique associé au mouvement nucléaire fait de l'étude du système hypothétique à plusieurs corps un problème très complexe. Il faut mentionner que les propriétés électroniques dépendent toujours de la position des noyaux, mais pas de leur dynamique, de sorte que les propriétés électroniques dépendent de la position des noyaux. Le potentiel coulombien décrivant l'interaction entre électrons et noyaux est donc considéré comme un potentiel externe.

Sous l'approximation de Born-Oppenheimer, la fonction d'onde totale $\Psi(\{r_i\}, \{R_I\})$ peut-être approchée comme le produit d'une fonction d'onde nucléaire et d'une fonction d'onde électronique :

$$\Psi(\{r_i\}, \{R_I\}) = \Psi_{\text{ion}}(\{R_I\})\Psi_{\text{el}}(\{r_i\}, \{R_I\}) \quad (\text{II. 4})$$

Où $\Psi_{\text{ion}}(\{R_I\})$ est la fonction d'onde nucléaire, et $\Psi_{\text{el}}(\{r_i\}, \{R_I\})$ est la fonction d'onde à plusieurs électrons qui dépend des coordonnées simultanées de tous les électrons. Après quelques manipulations, nous pouvons écrire l'équation de Schrödinger uniquement pour les électrons à une coordonnée nucléaire donnée comme :

$$H_e \Psi_{\text{el}}(\{r_i\}, \{R_I\}) = E_e \Psi_{\text{el}}(\{r_i\}, \{R_I\}) \quad (\text{II. 5})$$

Avec

$$H_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_{r_i}^2 - \sum_{I=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_I}{|R_I - r_i|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^n \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (\text{II. 6})$$

Pour toutes les coordonnées nucléaires données R_I , la fonction d'onde électronique obtenue $\Psi_{\text{el}}(\{r_i\}, \{R_I\})$ dépend de R_I , et elle changera lorsque les noyaux seront déplacés.

L'énergie totale du système (électrons-noyaux) à tous ensemble (statique) de (R_I) est une somme des énergies électroniques E_e et des énergies nucléaires dues à l'interaction noyau-noyau:

$$E_{\text{tot}}(\{R_I\}) = \langle \Psi_{\text{el}} | H_e | \Psi_{\text{el}} \rangle + V_{\text{nn}} \quad (\text{II. 7})$$

Le dernier V_{nn} terme entre uniquement en tant que constante dans chaque géométrie considérée.

Si nous connaissons E_{tot} pour de nombreux ensembles de coordonnées nucléaires, le mouvement des noyaux peut être décrit par l'hamiltonien nucléaire H_n :

$$H_n = T_n + E_{\text{tot}}(\{\mathbf{R}_I\}) = T_n + \langle \Psi_{el} | H_e | \Psi_{el} \rangle + V_{nn} \quad (\text{II. 8})$$

L'équation de Schrödinger pour les noyaux est donnée

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2M_I} \sum_{I=1}^N \nabla_{\mathbf{R}_I}^2 + E_{\text{tot}}(\{\mathbf{R}_I\}) \right) \Psi_{\text{ion}}(\{\mathbf{R}_I\}) = E_{\text{Nu}} \Psi_{\text{ion}}(\{\mathbf{R}_I\}) \quad (\text{II. 9})$$

Notez que les valeurs propres hamiltonienne pour le mouvement nucléaire sont des énergies totales pour le système car elles contiennent l'énergie électronique dans leurs parties potentielles, donc :

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{nuc}} \quad (\text{II. 10})$$

Sous l'approximation de Born-Oppenheimer, la dimension du problème est réduite et le calcul n'est associé qu'aux degrés de liberté électroniques. Cependant, la dimension spatiale est encore trop importante pour les composés réels. Pour un système de N électrons, la fonction d'onde $\Psi_{el}(\{\mathbf{r}_i\}) \equiv \Psi_{el}(r_1, \dots, r_N)$ dépend de $3N$ variables spatiales. Cela provoque une augmentation rapide de la complexité du problème avec la taille du système. Déjà pour les petits systèmes, qui ne sont constitués que de dizaines d'électrons, le calcul devient irréalisable. De plus, l'équation ci-dessus contient une interaction à deux particules sous la forme du potentiel électron-électron. Par conséquent, dans le cadre de l'approche de Born-Oppenheimer, la solution de l'équation (II.5) pour les électrons est toujours un problème de plusieurs corps. Nous devons faire plus avant que les simulations ne soient faites. Pour les systèmes d'interaction faibles, une approche perturbatrice peut être la meilleure solution, mais si nous voulons de bons résultats en général, nous avons besoin d'une autre méthode.

II.4 L'approximation Hartree

La première approche du problème de nombreux électrons peut être considérée comme celle proposée par Hartree (1928) [4]. L'hypothèse de base de cette approximation est que la fonction d'onde à plusieurs électrons peut être écrite comme un simple produit de N fonctions d'onde monoélectroniques, même lorsque les interactions électron-électron ne sont pas négligées.

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \psi(r_1)\psi(r_2) \dots \psi(r_N) \quad (\text{II. 11})$$

Les $\psi(r_i)$ sont les N fonctions d'onde électroniques indépendantes. Cette approximation définit le potentiel en le séparant en un potentiel électronique (V_{elec}) et un potentiel ionique V_{ion} . Lors de l'interaction, un électron donné n'est plus soumis à un potentiel dépendant des positions instantanées de tous les autres électrons, mais plutôt à un potentiel correspondant à la

distribution électronique moyenne, de sorte que les électrons restants sont traités comme une distribution régulière de charge négative avec leur densité de charge. Nous pouvons dire que l'électron se déplace dans un potentiel électrostatique moyen $V_H(r)$ de l'ensemble des électrons voisins, de sorte que finalement nous serions capables de traiter un système de particules sans interaction au lieu de traiter les particules en interaction. Avec cette approximation, l'énergie du système peut s'écrire [5] :

$$\begin{aligned} E^H &= \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \\ &= \sum_i^n \left\langle \psi(r_i) \left| \frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 + V_{\text{ion}}(r) \right| \psi(r_i) \right\rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j(i \neq j)}^n \left\langle \psi(r_i) \psi(r_j) \left| \frac{1}{|r_i - r_j|} \right| \psi(r_i) \psi(r_j) \right\rangle \end{aligned} \quad (\text{II. 12})$$

En appliquant le principe variationnel, nous obtenons l'équation de Hartree à une seule particule :

$$\left[\frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 + V_{\text{ion}}(r) + \sum_{i,j(i \neq j)}^n \left\langle \psi(r_j) \left| \frac{1}{|r_i - r_j|} \right| \psi(r_j) \right\rangle \right] \psi(r_i) = \varepsilon_i \psi(r_i) \quad (\text{II. 13})$$

Où $V_{\text{ion}}(r)$ représente le potentiel de Coulomb résultant de l'interaction de l'électron en position r_i avec tous les noyaux et $\sum_{i,j(i \neq j)}^n \left\langle \psi(r_j) \left| \frac{1}{|r_i - r_j|} \right| \psi(r_j) \right\rangle$ représente le potentiel de Coulomb résultant de l'interaction de cet électron avec tous les autres électrons, ce terme est communément appelé potentiel de Hartree.

En introduisant le concept de densité atomique d'électrons $\rho(r_j)$, Hartree a défini le potentiel qu'un électron éprouve en utilisant la relation suivante :

$$V_H(r_i) = \left\langle \sum_{j \neq i}^n \frac{1}{|r_i - r_j|} \right\rangle = \int \frac{\rho(r_j)}{|r_i - r_j|} d^3 r_j \quad (\text{II. 14})$$

Où la densité de probabilité ρ à la position

Où la densité de probabilité ρ à la position r_j est donnée par le carré absolu de la fonction d'onde $\psi_j(r)$, et l'intégration est effectuée sur les coordonnées de tous les électrons sauf sur la coordonnée r_i de l'électron i :

$$\rho(r_j) = \sum_{j \neq i}^{\text{occ}} |\psi_j(r)|^2 \quad (\text{II. 15})$$

Le potentiel de Hartree peut également être obtenu à partir de l'équation de Poisson :

$$\nabla^2 V_H = -4\pi e^2 n(r) \quad (\text{II. 16})$$

L'équation de Hartree s'écrit

$$H_i \psi(r_i) = \varepsilon_i \psi(r_i) \quad (\text{II. 17})$$

Avec

$$H_i = \frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 + V_{\text{eff}}(r_i) \quad (\text{II. 18})$$

Où

$$V_{\text{eff}}(r_i) = V_{\text{ion}}(r_i) + V_{\text{H}}(r_i) \quad (\text{II.19})$$

La résolution de l'équation (II.17) donne tous les ε_i et $\psi(r_i)$.

L'hamiltonien total est simplement une somme des opérateurs à un électron, H_i .

$$H_e = \sum_i^N H_i \quad (\text{II.20})$$

Cela implique que l'énergie totale du système électronique E_e est la somme des énergies des électrons séparés :

$$E_e = \sum_i^N \varepsilon_i \quad (\text{II.21})$$

L'équation (II.17) a une forme très familière et elle est similaire à l'équation de Schrödinger pour un seul électron se déplaçant dans un potentiel effectif $V_{\text{eff}}(r_i)$. Cependant, il y a une grande différence : dans l'équation de Hartree, le potentiel dépend de la solution elle-même, afin de résoudre l'équation (II.17) pour chaque fonction d'onde $\psi(r_i)$, toutes les autres fonctions $\psi(r_j)$ doivent être connues, cela nécessite une méthode auto-cohérente. Tout d'abord, un ensemble de fonctions d'onde approchées $\psi(r_j)$ est choisi comme ensemble de test à partir duquel les N fonctions à un électron et le potentiel V_{H} sont calculés. En insérant l'équation des potentiels V_{H} in (II.17), on peut obtenir les solutions de l'équation de Hartree. Ensuite, en utilisant ces solutions, nous recalculons les potentiels V_{H} et l'équation est à nouveau résolue et le potentiel est calculé. Cette procédure est répétée jusqu'à ce que les potentiels d'entrée et de sortie soient très proches, dans une certaine tolérance.

L'inconvénient de l'approche Hartree est qu'il ne prend pas en compte le principe d'exclusion de Pauli [6], qui exige que deux électrons ne puissent pas être dans le même état quantique.

L'introduction de ce principe (l'inclusion de l'échange) transforme l'approche de Hartree en approximation de Hartree-Fock [7].

II.5 L'approximation de Hartree-Fock

L'approximation de Hartree-Fock [7] découle directement de ce qui a été fait pour l'approximation de Hartree, en ne prenant en compte que la nécessité du caractère antisymétrique des fonctions d'onde par rapport à l'échange d'électrons, comme l'exige le principe d'exclusion de Pauli [6]. Cela pourrait être réalisé en ajoutant et en soustrayant toutes les permutations possibles du produit de Hartree. La fonction d'onde devient la fonction des $4N$ variables (les trois coordonnées et le spin de l'électron).

Dans le cadre de l'approximation de Hartree Fock [7], la fonction d'onde à plusieurs corps est obtenue par le déterminant de Slater des orbitales à une seule particule [8] :

$$\Psi_{\text{HT}} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(x_1) & \psi_2(x_1) & \dots & \psi_N(x_1) \\ \psi_1(x_2) & \psi_2(x_2) & \dots & \psi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(x_N) & \psi_2(x_N) & \dots & \psi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II. 22})$$

Où x_i dans les fonctions d'onde représente toutes les coordonnées (espace et spin) de la particule i , L'énergie totale avec la fonction d'onde Hartree-Fock est obtenue par :

$$E^{\text{H}} = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^N H_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (\text{II. 23})$$

Où

$$H_{ii} = \int \psi_i^*(x_i) \left[\frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 + V_{\text{ion}}(r) \right] \psi_i(x_i) dx$$

$$J_{ij} = \iint \psi_i(x_1) \psi_i^*(x_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_j^*(x_2) \psi_j(x_2) dx_1 dx_2 \quad (\text{II. 24})$$

$$K_{ij} = \iint \psi_i^*(x_1) \psi_j(x_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(x_2) \psi_j^*(x_2) dx_1 dx_2$$

Où les J_{ij} sont appelés terme de Coulomb et K_{ij} est le terme d'échange. On a une égalité significative : $J_{ij}=K_{ij}$ Le terme d'échange est similaire au terme direct de Coulomb, mais pour les indices échangés. Les équations de Hartree-Fock avec une seule particule sont obtenues par un calcul variationnel [9] :

$$\hat{F}\psi_i(x) = \varepsilon_i \psi_i(x) \quad (\text{II. 25})$$

Où

$$\hat{F} = \hat{h}_i + \sum_{j=1}^N (\hat{j}_j - \hat{K}_j) \quad (\text{II. 26})$$

Où \hat{h}_i contient l'énergie cinétique de l'électron i et son interaction avec tous les noyaux.

Le deuxième terme de l'équation (II.26) est l'opérateur de Coulomb \hat{j}_j et il représente le potentiel qu'un électron en position x_i éprouve en raison de la distribution de charge moyenne d'un autre électron dans l'orbitale de spin ψ_j et il est défini par son effet lorsqu'il fonctionne sur une orbite de rotation en :

$$J_j \psi_i(x_1) = \left(\int \frac{|\psi_j(x_2)|^2}{r_{12}} dx_2 \right) \psi_i(x_1) \quad (\text{II. 27})$$

Le dernier terme K_j est l'opérateur d'échange. Il découle du principe d'exclusion de Pauli et agit pour séparer les électrons dans le même état de spin. Ce terme n'a pas d'analogue classique et est un effet purement quantique causé par antisymétrie de la fonction d'onde lors de l'échange de deux électrons, il est mieux représenté en montrant comment il agit sur une seule fonction d'onde de particule

$$K_j \psi_i(x_1) = \left(\int \frac{\psi_j^*(x_2) \psi_i(x_2)}{r_{12}} dx_2 \right) \psi_j(x_1) \quad (\text{II. 28})$$

En multipliant l'équation (II.23) par ψ_i^* et en l'intégrant, on obtient pour les énergies orbitales de spin de Hartree-Fock l'expression suivante :

$$\varepsilon_i = \langle \psi_i | \hat{F} | \psi_i \rangle = H_{ii} + \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (\text{II. 29})$$

L'énergie électronique approximative de l'état fondamental électronique est alors calculée comme suit :

$$E_{\text{HF}} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (\text{II. 30})$$

Et pour l'énergie totale, y compris la répulsion nucléaire-nucléaire [9], nous avons obtenu :

$$E_{\text{tot}} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) + V_{\text{nn}} \quad (\text{II. 31})$$

L'approche Hartree-Fock est aujourd'hui largement utilisée par les chimistes quantiques. Cependant, elle a des limites, l'équation de Hartree-Fock est difficile à appliquer dans les systèmes étendus en raison de son terme d'échange, qui n'est pas local. La complexité de calcul de la méthode Hartree-Fock croît rapidement avec le nombre d'électrons atomiques, de sorte que le temps de calcul pour les atomes lourds s'avère trop long même lors de l'utilisation d'ordinateurs modernes. Pour cette raison, il y a eu relativement peu d'applications aux solides [10]. De plus, l'approximation Hartree-Fock donne parfois des résultats insatisfaisants car l'approximation d'un électron ne prend plus en compte les effets quantiques sur les distributions d'électrons car l'effet des autres électrons du système sur un électron d'intérêt est traité en fonction de leur emplacement moyenne. Il ne considère pas les interactions coulombiennes instantanées entre les électrons. Les équations de Hartree-Fock négligent les corrélations plus détaillées en raison des interactions à plusieurs corps. Une grande partie des travaux modernes dans le domaine du calcul de la structure électronique est conçue pour prendre en compte la corrélation électronique.

II.6 La théorie de la fonctionnelle de densité

L'alternative des méthodes HF est la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), qui devient de plus en plus populaire en physique de la matière condensée, en chimie quantique et en science des matériaux. L'idée principale de la méthode fonctionnelle de densité est que le problème est résolu directement pour la densité de charge, $\rho(\mathbf{r})$ plutôt que pour la fonction d'onde Ψ de plusieurs particules [11]. Ceci conduit à une réduction remarquable de la difficulté car il suffit de traiter une fonction de trois variables x , y et z , plutôt qu'un problème de $3N$ variable.

La théorie fonctionnelle de la densité (DFT) a non seulement eu un impact majeur sur les calculs structuraux-électroniques, mais elle permet également de traiter des propriétés de matériaux assez complexes. Cela implique la détermination des susceptibilités magnétiques et électriques,

des états fondamentaux polarisés en spin, de la supraconductivité, etc. [11]. En revanche, la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) est un bon compromis entre la description qualitative de la structure électronique et l'efficacité de calcul nécessaire pour produire le résultat.

La théorie fonctionnelle de la densité trouve ses racines dans les publications de Thomas et Fermi dans les années 1920. Thomas et Fermi [12, 13] ont tenté de formuler une telle approche beaucoup plus tôt ; cependant, leurs travaux ont souffert d'imprécisions dans le traitement de l'énergie cinétique et des effets de corrélation d'échange. Néanmoins, la méthode a servi de point de départ pour le développement de publications plus avancées au début des années 1960 [14, 15]. Dans leur article de 1964, Hohenberg et Kohn ont formulé les bases de la théorie fonctionnelle de la densité pour tout système de N électrons se déplaçant dans un potentiel externe $V_{\text{ext}}(r)$ et dont l'état fondamental est non dégénéré. L'opérateur hamiltonien d'un tel système peut s'écrire :

$$\hat{H} = \hat{F} + \hat{V}_{\text{ext}} \quad (\text{II. 32})$$

Où

$$\hat{F} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (\text{II. 33})$$

et

$$\hat{V}_{\text{ext}} = \sum_{i=1}^N V_{\text{ext}}(r_i) = - \sum_{i=1}^N \sum_{i \neq j}^M \frac{Z_j}{|r_i - R_j|} \quad (\text{II. 34})$$

Hohenberg et Kohn ont décrit la DFT en termes de deux théorèmes, prouvant l'existence d'une application biunivoque entre le potentiel $V(r)$ et la densité $\rho(r)$.

II.6.1 Théorème de Hohenberg-Kohn

II.6.1.1 Premier théorème de Hohenberg-Kohn

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn déclare ce qui suit [14] :

La densité à l'état fondamental $\rho(r)$ d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel externe $V_{\text{ext}}(r)$ définit de manière unique ce potentiel. Dans le terme « unique », nous devons comprendre « unique à une constante additive ». En effet, la densité de charge n'est pas modifiée si une constante est ajoutée au potentiel externe [16].

Hohenberg et Kohn ont pu prouver qu'il existe une relation d'unicité entre $\rho(r)$ et le potentiel externe : deux potentiels externes ne peuvent pas donner le même $\rho(r)$. Cela nous indique que nous pouvons dériver le potentiel $V_{\text{ext}}(r)$ externe appliqué à un système d'électrons N en interaction à partir de la densité électronique de ce système. De plus, toutes les propriétés d'un système peuvent être déterminées également via la densité électronique du système. Cette formulation peut être appliquée à tout système de particules interagissant dans un potentiel

externe. À l'origine, ce théorème a été démontré pour les états non dégénérés, puis il a été étendu à une vaste classe de systèmes comprenant des systèmes d'état dégénérés [17, 18], des systèmes polarisés en spin [19, 20]. Ce théorème a également été étendu à la température finie par Mermin [21], prouvant ainsi que l'entropie, la chaleur spécifique, etc. sont des fonctionnelles de la densité d'équilibre [22].

II.6.1.2 Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn

Le deuxième théorème de Hohenberg-Kohn est directement lié au premier et indique que : Il existe une fonctionnelle universelle $F[\rho(\mathbf{r})]$ de la densité, valable pour tout potentiel externe $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, telle que la valeur minimale de la fonctionnelle d'énergie $E_{\text{tot}}[\rho] = F_{\text{HK}}[\rho] + \int d\mathbf{r} \hat{V}_{\text{ext}} \rho(\mathbf{r})$ est l'énergie exacte de l'état fondamental du système et la densité $\rho(\mathbf{r})$ qui minimise cette fonctionnelle est la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$.

Si la forme de la "vraie" fonctionnelle était connue, nous pourrions faire varier la densité électronique jusqu'à ce que la fonctionnelle énergétique soit minimisée. Cela signifie que l'on peut penser à résoudre l'équation de Schrödinger en trouvant la densité électronique, qui est une fonction de trois variables spatiales, plutôt que la fonction d'onde, qui est une fonction de $3N$ variables.

$F_{\text{HK}}[\rho]$ est une fonctionnelle universelle valable pour tout nombre d'électrons ayant un potentiel externe, en ce sens que $F_{\text{HK}}[\rho]$ ne dépend pas du potentiel externe ressenti par les électrons (n'incluant aucune information sur les noyaux ou sur leurs positions). $F_{\text{HK}}[\rho]$ contient le terme cinétique des particules en interaction \hat{T}_e et l'énergie de l'interaction entre les électrons, \hat{V}_{ee}

$$F_{\text{HK}}[\rho] = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} \quad (\text{II. 35})$$

Le théorème de Hohenberg-Kohn ne nous dit pas la forme de la fonctionnelle de l'énergie en fonction de la densité : il prouve seulement qu'une telle fonctionnelle existe.

La prochaine étape majeure dans le développement de la DFT est venue avec la dérivation d'un ensemble d'équations à un électron à partir desquelles la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ peut être obtenue [15].

II.6.1.3 L'approche de Kohn et Sham

Partant du fait que les théorèmes de Hohenberg et Kohn sont valables pour tout système électronique, qu'il soit en interaction ou non, Kohn et Sham (1965) [15] ont introduit une méthode élégante qui est devenue la mise en œuvre la plus pratique de la théorie fonctionnelle de la densité. Leur idée est de remplacer formellement le système "réels" des électrons par un système fictif d'électrons indépendantes (sans interaction $V_{ee} = 0$) évoluant dans un potentiel

effectif de sorte que la densité de charge dans ce système fictif soit exactement la même que dans le système de N particules réelles en interaction [22].

L'idée de Kohn et Sham (1965) était de réécrire la fonctionnelle énergétique du système réel comme suit :

$$\begin{aligned} E_{\text{HK}}[\rho] &= \langle \Psi | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{\text{ext}} | \Psi \rangle \\ &= T_e^{\text{KS}} + E_{\text{Hartree}}[\rho] + \int \rho(r) V_{\text{ext}} dr + E_{\text{xc}}[\rho] \end{aligned} \quad (\text{II. 36})$$

Le premier terme T_e^{KS} est la fonctionnelle de l'énergie cinétique pour un ensemble de N électrons *indépendants* avec la même densité d'état fondamental $\rho(r)$ que le système réel, mais T_e^{KS} n'est pas égal à la véritable énergie cinétique du système électronique en interaction. L'intérêt de l'introduction de ce système fictif est que l'on peut désormais exprimer l'énergie cinétique fonctionnelle en fonction des orbitales ψ_i .

Si chaque électron effectif est décrit par une seule fonction d'onde ψ_i , l'énergie cinétique de tous les électrons effectifs est donnée par :

$$T_e^{\text{KS}}[\rho(r)] = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N |\nabla \psi_i(r)|^2 \quad (\text{II. 37})$$

Où la somme est sur toutes les orbitales occupées de Kohn-Sham (KS).

Le deuxième terme est la fonction de l'énergie électrostatique, communément appelée la contribution de Hartree ; il est purement classique et contient l'énergie électrostatique résultant de la répulsion entre toutes les charges électroniques,

$$E_{\text{H}}(\rho) = \int \frac{\rho(r_i)\rho(r_j)}{|r_i - r_j|} dr_i dr_j \quad (\text{II. 38})$$

Le troisième terme est l'interaction classique électron-noyaux de Coulomb avec le potentiel $V_{\text{ext}}\rho(r)$ dû aux noyaux i.e.

$$E_{\text{ext}}[\rho] = \int V_{\text{ext}}\rho(r) dr \quad (\text{II. 39})$$

$$V_{\text{ext}}(r) = - \sum_{j=1}^M \frac{Z_j}{|r - R_j|} \quad (\text{II. 40})$$

Où Z_j est la charge positive du noyau dans R_j . Le quatrième terme est une fonctionnelle universelle, appelée : la fonctionnelle d'échange-corrélation. Il regroupe toutes les contributions électroniques compliquées restantes pour rendre la fonctionnelle dans l'équation (II.36) exacte, cependant, sa forme exacte n'est pas connue. Il contient la différence entre l'énergie cinétique exacte $T[\rho(r)]$ et les énergies cinétiques des électrons sans interaction T_e^{KS} ainsi que la partie non classique de $V_{ee}[\rho(r)]$:

$$E_{\text{xc}}[\rho] = T[\rho(r)] - T_e^{\text{KS}}[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] - V_{\text{H}}[\rho(r)] \quad (\text{II. 41})$$

Comme son nom l'indique, $E_{\text{xc}}[\rho]$ résulte d'une combinaison de deux effets de la mécanique quantique : l'échange d'électrons et la corrélation. La plus importante de ces contributions est

le terme d'échange. L'échange d'électrons se produit parce qu'une fonction d'onde à plusieurs corps doit être antisymétrique sous l'échange de deux électrons quelconques puisque les électrons sont des fermions et obéissent au principe d'exclusion de Pauli. Dans l'espace réel, le principe de Pauli implique qu'au voisinage de chaque électron avec un spin donné, tous les autres électrons avec le même spin ont tendance à éviter cet électron, tout comme il a été postulé l'existence d'un trou d'échange (de Fermi) excluant les électrons de spins parallèles dans la même région de l'espace. Par conséquent, le terme d'échange réduit la répulsion coulombienne du système électronique en augmentant la séparation spatiale entre électrons et annule cette interaction indésirable dans un sens, mais il l'annule localement.

De même, un trou de corrélation doit être "imaginé" pour les électrons de spin opposés car le mouvement de chaque électron individuel est corrélé avec le mouvement de tous les autres et les électrons avec des spins opposés s'évitent également, aidant également à garder les électrons de spin différent spatialement séparés. Les termes supplémentaires d'interaction à plusieurs corps entre les électrons de spin opposé sont appelés énergie de corrélation.

II.6.2 Les équations de Kohn-Sham

La minimisation de l'énergie totale (équation (II.36)) par rapport à la densité, pour un nombre fixe d'électrons, produit un ensemble d'équations :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{eff}} \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II. 42})$$

Ici, les orbitales à un électron $\psi_i(\mathbf{r})$ sont appelées les orbitales de Kohn-Sham et les équations de valeurs propres ci-dessus sont appelées les équations de Kohn-Sham.

Où i se réfère au i ème électron $\psi_i(\mathbf{r})$ est la fonction d'onde de cet électron. et V_{eff} est le potentiel effectif donné par:

$$\hat{V}_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = \hat{V}_{\text{H}}(\mathbf{r}) + \hat{V}_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \hat{V}_{\text{XC}} \quad (\text{II. 43})$$

Où

$$\hat{V}_{\text{XC}}(\mathbf{r}) = \left. \frac{\delta E_{\text{XC}}[\mathbf{n}(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right|_{\rho=\rho_0} \quad (\text{II. 44})$$

Et

$$\hat{V}_{\text{H}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{H}}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \int \frac{\rho(\mathbf{r}_j)}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_j|} d\mathbf{r}_j \quad (\text{II. 45})$$

Le potentiel de Hartree $\hat{V}_{\text{H}}(\mathbf{r})$ contient notamment une répulsion coulombienne entre un électron et lui-même dans le sens où il interagit avec une densité de charge construite à partir de sa propre fonction d'onde. Ceci est clairement visible dans le cas d'un électron où l'énergie Hartree est non nulle. L'auto-interaction du potentiel Hartree est exactement annulée par le trou de corrélation d'échange.

L'ensemble des équations de Kohn-Sham est à résoudre de manière auto-cohérente (voir sous-section III.7), sous la contrainte que le nombre de particules est conservé.

En raison de la dépendance du potentiel effectif de la densité via le potentiel de Hartree.

L'énergie totale du système n'est pas simplement égale à la somme des valeurs propres des équations de Kohn-Sham, mais elle est calculée en additionnant les différentes contributions énergétiques avec des corrections pour le double comptage :

$$E = \sum_n^N \varepsilon_n + E_{XC}[\rho] - \int V_{XC}(r)\rho(r)dr - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r_j)}{|r-r_j|} drdr_j \quad (\text{II. 46})$$

La densité électronique est exprimée en fonction des orbitales de Kohn-Sham $\psi_i(r)$ par l'expression suivante :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)| \quad (\text{II. 47})$$

Ce formalisme de Kohn et Sham est un outil pratique et performant pour la résolution d'une équation faisant intervenir des fonctions d'onde monoélectroniques, car, l'équation (II.42) peut être vu comme une équation de Schrödinger à une particule où le potentiel externe a été remplacé par le potentiel effectif bien défini dans l'équation (II.23) et $\psi_i(r)$ peuvent être utilisés pour déterminer la densité d'électrons. [8].

Le déterminant de Slater construit à partir d'un ensemble d'orbitales KS est la fonction d'onde exacte pour le système fictif sans interaction ayant la même densité que le système réel.

Les équations de Kohn-Sham semblent formellement très similaires aux équations de Hartree-Fock. Ils ont des contributions identiques à l'énergie cinétique et au potentiel externe ainsi qu'à l'énergie coulombienne des électrons ; la seule différence est la présence d'un potentiel d'échange-corrélation. Les équations de Kohn-Sham contiennent les deux parties (l'échange et la corrélation), et elles sont traitées via un traitement approximatif, alors que dans l'équation Hartree-Fock seules les interactions d'échange sont incluses et traitées exactement [23]. Les équations de Kohn-Sham sont beaucoup plus faciles à résoudre que les équations de Hartree-Fock, dans lesquelles le potentiel dépend de l'orbite [24]. Dans les équations de Kohn-Sham, le potentiel effectif est le même pour chaque orbite dans le sens où les orbitales occupées et inoccupées ressentent toutes le même potentiel effectif $\hat{V}_{\text{eff}}(r)$

II.6.3 Le potentiel d'échange-corrélation

Kohn et Sham (KS) ont reformulé le problème sous une forme plus familière et ont ouvert la voie à des applications pratiques de la DFT, mais la dépendance précise du potentiel d'échange – corrélation V_{XC} de la densité $\rho(r)$ n'est pas connue. Néanmoins, ce potentiel d'échange – corrélation peut être approché et de nombreuses approximations ont été proposées et testées sur différents types de systèmes. Les approximations les plus courantes en physique

du solide sont l'approximation de la densité locale (LDA), l'approximation du gradient généralisé (GGA).

II.6.3.1 Approximation de la densité locale (LDA)

La manière physique la plus simple d'approcher l'énergie de corrélation d'échange est l'approximation de densité locale (LDA) proposée par Kohn et Sham eux-mêmes [15]. L'idée derrière la LDA est très simple ; il ignore simplement les aspects non locaux de la dépendance fonctionnelle de V_{XC} et suppose que V_{XC} ne dépend que de la densité locale ρ de sorte qu'en chaque point du système, l'énergie d'échange et de corrélation par particule a la valeur qui serait donnée par un gaz électronique homogène ayant la même densité électronique ρ à ce point. Notez que la LDA ne suppose pas que la densité électronique dans une molécule est homogène (uniforme) ; cette situation drastique serait vraie pour une « molécule de Thomas-Fermi », qui ne peut pas exister. L'énergie de corrélation d'échange totale E_{xc} est alors donnée par la somme des contributions de chaque point de l'espace,

$$E_{XC}[\rho] = \int dr \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) \quad (\text{II. 48})$$

Où $\varepsilon_{xc}(\rho(r))$ est l'énergie d'échange- corrélation par particule.

La quantité $\varepsilon_{xc}(\rho(r))$ peut être divisée en contributions d'échange et de corrélation représentées par les énergies par particule ε_x et ε_c .

$$\varepsilon_{XC}(\rho(r)) = \varepsilon_x(\rho(r)) + \varepsilon_c(\rho(r)) \quad (\text{II. 49})$$

Les deux termes sont négatifs. La partie d'échange est généralement plus grande que la partie de corrélation, typiquement d'un facteur 3 à 10 dans les systèmes cristallographiques.

La contribution d'échange peut être évaluée analytiquement [22], tandis que la contribution de corrélation doit être calculée numériquement. En 1980, Ceperley et Alder ont effectué une série de calculs quantiques de type Monte-Carlo (QMC) pour le gaz d'électrons homogène de densités différentes [25]. En fonction des formes analytiques utilisées pour $\varepsilon_c(\rho(r))$, plusieurs approximations de densité locale ont été générées, la fonctionnelle LDA la plus utilisée est celle proposée par Perdew-Zunger (PZ81) [26].

L'approximation LDA n'est strictement valable que pour les systèmes d'électrons en interaction dans les limites d'une densité variant lentement et de densités très élevées. Néanmoins, l'expérience a montré que des résultats précis peuvent être obtenus bien au-delà de cette gamme de validité attendue [27]. Elle est étonnamment efficace et fonctionne même raisonnablement bien dans les systèmes où la densité électronique varie rapidement. En règle générale, le LDA s'est avéré être une approximation fructueuse remarquable dans la reproduction d'excellents résultats numériques pour un système fortement lié, qui partage certaines propriétés avec un

gaz homogène d'électrons, en particulier pour les propriétés structurales, élastiques et vibrationnelles.

Cependant, En pratique, une telle condition est rarement satisfaite LDA atteint ses limites pour des systèmes où la densité électronique varie fortement et où les liaisons à longue portée (les liaisons hydrogène et les interactions de Vander Waals) sont présentées. Les principales défaillances de l'approximation LDA sont d'une part, la tendance à surestimer l'énergie de liaison des systèmes stables et d'autre part, la sous-estimation de la bande interdite des systèmes cristallins [28]. Les limites de la LDA ont conduit au niveau ultérieur d'approximation de l'énergie de d'échange -corrélacion, un moyen naturel d'améliorer la LDA consiste à l'utilisation de potentiels d'échange- corrélacion plus sophistiqués où l'énergie d'échange-corrélacion dépend non seulement de la densité de charge en un point particulier r , mais aussi de la variation spatiale de cette densité électronique en ce point.

II.6.3.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Cette approximation revient à considérer le terme d'échange-corrélacion non plus comme une fonction uniquement de la densité, mais de manière plus générale comme une fonction de la densité ρ et de sa variation locale $|\nabla\rho(r)|$. L'approximation de gradient généralisée (GGA) peut être mise sous la forme générale :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int g(\rho, \vec{\nabla}\rho(r)) d^3r \quad (\text{II. 50})$$

Où $g(\rho, \vec{\nabla}\rho(r))$ est une fonctionnelle de la densité locale et son gradient, elle doit être paramétrée sous forme analytique afin de faciliter les calculs. La fonction $g(\rho, \vec{\nabla}\rho(r))$ n'est pas unique, il existe de nombreuses expressions pour décrire la fonctionnelle GGA suivant le choix de paramétrisations (les informations de gradient de densité électronique peuvent être incluses de nombreuses manières). Les quatre GGA les plus largement utilisés sont les formes proposées par Becke [30] (B88), Perdew et al. [31], Perdew, Burke et Enzerhof [32] (PBE) et celle suggérée par Perdew et al (PBESOL) [33].

Un grand nombre de calculs de test a montré que la fonctionnelle GGA constitue une amélioration notable par rapport au LDA dans la description des atomes et des solides, en particulier dans les systèmes où la densité de charge varie rapidement, car la fonction GGA comprend plus d'ingrédients physiques que la fonctionnelle LDA [32]. Les méthodes GGA permettent d'améliorer de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA en particulier pour les cas atomiques et moléculaires, leur succès dans le cas des solides est sensiblement dépendant de la nature des systèmes traités et des propriétés recherchées. Pour les systèmes métalliques à base d'éléments métaux de transitions

TMs, les fonctionnelles GGA a offert une meilleure description de leurs propriétés à l'état fondamental que la LDA. Les énergies cohésives de ces TMs calculées par la GGA sont meilleures que celles obtenues par la LDA. Le traitement des solides semi-conducteurs et des isolants sur la base d'une application de la GGA a révélé une sous-estimation des valeurs de leurs gaps d'énergie presque de même ordre que la LDA.

Cependant, GGA prend plus de temps que la LDA et ne conduit pas nécessairement à de meilleurs résultats que la LDA [34]. Il y a plusieurs cas dans lesquels GGA donne des résultats pires que LDA, tout dépend de la propriété que l'on calcule et du système que l'on traite. Il arrive en effet que la GGA surcorrige la LDA dans les cristaux ioniques où les constantes de réseau calculées par LDA concordent bien avec les données expérimentales, mais GGA le surestimera.

En général, GGA partage les mêmes problèmes avec LDA dans la modélisation d'une certaine classe de matériaux où les électrons ont tendance à être localisés et fortement corrélés., cet inconvénient conduit à des approximations au-delà de LDA et GGA.

Références

- [1] D. Landau and E. F. Lifshitz, Quantum Mechanics Non-Relativistic Theory, 3rd ed., Pergamon Press, Oxford, (1977).
- [2] A. Messiah, Quantum Mechanics. vol. 1, North Holland Publishing Company: Amsterdam, (1964).
- [3] M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. d. Physik. **84**, 457, (1927).
- [4] D.R. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc. **24**, 89 (1928).
- [5] E. Kaxiras, Atomic and Electronic Structure of Solids, Cambridge University Press, Cambridge (2003).
- [6] W. Pauli, Zeitschrift für Physik **.31**, 765 (1925).
- [7] V. Fock, Z. Phys. **61**, 126 (1930).
- [8] J. C. Slater, Phys. Rev. **35**, 509 (1930).
- [9] F. Jensen, Introduction to Computational Chemistry, Chichester, Wiley, (1999).
- [10] C. Pisany, R. Dovea, and C. Roetti, Hartree-Fock Ab-initio Treatment of Crystalline Systems, Springer, Berlin (1988).
- [11] W. Kohn, A. D. Becke, and R. G. Parr, J. Phys. Chem. **100**, 12974 (1996).
- [12] L. H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc. **23**, 542 (1927).
- [13] E. Fermi, Z. Phys. **48**, 73 (1928).
- [14] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, 864 (1964).
- [15] W. Kohn and L. Sham, J. Phys. Rev. A **140**, 1133 (1965)
- [16] J. Callaway, N. H. March, Solid State Physics, **38**, 135 (1984).
- [17] M. Levy, Phys. Rev. A **26**, 1200 (1982).
- [18] E. H. Lieb, Density Functionals for Coulomb Systems, in Physics as Natural Philosophy: Essays in Honor of Laszlo Tisza on His 75th Birthday, edited by A. Shimony and H. Feshbach, MIT Press, Cambridge, Mass., (1982),
- [19] G. Vignale and M. Rasolt, Phys. Rev. Lett. **59**, 2360 (1987).
- [20] G. Vignale and M. Rasolt, Phys. Rev. B **37**, 10685 (1988).
- [21] N. D. Mermin, Phys. Rev. A **137**, 1441 (1965)
- [22] R. M. Martin, Electronic Structure Basic Theory and Practical Methods,” Cambridge University Press, Cambridge, (2004).
- [23] M. Springborg and Y. Dong, Metallic Chains / Chains of Metals, Elsevier, Amsterdam, (2007).

-
- [24] Philip L. Taylor and O. Heinonen, *A Quantum Approach to Condensed Matter Physics*, Cambridge University Press (2002).
- [25] D.M. Ceperley, B.J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [26] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981)
- [27] D. S. Sholl and J. A. Steckel, *Density Functional Theory: A Practical Introduction*, John Wiley & Sons, New Jersey, (2009).
- [28] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, L. A. Constantin, J. Sun, and G. I. Csonka, *J. Chem. Theory Comput.* **5**, 902 (2009)
- [29] W. Koch and M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley—VCH, New York, (2000).
- [30] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
- [31] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **46**, 6671 (1992).
- [32] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [33] J.P. Perdew, A. Ruzsinsky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhao, K. Burke, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 136406 (2008).
- [34] El-Barbary, *First principles characterisation of defects in irradiated graphitic materials*, Ph.D. thesis, University of Sussex, 2005

*CHAPITRE III : Approches Ondes Planes
et Pseudopotentiels*

III.1 Introduction

Afin de résoudre les équations de Kohn-Sham, il est nécessaire de choisir une base appropriée adaptée au système étudié afin de développer les états propres de Kohn-Sham et d'exprimer les différentes parties de l'hamiltonien. Pour la description des cristaux, l'ensemble des ondes planes est un bon choix, car les réseaux cristallins ont une symétrie périodique, qui peut être utilisée pour réduire la quantité d'atomes qui doit être prise en compte dans le calcul. Cependant, l'onde plane devient des fonctions d'oscillation rapide à proximité des noyaux atomiques, et donc un grand nombre de fonctions sont nécessaires pour décrire de telles oscillations. Néanmoins, en utilisant l'approximation du pseudopotentiel, nous pouvons réduire la taille de l'ensemble de base et ainsi réduire les coûts de calcul.

Dans ce chapitre, nous décrivons l'expression des équations de Kohn-Sham dans la base des ondes planes, puis nous représenterons l'approximation de pseudopotentiel, suivie d'une méthodologie pratique pour résoudre les équations de Kohn-Sham.

III.2 Symétrie cristalline et théorème de Bloch

III.2.1 Systèmes périodiques

Un cristal est un état ordonné de la matière dans lequel les positions des noyaux (et par conséquent toutes les propriétés) sont répétées périodiquement dans l'espace. Il est complètement décrit dans l'espace réel en termes de vecteurs de base non coplanaires \vec{b}_1 , \vec{b}_2 et \vec{b}_3 et les positions des atomes à l'intérieur d'une maille élémentaire primitive (PUC). Les vecteurs de réseau \vec{R} sont formés par toutes les combinaisons possibles des vecteurs primitifs de réseau, multipliés par des entiers :

$$\vec{R} = n_1 \vec{b}_1 + n_2 \vec{b}_2 + n_3 \vec{b}_3 \quad (\text{III. 1})$$

Où n_1 , n_2 et n_3 sont des entiers.

Un réseau formé par une telle opération de translation est appelé le réseau de Bravais, et le parallélépipède défini par les trois vecteurs de base \vec{b}_1 , \vec{b}_2 , \vec{b}_3 est la cellule unitaire du réseau de Bravais (ou cellule primitive) ; son volume est :

$$\vec{V} = \vec{b}_1 \times (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3) \quad (\text{III. 2})$$

Il existe une infinité de choix possibles pour la maille unitaire, la maille la plus symétrique et la plus compacte s'appelle la maille unitaire de Wigner-Seitz.

Étant donné que le mouvement des électrons dans un cristal est généralement décrit à la fois dans l'espace réel et dans l'espace dynamique (ou espace k), il est important d'introduire les concepts de réseau réciproque, qui est l'inverse du réseau réel. Dans un réseau réciproque, un

ensemble de vecteurs de base réciproques \vec{b}_1^* , \vec{b}_2^* , \vec{b}_3^* peut être défini en fonction des vecteurs de base \vec{b}_1 , \vec{b}_2 et \vec{b}_3 d'un réseau direct. Ceci est donné par [1] :

$$\vec{b}_1^* = \frac{2\pi(\vec{b}_2 \times \vec{b}_3)}{\vec{b}_1 \cdot (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3)}, \quad \vec{b}_2^* = \frac{2\pi(\vec{b}_3 \times \vec{b}_1)}{\vec{b}_2 \cdot (\vec{b}_3 \times \vec{b}_1)}, \quad \vec{b}_3^* = \frac{2\pi(\vec{b}_1 \times \vec{b}_2)}{\vec{b}_3 \cdot (\vec{b}_1 \times \vec{b}_2)} \quad (\text{III. 3})$$

La cellule primitive de l'espace réciproque n'a pas besoin d'être un parallélépipède, en fait nous pouvons définir la cellule de Wigner-Seitz du réseau réciproque, également connue sous le nom de première zone de Brillouin dans l'espace réciproque.

Dans un cristal parfait, l'hamiltonien H de l'équation de Schrödinger d'un système de particules est invariant sous toute opération de translation T (n), car le potentiel effectif a la même périodicité du réseau et l'opérateur dérivé est invariant sous l'effet de l'opérations de translation [2].

III.2.2 Théorème de Bloch

Si nous résolvons l'équation de Schrödinger pour le système périodique, la solution doit satisfaire une propriété fondamentale connue sous le nom de théorème de Bloch [3], qui indique que les fonctions propres peuvent être exprimées par des ondes planes modulées par des fonctions qui ont la même périodicité du réseau. En utilisant le théorème de Bloch, les solutions de l'équation de Schrödinger pour un potentiel périodique se lit comme suit :

$$\psi_{n,k}(r) = \exp(ikr) u_{n,k}(r) \quad (\text{III. 4})$$

Où $u_{n,k}(r)$ est une fonction d'onde périodique avec $u_{n,k}(r) = u_{n,k}(r + R)$, R est tout vecteur reliant des points de réseau Bravais équivalents, k est un vecteur réciproque utilisé pour étiqueter les états et il k peut toujours être choisi dans la première zone de Brillouin, l'indice n est noté indice de bande et distingue différentes énergies propres $\varepsilon_{n,k}$ pour le même moment k. Les valeurs propres sont également des fonctions périodiques dans l'espace réciproque, c'est-à-dire

$$\varepsilon_{n,k} = \varepsilon_{n,k+K} \quad (\text{III. 5})$$

Cela signifie que le théorème de Bloch réduit le nombre d'électrons requis pour le calcul à ceux de la maille élémentaire du cristal infini (en fait il s'agit de la première zone de Brillouin), mais en un nombre infini de points k .

III.3 Expression des équations de Kohn-Sham dans la base d'onde plane

La périodicité de $u_{n,k}(r)$ signifie qu'il peut être étendu en termes d'un ensemble spécial d'ondes planes :

$$u_{n,k}(r) = \sum_G \tilde{u}_G \exp(iGr) \quad (\text{III. 6})$$

Où la somme est sur tous les vecteurs définis par G :

$$\vec{G} = m_1 \vec{b}_1^* + m_2 \vec{b}_2^* + m_3 \vec{b}_3^* \quad (\text{III.7})$$

Où m_1, m_2, m_3 sont des entiers, et $\vec{b}_1^*, \vec{b}_2^*, \vec{b}_3^*$ sont les vecteurs de réseau réciproques, et \tilde{u}_G sont les coefficients d'expansion.

En combinant les équations. (III.4) et (III.6), on peut trouver que les fonctions d'onde à particule unique $\psi_{n,k}(r)$, en chaque point k dans la BZ d'un cristal donné, peuvent être développées en un ensemble d'ondes planes :

$$\psi_{n,k}(r) = \exp(ikr) u_{n,k}(r) = \sum_G c_{nk}(G) \exp[i(k + G) \cdot r] \quad (\text{III.8})$$

L'expansion des fonctions d'onde électronique en termes d'ondes planes permet aux équations de Kohn-Sham de prendre une formulation particulièrement simple dans un espace réciproque [4, 5]. En substituant la fonction d'onde électronique exprimée en termes de l'équation de toutes les ondes planes (II.42) dans l'équation de Kohn Sham (II.45) et en intégrant sur r , on obtient l'équation des valeurs propres de la matrice :

$$\left[\sum_{G'} \frac{1}{2} |k + G|^2 \delta_{GG'} + V_{ext}(G - G') + V_{xc}(G - G') + V_H(G - G') \right] = \varepsilon_i c_{Gnk} \quad (\text{III.9})$$

Dans l'équation (III.9), l'énergie cinétique est diagonale, les trois autres termes à gauche sont les composantes de Fourier des potentiels externes, le terme d'échange- corrélation et le terme de Hartree respectivement.

III.4 L'énergie de coupure

En principe, pour décrire exactement la fonction d'onde électronique, la dimension de l'ensemble de base d'onde plane doit être infinie. Cependant, les fonctions apparaissant dans l'équation. (III.8) ont une interprétation simple comme solutions de l'équation de Schrödinger : ce sont des solutions à énergie cinétique :

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} |k + G|^2 \quad (\text{III.10})$$

En règle générale, l'onde plane fonctionne avec un $|G|$ ont une énergie cinétique plus élevée et contribuent donc moins à l'expansion de la fonction d'onde, car les coefficients $c_{nk}(G)$ associés à une onde plane de forte énergie cinétique sont négligeables par rapport à ceux associés à une onde plane de faible énergie cinétique [6].

Par conséquent, la taille de l'ensemble des vecteurs de réseau réciproques peut être tronquée en plaçant une limite supérieure pour l'énergie cinétique des ondes planes. Cette limite est appelée énergie de coupure de telle sorte que seules les ondes planes avec une énergie cinétique inférieure à E_{Cut} sont incluses dans l'expansion des fonctions de Kohn-Sham. La somme infinie est alors réduite à :

$$\psi_{n,k}(r) = \sum_{|G+k| < G_{cut}} c_{nk}(G) \exp[i(k + G) \cdot r] \quad (\text{III.11})$$

Evidemment, la valeur E_{cut} affecte la précision des calculs et dépend fortement des éléments présents dans le système étudié. Des tests de convergence simples doivent être soigneusement effectués dans chaque cas en faisant varier l'énergie de coupure et en établissant à quelle énergie la convergence est atteinte. (C'est-à-dire que l'augmentation de l'énergie de coupure n'affecte pas l'énergie calculée du système).

III.5 Échantillonnage de la zone Brillouin

Le calcul de nombreuses quantités physiques telles que l'énergie totale d'un solide nécessite la connaissance des fonctions de Bloch sur des k points infinis dans BZ, car pour chacune des k valeurs existe un spectre discret de valeurs propres de l'équation de Kohn-Sham. Par conséquent, une sélection finie de k points doit être utilisée en pratique pour le calcul. Les fonctions d'ondes électroniques en k points très rapprochés seront presque identiques (cela ne changera pas beaucoup avec de petites variations de k) [7]. Par conséquent, il est possible de représenter les fonctions d'onde électroniques sur une région de k espace par les fonctions d'onde en un seul point k . Ainsi supprime le besoin d'un nombre infini d'électrons et permet de faire des calculs au nombre fini de k points. En utilisant les symétries supplémentaires du cristal, telles que les rotations ou les réflexions du miroir, le nombre de points k requis peut être réduit, de sorte que ψ ne peut être calculé qu'en des points spéciaux dans la zone de Brillouin et l'intégration peut se limiter aux vecteurs k situés à l'intérieur d'une zone restreinte appelée zone de Brillouin irréductible (IZB). Il s'agit d'une portion de la zone de Brillouin, que l'on peut dupliquer en employant toutes les opérations de symétries afin de reconstruire la zone de Brillouin entière.

Il existe différentes méthodes pour choisir des points spéciaux dans le BZ [8, 9, 10]. Cependant, l'approche Monkhorst-Pack est la plus utilisée [11]. La méthode Monkhorst-Pack est basée sur une représentation de l'intégration sur le BZ par une somme pondérée sur un certain nombre de points k spéciaux. L'erreur qui apparaît dans les calculs peut être réduite en choisissant un ensemble plus lourd de points k dans la zone de Brillouin.

III.6 Concept de pseudopotentiel

III.6.1 L'approche des pseudopotentiels (PP)

Bien que le théorème de Bloch stipule que les fonctions d'onde électroniques peuvent être développées en utilisant une base discrète d'ondes planes, cette dernière est souvent très mal adaptée pour cet objectif pour les raisons suivantes :

- Les fonctions d'onde atomique sont des états propres de l'hamiltonien atomique, elles doivent toutes être mutuellement orthogonales, de sorte que la fonction d'onde de

valence doit osciller rapidement et doit avoir des nœuds au voisinage du noyau afin de rester orthogonale aux fonctions d'onde du cœur. Mais, il est difficile de développer la fonction d'onde à oscillation rapide avec tous ses nœuds radiaux dans un ensemble de base d'ondes planes. Afin de décrire les oscillations rapides des fonctions d'onde à proximité du noyau, liées aux contraintes d'orthogonalité des fonctions d'onde, une très grande énergie E_{Cut} est nécessaire. L'inconvénient dans ceci résulte de l'augmentation rapide du temps et de la mémoire nécessaire aux calculs.

- Le problème majeur quant à l'utilisation de cette base, réside dans la lenteur de convergence des ondes planes dans la description de la région du cœur. Cette région est en général fortement écrantée par les électrons, or ces derniers ont un comportement semblable à ceux d'un atome libre

Par conséquent, une réduction supplémentaire de la taille de l'ensemble de base est essentielle. Ce problème peut être contourné en remplaçant le potentiel dans cette région par un "pseudopotentiel" décrivant les électrons du cœur ainsi que les interactions entre les électrons de valence et les noyaux, de telle sorte à ce que les fonctions d'onde soient très peu oscillantes. Ceci permet d'augmenter l'efficacité des schémas à ondes planes et de traiter les électrons localisés avec beaucoup moins de ressources.

III.6.2 Concept de Pseudopotentiel

L'approche des pseudopotentiels repose sur l'hypothèse que les électrons du cœur, par opposition aux électrons de valence, sont étroitement liés aux noyaux et ne participent pas à la liaison chimique entre les atomes [12, 13]. Lorsque les atomes sont transférés d'un environnement chimique à un autre, les fonctions d'onde des électrons du noyau ne changent pas de manière significative avec l'environnement de l'atome parent, car leurs fonctions d'onde ne se chevauchent que très légèrement avec les fonctions d'onde d'électrons du noyau voisin. Pour cette raison, ils ne déterminent pas la plupart des propriétés électroniques et optiques des matériaux [14]. Il est donc justifié de considérer la configuration des électrons du cœur au sein du solide comme « gelée » et égale à sa forme de l'atome isolé, c'est ce qu'on appelle l'approximation du noyau gelé [15].

La méthode des pseudopotentiels exploite ceci en retirant les électrons de cœur du calcul et remplaçant eux et le fort potentiel électrons-noyau par un potentiel doux, un pseudopotentiel, agissant sur des pseudo fonctions d'onde plutôt que les fonctions d'onde des électrons de valence.

Pratiquement, les pseudopotentiels sont construits de telle sorte qu'au-delà d'un certain rayon de coupure r_c , définissant une sphère à l'intérieur de laquelle sont localisés les électrons de cœur, le pseudopotentiel $V_{PS}(\vec{r})$ et les pseudo-fonctions d'onde $\psi^{PS}(\vec{r})$ de valence doivent être identiques au vrai potentiel $V(\vec{r})$ et les vraies fonctions d'onde $\psi(\vec{r})$ de valence.

$$\begin{cases} V_{PS}(\vec{r}) = V(\vec{r}) \\ \psi^{PS}(\vec{r}) = \psi(\vec{r}) \end{cases} \text{ Est imposée à l'extérieur d'une sphère } (r > r_c).$$

Cela suggère que les pseudo-fonctions d'onde doivent être identiques aux fonctions d'onde de valence vraies dans la région de la liaison chimique (en dehors de la région du noyau ionique) où elles se chevauchent avec d'autres atomes [15] (voir **figure III.1**).

Autour de l'atome et à l'intérieur de cette sphère ($r < r_c$), la forme de $\psi^{PS}(\vec{r})$ est choisie de manière à supprimer les nœuds et les oscillations dues à l'orthogonalité des fonctions d'onde [16]. Plus que le rayon de coupure r_c , délimitant la région du cœur, sera élevé et plus que le pseudopotentiel et les pseudo-fonctions d'onde de valence seront lisses et par conséquent le nombre d'ondes planes nécessaire diminué. Le pseudopotentiel devrait être transférable entre différents environnements chimiques. Un pseudopotentiel est construit à partir d'un atome isolé d'un élément, mais le pseudopotentiel résultant peut être utilisé pour la même espèce atomique dans un autre environnement sans autre ajustement du pseudopotentiel.

L'utilisation de la méthode pseudopotentiel peut réduire la taille de l'ensemble de base nécessaire pour les calculs impliquant de nombreux atomes, donc réduire les frais de calcul.

La construction d'un pseudopotentiel physiquement correct dépend au premier ordre du compromis entre la valeur de rc et la valeur de l'énergie cinétique de coupure Ec . En effet, Plus le rayon de coupure est petit, plus l'intervalle de concordance entre le pseudopotentiel et le potentiel réel est grand mais plus le nombre d'ondes planes nécessaires est important. Le choix d'un rayon de coupure faible augmentera la transférabilité du pseudopotentiel c'est-à-dire sa capacité à rester le plus efficace possible dans un large domaine d'application. Inversement, plus r_c sera grand et plus Ec sera faible (pseudopotentiel 'mou') mais la capacité physique du pseudopotentiel à simuler l'espèce atomique dans un environnement chimique donné sera d'autant plus médiocre. Ainsi, l'utilisation d'un pseudopotentiel plus « dur », c'est à dire avec un rayon de coupure plus petit, pourra être nécessaire dans certains cas pour bien décrire le système.

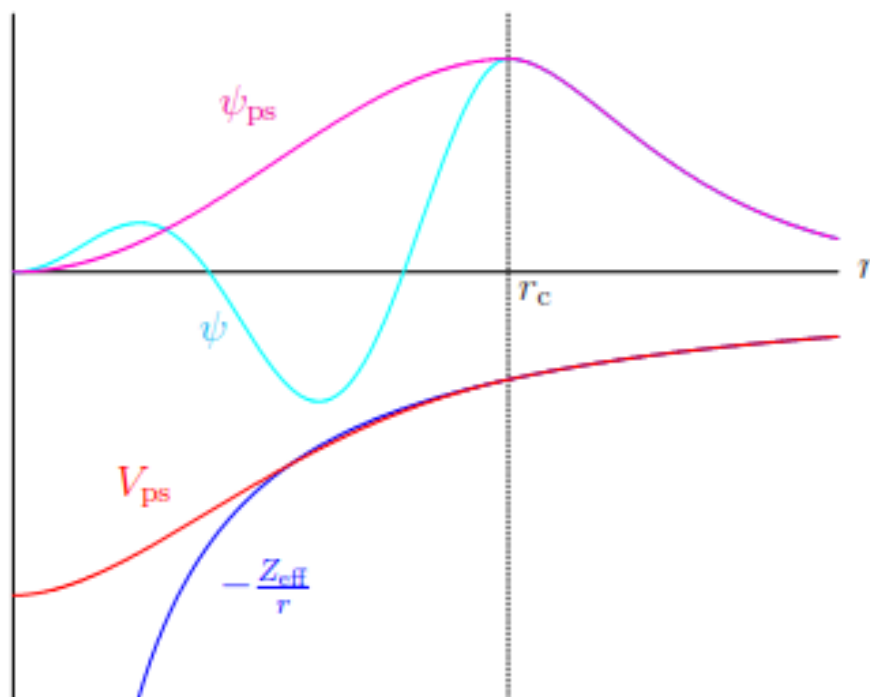


Figure III. 1 : Diagramme schématisant de la relation entre tous les électrons et les pseudopotentiels et les fonctions d'onde.

III.6.3 Pseudopotentiels Ab initio

Il n'y a pas une seule façon de construire un pseudopotentiel pour un élément chimique particulier ; il y a une énorme liberté dans la construction des pseudopotentiels [17-19].

Dans le passé, des pseudopotentiels empiriques (ils ne proviennent pas des premiers principes) construits par ajustement aux données expérimentales ont été adoptés [20, 21]. Bien que ces pseudopotentiels empiriques soient simples à utiliser, il leur manque une propriété très importante, la transférabilité. Ils peuvent être utilisés pour un environnement spécifique mais pas dans un environnement différent.

À l'heure actuelle, il existe de nombreux pseudopotentiels qui sont construits avec des approches non empiriques. Les pseudopotentiels générés par des calculs sur les atomes et non ajustés aux expériences sont appelés pseudopotentiels ab initio. La méthode du pseudopotentiel ab initio est maintenant un outil bien établi en physique de la matière condensée, en chimie computationnelle et en science des matériaux.

L'utilisation de pseudopotentiels remonte aux travaux de Fermi dans les années 1930 pour étudier les états atomiques des couches minces [22]. Cependant, la manière la plus élégante de présenter un pseudopotentiel non empirique est due à Phillips et Kleinman qui ont développé une formulation rigoureuse de l'approche pseudopotentiel [23, 24].

III.6.3.1 Méthode de Philips et Kleinman

Pour illustrer l'idée de pseudopotentiel suggérée par Phillips et Kleinman, on distingue les états des électrons de valence $|\psi_v\rangle$ et les états des électrons du cœur $|\psi_c\rangle$ d'un hamiltonien donné (par exemple l'opérateur de Fock dans la théorie de Hartree-Fock ou l'opérateur de Kohn-Sham dans la théorie de la fonctionnelle de la densité.)

Les fonctions d'onde des électrons du cœur sont définies par :

$$\hat{H}|\psi_c\rangle = \varepsilon_c|\psi_c\rangle \quad (c = 1, N_c) \quad (\text{III. 12})$$

Les fonctions d'onde des électrons de valence pour ce même hamiltonien sont données par,

$$\hat{H}|\psi_v\rangle = \varepsilon_v|\psi_v\rangle \quad (v = 1, N_v) \quad (\text{III. 13})$$

$|\psi_v\rangle$ a un certain nombre de nœuds radiaux car il doit être orthogonal aux orbitales du noyau.

Philips et Kleinman ont montré que l'on peut construire une fonction d'onde de valence lisse $|\hat{\psi}_v\rangle$ qui n'est pas orthogonale à l'état du noyau ($\langle\hat{\psi}_v|\psi_c\rangle \neq 0$), en combinant Les fonctions d'onde des électrons du cœur $|\psi_c\rangle$ et la fonction d'onde de valence réelle $|\psi_v\rangle$ de la manière suivante :

$$|\hat{\psi}_v\rangle = |\psi_v\rangle + \sum_{c=1}^{N_c} b_c |\psi_c\rangle \quad (\text{III. 14})$$

b_c sont des constantes inconnues, et $|\psi_c\rangle$ sont les fonctions d'onde des électrons du cœur. Les constantes b_c peuvent être déterminées en utilisant la contrainte d'orthogonalité des fonctions d'onde des électrons du cœur (les fonctions d'onde des électrons du cœur sont orthonormées) et que $|\psi_v\rangle$ est orthogonale aux fonctions d'onde des électrons du cœur. On multiplie l'équation. (III.14) par l'une des fonctions d'onde des électrons du cœur, $|\psi_{c0}\rangle$, et intégrons, nous obtenons :

$$\langle\psi_{c0}|\hat{\psi}_v\rangle = \langle\psi_{c0}|\psi_v\rangle + \sum_c b_c \langle\psi_{c0}|\psi_c\rangle \quad (\text{III. 15})$$

Où

$$\langle\psi_{c0}|\hat{\psi}_v\rangle = b_{c0} \quad (\text{III. 16})$$

En utilisant le fait que $|\psi_v\rangle$ et $|\psi_c\rangle$ sont des solutions de l'équation de Schrödinger avec respectivement les valeurs propres ε_v et ε_c , on obtient facilement l'équation suivante pour $|\hat{\psi}_v\rangle$:

$$[\hat{H} + \sum_{c=1}^{N_c} (\varepsilon_v - \varepsilon_c) |\psi_c\rangle\langle\psi_c|] |\hat{\psi}_v\rangle = \varepsilon_v |\hat{\psi}_v\rangle \quad (\text{III. 17})$$

$$[\hat{T} + \hat{V} + \sum_{c=1}^{N_c} (\varepsilon_v - \varepsilon_c) |\psi_c\rangle\langle\psi_c|] |\hat{\psi}_v\rangle = \varepsilon_v |\hat{\psi}_v\rangle \quad (\text{III. 18})$$

Le résultat ci-dessus suggère de construire un pseudo-hamiltonien :

$$\hat{H}_{PS} = \hat{T} + \hat{V}_{ps} \quad (\text{III. 19})$$

Avec un pseudo potentiel

$$V_{PS} = V + \sum_{c=1}^{N_c} (\varepsilon_v - \varepsilon_c) |\psi_c\rangle \langle \psi_c| \quad (\text{III. 20})$$

Donc,

$$\hat{H}_{PS} |\hat{\psi}_v\rangle = \varepsilon_v |\hat{\psi}_v\rangle \quad (\text{III. 21})$$

Cette équation indique que les états $|\hat{\psi}_v\rangle$ satisfont une équation de type Schrödinger avec une contribution supplémentaire \hat{V}_{ps} à l'hamiltonien.

Comme \hat{V}_{ps} n'est pas un potentiel usuel, il est appelé pseudopotentiel. C'est-à-dire une fonction dépendant d'une position r . Il est important de noter que l'opérateur \hat{V}_{ps} est dépendant de l'énergie car il dépend de ε_v , et il est non local car il dépend de $|\psi_v\rangle$.

Puisque les énergies des électrons de valence se situent toujours au-dessus des énergies de noyau (c'est-à-dire $\varepsilon_v > \varepsilon_c$), le deuxième terme de l'équation (III.20) est toujours positif. Puisque $V(r)$ est attractif, le premier terme sera négatif, ce qui sera partiellement annulé par le second terme.

Le pseudopotentiel agit différemment sur les fonctions d'onde de moment cinétique différent, exprimant ainsi sa dépendance énergétique. La forme la plus générale d'un pseudopotentiel de ce genre est :

$$V_{ps}(r) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} V_{\ell}^{PS}(r) |Y_{\ell m}\rangle \langle Y_{\ell m}| = \sum_{\ell=0}^{\infty} V_{\ell}^{PS}(r) \hat{P}_{\ell} \quad (\text{III. 22})$$

Où $|Y_{\ell m}\rangle$ sont les harmoniques sphériques $\langle r|\ell m\rangle = Y_{\ell m}(\theta, \phi)$, V_{ℓ}^{PS} est le pseudopotentiel correspondant à la composante angulaire l , et l'opérateur $\hat{P}_{\ell} = \sum_{m=-l}^l |Y_{\ell m}\rangle \langle Y_{\ell m}|$ est un opérateur de projection sur le ℓ ème sous-espace de moment cinétique.

La signification de l'expression pour V_{ℓ}^{PS} dans l'Eq. (III.22) est que lorsque l'opérateur V_{ℓ}^{PS} agit sur la fonction d'onde électronique, l'opérateur de projection \hat{P}_{ℓ} sélectionne les différentes composantes du moment cinétique de la fonction d'onde, qui sont ensuite multipliées par le pseudopotentiel correspondant V_{ℓ}^{PS} . Ensuite, les contributions de tous les moments angulaires sont additionnées pour former la contribution de pseudopotentiel totale aux éléments de la matrice hamiltonienne qui entrent dans l'équation de Schrödinger.

Puisque V_{ℓ}^{PS} agit comme un opérateur local dans la coordonnée radiale qui dépend de l , il peut être appelé pseudopotentiel dépendant de l'angle ou semi-locale. Un pseudopotentiel local n'est fonction que de la distance au noyau [25].

Les travaux de Phillips et Kleinman ont d'abord établi les bases théoriques de la méthode des pseudopotentiels qui peuvent être largement classées en deux catégories : les pseudopotentiels à norme conservée et les pseudopotentiels ultra-doux.

III.6.3.2 Pseudopotentiel à norme conservée

Un grand pas en avant dans les tentatives de produire du pseudopotentiel de premiers principes transférables est venu avec l'avènement du pseudopotentiel **à norme conservée**. L'approche fut proposée par Hamann, Schlüter et Chiang [26] en 1979 et fut développée par Kleinman et Bylander [27]. Ce type de pseudopotentiel consiste en la résolution de l'équation de Schrödinger pour un atome isolé ayant une fonction d'onde dépendante des trois nombres quantiques (n, ℓ, m)

$$\phi_{n,\ell,m} = R_{n,\ell}(r) Y_{\ell,m}(\theta, \varphi)$$

Où $R_{n,\ell}(r)$ et $Y_{\ell,m}$ sont respectivement la partie radiale et les harmoniques sphériques de la fonction d'onde. Or étant donné la symétrie sphérique de l'atome, on peut considérer une équation du type Schrödinger radiale où n'intervient que la partie radiale de la fonction d'onde $R_{n,\ell}(r)$:

$$-\left[\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} + -\frac{Z}{r} + V_H + V_{XC}\right] r R_{n\ell}(r) = \varepsilon_{n\ell} r R_{n\ell}(r) \quad (\text{III. 23})$$

Une fois que la vraie fonction d'onde radiale $R_{n\ell}(r)$ est obtenue, nous choisissons un rayon de coupure r_c (généralement entre le nœud le plus extérieur et l'extrémité la plus externe de la fonction d'onde radiale de tout-électron) pour construire une pseudo fonction radiale $R_\ell^{ps}(r)$

Pour obtenir un pseudopotentiel à norme conservée le plus efficace possible, la pseudo-fonction d'onde doit répondre à une liste de critères précis

1. Les valeurs propres de la pseudo-fonctions d'onde doivent être égales aux vraies valeurs propres. $\varepsilon_\ell^{ps} = \varepsilon_{n\ell}$ (Puisque la pseudo-fonctions d'onde n'est construite que pour les électrons de valence, nous omettons le nombre quantique principal n)
2. La pseudo-fonctions d'onde et La fonction l'onde de tout-électron sont identiques à l'extérieur du rayon du cœur, mais elles sont différentes à l'intérieur de la région du cœur ionique délimitée par le rayon de coupure r_c .

$$R_\ell^{ps}(r) = R_{n\ell}(r) \quad \text{pour} \quad r \geq r_c \quad (\text{III. 24})$$

3. La fonction pseudo-sauvegarde $R_\ell^{ps}(r)$ ne doit pas contenir de nœuds.
4. Les dérivées premières et les dérivées secondes de la pseudo- fonctions d'onde et de la fonction d'onde réelle doivent être égales en $r = r_c$, ce qui permet d'obtenir un pseudopotentiel variant continûment.
5. Les orbitaux associés aux électrons de cœur et de valence ne se recouvrent pas. Il est possible donc de séparer les contributions des états de cœur et de valence dans tous les termes de l'énergie. En particulier, le terme d'échange-corrélation devient :

$$E_{xc}[\rho_c + \rho_v] = E_{xc}[\rho_c] + E_{xc}[\rho_v] \quad (\text{III. 25})$$

où ρ_c et ρ_v désignent respectivement les densités électroniques partielles associées aux états de cœur et de valence.

6. La fonction l'onde de tout-électron (AE ; all-électron) et la pseudo-fonctions d'onde doivent avoir la même norme dans la région du noyau ionique délimitée par un certain rayon choisi appelé rayon de coupure r_c . (La conservation de la norme). C'est-à-dire :

$$\int_0^{r_c} |R_{n\ell}^{PS}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |R_{n\ell}(r)|^2 r^2 dr \quad (\text{III. 26})$$

La dernière condition est communément appelée condition de conservation de la norme et si un pseudopotentiel remplit cette condition, on l'appelle un « **pseudopotentiels à norme conservée** » (NCP).

Une fois qu'une pseudo-fonction d'onde particulière est créée, le pseudopotentiel écranté par les électrons de valences se détermine par inversion de l'équation de Schrödinger radiale (III.23) :

$$V_{Scr,\ell}^{PS}(r) = \varepsilon_\ell - \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} + \frac{1}{2R_\ell^{PS}} [rR_\ell^{PS}(r)] \quad (\text{III. 27})$$

Nous appelons le pseudopotentiel résultant $V_{Scr,\ell}^{PS}(r)$ écranté, car il inclut toujours le potentiel dû à tous les électrons, pas seulement aux électrons du cœur. Le pseudopotentiel écranté $V_{Scr,\ell}^{PS}(r)$ ainsi obtenu manque de transférabilité car l'écrantage des électrons de valence dépend fortement de l'environnement dans lequel ils sont placés. Pour améliorer la transférabilité et générer un pseudopotentiel « ionique » (non écranté) indépendant de l'environnement chimique, L'écrantage est retiré en soustrayant les potentiels de Hartree V_H et d'échange et corrélation V_{XC} calculés à partir des pseudo-fonctions. Le potentiel ionique s'écrit alors :

$$V_\ell^{PS}(r) = V_{\ell,scr}^{PS}(r) - \int dr' \frac{\rho_v^{PS}(r')}{|r-r'|} - V_{XC}[\rho_v^{PS}(r)] \quad (\text{III. 28})$$

avec

$$\rho_v^{PS}(r) = \sum_{\ell m}^{occ} |rR_\ell^{PS}(r)|^2 \quad (\text{III. 29})$$

Les pseudopotentiels à norme conservée, construits à partir de l'équation (III.28), ont une forme générale semi-locale, car bien que les potentiels soient locaux en r , ils dépendent de manière non-locale du moment angulaire, à travers le nombre quantique azimutal ℓ . Chaque composante de moment angulaire de la fonction d'onde verra un potentiel différent dans la région de cœur [28]. Donc, un pseudopotentiel V_ℓ^{PS} étant généré pour chaque valeur de ℓ . Le pseudopotentiel global, relatif à un atome, peut s'exprimer de la manière suivante [29] :

$$V^{PS} = \sum_{\ell=0}^{\infty} V_\ell^{PS} \hat{P}_\ell = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} |Y_{\ell m}\rangle V_\ell^{PS} \langle Y_{\ell m}| \quad (\text{III. 28})$$

où

$\hat{P}_\ell = \sum_{m=-\ell}^{\ell} |Y_{\ell m}\rangle \langle Y_{\ell m}|$ est l'opérateur défini dans l'équation (III.21), $|Y_{\ell m}\rangle$ sont les harmoniques sphériques et V_ℓ^{PS} est la composante ℓ du pseudopotentiel V^{PS} .

Lorsque plusieurs atomes sont en présence, le pseudopotentiel total est la somme des pseudopotentiels de chaque atome du système :

$$V_{tot}^{PS}(\vec{r}) = \sum_i V_i^{PS}(\vec{r} - \vec{R}_i) \quad (\text{III. 29})$$

où V_i^{PS} et R_i sont respectivement le pseudopotentiel et la position associés à l'atome (i).

On écrit généralement le pseudopotentiel ionique sous forme d'une partie locale (dépendant de r seulement) et en une autre partie non-locale qui prend en compte la dépendance en ℓ . On écrit la forme semi-locale du pseudopotentiel comme suit [25] :

$$V^{PS}(\vec{r}) = V_{loc}^{PS}(\vec{r}) + V_{nloc}^{PS}(\vec{r}) \quad (\text{III. 30})$$

Où

$$V_{nloc}^{PS}(\vec{r}) = \sum_{L=0}^{L_{max}} |Y_{\ell m}\rangle \Delta V_\ell^{PS}(\vec{r}) \langle Y_{\ell m}| \quad (\text{III. 31})$$

avec $L = (\ell, m)$ et

$$\Delta V_\ell^{PS}(\vec{r}) = V_\ell^{PS}(\vec{r}) - V_{loc}^{PS}(\vec{r}) \quad (\text{III. 32})$$

ΔV_ℓ^{PS} peut être vu comme une « correction » à la partie locale du pseudopotentiel dans la région du cœur. Loin de la région du cœur, les ΔV_ℓ^{PS} se réduisent aux potentiels de Coulomb en $(-1/r)$, et perdent leur dépendance angulaire, et devenant ainsi locaux. C'est-à-dire la partie non-locale du pseudopotentiel va disparaître.

Le problème principal avec la forme semi-locale vue ci-dessus est que les calculs à manier deviennent vite trop lourds du point de vue informatique. Le potentiel semi-local dans l'équation (III.32) peut être transformé en une forme complètement non locale en utilisant une forme générale suggérée par Kleinman-Bylander (KB) [27] comme :

$$V_{PS}^{KB}(\vec{r}) = V_{loc}^{PS}(\vec{r}) + \sum_L \frac{|\Delta V_\ell^{PS} \psi_L^{PS}\rangle \langle \psi_L^{PS} \Delta V_\ell^{PS}|}{\langle \psi_L^{PS} | \Delta V_\ell^{PS} | \psi_L^{PS} \rangle} \quad (\text{III. 33})$$

Où ψ_{lm}^{PS} est un état propre du pseudo-hamiltonien atomique. L'opérateur V_{PP}^{KB} agit sur l'état de référence de manière identique à l'opérateur semi-local d'origine $V^{PS}(r)$, de sorte qu'il est conceptuellement bien justifié, mais maintenant le nombre de projections à faire ne varie que linéairement avec le nombre de bases États, alors que pour les formes semi-locales, ce nombre varie de manière quadratique. Cette forme séparable peut être vue comme une "correction" du pseudopotentiel local dans la région de cœur.

III.6.3.3 Pseudopotentiel de Vanderbilt (Ultrasoft)

La propriété de conservation de charge du pseudopotentiel à norme conservée simplifie l'application du pseudopotentiels et les rend plus précis et transférables, ils peuvent être utilisés pour prédire les propriétés physico-chimiques d'un atome dans un large éventail de situations (volume, surface, etc.). Cependant, l'utilisation de pseudopotentiel à norme conservée est très coûteuse, en raison de l'exigence de conservation de la norme en dessous du r_c . Ils nécessitent de grands ensembles de bases d'ondes planes ou une énergie de coupure importante pour les éléments avec des orbitales fortement localisées comme le cas des métaux de transition et des terres rares nécessitant ainsi beaucoup plus d'efforts de calcul.

L'approche du pseudopotentiel **à norme conservée** a été étendue par David Vanderbilt [30], en créant des pseudopotentiels dits « ultra-mous » (ultrasoft potentiels). Dans cette approximation, Vanderbilt a montré que des pseudopotentiels beaucoup plus lisses, mais toujours hautement transférables, peuvent être obtenus en se débarrassant de la contrainte de relaxation de la norme qui est le principal facteur responsable de la dureté du pseudopotentiel **à norme conservée** [30]. Les pseudo-fonctions d'ondes sont supposées être égales aux fonctions d'ondes de tout électron (all électron) à l'extérieur de r_c comme pour les pseudopotentiels à norme conservée, mais à l'intérieur de r_c , elles sont les plus lisses possible. Ce changement a pour effet de réduire fortement l'énergie de coupure nécessaire pour décrire des orbitales localisées en autorisant l'utilisation d'un rayon de coupure plus grand que pour les pseudopotentiels à norme conservée. C'est pour cette raison que les pseudopotentiels ultra-doux de Vanderbilt sont parmi les plus largement utilisés dans la communauté de la matière condensée. Les pseudopotentiels peuvent être adoucis en déplaçant le rayon de coupure vers l'extérieur. Cependant, il y a une limite supérieure au rayon de coupure, s'il est augmenté au-delà de cette limite, la transférabilité du pseudopotentiel diminue. Néanmoins, la relaxation de la contrainte de conservation de la norme provoque un déficit de densité de charge, car les pseudo-fonctions d'onde ne permettent pas de retrouver toute la charge du système, et il est nécessaire d'augmenter la densité électronique autour des atomes, afin de récupérer la partie manquante [30]. Pour parer à cela, Vanderbilt a remplacé la condition d'orthogonalité des fonctions d'onde par la condition :

$$\langle \psi_n | S\{R_N\} | \psi_m \rangle = \delta_{nm} \quad (\text{III. 34})$$

Où la matrice S dépend des positions des atomes et s'exprime de la manière suivante :

$$S\{R_N\} = I + \sum_{nm,N} q_{nm} |\beta_n^N\rangle \langle \beta_m^N| \quad (\text{III. 35})$$

Dans l'expression (III.35) q_{nm} est l'intégrale de la fonction d'augmentation $Q_{nm}(\vec{r})$ sur la sphère définie par r_c :

$$q_{nm} = \int d\vec{r} Q_{nm}(\vec{r}) \quad (\text{III. 36})$$

Les fonctions $Q_{nm}(\vec{r})$ sont appelées fonctions d'augmentation et sont strictement localisées dans la région du cœur. Elles constituent la donnée supplémentaire nécessaire pour caractériser pleinement un pseudopotentiel de Vanderbilt ; I représente la matrice identité. $|\beta_n^N\rangle$ sont les fonctions composées d'une fonction angulaire multipliée par fonction qui s'annulent hors de la région de cœur. Les indices n et m courent sur la courbe totale de ces fonctions.

La densité électronique qui tient compte le terme d'augmentation est écrite sous la forme :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_n \left[|\psi_i^{ps}|^2 + \sum_{nm} Q_{nm}^N(r) \langle \psi_i^{ps} | \beta_n^N \rangle \langle \beta_m^N | \psi_i^{ps} \rangle \right] \quad (\text{III. 37})$$

Elle se compose ainsi d'une partie non-localisée et nécessite peu d'ondes planes, à laquelle s'ajoute, à travers les fonctions $Q_{nm}^N(r) = Q_{nm}^N(r - R_I)$, une contribution localisée et développée sur un grand nombre d'ondes planes.

A partir de là, l'énergie totale du système peut être reformulée pour tenir compte de l'utilisation des pseudopotentiels :

$$E = \left\langle \psi_i^{ps} \left| \left[-\frac{1}{2} \Delta_i + V_{NL} \right] \psi_i^{ps} \right\rangle + \int d^3r \rho(\vec{r}) V_{loc}^{ion}(r) + \int d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + E_{ext} + E_{xc} \quad (\text{III. 38})$$

Où $V_{NL} = \sum_{nm,N} D_{nm}^0 |\beta_n^N\rangle \langle \beta_m^N|$ est la partie non locale du potentiel, D_{nm}^0 est un coefficient qui caractérise cette partie non locale du potentiel, V_{loc}^{ion} est la partie locale du pseudopotentiel.

On applique le principe variationnel à l'équation (III.28) en tenant compte de cette définition inédite de la densité de charge, on obtient une nouvelle forme des équations de Kohn-Sham :

$$\left[-\frac{1}{2} \Delta_i + V_{eff}^{PP} + \sum_{nm,N} D_{nm}^N |\beta_n^N\rangle \langle \beta_m^N| \right] \psi_i^{ps} = \varepsilon_i S \psi_i^{ps} \quad (\text{III. 39})$$

où V_{eff}^{PP} est le pseudopotentiel effectif donné par:

$$V_{eff}^{PP} = V_{xc}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{loc}^{ion}(\vec{r}) \quad (\text{III. 40})$$

. Les coefficients D_{nm}^N quant à eux, ils sont définis comme suit :

$$D_{nm}^N = D_{nm}^0 + \int d^3\vec{r} V_{eff}^{PP}(\vec{r}) Q_{nm}^N(\vec{r}) \quad (\text{III. 41})$$

La définition des coefficients D_{nm}^N permet de regrouper les contributions du potentiel non-local et des fonctions d'augmentation en un seul terme.

On remarque que, puisque ces coefficients sont définis à partir du potentiel effectif, ils dépendent des fonctions d'onde, et devront être mis à jour à chaque pas lors de la résolution auto-cohérente des équations de Kohn et Sham [31].

III.7 Résolution des équations de Kohn-Sham

Pour mettre en place et résoudre les équations de Kohn – Sham, nous devons définir à la fois l'opérateur de Hartree V_H et l'opérateur d'échange corrélation V_{xc} qui dépendent de la densité $\rho(\mathbf{r})$ et les fonctions d'onde à un électron, et pour trouver ces fonctions d'onde, nous devons résoudre les équations de Kohn – Sham. Cela signifie que la solution estimée du problème de Kohn-Sham doit être connue avant de pouvoir être résolue, donc une procédure itérative est nécessaire pour échapper à ce paradoxe (voir **figure III.2**).

Les équations de Kohn-Sham du système peuvent être construites pour une densité d'électrons d'essai et pour un ensemble donné de coordonnées atomiques. Les géométries du système de sont construites en utilisant des données expérimentales telles que des constantes de réseau, des calculs antérieurs de premier principe ou des méthodes semi-empiriques, ou par intuition. Une fois la densité électronique testée et définie, l'équation de Poisson est construite et résolue afin d'obtenir le potentiel de Coulomb électrostatique. Par la suite, une forme explicite du potentiel d'échange corrélation est utilisée et l'opérateur de d'échange corrélation est construit. Tous ces termes sont additionnés pour donner l'hamiltonien complet de l'équation (II.42)

En suivant les techniques mathématiques standard pour résoudre les problèmes de valeurs propres, on peut étendre les solutions inconnues $\psi_i(\mathbf{r})$ de l'équation ((II.42)) pour chaque point \mathbf{k} dans un ensemble de fonctions connues, $\phi_j(\mathbf{r})$, avec des coefficients linéaires inconnus, c_{ij} ,

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_j c_{ij} \phi_j(\mathbf{r}) \quad (\text{III. 42})$$

Il y a de nombreux choix possibles qui pourraient être faits pour l'ensemble de base, bien que les Gaussiens²⁵ aient dominé la communauté moléculaire tandis que les ondes planes ont été la norme de facto pour la physique du solide. En principe, $\phi_j(\mathbf{r})$ a une dimension infinie, c'est-à-dire, mais en pratique on travaille avec un ensemble limité de fonctions de base qui peuvent générer une fonction "proche" de $\phi_j(\mathbf{r})$ en utilisant la technique discutée dans la section (III.4). Les coefficients qui déterminent dans quelle mesure ces fonctions contribuent au développement de la fonction de Kohn-Sham sont trouvés en construisant la fonctionnelle d'énergie (c'est-à-dire la valeur d'espérance de l'hamiltonien) et en appliquant le principe variationnel. Cela transforme l'équation différentielle partielle en un problème de matrice discrète qui peut alors être résolu :

$$\sum_j [\langle \phi_{ik} | H | \phi_{jk} \rangle - \varepsilon_{nk} \langle \phi_{ik} | \phi_{jk} \rangle] c_{ink} = 0$$

$$\sum_j [H_{ij} - \varepsilon_{nk} S_{ij}] c_{ink} = 0 \quad (\text{III. 43})$$

Où

$$H_{ij} = \langle \phi_{ik} | H | \phi_{jk} \rangle \quad (\text{III. 44})$$

Et

$$S_{ij} = \langle \phi_{jk} | \phi_{ik} \rangle \quad (\text{III. 45})$$

Où H_{ij} est les éléments de matrice de l'hamiltonien de Kohn-Sham dans les états de base, et S_{ij} est les éléments de matrice de recouvrement.

La diagonalisation de la matrice (III.43) en chaque k point produit un ensemble de valeurs propres d'une particule et les coefficients variationnel d'expansion correspondant à chaque valeur propre.

Les fonctions d'onde initiales en chaque point k du coin irréductible de la zone de Brillouin pourraient en principe être obtenues en utilisant les coefficients d'expansion. L'occupation de chaque état est obtenue en utilisant les statistiques de Fermi-Dirac. Cela indique que les valeurs propres sont générées avec une énergie croissante et que tous les états sont remplis jusqu'à ce que le nombre total d'électrons du système soit épuisé.

La densité électronique en un point k spécifique est donc :

$$\rho^k(r) = \sum_{i=1}^N |\phi_i^k|^2 \quad (\text{III. 46})$$

Par conséquent, la nouvelle densité électronique totale ("sortie") peut être calculée via la sommation des densités aux points k échantillonnés,

$$\rho(r) = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \sum_k^{1^{eme} Bz} \rho^k(r) \Delta k \quad (\text{III. 47})$$

Où Δk est l'espacement d'échantillonnage en points k qui pourrait être déterminé manuellement. Il est facile de voir que plus Δk est petit, plus le calcul de $\rho(r)$ serait précis, mais à mesure que le nombre d'électrons dans le système augmente, le coût de calcul augmentera également, rendant presque impossible à résoudre systèmes avec plus de quelques électrons. La densité électronique construite est appelée densité électronique de sortie. Si la densité électronique de sortie n'est pas égale à celle d'entrée, elle sera utilisée comme entrée et ce processus est répété plusieurs fois jusqu'à ce que la densité électronique nouvelle évaluée puisse être assimilée à l'ancienne densité. Ceci est connu sous le nom de SCF à cycle de champ auto-cohérent. En pratique, on itère suffisamment longtemps jusqu'à ce que la différence résiduelle entre les densités d'entrée et de sortie ne provoque pas d'erreurs significatives dans l'énergie totale ou d'autres propriétés d'intérêt. La densité électronique trouvée correspond également à la densité de l'état fondamental, puisque c'est la seule densité qui peut être correctement résolue à partir de l'équation de Kohn-Sham.

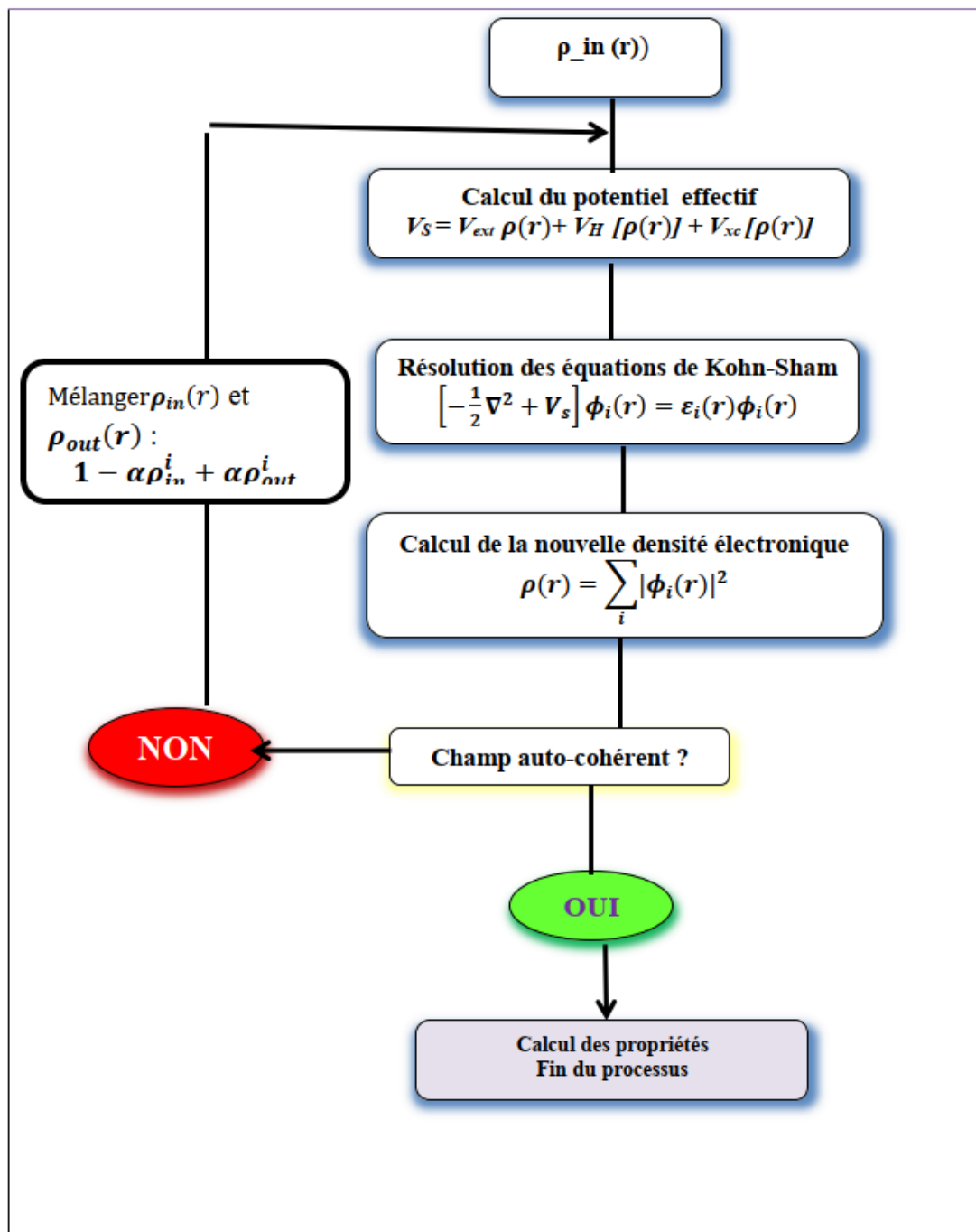


Figure III. 2 Schéma décrivant le processus itératif pour la résolution des équations de Kohn-Sham.

Références

- [1] E. Kaxiras, Atomic and Electronic Structure of Solids, Cambridge University Press, Cambridge (2003).
- [2] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin: Solid State Physics, Holt Rinehart and Winston, New York (1976).
- [3] F. Bloch, Z. Physik **52**, 555 (1928).
- [4] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos, Rev. Mod. Phys. **64**, 1045 (1992).
- [5] J. Ihm, A. Zunger, M.L. Cohen, J. Phys. C **12**, 4409 (1979).
- [6] D. S. Sholl and J. A. Steckel, Density Functional Theory: A Practical Introduction, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey (2009).
- [7] L. P. Bouckaert, R. Smoluchowski, and E. Wigner. Phys. Rev. **50**, 58 (1936).
- [8] D. J. Chadi and M. L. Cohen, Phys. Rev. B **8**, 5747 (1973).
- [9] J. D. Joannopoulos and M. L. Cohen, J. Phys. C **6**, 1572 (1973).
- [10] R.A. Evarestov and V.P. Smirnov, Phys. Status Solidi **119**, 9 (1983).
- [11] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
- [12] R. M. Martin, “Electronic Structure Basic Theory and Practical Methods,” Cambridge University Press, Cambridge, (2004).
- [13] W. E. Pickett, Comput. Phys. Rep. **9**, 115 (1989).
- [14] U. von Barth and C. D. Gelatt, Phys. Rev. B **21**, 2222 (1980).
- [15] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. A **45**, 88 (1992).
- [16] V. Heine. The pseudopotential concept. In Solid State Physics, Vol. 24, Academic Press, New York (1970).
- [17] M. L. Cohen and V. Heine. The fitting of pseudopotentials to experimental data and their subsequent application, volume 24 of Solid State Physics. Academic Press, New York, (1970).
- [18] M.L. Cohen, J.R. Chelikowsky, Electronic Structure and Optical Properties of Semiconductors, Springer, Berlin, (1988).
- [19] W. A. Harrison, “Pseudopotentials in the Theory of Metals, Benjamin, New York, (1966).
- [20] B. J. Austin, V. Heine and L. J. Sham, Phys. Rev. **127**, 276 (1962).
- [21] R.W. Shaw, Jr. and W.A. Harrison, Phys. Rev. **163**, 604 (1967).
- [22] E. Fermi, Nuovo Cimento **11**, 157 (1934).
- [23] J. C. Phillips, Phys. Rev. **112**, 685 (1958).
- [24] J. C. Phillips and L. Kleinman, Phys. Rev. **116**, 287 (1959).

- [25] J. Kohanoff, *Electronic structure calculations for solids and molecules: theory and computational methods*, Cambridge University Press, New York (2006).
- [26] D. H. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1494 (1979).
- [27] L. Kleinman and D. M. Bylander, *Phys. Rev. Lett.* **48**, 1425 (1982).
- [28] N. Troullier and J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991)
- [29] X. Gonze, R. Stumpf, and M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **44**, 8503 (1991).
- [30] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **41**, 7892 (1990).
- [31] K. Laasonen, A. Pasquarello, R. Car, C. Lee and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B*, **47**, 10142-10153 (1993).

Chapitre IV : Détails de calculs

IV.1 Introduction

Il existe un grand nombre de codes de calculs basés sur la DFT, par exemple Dmol3 [1], VASP [2], ABINIT [3], CRYSTAL [4], BigDFT [5]. Les calculs présentés dans ce mémoire ont été réalisés en utilisant le code de modélisation numérique appelé CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) développé à l'origine en 1988 par Payne et al [6]. L'objectif de ce chapitre est de présenter un aperçu sur le code de calcul CASTEP et les théories appliquées dans le présent travail pour simuler les propriétés physiques incluant les constantes de réseau, les propriétés élastiques, la structure de bandes, les densités d'états et les propriétés optiques

IV.2 Le code Castep

Le code CASTEP [6] (Cambridge Serial Total Energy Package) est une implémentation moderne de la théorie de la fonctionnelle de la densité ; il fait partie d'un ensemble de logiciels de simulation numériques nommé Material Studio commercialisés par Accelrys ©.

Il peut être utilisé pour simuler une large gamme de matériaux, y compris les solides cristallins, les surfaces, les molécules, et les matériaux amorphes. Il utilise la méthode des ondes planes pseudopotentiel où les potentiels ioniques sont remplacés par des potentiels effectifs qui agissent uniquement sur les électrons de valence dans le système. Les fonctions d'onde électroniques sont développées par un ensemble d'ondes planes et les effets d'échange-corrélation dans les interactions électron-électron peuvent être inclus dans les approximations de densité locale (LDA) [7], ou de gradient généralisé (GGA) [8], CASTEP peut donner des informations sur les énergies totales, forces et contraintes d'un système atomique, ainsi que le calcul de la géométrie optimale, les structures de bande, les spectres optiques, spectre de phonons et bien plus encore. Le code CASTEP nécessite l'introduction du groupe d'espace, paramètre de maille et choix des pseudopotentiels du matériau à simuler et le type des fonctionnelles (LDA, GGA, ...), et le choix de calcul ultrafine tiens en compte les paramètres de convergences optimales. Dans CASTEP, seules les orbitales de Kohn-Sham dont le vecteur k appartient à la partie irréductible de la ZB sont calculées, car la densité électronique peut être construite uniquement à partir de ces états, avec une étape de symétrisation qui fait appel aux matrices du groupe d'espace. Une étape de symétrisation est aussi nécessaire pour les forces et le stress. En conséquence, la densité électronique est explicitement symétrisée. L'utilisation de la symétrie permet de réduire de manière importante le temps de calcul, en particulier pour les petites mailles contenant beaucoup de points- k car CASTEP est efficacement parallélisé en fonction des points- k . Les forces exercées sur les atomes, le tenseur des contraintes et par conséquent les déplacements atomiques et les variations des paramètres de la maille cristalline

sont toujours symétrisés. Afin de trouver l'état fondamental électronique du système étudié, deux algorithmes SCF sont disponibles dans le code CASTEP : Density Mixing (DM) [9] et EDFT (ensemble density functional theory) [10]. Bien que l'algorithme DM soit généralement, ce n'est pas un algorithme variationnel et, de ce fait, il peut être sujet à des instabilités de convergence. L'algorithme EDFT est variationnel mais est généralement plus lent, en particulier en présence de bandes vides. Le choix de l'un ou de l'autre algorithme est gouverné par les difficultés de convergence de CASTEP pour un système donné.

IV.3 Énergie à l'état fondamental

La première étape de l'étude théorique d'une molécule ou d'un solide c'est l'optimisation des géométries d'équilibre. La tâche d'optimisation de la géométrie avec CASTEP nous permet de relaxer la géométrie d'une structure pour obtenir une structure énergétiquement la plus stable. Cela se fait en effectuant un processus itératif dans lequel les coordonnées des atomes et éventuellement les paramètres de la cellule sont ajustés de sorte que l'énergie totale de la structure soit minimisée par rapport aux positions des noyaux. Cette énergie minimale totale est l'énergie de l'état fondamental du système. Pratiquement toutes les techniques de minimisation efficaces basées sur la connaissance des forces appliquées à chaque noyau, puisque la position d'équilibre est trouvée lorsque toutes les forces disparaissent. La force physique agissant sur un ion est simplement la force électrostatique classique due aux électrons et autres noyaux. La force agissant sur un ion peut être donnée en utilisant le théorème de Hellman-Feynman [11] qui stipule que les forces ioniques peuvent être directement calculées en prenant la dérivée partielle de l'énergie totale du système par rapport aux positions des ions :

$$F_I = - \frac{dE}{dR_I} \quad (\text{IV. 1})$$

Dans le package CASTEP, l'optimisation des géométries est réalisée de manière auto cohérente grâce à un algorithme de prédiction-correction nommé BFGS (Broyden, Fletcher, Goldfarb et Shannon), à partir de la configuration choisie par l'utilisateur pour initialiser le calcul. L'algorithme BFGS permet d'optimiser une cellule en présence de contrainte externe telle que la pression hydrostatique. L'approche consiste à évaluer la matrice Hessienne de l'énergie du système de manière récursive jusqu'à l'atteinte des critères de convergence choisis.

IV.4 Constants élastiques

Les constantes élastiques d'un matériau décrivent sa réponse à une contrainte appliquée de l'extérieur et jouent un rôle important en fournissant des informations précieuses sur la caractéristique de liaison entre les plans atomiques adjacents, l'anisotropie et la dureté, etc. [12],

comme elles peuvent être une source d'information sur l'anisotropie dans le matériau et enfin la stabilité mécanique de la structure.

Lorsqu'on exerce une contrainte (force) sur un cristal, celui-ci se déforme. Si le cristal reprend sa forme initiale lorsque la contrainte est relâchée, la déformation est dite élastique (la déformation élastique est une déformation réversible). Dans la théorie de l'élasticité linéaire, le matériau étudié est supposé homogène. De même, la contrainte appliquée ainsi que la déformation résultante sont également supposées être uniformes.

Un matériau élastique retrouve sa forme et sa taille d'origine lorsque la force de déformation (tenseurs de contrainte) n'est plus exercée jusqu'à une limite spécifique, appelée « limite élastique » du solide. Si un matériau est chargé au-delà de sa limite élastique, le matériau restera dans un état déformé après l'élimination de la force de déformation. À des déformations plus importantes, l'élasticité devient non linéaire pour certains matériaux.

Le comportement élastique des matériaux soumis à des forces appliquées est généralement bien décrit par les modèles basés sur une loi de comportement élastique linéaire, c'est la loi de Hooke.

La loi de Hooke s'applique seulement aux faibles déformations et établit que dans un solide élastique, la déformation est proportionnelle à la contrainte. Les forces sont décrites par des tenseurs des contraintes. Les réponses sont appelées des déformations qui sont données aussi par des tenseurs. Pour de petites contraintes, le rapport contrainte/déformation (module élastique) est constant, car la déformation se trouve dans le domaine linéaire. Cette loi est donnée par la relation suivante : [13].

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (\text{IV. 2})$$

Où ε_{kl} est le tenseur des déformations, σ_{ij} le tenseur des contraintes, les C_{ijkl} sont les modules élastiques (généralement appelés "constantes élastiques", bien qu'en fait variables selon les conditions auxquelles le solide étudié est soumis [14])

En inversant l'équation (IV.2), la déformation peut être exprimée en termes de contrainte comme suit :

$$\varepsilon_{ij} = S_{ijkl} \sigma_{kl} \quad (\text{IV. 3})$$

Où S_{ijkl} sont les coefficients de déformabilité.

Le tenseur C_{ijkl} contient 81 constantes élastiques ; le nombre de coefficients indépendants est réduit à 21 du fait de la symétrie [15]. En tenant compte des arguments de symétrie supplémentaires imposés par le réseau cristallin, le nombre de constants élastiques diminue davantage.

Dans les matériaux à symétrie cubique, on distingue deux constantes élastiques de rigidité C_{11} et C_{12} et une constante de cisaillement C_{44} donnée par :

$$C_{44} = \frac{1}{2} (C_{11} - C_{12}) \quad (\text{IV.4})$$

Les méthodes pratiques de détermination des coefficients d'élasticité à partir des calculs de premiers principes fixent généralement soit la contrainte (stress) ou la déformation (strain) à une valeur finie, optimisent tous les paramètres libres de la structure, et calculent l'autre propriété (la déformation ou la contrainte, respectivement). Avec un choix judicieux de la déformation appliquée, les coefficients élastiques peuvent alors être déterminés. L'application d'une déformation homogène donnée (strain) et le calcul de la contrainte en résultant nécessite beaucoup moins d'effort de calcul, puisque la cellule unité est fixée et seulement les positions ioniques exigent l'optimisation. C'est la méthode implémentée dans le code CASTEP (finite strain method).

IV.5 Diagramme de la structure des bandes et de la densité des états

IV.5.1 Structure de bande électronique

En physique du solide, la structure de bande électronique d'un matériau décrit la gamme d'énergie qu'un électron est interdit ou autorisé à avoir. En principe, le nombre de bandes est grand, généralement infini, mais seules les plus basses sont occupées par des électrons.

Le remplissage des niveaux d'énergie à $T = 0$ suit le principe de Pauli, en commençant par les états d'énergie les plus bas selon les statistiques de Fermi-Dirac. La dernière bande remplie est appelée bande de valence, la bande immédiatement supérieure bande de conduction. Les différentes bandes sont bien séparées les unes des autres et chaque bande provient d'un niveau atomique bien déterminé. Les deux bandes d'énergie autorisées sont séparées par une bande d'énergie interdite (le gap) qui apparaît aux bords de la zone Brillouin.

Une connaissance complète de la structure des bandes nécessite la résolution des équations de Kohn-Sham pour chaque vecteur k de la cellule primitive du réseau réciproque (ou de la zone de Brillouin).

En pratique, nous représentons les énergies de la bande de valence et de la bande de conduction entre les points de haute symétrie dans les différentes directions du vecteur d'onde k dans la zone de Brillouin. Les minima et maxima énergétiques de chaque bande se trouvent généralement sur les points et les axes de haute symétrie du réseau réciproque.

A partir de la structure de la bande et du nombre d'électrons remplissant les bandes, on peut prédire le type de matériau que l'on possède :

- Si la bande de valence est complètement remplie, la bande de conduction est vide, et la largeur de la bande interdite est de l'ordre de plusieurs eV, on a un isolant. Les semi-conducteurs traduisent de la même manière, sauf que la bande interdite est plus petite. Isolant et semi-conducteurs ayant leur niveau de Fermi dans une bande interdite.
- Si le niveau de Fermi est dans une bande admissible mais dans une région de faible densité d'états, on a des semi-métaux. Les propriétés de ces conducteurs sont assez spéciales ; c'est le cas, par exemple, du bismuth (Bi).
- Si la largeur de la bande interdite est nulle, nous avons un métal. Alors il y a un chevauchement entre la bande de conduction et la bande de valence. Ainsi, la bande de conduction est partiellement remplie d'électrons libres provenant de la bande de valence. Dans ce cas, le niveau de Fermi est dans une bande autorisée.

La bande interdite fondamentale (le gap d'un système en interaction) est définie comme la différence entre l'énergie d'ionisation et l'affinité électronique [16]. Dans le calcul DFT, le gap d'énergie est défini comme la différence entre l'état occupé le plus élevé et l'état inoccupé le plus bas :

$$E_{gap}^{DFT} = [\varepsilon_{BC}(k)]_{min} - [\varepsilon_{BV}(k)]_{max} \quad (IV.4)$$

Cependant, les valeurs propres obtenues à partir de l'équation de Kohn-Sham n'ont aucune signification physique à l'exception du dernier niveau occupé, qui coïncide avec l'énergie d'ionisation exacte du système comme le montre le théorème de Janak [17]. Les calculs de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) fournissent la structure de la bande sans tenir compte des interactions électron-électron. Sham et Schlüter [18] et Perdew et Levy [19] ont montré que le gap obtenu par un calcul DFT (qui est communément appelé l'énergie de gap du DFT) ne coïncide pas avec le gap d'un système en interaction. C'est souvent une mauvaise approximation de la structure de bande électronique observée dans les expériences. Généralement, un calcul DFT sous-estime systématiquement la bande interdite dans les semi-conducteurs. Un cas extrême est le germanium ; dont le gap expérimental est de 0,7 eV [20] alors que le LDA prédit qu'elle est métallique [21]. Dans le cas du diamant, le LDA donne une bande interdite directe de 5,5 eV [22] contre 7,3 eV expérimentalement [23, 24]. D'autres problèmes, par exemple avec les isolants de Mott-Hubbard et les matériaux magnétiques, réduisent la gamme de systèmes pour lesquels le LDA peut faire des prédictions utiles. Typiquement, le calcul DFT sous-estime les gaps des solides de 30% à 100% par rapport à l'expérience [21, 25, 26]. Cela vient de l'utilisation de la formule (IV.4) pour calculer le gap. L'énergie de la bande interdite calculée à partir des valeurs propres obtenues à partir de l'équation de Kohn-Sham diffère de l'énergie

réelle du gap par un terme Δ appelé « discontinuité du potentiel d'échange-corrélation » [27, 28]. De plus, les dispersions d'énergie calculées $\varepsilon(k)$ au sein du BV et du BC sont souvent jugés en bon accord avec l'expérimental.

IV.5.2 Densité des états électroniques

Il existe des propriétés exigeant la connaissance de la densité d'états DOS (Density of states) ou partielle PDOS (Partial Density of states). Dans la physique de l'état solide et de la matière condensée, la densité électronique des états d'un système est définie par le nombre d'états électroniques par unité de volume du solide, par unité d'énergie dans la gamme $[E, E + dE]$ [29]. Le DOS montre à la fois les états disponibles occupés et inoccupés, un DOS élevé à un niveau d'énergie spécifique signifie qu'il y a de nombreux états disponibles pour l'occupation. Un DOS de zéro signifie qu'aucun état ne peut être occupé à ce niveau d'énergie.

La densité des états pour une bande n donnée, $N_n(E)$, est donnée en trois dimensions par :

$$N_n(E) = 2 \int \frac{d^3k}{(2\pi/L)^3} \delta(E - E_n(k)) \quad (\text{IV. 5})$$

Où $(2\pi/L)^3$ est le volume correspondant un point k . Le facteur 2 concerne la dégénérescence du spin, $E_n(k)$ décrit la dispersion de la bande donnée et l'intégrale est portée sur la première zone de Brillouin.

La densité d'énergie totale des états, $N(E)$, est obtenue par la sommation de toutes les Bandes :

$$N(E) = \sum N_n(E) = \sum \int \frac{d^3k}{4\pi^3} \delta(E - E_n(k)) \quad (\text{IV. 6})$$

DOS est souvent utilisé pour une analyse visuelle rapide de la structure électronique. L'importance de la densité d'états se retrouve également dans le calcul de la vitesse de tout processus dans un solide, de la diffusion d'un électron à l'absorption et à l'émission de lumière. Les calculs PDOS sont basés sur l'analyse de population de Mulliken permettant de calculer la contribution de chaque orbitale atomique à une bande d'énergie donnée. La somme de ces contributions sur toutes les bandes produit un DOS pondéré. Mais, seules la bande de valence et la partie inférieure de la bande de conduction sont significatives dans le graphique PDOS.

IV.6 Propriétés optiques

Les propriétés optiques des solides concernent l'interaction des solides avec le rayonnement électromagnétique dont la longueur d'onde est dans l'infrarouge à l'ultraviolet. Lorsque le rayonnement électromagnétique interagit avec la matière, il affecte, avec son champ électromagnétique oscillant, les charges du matériau, échangeant de l'énergie avec ce matériau. D'un point de vue macroscopique, lorsque la lumière frappe la matière, elle peut être diffusée (élastiquement ou inélastiquement), absorbée ou transmise. L'interaction dépend des propriétés

physiques, chimiques et structurelles de la matière, ainsi que de l'intensité et de l'énergie des photons. Les propriétés optiques des solides sont un outil important pour comprendre les principales propriétés physiques fondamentales telles que la structure électronique, les mécanismes de recombinaison, les niveaux d'impuretés, les excitons, les défauts localisés, les vibrations du réseau et certaines excitations magnétiques.

Dans le cas d'une réponse linéaire, les propriétés optiques d'une matière peuvent être caractérisées par une compréhension des fonctions de réponse telles que le coefficient diélectrique complexe $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ [30], avec $\varepsilon_2(\omega)$ est la composante imaginaire du coefficient diélectrique complexe, $\varepsilon_1(\omega)$ est la partie réelle.

$\varepsilon_2(\omega)$ concerne l'absorption et décrit les pertes d'énergie qui se produisent dans un milieu en raison des transitions électroniques.

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

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4e^2\pi^2}{m^2\omega^2} \sum_{i,j} \langle i|M|j \rangle^2 f_i(1-f_i) \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) d^3k \quad (\text{IV. 7})$$

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 $|\langle i|M|j \rangle|^2 f_i(1-f_i) = P_{vc}$ 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 : $\delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$

$\varepsilon_1(\omega)$ est liée à la polarisation du milieu, elle peut être calculée par les relations de Kramer-Kronig [32] :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} p \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{IV. 8})$$

Où P la partie principale de l'intégrale de Cauchy.

Toutes les autres constantes optiques peuvent être dérivées de $\varepsilon_2(\omega)$ et $\varepsilon_1(\omega)$, y compris l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction, le spectre de perte d'énergie et la réflectivité.

L'indice de réfraction complexe est lié à la fonction diélectrique complexe via :

$$N(\omega) = \sqrt{\varepsilon(\omega)} \quad (\text{IV. 9})$$

Étant donné que $N(\omega)$ s'écrit :

$$N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) \quad (\text{IV. 10})$$

Où $n(\omega)$ est l'indice de réfraction et $k(\omega)$ le coefficient d'extinction.

Les composantes réelles et imaginaires de l'indice de réfraction et de la fonction diélectrique sont donc liées par :

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} [(\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega))^{1/2} + \varepsilon_1(\omega)]^{1/2} \quad (\text{IV. 11})$$

$$k(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[(\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega))^{1/2} - \varepsilon_1(\omega) \right] \quad (\text{IV. 12})$$

Les propriétés optiques restantes, telles que l'absorption optique $\alpha(\omega)$, la fonction de perte d'énergie $L(\omega)$, la partie réelle de la conductivité optique $\sigma(\omega)$ et la réflectivité $R(\omega)$ sont calculées à partir de $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ comme suit :

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2}\omega [(\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega))^{1/2} + \varepsilon_1(\omega)]^{1/2} \quad (\text{IV. 13})$$

$$L(\omega) = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{[(\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega))^{1/2} + \varepsilon_1(\omega)]} \quad (\text{IV. 14})$$

$$\sigma(\omega) = \frac{\omega \varepsilon_2}{4\pi} \quad (\text{IV. 15})$$

$$R(\omega) = \left| \frac{(\varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega))^{1/2} - 1}{(\varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega))^{1/2} + 1} \right|^2 \quad (\text{IV. 16})$$

Références :

- [1] B. Delley. Jour of Chem Phys 92 (1990) 508.
- [2] G. Kresse and J. Furthmuller. Phys Rev B 54 (1996) 11169.
- [3] X. Gonze, J. M. Beuken, R. Cracas, F. Detraux, M. Fuchs, G. M. Riganese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet, M. Torrent, A. Roy, M. Mikami, P. Ghosez, J. Y Raty and D. C. Allan .Comp. Mat. Scie. 25 (2002) 478.
- [4] R. Dovesi, V. R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N. M. Harrison, I. J. Bush, P. D'Arco and M. Lunnell, CRYSTAL09 User's Manual. University of Torino, Italy, and CLRC Daresbury Laboratory, U.K. (2010).
- [5] I. Genovese, M. Ospici, T. Deutsch, J-M. Méhaut, A. Neelov and S. Goedecker, arXiv 1, 0904 (2009) 1543.
- [6] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, Arians, J.D. Joannopoulos, Rev. Mod. Phys. 64 (4), 1045, (1992).
- [7] D. M. Ceperley, B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [8] J. P. Perdew, S. Burke et M. Ernzerhof, Phys. Lett. 77, 3865 (1996).
- [9] G. Kresse and J. Furthmuller. Phys Rev B 54 (1996) 11169.
- [10] N. Marzari, D. Vanderbilt, M. C. Payne, Phys. Rev. Lett. 79 (1997) 1337.
- [11] R. P. Feynman, Phys. Rev, **56**, 340 (1939).
- [12] M. Rabah, S. Benalia, D. Rached, B. Abidri, H. Rached, and. G. Vergoten, Comput. Mater. Sci. **48**, 556 (2010).
- [13] D. Royer, E. Dieulesaint, Elastic Waves in Solids, Springer, New York (1996).
- [14] T. H. K. Barron and M. L. Klein, Proc. Phys. Soc. **85**, 523 (1965).
- [15] J. F. Nye, Physical Properties of Crystals. Oxford University Press, Oxford (1993).
- [16] J. P. Perdew, Int. J. Quantum Chem. S 19, 497 (1986).
- [17] J. F. Janak, Phys. Rev. B **18**, 7165 (1978).
- [18] L.J. Sham and M. Schlüter, Phys. Rev. B **32**, 3883 (1985).
- [19] J. P. Perdew and M. Levy, Phys. Rev. Lett. **51**, 1884 (1983).
- [20] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, 8th Edition, John Wiley & Sons, New York (2005).
- [21] M. S. Hybertsen and S. G. Louie, Phys. Rev. B **34**, 5390 (1986).
- [22] M.S. Hybertsen and S.G. Louie, Phys. Rev. Lett. **55**, 1418 (1985).
- [23] R. A. Roberts and W. C. Walker, Phys. Rev. **161**, 730 (1967).
- [24] S. Logothetidis, J. Petalas, H. Polatoglou, and D. Fuchs, Phys. Rev. B **46**, 4483 (1992).

- [25] C.S. Wang and W.E. Pickett, Phys. Rev. Lett. **51**, 597 (1983).
- [26] R. Godby and R. Needs, Phys. Rev. Lett. **62**, 1169 (1989).
- [27] J. P. Perdew, R. G. Parr, M. Levy, and J. L. Balduz, Jr, Phys. Rev. Lett. **49**, 1691 (1982).
- [28] L.J. Sham and M. Schlüter, Phys. Rev. Lett. **51**, 1888 (1983).
- [29] J. Calloway and G. G. Johnson Jr, “Energy band theory,” Physics Today. **17**, (1964).
- [30] P. W. Tasker, J. Phys. C: Solid State Phys. **12**, 4977 (1979).
- [31] L. Makinistian and E.A. Albanesi, Phys. Rev. B **74**, 045206 (2006).
- [32] M. Alouani and J. M. Wills, Phys. Rev. B **54**, 2480 (1996)

Chapitre V: Résultats et discussion

V.1 Introduction

Les deux composés sujet de ce chapitre ont été prédits par Hai-Long et ces collaborateurs en 2020 [1]. L'étude théorique effectuée par Hai-Long et ces collègues a révélé que les deux composés de type demi-Heusler BMgGa et BCaGa cristallisent dans la structure C1b qui est cubique à face centré (cfc) dans le groupe d'espace zinc blende F 43m (le numéro 216 dans le tableau international) avec un paramètre de réseau égal respectivement 5.4979 et 5.9143 Å. Les deux matériaux BMgGa et BCaGa ont été étudiés pour comprendre leurs thermoélectriques propriétés à pression nulle en se basant sur la méthode de pseudopotentiel et les ondes planes. Il a été montré que ces composés sont des semi-conducteurs prometteurs pour des applications thermoélectriques [1]. Cependant, d'autres propriétés de ces composés telles que les propriétés optiques, les propriétés de liaisons interatomiques et les propriétés thermodynamiques restent encore inexplorées. Ce chapitre est consacré aux résultats et discussions de nos calculs qui consistent à étudier les propriétés structurales, élastiques électroniques et optique des composés BMgGa et BCaGa.

V.2 Détails de calcul

Tous les calculs ont été effectués en utilisant la méthode des ondes planes -pseudopotentiels basée sur la DFT, telle qu'implémentée dans le code CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) [2]. Le potentiel d'échange – corrélation a été modélisé à l'aide de l'approximation généralisée du gradient de Perdew et al. (Soi-disant GGA-PBEsol) [3]. Les interactions entre les électrons de valence et les noyaux ioniques ont été décrites au moyen des pseudopotentiels ultrasoft de Vanderbilt [4]. Les états B $2s^2 2p^1$, Ca $3s^2 3p^6 4s^2$, Ga $3d^{10} 4s^2 4p^1$ et Mg ; $2s^2 2p^6 3s^2$ sont traités comme des électrons de valence. L'énergie de coupure, qui détermine la taille de l'ensemble de base d'onde plane, était de 750 eV. L'intégration sur la zone Brillouin (BZ) a été réalisée en utilisant la méthode d'échantillonnage Monkhorst – Pack [5] avec une grille de $10 \times 10 \times 10$ points k. Le champ auto-cohérent était considéré comme convergé lorsque le changement d'énergie totale était inférieur à 1×10^{-6} eV / atome.

Les optimisations structurelles ont été réalisées en utilisant le schéma de minimisation de Broyden – Fletcher – Goldfarb – Shanno (BFGS) [6], qui minimise l'enthalpie de la cellule unitaire en minimisant simultanément la force sur les noyaux et la contrainte sur la cellule unitaire. En principe, l'énergie totale est obtenue à partir d'une densité de charge en fonction de la forme supposée de la maille élémentaire et des positions atomiques, on calcule ensuite la force sur chaque atome et la contrainte sur la maille élémentaire, ce qui va déplacer les atomes

et les paramètres de la cellule à une certaine nouvelle géométrie. La nouvelle géométrie peut ensuite être utilisée pour recalculer la structure électronique. La procédure est répétée jusqu'à ce que la force totale agissant sur les atomes et la contrainte soit inférieure aux seuils requis, ce qui indique que l'optimisation a été réalisée. Les tolérances ont été définies comme la différence d'énergie totale se situant entre 5×10^{-6} eV / atome, la force ionique maximale de Hellmann – Feynman à 0.01 eV / Å, le déplacement ionique maximal entre 5×10^{-4} Å et la contrainte maximale à moins de 0.02 GPa.

Les constantes de rigidité élastique des systèmes BMgGa et BCaGa ont été obtenues en utilisant la méthode contrainte-déformation selon la loi de Hooke [2, 7]. L'approche contrainte-déformation mise en œuvre dans le code CASTEP est basée sur la construction d'un ensemble d'équations linéaires pour plusieurs déformations de la maille élémentaire. Au cours de la simulation, chaque courbe contrainte-déformation a été déterminée en augmentant uniformément la quantité de déformation et en permettant les relaxations de toutes les coordonnées atomiques internes, puis les contraintes résultantes sont calculées. L'application d'une déformation homogène donnée et le calcul de la contrainte résultante nécessitent beaucoup moins d'efforts de calcul, car la cellule unitaire est fixe et ne nécessite pas d'optimisation. L'amplitude de la déformation est choisie de manière appropriée afin que sa valeur ne soit ni trop élevée ni trop basse. Si la valeur est trop élevée, le matériau ne peut pas rester dans le régime d'élasticité linéaire, c'est-à-dire dans l'approximation de l'oscillateur harmonique. En revanche, une valeur faible ne produit pas suffisamment de distorsion pour générer des structures différentes. Les tolérances de convergence ont été sélectionnées comme suit : différence sur l'énergie totale à l'intérieur de 1×10^{-6} eV / atome, déplacement ionique maximal à l'intérieur 1×10^{-4} Å et force ionique maximale à 0.002 eV / Å.

V.3 Paramètres structurels

La première étape importante dans un calcul de premier principe est la détermination des propriétés structurales d'un matériau. La connaissance de ces informations va nous permettre d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques. L'étude théorique effectuée par Hai-Long et ces collègues a révélé que les systèmes BMgGa et BCaGa examinés cristallisent dans une structure cristalline cubique, groupe d'espace $F\bar{4}3m$ (n° 216) [1]. Les positions Wyckoff des atomes sont les suivantes : Ca, Mg : 4a (0, 0, 0), Ga : 4b (1/2, 1/2, 1/2) et B : 4c (1/4, 1/4, 1/4). La structure cristalline de cellule unitaire du composé BXGa (X=Mg,Ca) est représentée sur la **figure V.1** comme représentative. Ainsi, la structure cristalline de ces systèmes est caractérisée par le paramètre de maille a qui n'est pas fixé par la symétrie.

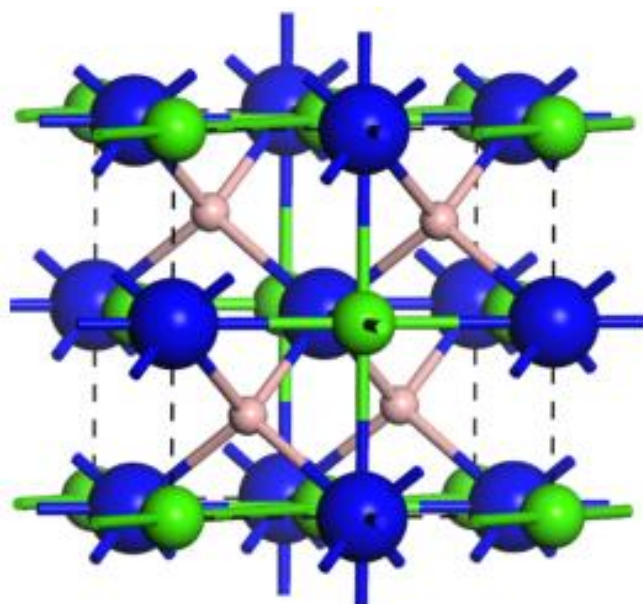


Figure V. 1 Structures cristallines des composés HH BXGa (X = Mg et Ca). Les couleurs rose, verte et bleue représentent B, X et Ga, respectivement

Le paramètre de maille a_0 pour chaque composé BMgGa et BCaGa est présenté dans **le tableau V.1** avec les données théoriques disponibles pour comparaison. On peut apprécier que les écarts relatifs de paramètres de réseau d'équilibre calculés a_0 par rapport aux paramètres théoriques obtenu par Hai-Long et ces collaborateurs [1] ne dépassent pas respectivement 0.081% en BMgGa et 0.065% en BCaGa. Cette bonne cohérence prouve la fiabilité de la méthode de calcul. Le paramètre de réseau (a_0) de BCaGa est plus grands que celui de BMgGa. Cette tendance peut être expliquée en considérant les rayons atomiques des atomes de Mg et Ca comme suit : $R(Ca) = 180pm > R(Mg) = 150pm$

Pour calculer le module de compressibilité B et sa dérivée par rapport à la pression B' , les données calculées volume- pression- et énergie totale -volume (E-V) ont été ajustées aux équations d'états (EOS) de Birch-Murnaghan (V-P) et de Murnaghan (E -V) suivantes [8,9]. :

Murnaghan (V-P):

$$\left(\frac{V}{V_0}\right) = \left[1 + \left(\frac{B'}{B_0}\right)P\right]^{-1/B'} \quad (V.1)$$

Birch-Murnaghan (V-P):

$$E(V) = E_0 + \frac{9BV_0}{16} \left[(B' - 4) \left(\frac{V}{V_0}\right)^{-2/3} - B' + 6 \right] \left[\left(\left(\frac{V}{V_0}\right)^{-2/3} - 1 \right)^2 \right] \quad (V.2)$$

Ici, V_0 est le volume de cellule unitaire à pression nulle, E_0 est l'énergie totale d'équilibre et B et B' sont le module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression, respectivement. **La figure V.2** montre les données E-V calculées (symboles) et leurs ajustements aux EOS Murnaghan correspondants.

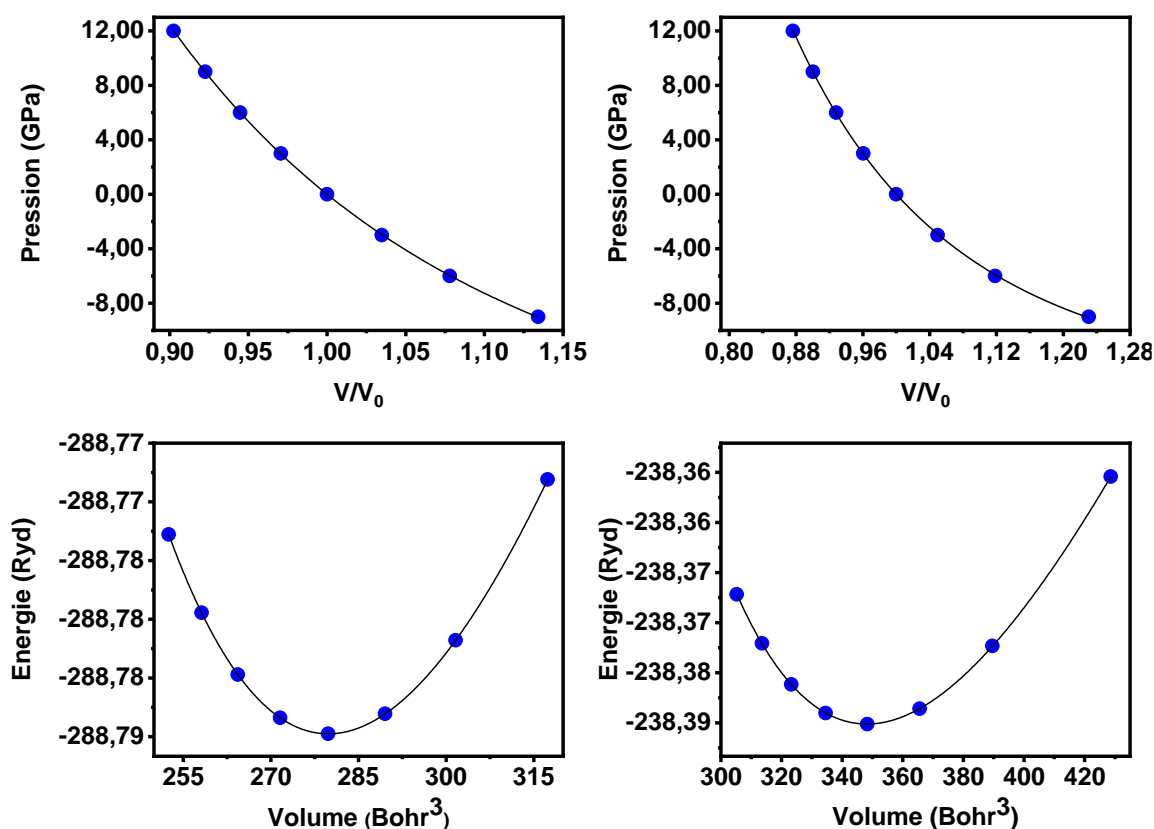


Figure V. 2 : Données P-V et E-V, issues des calculs , ajustées aux équations d'état de Birch et de Birch-Murnaghan (B.M) pour les composés BXGa ($X = \text{Mg}$ et Ca). Les symboles montrent les données P-V et E-V calculées tandis que les lignes en trait plein représentent l'ajustement des données calculées P-V et E-V aux équations d'état de Birch (P-V) et de Birch-Murnaghan (E-V)

D'après **la figure V.2**, on peut constater que les ajustements sont très bons. Les valeurs du module de compression B et sa première dérivée par rapport à la pression B' obtenus à partir de ces ajustements pour les composés étudiés avec les résultats des précédents calculs disponibles dans la littérature scientifique sont énumérés dans **le tableau V.1** à titre de comparaison. D'abord, notons l'excellent accord entre les valeurs de B dérivées des deux formes de l'EOS pour les deux matériaux considérés. Ceci est une deuxième preuve de la fiabilité des présents

calculs. En second lieu, notons la décroissance du module de compression isotherme B lorsque l'atome X des composés BXGa est remplacé selon la séquence suivante : Mg \rightarrow Ca, le module de compressibilité de BMgGa est supérieur à celui de BCaGa ce qui est en accord avec le fait que B est inversement proportionnel avec le volume de la maille élémentaire V ($B \sim V^{-1}$).

Les valeurs de B des composés considérées sont relativement élevés indiquant que ces matériaux ont une compressibilité modérée. Troisièmement, les modules de compression calculés à cette étape seront utilisés pour vérifier la cohérence et la fiabilité des présents calculs en les comparant à leurs correspondants qui seront calculés plus tard à partir des constants élastiques.

Tableau V. 1 : Paramètres structuraux pour les composés BMgGa et BCaGa à pression nulle : paramètre de réseau (a_0 en Å), volume de cellule unitaire d'équilibre (V_0 , en Å³), le module de compressibilité (B, en GPa) et sa dérivée par rapport à la pression B'. B et B' sont dérivés de l'équations d'états EOS de Birch- Murnaghan P(V) et Murnaghan E (V). Les données théoriques disponibles sont présentées pour la comparaison

Composés	a_0	V_0	B	B'
BMgGa				
Présent travail	5.5024	165.850	93.090^a 94.288^b	4.22
Autre calcul [1]	5.4979	166.184	-	-
BCaGa				
Présent travail	5.9104	206.461	67.028^a 68.136^b	4.4013
Autre calcul [1]	5.9143	206.875	-	-

a Calculé par EOS de Birch-Murnaghan P-V

b Calculé par EOS de Murnaghan E-V

V.4 Propriétés élastiques

V.4.1 Constantes élastiques et propriétés associées

Les cristaux cubiques possèdent seulement trois modules d'élasticité indépendants à savoir C_{11} , C_{12} et C_{44} .

Les trois constantes élastiques indépendants, à savoir C_{11} , C_{12} et C_{44} pour les deux composés BMgGa et BCaGa ont été calculées en utilisant la méthode contrainte -déformation à 0 GPa, Les résultats obtenues et les résultats des précédents calculs disponibles dans la littérature scientifique sont énumérées dans le **tableau V.2** à titre de comparaison.

D'après le **tableau V. 2**, on peut tirer les conclusions suivantes :

- 1) Les valeurs obtenues des constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} sont en un accord raisonnable avec les valeurs théoriques rapportées dans la référence [1].
- 2) Pour être mécaniquement stable, un cristal cubique doit satisfaire aux critères connus de stabilité mécanique [10] :

$$C_{11} - C_{12} > 0 ; C_{11} > 0 ; C_{44} > 0 ; (C_{11} + 2C_{12}) > 0 \quad (\text{V.3})$$

Les C_{ij} calculées à pression nulle pour les deux matériaux considérés (**le tableau V.2**) vérifie ces critères requis, impliquant leur stabilité mécanique.

- 3) On peut apprécier que le C_{11} , qui reflète la résistance à la contrainte (compression ou traction) appliquée sur les plans {100} suivant les directions $\langle 100 \rangle$, est plus grand que le C_{44} , qui mesure la résistance à la contrainte de cisaillement appliqué sur le plan (100) suivant la direction [010]. Ceci signifie que les deux composées sont plus résistantes à la compression unidirectionnelle qu'aux déformations de cisaillement. Les grandes valeurs de C_{11} sont reliées au caractère covalent de liaison Ga–Ca en BCaGa et Ga–Mg en BMgGa qui se trouvent suivant les directions principales du cube [100], [010] et [001].
- 4) La constante C_{12} n'a pas de signification physique simple mais sa combinaison avec d'autres constantes fournit des informations supplémentaires au sujet du comportement élastique des matériaux cubiques.
- 5) Les C_{ij} du BMgGa sont plus grands que ceux du BCaGa, ce qui confirme que le BMgGa est plus résistant à la déformation appliquée que le BCaGa.

Tableau V. 2 : Les constante élastique calculées (C_{ij} , en GPa) des composés BXGa ($X = \text{Ca}$, Mg).

Composés	C_{11}	C_{44}	C_{12}
BMgGa			
Présent travail	259.67	55.54	11.46
Autre calcul [1]	265.2	50.8	12.9
BCaGa			
Présent travail	202.94	11.49	1.24
Autre calcul [1]	205.3	8.6	2.3

V.4.2 Anisotropie élastique

L'anisotropie élastique des cristaux est un paramètre mécanique important, fortement corrélé à la possibilité d'induire des microfissures dans les matériaux [11]. De plus, une étude récente a montré que l'anisotropie élastique a une influence significative sur les textures nanométriques des précurseurs dans les alliages [12]. En raison de ceux-ci, il devient nécessaire et significatif d'estimer l'anisotropie élastique des cristaux pour une meilleure compréhension de cette propriété pour trouver des mécanismes qui aideront à améliorer sa durabilité et sa résistivité aux microfissures. Ainsi, différents indicateurs ont été développés pour estimer l'anisotropie élastique dans les solides. Pour les systèmes cubique, l'anisotropie élastique en cisaillement peut être quantifiée en calculant le paramètre A_E introduit par Every [13] où le rapport de Zener A_Z [14]. Ces deux paramètres sont définis comme suit :

$$A_Z = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (\text{V.4})$$

$$A_E = \frac{C_{11} - C_{12} - 2C_{44}}{C_{11} - C_{44}} \quad (\text{V.5})$$

Pour un system isotrope : $C_{11} - C_{12} = 2C_{44}$, ainsi $A_E = 0$ et $A_Z = 1$. Les valeurs de $A_E \neq 0$ et $A_Z \neq 1$, indiquent une anisotropie élastique : la déviation de 0 (pour A_E) et de 1 (pour A_Z) mesure le degré d'anisotropie élastique possédé par le cristal. Si $A < 1$, le cristal est plus rigide suivant les axes de directions $\langle 100 \rangle$, tandis que pour $A_Z > 1$, le cristal est plus rigide suivant les directions diagonales $\langle 111 \rangle$ [15].

Les valeurs du coefficient d'anisotropie de Zener, A_Z , obtenues à 0 GPa pour le cas de BMgGa et BCaGa sont données dans le **tableau V.3**. Il a été trouvé que $A_Z \neq 1$ pour les deux composés, indiquant ainsi qu'ils sont élastiquement anisotropes. La déviation de 1 augmente

quand on passe de BMgGa à BCaGa. De ce fait, on peut déduire l'augmentation du degré de l'anisotropie élastique en cisaillement dans ces semi-heusler dans le sens BMgGa \rightarrow BCaGa.

Tableau V. 3 : facteurs d'anisotropie (A_Z et A_E) les composés BXGa (X = Ca, Mg).

Systeme	A_Z	A_E
BMgGa	0.447	1.215
BCaGa	0.114	0.933

V.4.3 Vitesses d'ondes élastiques

Il est important d'évaluer les vitesses d'ondes sonores dans un cristal car elles sont liées à certaines propriétés physiques du matériau telles que sa conductivité thermique. Les vitesses des ondes élastiques des modes transversaux et longitudinaux purs des cristaux peuvent être calculées à partir des constantes élastiques en utilisant l'équation de Christoffel [16]. Pour un système cubique, les vitesses d'onde calculées propageant dans les directions cristallographiques suivant [100], [110] et [111] sont données par les relations suivantes :

$$\text{Suivant [100]} : \quad V_L^{[100]} = \sqrt{C_{11}/\rho}, \quad V_T^{[100]} = \sqrt{C_{44}/\rho}$$

$$\text{Suivant [110]} : \quad V_L^{[110]} = \sqrt{(C_{11} + C_{12} + 2C_{44})/2\rho}, \quad V_{T1}^{[110]} = \sqrt{C_{44}/\rho}, \\ V_{T2}^{[110]} = \sqrt{(C_{11} - C_{12})/2\rho}$$

$$\text{Suivant [111]} : \quad V_L^{[111]} = \sqrt{(C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44})/3\rho}, \quad V_T^{[111]} = \sqrt{(C_{11} - C_{12} + C_{44})/3\rho}$$

Les valeurs calculées pour les vitesses d'ondes élastiques anisotropes pour BCaGa et BMgGa sont énumérées dans le **tableau V.4**. On peut noter que les vitesses des ondes élastiques longitudinales et des ondes élastiques transversales sont assez différentes selon les directions pour chaque structure. Les propriétés anisotropes des vitesses élastiques indiquent l'anisotropie élastique de ces cristaux., On constate aussi que l'onde acoustique longitudinale est plus grande que celle transversale et que les ondes élastiques longitudinales sont plus rapides suivant la direction [100] comparé aux directions [110] et [111], confirmant ainsi qu'effectivement que [100] est la direction la plus rigide. Les ondes longitudinales et transversales diminuent de la même tendance que les constantes élastiques C_{ij} car les vitesses des ondes sonores sont proportionnelles à la racine carrée des constantes élastiques correspondantes et inversement proportionnelles à la densité massique. En outre, il peut être aussi remarqué, que les vitesses

d'ondes élastiques décroissent en valeurs de BMgGa à BCaGa, i.e. décroissent dans le sens de l'augmentation du paramètre de réseau.

Tableau V. 4 : Vitesses des ondes acoustiques (en m / s) pour certaines directions de propagation dans les composés BXGa (X = Mg, Ca). ρ est la masse volumique du matériau ; T et L représentent les polarisations d'onde transversale et longitudinale.

Vitesses des ondes acoustiques	BCaGa	BMgGa
$V_L^{[100]}$	7231.68443	7863.806
$V_T^{[100]}$	1720.77082	3636.732
$V_L^{[110]}$	5410.15055	6746.17
$V_{T1}^{[110]}$	1720,77082	3636.732
$V_{T2}^{[110]}$	5097,89985	5436.401
$V_L^{[111]}$	4646,922148	6329.923
$V_T^{[111]}$	4279,33866	4910.354

V.4.4 Propriétés élastiques des phases polycristallines

En général, la majorité des composés synthétisés ne sont pas des échantillons monocristallins, mais ils se présentent sous la forme d'un mélange d'agrégats de microcristaux avec des orientations aléatoires. Dans ces cas, Il n'est pas possible de mesurer les constantes élastiques individuelles C_{ij} lorsque des échantillons monocristallins ne peuvent pas être obtenus. Dans ce cas, des modules d'élasticité polycristallins, tels que, les modules de compressibilité B et de cisaillement G peuvent, peuvent être mesurés. Théoriquement, on peut déduire les modules d'élasticité polycristallins (agrégats de monocristaux avec des orientations aléatoires), qui sont plus souhaitables pour la caractérisation technologique des matériaux, tels que le module de compression B, le module de cisaillement G et le module de Young E, le coefficient de Poisson σ , et les coefficients de Lamé (μ, λ). Les modules de compressibilité et de cisaillement peuvent (G et B) peuvent être calculés à partir des constantes élastiques

anisotropes monocristallines C_{ij} en utilisant l'approximation de Hill [17], qui prend la moyenne arithmétique des approximations de Voigt [18] et de Reuss [19]. L'approche Voigt détermine la limite supérieure des modules, tandis que l'approche Reuss détermine la limite inférieure de ces paramètres.

Pour une structure cubique, le module de compression B est donné par la même formule, dans les deux approximations Voigt et Reuss [18,19] :

$$B_V = B_R = (C_{11} + 2C_{12})/3 \quad (\text{V.6})$$

Dans les méthodes de Voigt et de Reuss, le module de cisaillement G est donné par les rapports suivants [18,19] :

$$G_V = (C_{11} - C_{12} + 3C_{44})/5 \quad (\text{V.7})$$

$$G_R = 5C_{44}(C_{11} - C_{12})/(4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})) \quad (\text{V.8})$$

Les modules effectifs peuvent alors être obtenus en réalisant une moyenne entre les valeurs obtenues dans chaque approche, en suivant l'approximation de Voigt-Reuss-Hill (VRH) [17]

$$B_H = (B_V + B_R)/2 \quad (\text{V.9})$$

$$G_H = (G_V + G_R)/2 \quad (\text{V.10})$$

Les autres modules élastiques caractérisant les propriétés mécaniques des solides, tels que le module d'Young et le coefficient de Poisson, peuvent être déduits de B et G en utilisant les relations bien connues [20] :

$$E = \frac{9BG}{3B+G} \quad (\text{V.11})$$

$$\sigma = \frac{3B-2G}{(6B+2G)} \quad (\text{V.12})$$

Les modules d'élasticité calculés ci-dessus sont présentés dans le **tableau V.5**. Ces résultats nous permettent de tirer les conclusions suivantes :

- 1) Le module de compression B calculé à partir des constants élastiques via les approximations de Voigt-Reuss-Hill (**tableau V.5**) est en accord avec celui obtenu à partir de l'ajustement à l'EOS de Murnaghan (**tableau V.1**). Cela pourrait être une estimation de la fiabilité et de la précision de nos constants élastiques calculées pour les composés BMgGa et BCaGa
- 2) Le module de Young isotrope E, défini comme le rapport de la contrainte linéaire à la déformation linéaire moyennée dans toutes les directions, est un paramètre élastique important qui peut fournir des informations utiles sur la rigidité des solides. Les valeurs modérées du module de Young isotrope des matériaux étudiés ($E \approx 77-92$ GPa) suggèrent qu'ils présenteront une rigidité plutôt élevée. D'après les résultats actuels de E, nous

pouvons affirmer que BMgGa est plus rigide que BCaGa. Donc BMgGa est plus résistant à la traction et au cisaillement que BCaGa.

- 3) Les valeurs calculées des modules de compression, de cisaillement G, module de Young E pour les deux composées sont en accord raisonnable avec les valeurs théoriques rapportées dans la référence [1].
- 4) Le coefficient de Poisson σ fournit plus d'informations sur la liaison chimique que toute autre constante élastique. Les ratios de Poisson des systèmes covalents sont connues pour être petites ($\sigma \sim 0,1$), tandis que celles des solides ioniques sont $\sigma \sim 0,25$ [21]. D'après les données présentées dans le **tableau V.5**, on peut conclure que la liaison chimique dans les matériaux étudiés présente un caractère mixte ionique-covalent.
- 5) Selon le critère empirique de Pugh [22], le rapport du module de cisaillement au module de volume (B/G) peut prédire le comportement fragile / ductile des matériaux. La valeur critique séparant la ductilité de la fragilité est d'environ **1.75**. Si le rapport G / B est supérieur à **1.75**, le matériau se comporte comme un matériau ductile, sinon il présentera une fragilité. Les valeurs B et G obtenues (**tableau V. 5**) donnent B/G = **1.22** pour BCaGa et **2.10** pour BMgGa. Selon cet indicateur, le matériau BMgGa à un comportement fragile, tandis que le matériau BCaGa doit se comporter d'une manière ductile.

Tableau V. 5 : Modules d'élasticité polycristallins calculés : module de masse de Reuss, Voigt et Hill (BR, BV et BH, en GPa), module de cisaillement de Reuss, Voigt et Hill (GR, GV et GH, en GPa), module de Young (E, en GPa) et coefficient de Poisson (σ Poisson (σ , s sans dimension) pour les agrégats polycristallins isotropes BXGa (X = Ca, Mg)

Système	B _V	G _V	B _R	G _R	B _H	G _H	E	Σ
BMgGa								
Présent travail	94.20	82.96	94.20	71.29	94.20	77.12	181.77	0.208
Autre calcul [1]					97.0	73.8	176.6	0.2
BCaGa								
Présent travail	68.476	47.234	68.476	17.799	68.476	32.51	84.22	0.295
Autre calcul [1]					69.9	29.7	77.9	0.3

V.4.5 Température de Debye

La température de Debye, est la température du mode de vibration normal le plus élevé d'un cristal, c'est un paramètre approprié pour décrire les phénomènes de physique du solide qui sont associés aux vibrations du réseau, aux constantes élastiques, à la chaleur spécifique et au point de fusion. La température de Debye peut être estimée à partir de la vitesse moyenne des ondes élastiques v_m par l'équation suivante [23] :

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{\frac{1}{3}} v_m \quad (\text{V.13})$$

Ici, h est la constante de Planck,

k_B est la constante de Boltzmann,

n est le nombre d'atomes par unité de formule,

N_A est le nombre d'Avogadro,

ρ est la masse volumique,

M est la masse moléculaire.

(v_m) la vitesse moyenne

La vitesse moyenne, v_m , peut être calculée par la formule approximative suivante [23] :

$$v_m = [(2/v_l^3 + 1/v_t^3)/3]^{-1/3} \quad (\text{V.14})$$

Où :

v_l et v_t sont respectivement les vitesses de propagation des ondes élastiques longitudinales, transversales dans les polycristallines. Ces deux vitesses peuvent être calculés à partir des modules de compressibilité B et du module de cisaillement G et la densité cristalline ρ du matériau à partir d'équation des équations de Navier [24, 25] :

$$v_l = \sqrt{(B_H + 4G_H/3)/\rho} \quad (\text{V.15})$$

$$v_t = \sqrt{G_H/\rho} \quad (\text{V.16})$$

Les valeurs calculées de v_l , v_t , v_m et θ_D pour les composés BXGa ($X = \text{Ca}, \text{Mg}$). à pression et température nulles sont données avec les données disponibles dans la littérature scientifique pour la comparaison. Du **tableau V. 6**, on peut voir que BCaGa a une température Debye plus grande que BMgGa, ce qui peut s'expliquer par les constants élastiques de BMgGa qui sont plus élevées par rapport à celles de BCaGa. On peut noter aussi que nos résultats sont en un accord raisonnable avec les valeurs théoriques rapportées dans la référence [1].

Tableau V. 6 : Masse volumique calculée (ρ), vitesses du son longitudinale, transversale et moyenne (v_L, v_t et v_m), respectivement et températures de Debye (θ_D) pour BXGa (X = Ca, Mg).

Système	ρ ($\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$)	v_l ($\frac{\text{m}}{\text{s}}$)	v_t ($\frac{\text{m}}{\text{s}}$)	v_m ($\frac{\text{m}}{\text{s}}$)	θ_D (K)
BMgGa					
Présent travail	3.21	6850.081	4285.741	4720.637	585.7792
Autre calcul [1]	-	6829.7	4197.1	4631.8	574.2
BCaGa					
Présent travail	3.89	5368.269	2894.715	3231.298	372.735
Autre calcul [1]	-	5318.0	2767.2	3096.6	356.9

V.5 Structure électronique

V.5.1 Structure des bandes

L'étude des bandes d'énergie électronique des composés ternaires BMgGa et BCaGa serait très utile pour mieux comprendre leurs propriétés électroniques et optiques. Les dispersions de bande d'énergie électronique le long des lignes de symétrie élevée dans la première zone de Brillouin des deux cristaux examinés sont représentées sur **la figure. V.3**.

Le niveau de Fermi E_F , représenté par la ligne horizontale de couleur rouge pour $E = 0$ eV, est situé en dessous du maximum de la bande de valence.

Le spectre de la structure de bandes électroniques du composé BMgGa montre que les bandes de valence et de conduction se croisent au niveau de Fermi, impliquant un comportement métallique (une densité d'états non nulle au niveau de Fermi et gap nul), c.-à-d., BMgGa est un conducteur. Alors que la structure de bandes de BCaGa a un caractère d'un semiconducteur, le maximum de la bande de valence est situé au point Γ et le minimum de la bande de conduction est situé au point X. Par conséquent BCaGa est un semiconducteur au gap indirect aux points ($\Gamma - X$). La valeur de l'énergie de la bande interdite (ou du gap) estimé pour le composé BCaGa est d'environ ~ 0.42 eV.

Cependant, des études théoriques montrent que BMgGa et BCaGa sont des semi-conducteurs à un gap direct au point ($\Gamma - \Gamma$) en utilisant l'approximation GGA et l'approximation mBJ [1].

Les résultats obtenus pour l'énergie du gap E_g sont représentés dans le **tableau V.7**, en comparaison avec les autres résultats théoriques disponibles.

Tableau V. 7 : Les bandes interdites énergétiques (en eV) des composés BMgGa et BCaGa

Système	BMgGa	BCaGa
Présent travail	0.00	0.42
Autre calcul [1]	0 .00^a	0 .42^a
	0.32^b	0.79^b

a en utilisant (PBE)

b en utilisant (mBJ)

En gardant à l'esprit que le GGA sous-estime les bandes interdites des semi-conducteurs et des isolants. Les valeurs prédites dans le présent travail peuvent servir d'estimations minimales des véritables bandes interdites des cristaux considérés. La bande interdite calculée en utilisant le DFT avec le GGA est susceptible d'être environ 30 à 50% plus petite que les valeurs expérimentales [26]. Par conséquent, la bande interdite fondamentale réelle du BMgGa (BCaGa) devrait être comprise entre 0.3eV et 0.5 eV (0.72 eV et 0.92eV). Le remplacement de Ca par Mg dans la série BXGa (X : Mg, Ca) conduit à un rétrécissement de la bande interdite d'environ 42%.

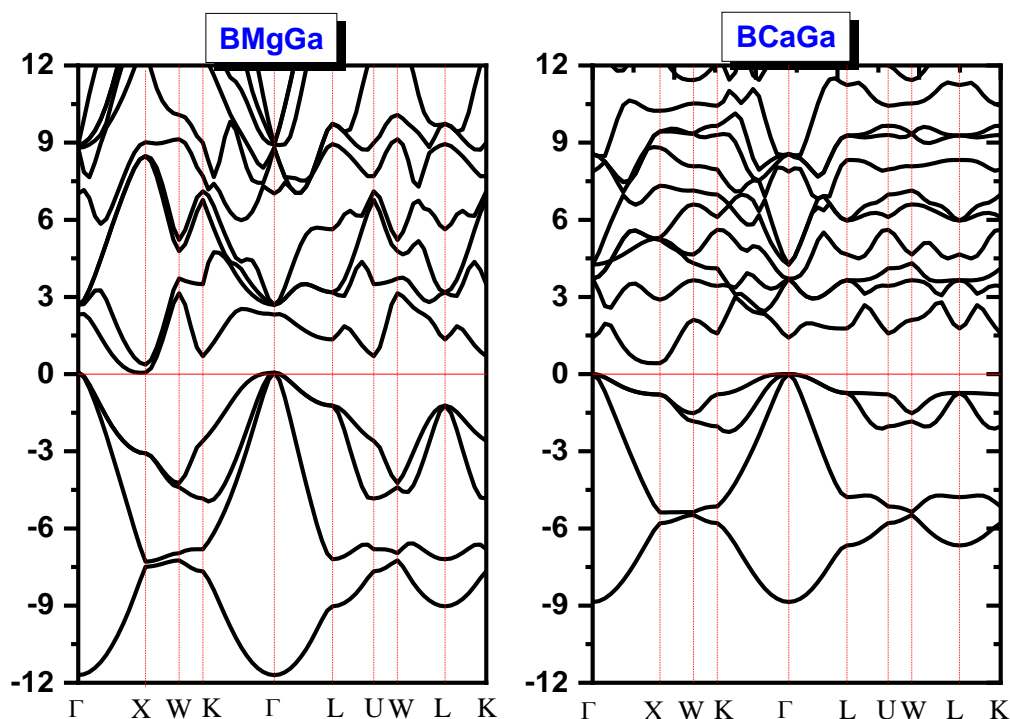


Figure V. 3 : Courbes de dispersion de bande d'énergie électronique calculées le long des directions de symétrie élevée dans la zone de Brillouin pour les composés BXGa (X = Ca, Mg).

V.5.2 Densités d'états

Les densités d'états 1-projetées totales et à résolution atomique (TDOS et PDOS) correspondant aux bandes d'énergie des composés BCaGa et BMgGa sont calculées pour obtenir des informations sur le caractère orbital des états électroniques et la liaison chimique. Les diagrammes DOS obtenus sont représentés sur **la figure. V.4**. Pour le composé BMgGa, le groupe de bande de valence le plus bas, situé entre environ -12.0 et -5.4 eV, est essentiellement dominé par les orbitales Mg- $2s^2 2p^6 3s^2$ et Ga - $4s^2 4p^1$ avec une faible présence des états B- $2s^2 2p^1$. La partie inférieure du groupe de bandes de valence supérieur, allant de -5.4 eV jusqu'au niveau de Fermi, est formée principalement des états Mg- $2p^6$, Ga- $4p^1$ et les états B- $2p^1$ avec une contribution mineure des états Mg- $2s^2 3s^2$, Ga $4s^2$ et les états B $2s^2$. Les bandes de conduction allant de 0 à 12 eV sont composées principalement des états Mg- $1s^2 2s^2 2p^6$ Ga - $4s^2 4p^1$ avec une faible contribution des états B $2s^2 2p^1$. Pour le composé BCaGa, le groupe de bandes de valence le plus bas, situé entre environ -12.0 et -3.0 eV, est essentiellement dominé par les orbitales Ga - $4s^2$ et B $2s^2$ avec une faible contribution des états Ga- $4p^1$ et B- $2p^1$. La partie inférieure du groupe de bandes de valence, allant de -3 eV jusqu'au niveau de Fermi, se compose principalement des états Ga- $4p^1$ et B- $2p^1$ avec une contribution mineure des états Ga

-4s2 et B 2s2. Les bandes de conduction allant de 0 à 12 eV sont composées principalement des états Ga-4p1, Ga -4s2, B- 2p1 et Ca 4s2 avec une contribution mineure des états B 2s2.

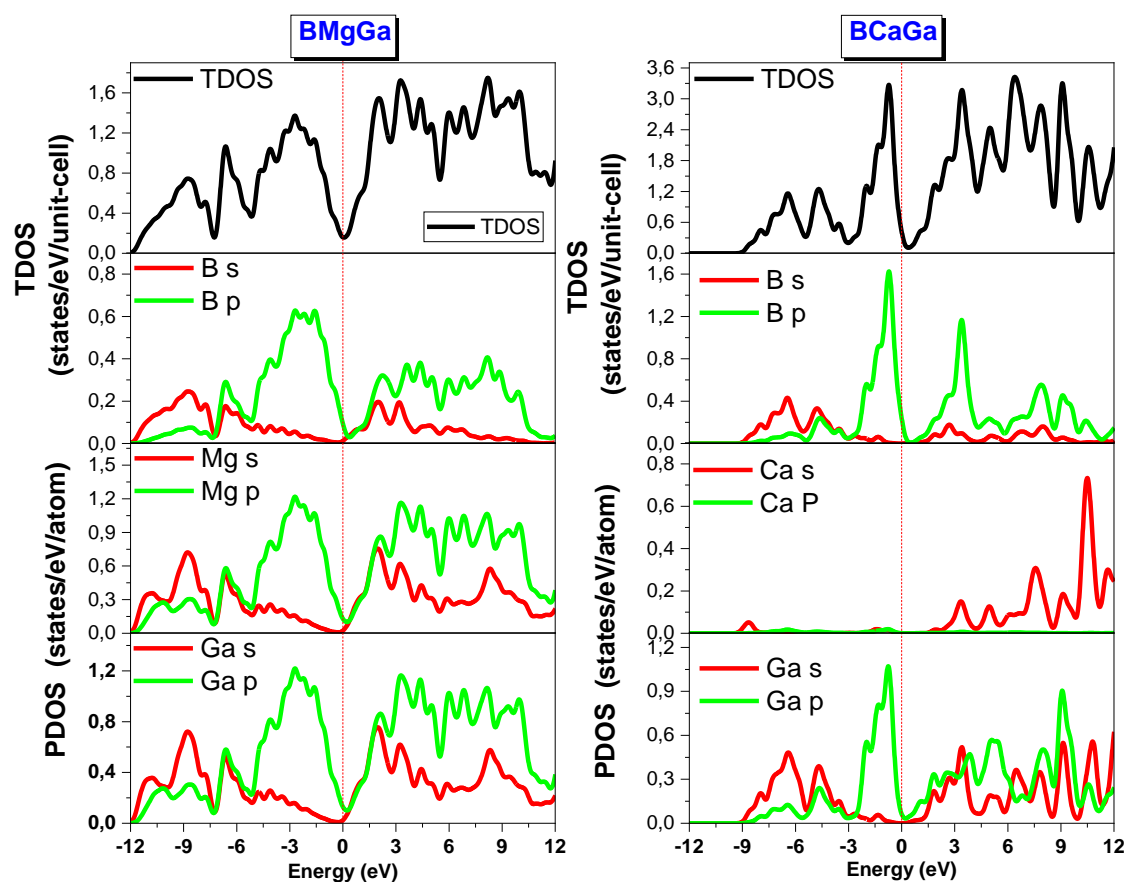


Figure V. 4 :Densités totales (TDOS) et partielles (PDOS) des 'états pour les composés BXGa (X = Ca, Mg).

V.6 Propriétés optiques

Toutes les propriétés optiques sont calculées à la constante d'équilibre de maille en utilisant l'approximation GGA pour des énergies de photons allant jusqu'à 20 eV. Les calculs des propriétés optiques nécessitent plus de points k que les calculs de champ auto-cohérents ordinaires ; une grille de $20 \times 20 \times 20$ points k est utilisée dans le présent travail.

V.6.1 La fonction diélectrique

La variation de la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique des composés BXGa en fonction de l'énergie des photons sont présentés par **la figure V.5**. Le spectre de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de BMgGa (BCaGa) présente un pic distingué centré à

3.37 eV (2.46 eV) tandis que le spectre $\varepsilon_1(\omega)$ de la partie dispersive de BMgGa (BCaGa) montre un pic et un creux situés à 2.28 eV et 4.5 eV (1.02 et 4.85 eV) respectivement, dans l'intervalle d'énergie 2-7 eV (1-6 eV). On peut voir aussi que les parties imaginaire et réelle ne présentent aucune variation dans la zone de haute énergie (énergie supérieure à 20 eV). Ces résultats calculés ne peuvent pas être comparés avec les mesures expérimentales car ces derniers ne sont pas disponibles jusqu'à présent. Pour donner une meilleure compréhension des principales caractéristiques de la fonction diélectrique qui est principalement liée à la structure électronique, en faisant recours aux propriétés électroniques entamées auparavant car les principaux pics dans le spectre de $\varepsilon_2(\omega)$ dû aux transitions interbandes directes.

A partir de l'analyse de la densité d'états de BMgGa (BCaGa), on peut prédire que l'origine du pic de la partie imaginaire de BMgGa (BCaGa) provient essentiellement de la transition des électrons entre les états B-2p, Mg-2p et Ga 4p (B-2p, Ca-2p et Ga 4p) de la bande de valence (BV) et les états vides de B-2p-2s, Mg-2p-2s et Ga 4p-4s (B-2p-2s, Ca-2s et Ga 4p-4s) de la bande de conduction (BC). Il est à noter que le pic observé dans le spectre de $\varepsilon_2(\omega)$ ne correspond pas à une seule transition d'interbandes puisque beaucoup de transitions directes ou indirectes peuvent être trouvées dans la structure de bande avec une énergie correspondant au même pic [27]. On remarque aussi que la valeur de la partie imaginaire est nulle à basse énergie inférieure. Ceci suggère que les photons incidents ne subissent aucune interaction avec le milieu et ils sont transmis sans aucune perte d'énergie. Le composé BMgGa se comporte donc d'une manière transparente dans cette gamme d'énergie. Concernant la partie réelle de la fonction diélectrique, la quantité physique la plus importante est la constante diélectrique statique $\varepsilon_1(0)$, qui est la partie électronique, dépend fortement de la largeur de gap d'énergie. Elle est donnée par le passage de la partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$ près de la limite de zéro-fréquence. La valeur calculée de $\varepsilon_1(0)$ à l'équilibre hydrostatique du paramètre de maille de BMgGa (BCaGa) est d'environ 16.60 eV (22.34 eV). On peut voir clairement que la valeur de la partie réelle devient négative pour une énergie du photon entre 3.7 eV et 13.3 eV (3.22 eV et 12.94 eV), indiquant ainsi que ce composé possède une propriété de réflexion métallique pour cette onde électromagnétique incidente.

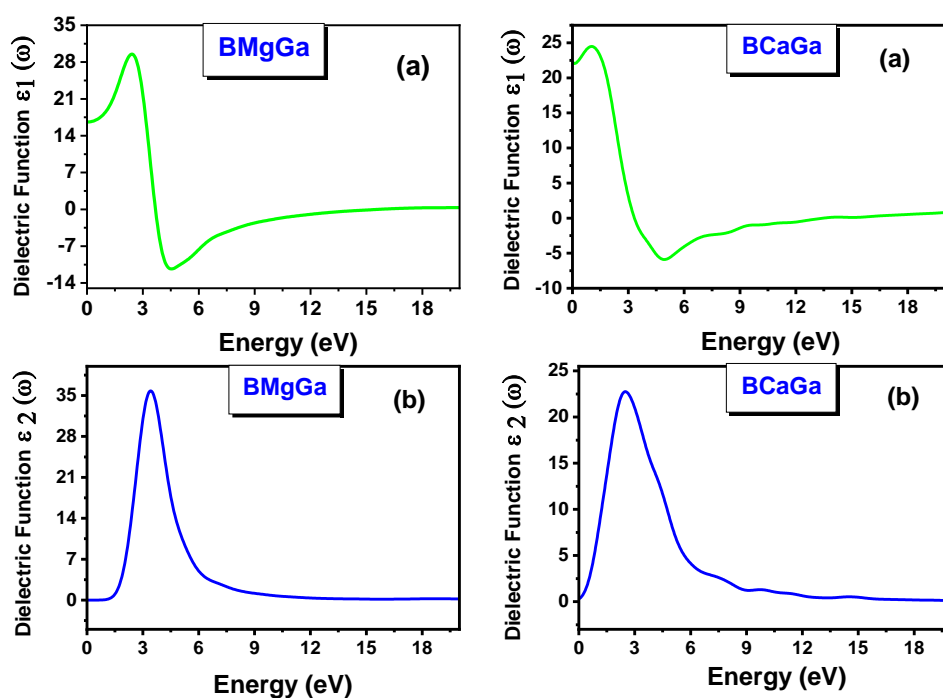


Figure V. 5 : (a) Calculs de la partie des parties imaginaires $\epsilon_2(\omega)$ et (b) la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique pour un rayonnement incident pour les cristaux BXGa (X = Ca, Mg).

V.6.2 Le coefficient d'absorption

Le coefficient d'absorption est un moyen pour mesurer jusqu'où la lumière avec une énergie spécifique peut pénétrer dans un matériau avant d'être absorbée. Le coefficient d'absorption dépend de l'énergie des photons incidents et exprime le rapport entre le nombre de photons effectivement absorbés par le cristal par unité de volume par seconde et le nombre de photons incidents par unité de surface par seconde. Du point de vue de la structure des bandes d'électrons, nous nous intéressons à la probabilité que, sous l'influence du champ de rayonnement, un électron fasse une transition entre deux niveaux d'énergie. Le coefficient d'absorption (α) est déterminé à partir de :

$$I = I_0 \exp(-\alpha t) \quad (\text{V.17})$$

Où I est l'intensité transmise à une longueur d'onde particulière, t est l'épaisseur du matériau et I_0 est l'intensité maximale transmise (supposée égale à 100%).

Les coefficients d'absorption calculés pour BCaGa et BMgGa pour sont affichés sur **la figure V.6 (a)**. On peut constater que le seuil d'absorption coïncide avec les énergies d'environ à 0.11 eV et 0.01 eV pour BMgGa et BCaGa respectivement. Les coefficients d'absorption de deux composés augmentent avec l'augmentation de l'énergie des photons et atteignent les maximums puis diminuent pour atteindre ses minimums. Le spectre d'absorption montre quelques pics qui

peuvent être expliqués par les transitions interbandes en utilisant les résultats de la structure de bande. On peut noter aussi que BCaGa a une région d'énergie absorbante plus grande que celle du BMgGa.

V.6.3 La réflectivité

La réflectivité est le rapport de l'énergie d'une onde réfléchiée par une surface à l'énergie de l'onde incidente sur celle-ci. Les spectres de réflectivité dépendant de la fréquence des systèmes considérés sont représentés sur la figure V.6 (b). La limite de fréquence zéro est égale à 36% dans BMgGa et 42% dans BCaGa. La réflectivité augmente avec l'augmentation de l'énergie des photons pour atteindre un maximum, puis une diminution rapide de se produit à environ 12.76 eV (12.41 eV). La fonction de la réflectivité $R(\omega)$ de BMgGa (BCaGa) subie un maximum dans l'intervalle énergétique [4.35, 12.76 eV] ([5.35, 12.35 eV]). La réflectivité maximale dans BMgGa (BCaGa) se produit à environ 6.06 eV (5.28eV). La réflectivité maximale est d'environ 71% (59%) dans BMgGa (BCaGa).

V.6.4 La fonction de perte d'énergie

Le spectre de perte d'énergie décrit la perte d'énergie d'un électron rapide traversant un matériau [28]. Le pic principal du spectre représente la caractéristique associée à la résonance du plasma ; la fréquence correspondante est appelée fréquence plasma ω_p , qui se produit lorsque $\epsilon_2(\omega) < 1$ et $\epsilon_1(\omega)$ atteint une valeur nulle [29]. D'après le spectre de perte d'énergie de **la figure V.6 (c)**, la fréquence du plasma ω_p pour BMgGa est égale à environ 15.67eV et à environ 12.35 eV pour BCaGa. Lorsque la fréquence de la lumière incidente est supérieure à la fréquence du plasma, le matériau devient transparent et donc une réduction brutale de la réflectivité se produit à la fréquence du plasma.

V.6.5 L'indice de réfraction

L'indice de réfraction d'une substance est le rapport de la vitesse d'une onde électromagnétique dans le vide à sa vitesse dans la substance. Les spectres d'indice de réfraction calculés de BCaGa et BMgGa sont représentés sur **la figure V.6 (d)**. Les indices de réfraction statique (l'indice de réfraction à énergie nulle) de BMgGa (BCaGa) est égal à 4.07 (4.72). Dans les deux composés considérés, l'indice de réfraction augmente avec l'augmentation de l'énergie, présente des pics pour les deux composés, puis diminue à haute énergie. De plus, l'indice de réfraction du BCaGa est inférieur à l'unité dans certaines gammes d'énergie. Lorsque l'indice de réfraction est inférieur à l'unité, cela indique que la vitesse de groupe du rayonnement incident est supérieure à la vitesse de la lumière c , ce qui signifie que la vitesse du groupe se déplace vers le domaine négatif et que la nature du milieu passe de linéaire à non -linéaire. On sait que l'indice de

réfraction a la même tendance de variation avec l'énergie des photons que la partie réelle de la fonction diélectrique, ce qui signifie que tous les pics apparaissant dans le spectre de l'indice de réfraction sont liés à ceux apparaissant dans la partie réelle de la fonction diélectrique, alors qu'alors que le coefficient d'extinction suit la partie imaginaire de la fonction diélectrique.

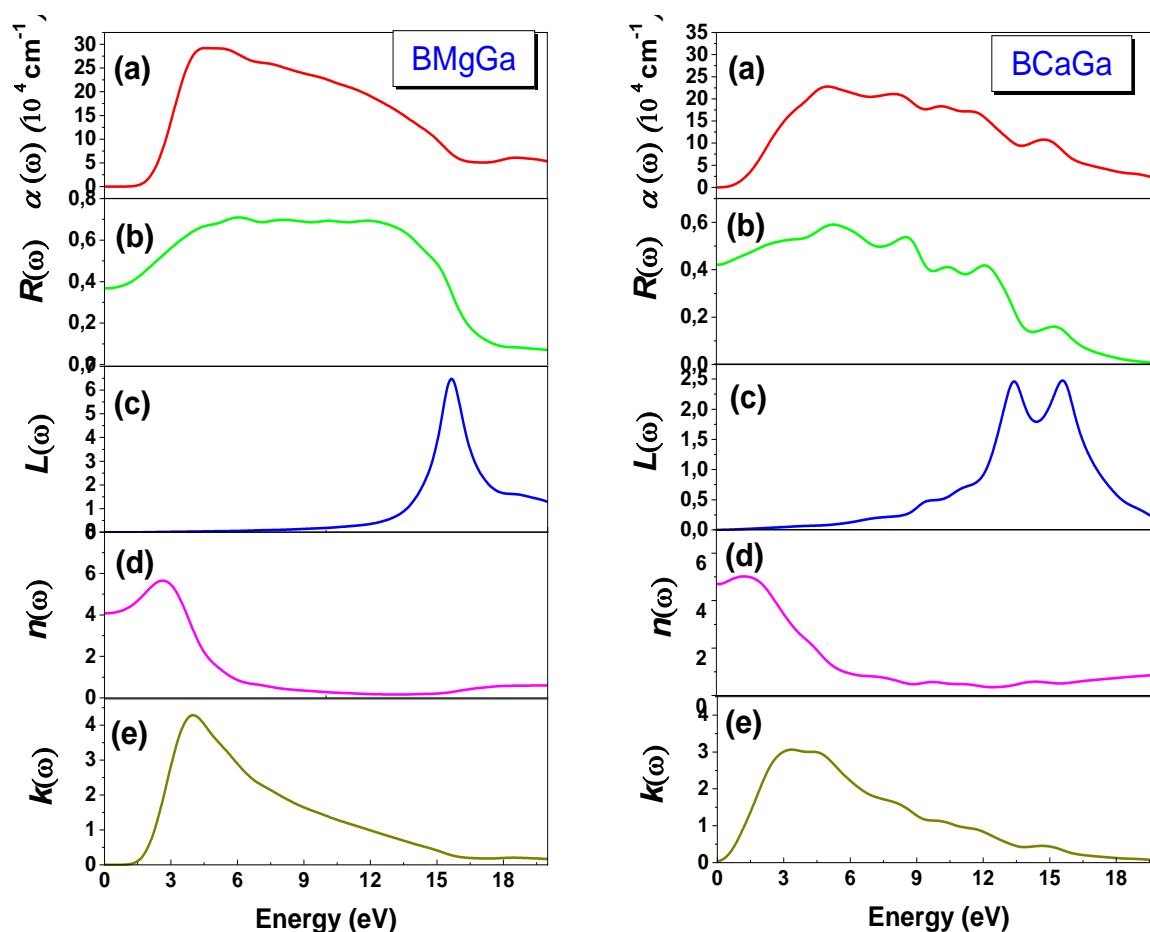


Figure V. 6 : Spectres de fonction optique calculés : (a) Absorption, (b) Réflectivité, (c) Fonction de perte d'énergie, (d) Indice de réfraction et (e) Coefficient d'extinction pour le rayonnement incident pour les cristaux BXGa (X = Ca, Mg).

-
- [1] Sun, H.-L., Yang, C.-L., Wang, M.-S. & Ma, X.-G. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12**, 5838–5846 (2020).
- [2] S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. J. Probert, K. Refson and M. C. Payne, *Zeitschrift fuer Kristallographie*. **220**, 567 (2005).
- [3] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 136406 (2008).
- [4] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **41**, **7892** (1990).
- [5] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- [6] T. H. Fischer and J. Almlof, *J. Phys. Chem.* **96**, 9768 (1992).
- [7] Daniel Royer, *Ondes élastiques dans les solides*. Masson, Paris (1996).
- [8] F. Birch, *Phys. Rev.* **71**, 1 (1947).
- [9] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **30**, 244 (1944).
- [10] J.F. Nye, *Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices*, Oxford University Press, New York (1985).
- [11] P. Ravindran, L. Fast, P. A. Korzhavyi, B. Johansson, J. Wills, and O. Eriksson, *J. Appl. Phys.* **84**, 4891 (1998).
- [12] P. Lloveras, T. Castán, M. Porta, A. Planes, A. Saxena, *Phys. Rev. Lett* **100**, 165707 (2008).
- [13] A.G. Every, *Phys. Rev. B.* **22** (1980) 1746.
- [14] C. Zener, *Elasticity and inelasticity of metals*, University of Chicago Press, Chicago, IL, 51 (1948).
- [15] R.E. Newnham, *Properties of Materials; Anisotropy, Symmetry, Structure*, Oxford University Press, New York, (2005).
- [16] J.Y. Wang, Y.C. Zhou, T. Liao, Z.J. Lin, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 021917 (2006).
- [17] R. Hill, *Proc. Phys. Soc., London, Sect. A* **65**, 349 (1952).
- [18] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*, Taubner, Leipzig, (1928).
- [19] A. Reuss, *Z. Angew. Math. Mech.* **9**, 49 (1929).
- [20] S. Aydin and M. Simsek, *J. Alloys Compd.* **509**, 5219 (2011).
- [21] M. Mattesini, M. Magnuson, F. Tasnádi, C. Höglund, A. Abrikosov Igor, L. Hultman, *Phys. Rev. B* **79**, 125122 (2009).
- [22] S. F. Pugh, *Philos. Mag.* **45**, 823 (1954).
- [23] O. L. Anderson, *J. Phys. Chem. Solids* **24**, 909 (1963).
- [24] P. Wachter, M. Filzmoser, J. Rebisant, *J. Phys. B* **293**, (2001) 199.
- [25] O.L. Anderson, *J. Phys. Chem. Solids* **24** (1963) 909.

- [26] S. Zh. Karazhanov, P. Ravindran, H. Fjellvag, and B. G. Svensson, *J. Appl. Phys.* **106**, 123701 (2009).
- [27] J. S. De Almeida, R. Ahuja, *Appl. Phys. Lett.*, 89, 061913 (2006).
- [28] A. Bouhemadou and R. Khenata, *Comput. Mater. Sci.* 39, 803 (2007).
- [29] R. Saniz, L. H. Ye, T. Shishidou, and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* 74, 014209 (2006).

Conclusion Générale

Conclusion générale

Dans la présente mémoire de master, nous avons présenté une étude ab-initio des quelques propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques des composés BXGa, en fonction du type des éléments alcalino-terreux (X) (X est Mg et Ca), afin d'avoir une meilleure compréhension du comportement physique de ces matériaux.

Pour arriver à concrétiser notre objectif, nous avons utilisé les approches ondes planes et pseudopotentiels, dans le cadre de la DFT, implémentée dans le code Castep. Nous avons également utilisé dans nos calculs l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour traiter le terme du potentiel d'échange et de corrélation (XC). Nos principales conclusions sont les suivantes :

1. Propriétés structurales :

- ✓ Nos résultats concernant les propriétés structurales (le paramètre du réseau a , le module de compressibilité B et sa dérivée par rapport à la pression B') de l'état d'équilibre sont en bon accord avec ceux calculés par d'autres méthodes ab-initio.
- ✓ Le principal effet des substitutions de l'atome X selon la séquence suivante :
Mg \rightarrow Ca est l'augmentation du paramètre de maille des composés BXGa et la diminution de la valeur du module de compression. Ceci est expliqué par le fait que l'augmentation des distances interatomiques.

2. Propriétés élastiques :

- ✓ Les valeurs élevées de C_{11} par rapport à C_{12} et C_{44} , montrent que les deux composés sont plus résistants à la compression unidirectionnelle qu'aux déformations de cisaillement.
- ✓ D'après les valeurs de $A_z \neq 1$ (BMgGa ($A_z = 0.45$) et BCaGa ($A_z = 0.114$)) nous pouvons observer que les valeurs de A de ces composés n'approchent pas à 1, ce qui signifie que ces composés sont caractérisés par une profonde anisotropie.
- ✓ Les trois constantes élastiques indépendantes C_{11} , C_{12} et C_{44} obéissent aux conditions de stabilité de Born, suggérant la stabilité mécanique des matériaux étudiés.
- ✓ La valeur du rapport B/G de Pugh est égale à **1.22** pour BMgGa, ce qui suggère que ce composé doit être classé comme un matériau fragile. Le rapport B/G de Pugh pour BCaGa est égal à **2.10**, qui est supérieur à la valeur critique de **1.75**, ce qui suggère que ce composé peut être classé comme matériau ductile.
- ✓ Les modules élastiques (B_H , G_H , et E) et la température de Debye θ_D diminuent quand l'atome X est remplacé dans la série BXGa selon l'ordre suivant : Mg \rightarrow Ca.

- ✓ L'onde acoustique longitudinale est plus grande que celle transversale et les deux ondes acoustiques longitudinales et transversales diminuent dans la même tendance que les constants élastiques monocristallins par rapport au nombre atomique Z car les vitesses du son sont proportionnelles à la racine carrée des constants élastiques correspondantes.

3. Propriétés électroniques :

- ✓ L'étude de structure électronique montre que le matériau examiné BCaGa a une bande interdite indirecte, tandis que BMgGa a un comportement d'un conducteur
- ✓ Le calcul de la densité d'état DOS totale et partielle PDOS donne une explication détaillée de la contribution des différentes orbitales.

4. Propriétés optiques :

- ✓ Les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique ont été obtenues. Les structures des spectres optiques et l'origine de chaque pic ont été identifiées à l'aide de la structure de bandes et la densité d'états (DOS).
- ✓ Les constantes diélectriques statiques $\epsilon_1(0)$ obtenues à pression nulle ont été d'environ 16.60 eV et 22.34 eV pour BMgGa et BCaGa respectivement.
- ✓ - On trouve que le seuil d'absorption coïncide avec les énergies d'environ 0.11 eV et 0.01 eV pour BMgGa et BCaGa respectivement.
- ✓ La fonction de la réflectivité $R(\omega)$ de BMgGa (BCaGa) subie un maximum dans l'intervalle énergétique [4.35, 12.76 eV] ([5.35, 12.35 eV]) suivie d'une diminution (réduction brutal) où un pic plus prononcé de la perte optique $L(\omega)$ a été observé. Ce résultat peut servir comme base théorique pour les expérimentateurs et pour des applications potentielles des BMgGa et BCaGa dans le domaine de la conception des dispositifs optique.