

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITÉ DE SAÏDA - Dr MOULAY TAHAR جامعة سعيدة - د. مولاي الطاهر

Faculté des Sciences et Technologie

كلية العلوم والتكنولوجيا

Département de Science de la matière

قسم علوم المادة

MEMOIRE

Elaboré en vue de l'obtention du diplôme de master en Physique

Spécialité : Physique des Matériaux

Intitulé :

**Etude des propriétés structurales, élastiques, électroniques, optiques
et thermodynamiques de Na_2Po par la méthode (FP-LAPW)**

Présenté par :

Melle. LOUIZ Aya Nour Imane

Soutenu le : **15/06/2026**, devant le jury composé de :

Mr. ELKEURTI Mohammed	Pr.	Université de Saïda - Dr MOULAY Tahar	Président
Mme. HACHEMAOUI Malika	MCA	Université de Saïda - Dr MOULAY Tahar	Encadrante
Mme. HOCINE Hayat	MCA	Université de Saïda - Dr MOULAY Tahar	Examinatrice

Année universitaire 2025/2026

Remerciements

Tout d'abord, je remercie ALLAH qui m'a donné la force, la patience, la persévérance et le courage nécessaires pour effectuer ce modeste travail

Mes remerciements les plus profonds vont à mon directeur de thèse, madame Hachemaoui Malika maître de conférences à l'Université Docteur Moulay Tahar de Saïda, pour son aide, ses encouragements et ses conseils pendant toute la période de ce travail.

J'adresse aussi mes remerciements les plus sincères à Mr Elkeurti Mohammed professeur à l'Université Docteur Moulay Tahar de Saïda qui ma fait l'honneur de présider le jury de ma thèse de master.

Je veux remercier énormément Mme Hocine Hayat maître de conférences à l'Université Docteur Moulay Tahar de Saïda, a bien voulu me faire l'honneur d'examiner ce travail.

Je remercie chaleureusement l'ensemble des enseignants du Département de Physique de l'Université Dr Moulay Tahar de Saïda pour la qualité de leur enseignement et les connaissances qu'ils m'ont transmises tout au long de mon parcours universitaire.

J'exprime enfin ma profonde reconnaissance à mes parents, à ma famille ainsi qu'à toutes les personnes qui m'ont soutenue, encouragée et accompagnée de près ou de loin durant mes études.

Dédicaces

بسم الله الرحمن الرحيم

(فَرَحِينْ بِمَا أَنَا هُمْ اللَّهُ مِنْ فَضْلِهِ)

بعد مسيرة دراسية دامت سنوات، تحملتُ خلالها الكثير من الصعوبات والمشقة والتعب، ها أنا اليوم أقف على عتبة تخرجي، أقطف ثمار جهدي وأرفع رأسي بكل فخر واعتزاز. إلى كل عثرة علمتني القوة، ولم تكن سقوطاً بل محطة انطلاق. إلى كل حلم قادني إلى هذه اللحظة، ولم يكن وهمًا بل خريطة طريق إلى كل نجاحٍ ذكرني بالتواضع، ولم يكن غرورًا بل حافزًا للتقدم. فاللهم لك الحمد حتى ترضى، ولك الحمد إذا رضيت، ولك الحمد بعد الرضا، فقد وفقتني لإتمام هذا العمل وتحقيق حلمي.

أهدي ثمرة جهدي هذه إلى الذي زين اسمي بأجمل الألقاب، ودعمني بلا حدود، وأعطاني بلا مقابل، إلى من علمني أن الدنيا كفاح وسلاحها العلم والمعرفة، إلى من غرس في روحي مكارم الأخلاق، وكان داعمي الأول في مسيرتي، وسندي وقوتي وملاذي بعد الله.

إلى فخري واعتزازي... والدي العزيز.

وإلى من جعل الله الجنة تحت أقدامها، واحتضنني قلبها قبل يديها، وخففت عني الشدائد بدعائها، إلى القلب الحنون، والشمعة التي أضاءت لي الليالي المظلمة، إلى سر قوتي ونجاحي، ومصباح دربي ووهج حياتي. إلى والدتي الغالية.

وإلى من أشعل بصبره همتي، وزرع في روحي الثقة، وسقى أيامي بالأمل، فكلما تعبت وجدتك مظلتي، وكلما يئست وجدتك صوتًا يهمس في أذني: "أنتِ قادرة". لم تكن مجرد خطيب، بل كنت صديقًا وأخًا وأبًا في بعض الأحيان. شكرًا لأنك أمنت بي، ولأن دراستي أصبحت حلمك الأول، فهذا الإنجاز لك قبل أن يكون لي.

إلى خطيبي العزيز صابر رمضان.

وإلى ضلعي الثابت وأمان أيامي، إلى من شددت عضدي بهم، فكانوا ينباع محبة وقوة أرتوي منها

إلى أختي العزيزتين: رهام ودعاء.

وإلى قرة عيني وخير أيامي وصفوتها.

إلى أخي العزيز أيوب.

وإلى رفيقة دربي وسرور العمر، إلى من عشت معها أجمل الأيام، فكانت لي أختًا قبل أن تكون صديقة، وأجمل صدفة وأعلى حكاية لا تنسى.

إلى صديقتي الغالية هاجر.

وإلى كل من كان عونًا وسندًا لي في هذا الطريق، أهدىكم هذا الإنجاز وثمره نجاحي التي طالما حلمت بها. ها أنا اليوم أحقق أولى ثمارها، راجيةً من الله تعالى أن ينفعني بما علمني، وأن يعلمني ما أجهل، وأن يجعل هذا العلم حجةً لي لا عليّ.

آية نور إيمان لويز

TABLE DES MATIERES

Introduction générale	01
-----------------------------	----

Chapitre I : Les méthodes de calcul

I-1. L'introduction	04
I-2. L'équation à plusieurs corps	05
I-3. L'approximation de Born-Oppenheimer	06
I-4. L'approximation de Hartree	07
I-5. L'approximation de Hartree-Fock	08
I-6. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	09
I-6-1. Les fondements de la DFT.....	09
I-6-2. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	10
I-6-2-a. Le premier théorème de Hohenberg et Kohn	10
I-6-2-b. Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn	11
I-7. L'approximation de la densité locale (LDA)	12
I-7-1. Le modèle de Ceperley et Alder	14
I-7-2. Le modèle de Hedin et Lundqvist	15
I-8. L'énergie totale de Kohn et Sham	15
I-9. Les équations de Kohn et Sham	16
I-10. L'approximation du gradient généralisé (GGA)	17
I-11. Le domaine d'application	18
I-12. La méthode LDA+U	19
I-13. Les équations de Kohn et Sham pour une particule	19
I-14. La self-consistance dans les calculs de la DFT	21
I-15. La procédure de calcul	23
I-16. Les systèmes de spin polarisé	23

Chapitre II : La méthode (LAPW)

II-1. La méthode des ondes planes augmentées (APW)	26
II-2. La méthode des ondes planes linéairement augmentées (LAPW)	28
II-2-1. Les bases de LAPW.....	28
II-2-2. La linéarisation des énergies.....	29
II-3. La représentation de la densité de charge et du potentiel.....	30
II-3-1. L'introduction.....	30
II-3-2. La construction des étoiles	30
II-3-3. Le développement en harmoniques de réseau.....	32
II-4. La solution de l'équation de Poisson	33
II-5. Le potentiel d'échange et de corrélation	35
II-6. La synthèse des fonctions de base de la méthode LAPW.....	37
II-6-1. L'introduction.....	37
II-6-2. La construction des fonctions radiales.....	37
II-6-3. Les a_{lm} et b_{lm}	39
II-7. Le calcul de la densité de charge de valence	40
II-7-1. La densité interstitielle	41
II-7-2. La densité sphérique	42
II-8. La synthèse de l'hamiltonien et des matrices de recouvrement	43
II-9. Le potentiel total et densité de charge	44
II-10. La méthode des ondes planes linéairement augmentées-potentiel total (FP-LAPW)	45
II-11. Le code Wien 2K.....	46

Chapitre III : Résultats & discussion

III-1. Les détails de calcul.	49
III-2. Structure cristalline de Na_2Po	50
III-3. Propriétés structurales.....	50
III-4. Propriétés élastiques	53
III-5. Les propriétés électroniques.....	54

<i>III-5-1. La structure de bande</i>	<i>55</i>
<i>III-5-2. La densité d'état électronique</i>	<i>57</i>
<i>III-6. Propriétés optiques</i>	<i>59</i>
<i>III-6-1. Fonction diélectrique</i>	<i>59</i>
<i>III-6-2. L'indice de réfraction.....</i>	<i>61</i>
<i>III-6-3. La réflectivité optique</i>	<i>62</i>
<i>III-6-4. La perte d'énergie</i>	<i>63</i>
<i>III-7. Propriétés thermodynamiques</i>	<i>64</i>
<i>III-7-1. La capacité thermique</i>	<i>64</i>
<i>III-7-2. Le coefficient de dilatation thermique</i>	<i>65</i>
<i>III-7-4. La température de Debye</i>	<i>67</i>
<i>Conclusion générale</i>	<i>68</i>
<i>Les références</i>	<i>69</i>

LISTES DES FIGURES

<i>Figure I-1 : La représentation schématique de différentes méthodes de calcul basées sur la DFT....</i>	20
<i>Figure I-2 : Le cycle d'itération self-consistante dans le calcul de la DFT.....</i>	22
<i>Figure II-1 : La représentation duale des méthodes (APW) et (LAPW).....</i>	26
<i>Figure II-2 : La construction des étoiles.....</i>	32
<i>Figure II-3 : La solution de l'équation de Poisson en utilisant l'approche de la pseudo- charge.....</i>	35
<i>Figure II-4 : Le potentiel d'échange et de corrélation.....</i>	36
<i>Figure II-5 : $\mathcal{A}^T$ et $\mathcal{R}$ sont utilisés pour la transformation de l'harmonique sphérique vers l'espace réel et vis versa</i>	37
<i>Figure II-6 : Le système des coordonnées à l'intérieur des sphères équivalentes.....</i>	40
<i>Figure II-7 : Le calcul de la densité de charge interstitielle.....</i>	41
<i>Figure II-8 : La détermination de la densité de charge de la sphère</i>	43
<i>Figure II-9 : Le code Wien2k.....</i>	48
<i>Figure III-1 : Structure cristalline du polonure de sodium Na_2Po.....</i>	50
<i>Figure III-2 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de Na_2Po.....</i>	52
<i>Figure III-3 : Structures de bande électronique de Na_2Po obtenus par GGA-PBE et TB-mBJ....</i>	56
<i>Figure III-4 : Densités d'états totales (TDOS) et partielles (Partial DOS) du composé Na_2Po, obtenues par l'approximation TB-mBJ.....</i>	59
<i>Figure III-5 : Partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique de Na_2Po</i>	60
<i>Figure III-6 : Indice de la réfraction et coefficient d'extinction de Na_2Po</i>	61
<i>Figure III-7 : Réflectivité optique $\mathcal{R}(\omega)$ de Na_2Po</i>	62
<i>Figure III-8 : Perte d'énergie $\mathcal{L}(\omega)$ de Na_2Po.....</i>	63
<i>Figure III-9 : Variation de la chaleur spécifique C_v avec la température pour différentes pressions de Na_2Po</i>	65
<i>Figure III-10 : Variation de la dilatation thermique en fonction de température pour différentes pressions pour Na_2Po</i>	66
<i>Figure III-11 : Variation du module de compressibilité $\mathcal{B}$ en fonction de température pour différentes pressions pour Na_2Po</i>	67
<i>Figure III-12 : Variation de la température de Debye avec la température pour différentes pressions pour Na_2Po.....</i>	68

LISTES DES TABLEAUX

<i>Tableau III-1 : Le paramètre du réseau a (en Å), le paramètre interne u, le module de compressibilité B (en GPa) et leur dérivée première B' de Na_2Po.....</i>	<i>52</i>
<i>Tableau III-2 : Les constantes élastiques C_{ij} (en GPa), le module de cisaillement G (en GPa), le module de Young E (en GPa), le coefficient de Poisson ν, le facteur d'anisotropie A et le rapport de Pugh B/G de composés Na_2Po....</i>	<i>54</i>
<i>Tableau III-3 : Les valeurs de gaps directs et des gaps indirects (en eV) de Na_2Po</i>	<i>57</i>

Introduction générale

Afin de mieux comprendre les propriétés structurales, électroniques, optiques, thermiques, mécaniques et magnétiques des semi-conducteurs ou des isolants, il est nécessaire d'étudier le milieu physique dans lequel se déplacent les électrons. En d'autres termes ceci revient à connaître comment sont disposés les atomes et les molécules à l'intérieur du solide. D'autre part, pour comprendre le fonctionnement et prévoir les performances des dispositifs, il est nécessaire d'étudier la structure énergétique correspondante à ce milieu.

Il est évident qu'il n'est pas possible de laisser une technologie aussi poussée, tâtonner aveuglement son chemin parmi l'infinité des alternatives qui se présentent. L'outil de base qui sert de guide à la technologie des matériaux semi-conducteurs est actuellement la modélisation et la simulation numérique.

Il s'agit de décrire les matériaux par des modèles théoriques qui peuvent expliquer les observations expérimentales, et surtout d'effectuer des simulations ou des expériences virtuelles qui peuvent prédire le comportement là où l'expérience réelle fait défaut, ou qu'elle soit très coûteuse et difficilement réalisable. Ainsi, l'intérêt de la modélisation et la simulation est d'étudier les diverses possibilités qui se présentent, et d'orienter l'industrie vers les meilleurs choix avec un coût minimum.

En effet, différentes méthodes de calcul ont été élaborées et mises à la disposition de tout chercheurs physicien, chimiste ou biologiste. Elles sont classées en trois catégories :

- ✓ Les méthodes empiriques : qui utilisent l'expérience pour trouver les valeurs des paramètres.
- ✓ Les méthodes semi-empiriques : qui nécessitent les paramètres atomiques et les résultats expérimentaux pour prédire d'autres propriétés qui ne sont pas encore déterminées expérimentalement et qui permettent d'étudier également les systèmes complexes et parfois quelques propriétés moléculaires.

- ✓ Les méthodes ab-initio (ou de premier principe) : utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètres d'entrée pour la résolution de l'équation de Schrödinger et qui sont plus limitées par la taille du système à étudier, mais permettent de déterminer avec précision les propriétés spectroscopiques, structurales et énergétiques.

Le présent travail est une étude du premier principe (ab-initio) de matériau spinelle Na_2Po à l'aide de la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW). Cette méthode donne des résultats exacts, son choix est consolidé par les considérations suivantes :

- 1- La méthode s'applique de la même façon pour tous les matériaux.
- 2- La base des fonctions d'ondes est de petite taille.
- 3- Il n'y a pas d'approches systématiques pour augmenter la précision.
- 4- Il n'y a pas d'approximations sur la forme du potentiel.
- 5- L'accès aux densités d'états et aux structures de bandes est facile.

Le but essentiel de ce travail est de contribuer à la détermination par la méthode FP-LAPW des propriétés structurales (le paramètre de réseau a_0 , le module de compressibilité B_0), élastiques (les constantes élastiques C_{ij} , le module de Young E , coefficient de Poisson ν et le facteur d'anisotropie A), électroniques (la structure de bande et les densités d'états), optiques et thermodynamiques de composé Na_2Po et de tester l'efficacité et la précision de la méthode employée et cela en comparant nos résultats aux données expérimentales et théoriques disponibles dans la littérature.

La présentation de ce travail va donc s'articuler autour des chapitres suivants :

Dans le premier chapitre nous présenterons les méthodes de calcul plus rigoureuses et plus sophistiquées dites ab-initio, basées sur la théorie quantique fondamentale, utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètres d'entrées pour la résolution de l'équation de Schrödinger. Ces méthodes sont devenues aujourd'hui un outil de base pour l'étude des propriétés structurales, électroniques, mécaniques, optiques,... des molécules et des matériaux. Elles sont aussi un outil de choix pour l'étude de certains effets difficiles ou impossibles de déterminer par voie

expérimentale et pour la prédiction de nouveaux matériaux, et elles ont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire.

Le deuxième chapitre est consacré à la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) utilisée dans ce travail.

Les résultats et les discussions sur les détails de calcul, les propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermodynamiques seront présentés dans le troisième chapitre.

Finalement, on terminera par une conclusion générale qui regroupe tous les principaux résultats de ce travail.

Chapitre I

Les méthodes de calcul

I-1. L'introduction

La physique de la matière condensée et la science des matériaux sont concernées fondamentalement par la compréhension et l'exploitation des propriétés des systèmes d'électrons et de noyaux atomiques interagissants. Ceci est bien connu depuis le développement de la mécanique quantique. Avec ceci, vient la reconnaissance que presque toutes les propriétés des matériaux peuvent être étudiées par des outils de calcul convenables. Malheureusement, les électrons et les noyaux qui composent un matériau constituent un système à plusieurs corps, fortement interagissant ; ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile, comme l'a déclaré Dirac en 1929 [1].

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : les ions et les électrons qui forment un système à N corps. La physique de la matière condensée nécessite fondamentalement la compréhension de l'organisation interne de ces particules et celle des propriétés des systèmes d'électrons et de noyaux atomiques en interaction.

Le problème posé, comment résoudre un système à N corps ? Autrement dit, comment obtenir, à partir de l'équation de Schrödinger, l'état fondamental du système, sachant qu'à partir de trois interactions, il est impossible de répondre à cette question exactement sans faire une série d'approximations. C'est, en substance, ce pourquoi la théorie de la fonctionnelle de la densité a été développée.

Le développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité se fait en deux temps, en 1964 et en 1965, par Hohenberg, Kohn et Sham [2, 3]. Elle présente la réduction du problème à plusieurs corps en un problème à un corps dans un champ effectif. Elle fournit une base théorique pour le calcul de structure de bande. Son idée fondamentale est que les propriétés exactes de l'état fondamental d'un système fermé (c'est-à-dire qu'il ne sera pas question de réactions chimiques...) formé de noyaux positionnés sur des sites fixes et d'électrons qui les entourent, sont des fonctionnelles de la seule densité électronique. Malgré sa formulation exacte dans sa nature du

système électronique, la DFT ne prétend pas à calculer la vérité. En ne fournit que l'existence d'une preuve que des résultats fiables sont susceptibles d'être obtenus. C'est-à-dire, que la DFT est fiable si l'on sait établir les relations nécessaires entre la densité d'énergie.

I-2. L'équation à plusieurs corps

Un solide est une collection de particules lourdes, chargées positivement (noyaux) et de particules légères, charges négativement (électrons). Si nous avons N noyaux, nous sommes confrontés à un problème de $(N+ZN)$ particules en interaction électromagnétique. C'est un problème à plusieurs corps.

Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger :

$$H\Psi = E\Psi \quad (I-1)$$

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'hamiltonien exact du cristal résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).

$$H_T = T_n + V_{n-n} + V_{n-e} + V_{e-e} + T_e \quad (I-2)$$

T_n est l'énergie cinétique des noyaux, V_{nn} l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux, V_{ne} l'énergie d'attraction noyaux-électrons, V_{ee} l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons et T_e l'énergie cinétique des électrons.

La solution de l'équation (I-1) avec H_T conduit à la résolution d'un problème à N corps. Il est hors de question de résoudre ce problème exactement. Afin de trouver des états propres approximatifs acceptables, nous avons besoin de faire des approximations. La première approximation qui peut être introduite est l'approximation de Born-Oppenheimer [4].

I-3. L'approximation de Born-Oppenheimer

L'objectif commun à toutes les techniques *ab initio* est de résoudre l'hamiltonien du système comprenant M atomes et N électrons. Il s'agit d'un problème à N corps qui comme nous l'avons indiqué, n'est résolu que moyennant un certain nombre d'approximations. En 1927, Born et Oppenheimer ont proposé une approche qui est aujourd'hui à la base de beaucoup de calculs en physique de la matière. Ils ont proposé de simplifier la résolution de l'équation (I-2) en séparant la partie électronique de la partie nucléaire dans la fonction d'onde ψ . Cette approximation est basée sur le fait que les électrons se déplacent beaucoup plus rapidement que les noyaux, ceci étant dû à la masse beaucoup plus faible des électrons (environ 1836 fois moindre de celle du proton). On néglige ainsi l'énergie cinétique T_n des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies. Par conséquent, on peut considérer que les électrons évoluent dans un potentiel créé par des atomes fixes dans l'espace [4]. L'équation (I-2) devient :

$$H_{\text{total}} = T_e + V_{ne} + V_{ee} \quad (\text{I-3})$$

Dans la majeure partie des systèmes, cette approximation correspond à une simplification raisonnable car les termes négligés sont de l'ordre du rapport entre la masse électronique effective et la masse ionique, m_e/M_n , et sont par conséquent inférieurs à 10^{-4} . Cet ordre de grandeur est plus faible que les erreurs commises généralement à partir des autres approximations utilisées pour résoudre l'équation de Schrödinger.

Bien que la double approximation de Born-Oppenheimer et adiabatique permette de réduire de façon significative le degré de complexité inhérent à la résolution de l'équation de Schrödinger, « l'équation électronique » restant à résoudre demeure un problème à plusieurs corps. La nouvelle fonction d'onde totale du système dépend des coordonnées de tous les électrons et ne peut être découplée en contributions à une seule particule en raison des interactions mutuelles entre électrons ; le problème est beaucoup trop complexe pour être résolu par des calculs utilisant les

ressources informatiques actuelles. En raison de cette difficulté, des approximations supplémentaires sont requises pour la résolution de l'équation de Schrödinger pour les matériaux réels.

I-4. L'approximation de Hartree

Grâce à l'approximation de Born- Oppenheimer, le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger se réduit à celui du comportement des électrons, mais il reste encore très complexe. Nous allons maintenant nous intéresser à la résolution de l'équation de Schrödinger en supposant les atomes fixes. En pratique, le potentiel subi par un électron est dû à tous les électrons du système réel. Ceci nécessite la solution d'une équation de Schrödinger avec $\sim 10^{23}$ équations différentielles simultanées.

Une première solution pour résoudre les problèmes à N corps fut proposée par Hartree en 1928 [5], qui a considéré que chaque électron pouvait être traité séparément comme se déplaçant dans le champ électrostatique moyen dû aux autres électrons. Hartree décrit la fonction d'onde à N électrons comme un produit de N fonctions mono-électroniques en utilisant une forme approchée pour les fonctions d'onde :

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2)\dots\psi_N(r_N) \quad (\text{I-4})$$

L'approximation de Hartree est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin. Ceci a deux conséquences importantes :

- 1- La répulsion coulombienne totale V_{ee} du système électronique est surestimée.
- 2- Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte, qui exige le changement de signe de ψ quand il y a une permutation de deux électrons :

$$\psi(r_1, \dots, r_a, \dots, r_b, \dots, r_N) = -\psi(r_1, \dots, r_b, \dots, r_a, \dots, r_N) \quad (\text{I-5})$$

Une solution de l'équation de Schrödinger est donnée pour tout état qui respecte la condition de stationnarité :

$$\delta \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = 0 \quad (\text{I-6})$$

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

I-5. L'approximation de Hartree-Fock

L'approximation de Hartree-Fock [6] a été introduite pour tenir compte du spin des électrons, et donc du « principe d'exclusion de Pauli », dans la résolution de l'équation de Schrödinger. Dans cette approximation, Fock, en 1930, a exprimé la fonction d'onde multi-électronique ψ comme un déterminant de Slater construit à partir de N fonctions d'onde mono-électroniques.

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) & . & . & . & \psi_1(N) \\ \psi_2(1) & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . \\ \psi_N(1) & . & . & . & . & \psi_N(N) \end{vmatrix} \quad (\text{I-7})$$

On obtient ainsi les équations de Hartree-Fock après l'addition d'un terme supplémentaire non local, terme d'échange qui complique considérablement les calculs :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{ext}} + \Phi_i \right] \psi_i(r_i) + V_{\text{exch}} \psi_i(r) = E_i \psi_i(r) \quad (\text{I-8})$$

où $V_{\text{exch}} \psi_i(r)$ est le terme non local d'échange s'écrit [7] :

$$V_{\text{exch}} \psi_i(r) = - \sum_{i \neq j} dr \frac{\psi_j^*(r') \psi_i^*(r)}{|r - r'|} \psi_j(r) \quad (\text{I-9})$$

L'énergie électronique moyenne E_e est obtenue par une minimisation de l'hamiltonien électronique en appliquant le principe variationnel, ce principe est un concept mathématique puissant communément utilisé en chimie et en physique théorique. Il stipule que si un système donné peut être décrit par un ensemble de paramètres représentant son état fondamental, c'est cet ensemble qui minimise l'énergie totale :

$$E(\psi) = \frac{\int \psi^* H \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \quad (\text{I-10})$$

La procédure de minimisation de l'énergie est une procédure auto-cohérente avec des contraintes d'orthonormalité pour les orbitales ; la meilleure fonction d'onde est recherchée en se basant sur cette procédure. Avec cette idée, Hartree et Fock ont développé, de façon simultanée et indépendante, ce qui est maintenant connu comme les équations de Hartree-Fock, et qui peuvent être vues comme les équations de Schrödinger pour un électron qui se déplace dans le potentiel créé par les noyaux et les autres électrons.

Cette approximation conduit à de bons résultats, notamment en physique moléculaire, mais elle donne toujours une borne supérieure à l'énergie. Les problèmes rencontrés dans la méthode de Hartree-Fock proviennent des effets de corrélation électronique. Les mouvements des électrons ne sont pas corrélés, puisque le potentiel vu par chaque électron est calculé comme une valeur moyenne sur les fonctions d'onde des autres électrons.

I-6. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

I-6-1. Les fondements de la DFT

Le théorème de la fonctionnelle de densité est basé sur celui de Hohenberg et Kohn [1]. En 1964 ces derniers ont repris la théorie de Thomas-Fermi [8, 9] et ont montré qu'il existe une fonctionnelle de l'énergie $E[\rho(r)]$ associée à un principe variationnel, ce qui a permis de jeter les bases de la théorie de la fonctionnelle de densité. Des applications pratiques ont ensuite été possibles grâce aux travaux de Kohn et Sham [3] qui ont proposé, en 1965, un set d'équations monoélectroniques analogues aux équations de Hartree-Fock à partir desquelles il est en principe possible d'obtenir la densité électronique d'un système et donc son énergie totale.

Dans l'expression DFT, il y a le terme F de fonctionnelle. On peut décrire l'action d'une fonctionnelle sur une fonction comme sa transformation en un scalaire ;

ainsi la surface sous une courbe est une fonctionnelle de la fonction qui définit la courbe entre deux points. On exprime, en formulation générale la fonctionnelle F par :

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

La fonction entre les crochets droits exprime ici la densité électronique en $\vec{r}$: $\rho(\vec{r})$. On écrit l'hamiltonien général dans l'approximation de Born-Oppenheimer, c'est-à-dire, en négligeant les interactions entre les cœurs d'atomes comme étant composé de trois parties relatives respectivement aux énergies cinétiques, potentielle et celle d'interaction de Hartree :

$$H = T + U + V \quad \left\{ \begin{array}{l} T = -\sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \\ V = \sum_{i=1}^N v_{ext}(\vec{r}_i) ; U = \sum_{i \neq j=1}^N v_{el-el}(\vec{r}_i - \vec{r}_j) ; \\ v_{el-el}(\vec{r}_i - \vec{r}_j) = \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = \frac{1}{r_{ij}} \end{array} \right. \quad (\text{I-12})$$

I-6-2. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

La DFT repose sur le double théorème de Hohenberg et Kohn (1964) [2], qui s'applique à tout système de N électrons interagissant dans un potentiel externe V_{ext} et dont l'état fondamental (appelé GS pour ground-state) est non dégénéré.

I-6-2-a. Le premier théorème de Hohenberg et Kohn

la densité électronique $\rho(\vec{r})$ du système dans son état fondamental non dégénéré,

$$\rho(\vec{r}) = Ne \int \psi_{GS}^*(\vec{r}, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_{Ne}) \psi_{GS}(\vec{r}, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_{Ne}) d^3\vec{r}_2 d^3\vec{r}_3 \dots d^3\vec{r}_{Ne}, \quad (\text{I-13})$$

D'après ce théorème, la variable de base du problème n'est plus nécessairement la fonction d'onde ; la variable de base est désormais la densité électronique. Ceci conduit à la formulation du second théorème de Hohenberg et Kohn.

I-6-2-b. Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn

Il existe une fonctionnelle universelle de la densité, $F[\rho]$ indépendante du potentiel externe V_{ext} , qui s'écrit :

$$F[\rho] = \langle \psi_{GS}^{[\rho]} | T + U_{ee} | \psi_{GS}^{[\rho]} \rangle = T[\rho] + U_{ee}[\rho] \quad (I-14)$$

où $T[\rho]$ et $U_{ee}[\rho]$ sont respectivement les fonctionnelles de la densité relatives à l'énergie cinétique et à l'interaction électron-électron.

L'énergie totale du système est donc une fonctionnelle de la densité, qui s'écrit :

$$E = E[\rho] = F[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r}, \quad (I-15)$$

et dont les propriétés sont :

a) La valeur minimale de $F[\rho]$, où $\rho(\vec{r})$ est normalisée par $\int \rho(\vec{r})d^3\vec{r} = Ne$, est obtenue pour la densité électronique de l'état fondamental (I-13). En d'autres termes, la vraie densité électronique de l'état fondamental est celle qui minimise $F[\rho]$.

Cette propriété est aussi connue sous le nom de principe variationnel de Hohenberg et Kohn. Le fait que l'énergie totale est variationnelle constitue la clé de l'utilité de la DFT.

b) La valeur minimale de la fonctionnelle ainsi obtenue est l'énergie totale de l'état fondamental du système.

Par ces théorèmes, Hohenberg et Kohn déplacent le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger multiélectronique. La DFT dit que, si l'on connaît la forme de la fonctionnelle, il est relativement facile de déterminer l'énergie de l'état fondamental dans un potentiel externe donné. Tout le problème réside donc maintenant dans la formulation de cette fonctionnelle $F[\rho]$. En particulier, il n'y a pas d'expression analytique pour $T[\rho]$ la fonctionnelle de la densité de l'énergie cinétique du système des Ne électrons en interaction.

I-7. L'approximation de la densité locale (LDA)

Le problème qui reste posé est de trouver une expression de l'énergie d'échange et de corrélation. Pour approximer la fonctionnelle de la densité $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$, Kohn et Sham proposaient des 1965 l'approximation de la densité locale (LDA). Dans cette approximation, il est supposé que la densité électronique peut être traitée localement sous forme d'un gaz d'électrons uniforme (c'est-à-dire cette énergie en présume qu'elle ne dépend que de la densité locale et de l'énergie d'échange et de corrélation relative à chaque particule). En d'autres termes, cette approche consiste à effectuer les deux hypothèses suivantes :

- 1- les effets d'échange- corrélation sont dominés par la densité située au point $\vec{r}$;
- 2- la densité ; on suppose que la densité électronique varie suffisamment lentement à l'intérieur du système pour que l'on puisse écrire : $\rho(\vec{r})$ est une fonction variant lentement vis-à-vis de $\vec{r}$.

En d'autres termes, cela veut dire qu'au point $\vec{r}$, l'énergie d'échange et de corrélation (par atome) d'un gaz d'électron homogène, notée $\varepsilon_{xc}^{LDA}(\vec{r})$, est égale à l'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz d'électron non homogène mais ayant la même densité $\rho(\vec{r})$. $\varepsilon_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})]$ où $\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})]$ est la densité homogène d'un gaz d'électron.

Ainsi, l'hypothèse fondamentale contenue dans le formalisme de la LDA consiste à considérer que la contribution de $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement uniforme. La fonctionnelle d'échange-corrélation LDA suppose que la partie d'échange-corrélation de l'énergie totale de l'état fondamental du système électronique peut être écrite selon l'expression :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (I-16)$$

Dans laquelle $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuellement de densité uniforme $\rho(\vec{r})$. A partir de $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$, le potentiel d'échange-corrélation $V_{xc}^{LDA}(\vec{r})$ peut être obtenu d'une variationnelle selon l'équation :

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta(\rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})])}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (I-17)$$

L'énergie d'échange pour un gaz d'électrons uniforme est donnée par la formule de Dirac (équations (I-18) et (I-19)) :

$$E_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -C_x \int \rho^{\frac{4}{3}}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (I-18)$$

$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ Peut être divisé en deux contributions: $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c[\rho(\vec{r})]$

$$\varepsilon_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -C_x \rho^{\frac{1}{3}}(\vec{r}) \quad (I-19)$$

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

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

$$E_x^{LSDA}[\rho(\vec{r})] = -2^{\frac{1}{3}} C_x \int \left[\rho_{\downarrow}^{\frac{4}{3}}(\vec{r}) + \rho_{\uparrow}^{\frac{4}{3}}(\vec{r}) \right] d\vec{r} \quad (I-20)$$

$$\varepsilon_x^{LSDA}[\rho(\vec{r})] = -2^{\frac{1}{3}} C_x \int \left[\rho_{\downarrow}^{\frac{1}{3}}(\vec{r}) + \rho_{\uparrow}^{\frac{1}{3}}(\vec{r}) \right] d\vec{r} \quad (I-21)$$

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

$$\varepsilon_x^{LSDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{1}{2} C_x \rho^{\frac{1}{3}} \left[(1+\zeta)^{\frac{4}{3}} + (1-\zeta)^{\frac{4}{3}} \right] \quad (I-22)$$

Dans laquelle $\zeta = \frac{\rho^\uparrow - \rho^\downarrow}{\rho^\uparrow + \rho^\downarrow}$ représente la polarisation de Spin (différence normalisée entre $\rho^\uparrow$ et $\rho^\downarrow$).

I-7-1. Le modèle de Ceperley et Alder

La fonctionnelle d'énergie d'échange de Dirac s'écrit :

$$\varepsilon_x[\rho(r)] = -C_x \rho(r)^{1/3} \quad (\text{I-23})$$

$$\text{avec} \quad C_x = \frac{3}{4} \left[\frac{3}{\pi} \right]^{1/2} \quad (\text{I-24})$$

$$\text{donc} \quad V_x = \frac{1}{4\pi} (3\pi^2 \rho)^{1/3} \quad (\text{I-25})$$

$\varepsilon_c[\rho(r)]$: Fonctionnelle d'énergie de corrélation paramétrisée.

Pour la corrélation, l'approximation largement utilisée est la paramétrisation, proposée par Perdew et Zunger [7] à partir du modèle de Ceperley et Alder [10], obtenue par la méthode quantique de Monte-Carlo :

$$\text{en posant :} \quad r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho} \right)^{1/3} \quad (\text{I-26})$$

on a :

$$\text{A) pour } r_s < 1 : V_c = 0.311 \ln(r_s) - 0.0583 + 0.0013 r_s \ln(r_s) - 0.0084 r_s \quad (\text{I-27})$$

$$\text{B) pour } r_s \geq 1 : V_c = -0.1423 \frac{1 + 1.2284\sqrt{r_s} + 0.445 r_s}{(1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334)^2} \quad (\text{I-28})$$

Le modèle de Ceperley et Alder paramétrisé par Perdew et Zunger offre des avantages sur les autres approches pour les motifs suivants :

- ❖ Les résultats de Ceperley et Alder sont basés sur un échantillonnage stochastique d'une solution exacte de l'interaction d'un gaz d'électrons.

- ❖ Les résultats interpolés par Perdew et Zunger donnent des résultats convenables dans les limites de faible densité.
- ❖ Une extension à la polarisation de spin est possible.

I-7-2. Le modèle de Hedin et Lundqvist

Une des approximations les plus utilisées est celle de Hedin et Lundqvist [11]. Dans ce modèle les termes d'échange et de corrélation sont déterminés séparément.

Le terme d'échange est défini par : $\varepsilon_x = -\frac{3e^2}{4\pi}(3\pi^2\rho)^{1/3} = -\frac{3e^2}{4\pi\alpha r_s}$ (I-29)

où r_s est le paramètre du gaz d'électrons vérifiant la condition :

$$\frac{4\pi}{3}(r_s a_b)^3 = \frac{1}{\rho} \quad (\text{I-30})$$

Le terme du potentiel d'échange devient :

$$V_x(r_s) = \varepsilon_x(r_s) - \frac{r_s d\varepsilon_x(r_s)}{3dr} = \frac{4}{3}\varepsilon_x(r_s) \quad (\text{I-31})$$

L'énergie de corrélation de Hedin-Lundqvist a la forme :

$$\varepsilon_c(x) = \frac{Ce^2}{2} \left[(1+x^3) \log\left(1 + \frac{1}{x}\right) + \frac{x}{2} - x^2 - \frac{1}{3} \right] \quad (\text{I-32})$$

$A=21$, $C=0.045$ et $x = \frac{r_s}{A}$

Le potentiel de corrélation s'écrit :

$$V_c(r_s) = \varepsilon_c(r_s) - \frac{r_s d\varepsilon_c(r_s)}{3dr_s} = -\frac{Ce^2}{2} \log\left(1 + \frac{1}{x}\right) \quad (\text{I-33})$$

I-8. L'énergie totale de Kohn et Sham

Kohn et Sham [3] ont exprimé la fonctionnelle de l'énergie totale pour un système électronique où les états sont doublement peuplés :

$$E(\varphi_1) = 2 \sum_i \int \psi_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \right) \psi_i d^3r + \int V_{ion}(r) \rho(r) d^3r + \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(r_1) \rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} d^3r_1 d^3r_2 + E_{xc}[\rho(r)] + E_{ion}[R_i] \quad (I-34)$$

où E est l'énergie de Kohn et Sham ;

ψ_i sont les fonctions d'onde associées aux états électroniques ;

E_{ion} est l'énergie de Coulomb associée aux ions sis aux positions R_i ;

V_{ion} est le potentiel électrostatique total associé à l'interaction ion-électron ;

$\rho(r)$ est la densité de charge électronique donnée par la relation suivante :

$$\rho(r) = 2 \sum_i |\psi_i(r)|^2 \quad (I-35)$$

$E_{xc}[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange et de corrélation.

Rappelons que seule la valeur minimale de l'énergie de Kohn et Sham a un sens physique ; elle correspond à la valeur de l'état fondamental du système. Reste maintenant à déterminer les fonctions d'onde électroniques ψ_i qui minimisent l'énergie totale E .

I-9. Les équations de Kohn et Sham

Ces équations ont pour objectif la détermination des fonctions d'onde électroniques ψ_i qui minimisent l'énergie totale. Les fonctions d'onde sont déterminées à partir d'une équation similaire à l'équation de Schrödinger d'une manière self-consistante.

L'équation est donnée par :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ion}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (I-36)$$

i est l'état caractérisé par la fonction d'onde ψ_i , par la valeur propre particulière de Kohn et Sham ε_i et par le potentiel de Hartree-Fock [12] des électrons $V_H(r)$:

$$V_H(r) = \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(r_1) \rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} d^3r_1 d^3r_2 \quad (I-37)$$

Le potentiel d'échange et de corrélation est obtenu à partir de la dérivée de l'énergie d'échange et de corrélation par rapport à la densité :

$$V_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (\text{I-38})$$

Le potentiel ionique est une fonction locale simple, réelle et fonction de r dans la théorie de la fonctionnelle de densité.

Il est clair que les équations de Kohn et Sham donnent une vue d'ensemble sur un système à plusieurs électrons où chaque électron subit l'effet du potentiel effectif créé par tous les autres électrons.

$$H\psi_i = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right\} \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (\text{I-39})$$

où V_{eff} est le potentiel efficace dans lequel se déplacent les particules non-interagissantes. L'expression de V_{eff} est :

$$V_{eff} = V_{ext} + V_{xc} + e \int \frac{2\rho(r')}{|r - r'|} d^3r' \quad (\text{I-40})$$

I-10. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

La théorie de la fonctionnelle de la densité réduit le problème de l'état fondamental à plusieurs électrons à la forme d'un problème d'un seul électron traité par une procédure self-consistante, en utilisant les équations de Kohn et Sham.

Cette méthode est formellement exacte, mais pour le calcul pratique, l'énergie d'échange et de corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité, nécessite d'introduire certaines approximations.

L'approximation de la densité locale (LDA) a été pour longtemps un choix standard. La LDA donne une description réaliste des propriétés de la structure atomique, élastique et vibrationnelle d'un grand nombre de systèmes.

Cependant, la LDA n'est pas suffisamment précise pour décrire les réactions chimiques énergétiques (réaction de chaleur, énergie d'activation). Cette approximation produit aussi une surestimation des énergies de liaison des molécules et des solides.

Ces dernières années, l'approximation de la densité locale standard (LDA) est remplacée de plus en plus par la GGA dans les calculs de la DFT. L'utilisation de cette approximation (GGA) a pour but de corriger les écarts entre les résultats obtenus par la LDA et ceux de l'expérience : on ajoute un terme correctif à l'énergie d'échange et de corrélation [13, 14]. L'énergie d'échange et de corrélation E_{xc} , dans l'approximation du gradient généralisé (GGA), est donnée par :

$$E_{xc}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) = \int f[\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r), \nabla \rho \uparrow(r), \nabla \rho \downarrow(r)] d^3r \quad (\text{I-41})$$

La version GGA a été proposée par Perdew et ses co-auteurs [15, 16]. Elle est représentée par différentes paramétrisations [17, 18].

Plus récemment, une nouvelle fonctionnelle, appelée méta-GGA, a été proposée : outre la densité locale et ses gradients, le Laplacien est introduit dans les équations. Cette approximation a été testée pour plusieurs petits et grands systèmes qui ne sont pas bien décrits par les fonctionnelles semi-empiriques. Cette méta-GGA, définie par Perdew et *al.* [19], a donné une bonne description de tels systèmes.

I-11. Le domaine d'application

Par analogie avec la méthode de Hartree-Fock, les calculs basés sur la DFT fournissent de bons résultats pour les propriétés structurales, électroniques et vibrationnelles. Ainsi, elle permet une meilleure prédiction des propriétés optiques et magnétiques, comparée à la méthode de Hartree-Fock.

Bien que les approximations LDA et GGA soient efficaces, il y a, pour certains matériaux, des désaccords entre les résultats obtenus à l'aide de ces approximations et ceux de l'expérience. D'autres approximations ont alors apparu, comme la LDA+U utilisée pour les systèmes fortement corrélés.

I-12. La méthode LDA+U

La méthode LDA+U [20, 21], qui est une généralisation de l'approximation de la densité locale pour des systèmes fortement corrélés, généralement décrits par des modèles du type Hubbard ou Anderson [22, 23], amène une amélioration qualitative, en comparaison avec la LDA, non seulement pour les propriétés d'excitation comme les gaps énergétiques mais aussi pour les propriétés de l'état fondamental [24, 25]. Les électrons sont séparés en deux sous-systèmes :

- pour les électrons délocalisés (s , p), l'approximation LDA est employée ;
- pour les électrons localisés d ou f , l'interaction coulombienne est prise en compte par un terme de corrélation. Par exemple, un paramètre de type Hubbard « U » est défini comme l'énergie coulombienne utilisée pour placer deux électrons sur le même site.

I-13. Les équations de Kohn et Sham pour une particule

En fonction des représentations qui sont utilisées pour décrire la densité, le potentiel et les orbitales de Kohn-Sham (KS), on peut créer une classification des méthodes de description de la structure électronique basées sur la DFT. Ainsi, on effectue de nombreux choix dans le but de minimiser le coût en temps machine et humain, tout en maintenant un niveau de précision élevé pour les résultats obtenus.

On peut ainsi présenter dans le schéma de la figure (I-1) un arbre des possibilités de traitements envisageables [26], tous issus de la même base.

Les effets relativistes des électrons peuvent être pris en compte au niveau du terme énergie cinétique des électrons indépendants. La périodicité ou non du composé peut être considérée. La forme du potentiel peut être plus ou moins précise, allant de la considération de pseudopotentiels à celle de potentiels de type muffin-tin, entre autres. Différents niveaux d'approximation pour le potentiel d'échange et de corrélation peuvent être disponibles. Des calculs tenant compte de l'état de spin des électrons

peuvent être réalisés. Finalement, la base utilisée pour représenter les orbitales de Kohn et Sham peut être très variée. Elle peut être constituée de fonctions localisées ou non, mais également entièrement numérique. Dans ce dernier cas, les fonctions d'onde ne sont pas construites à partir d'une base, mais elles sont définies sur une grille numérique. La base est essentielle, en ce sens qu'elle conditionne le champ d'investigation, aussi bien du point de vue des systèmes étudiés que de leurs propriétés. De manière générale, une méthode est définie par sa base.

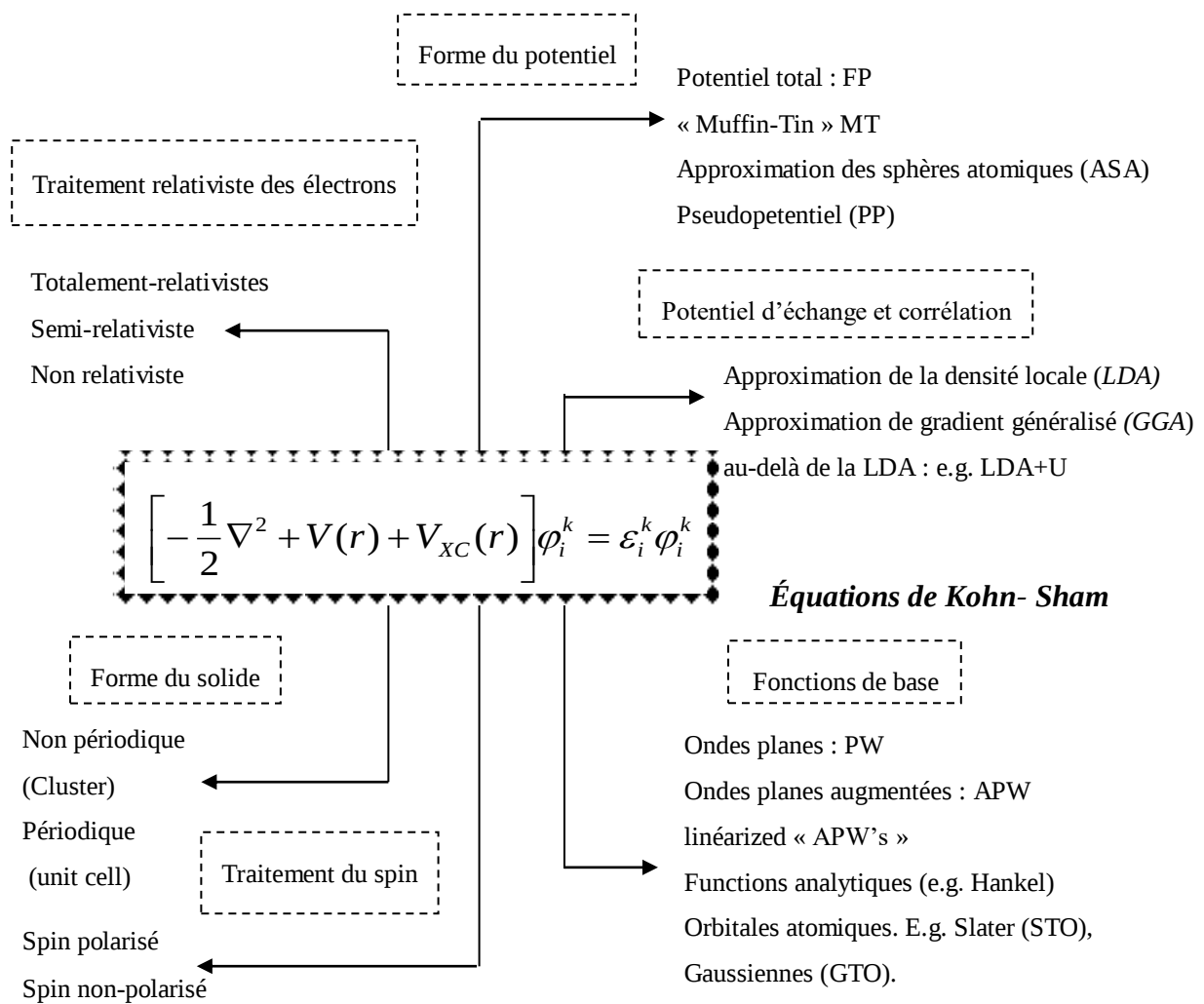


Figure I-1 : La représentation schématique de différentes méthodes de calcul basées sur la DFT.

Dans ce mémoire, les calculs ont été principalement effectués selon l'approche de la méthode des ondes planes linéairement augmentées (LAPW). Il existe d'autres méthodes, plus rapides et plus simples, comme celle des ondes sphériques augmentées (ASW) ou celle des orbitales muffin-tin linéaires (LMTO), qui ont été également employées pour l'étude de matériaux durs à base de carbone. Cependant, ces approches calculatoires sont habituellement faibles quand elles sont appliquées à des matériaux cristallins à haute symétrie et à forte compacité.

Les méthodes basées sur la DFT sont classées suivant les représentations qui sont utilisées pour la densité, le potentiel et les orbitales de KS. Le choix de la représentation est fait pour minimiser le temps de calcul en maintenant suffisamment la précision. Les orbitales de KS sont données par :

$$\varphi_i(r) = \sum_{\alpha} C_{i\alpha} \phi_{\alpha}(r) \quad (\text{I-42})$$

où $\phi_{\alpha}(r)$ sont les fonctions de base et $C_{i\alpha}$ sont les coefficients de développement correspondants [2].

Puisque l'énergie totale est variationnelle dans la DFT, la solution self-consistante des équations de KS revient à déterminer les coefficients $C_{i\alpha}$ pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. On peut donc réécrire l'énergie en utilisant les valeurs propres à une particule pour éliminer la fonctionnelle inconnue $T_s[\rho]$:

$$E[\rho] = E_{ii}[\rho] + \sum_{occ} \varepsilon_i + E_{xc}[\rho] - \int \rho(r) \left(V_{xc}(r) + \frac{1}{2} V_H(r) \right) d^3r \quad (\text{I-43})$$

où la somme est portée sur toutes les orbitales occupées.

I-14. La self-consistance dans les calculs de la DFT

Pour le calcul de la fonctionnelle de densité, l'optimisation des $C_{i\alpha}$ et la détermination de la densité de charge self-consistante sont séparées dans la plupart des

approches. Dans le schéma de la figure (I-2), il est nécessaire de déterminer d'une manière répétitive les $C_{i\alpha}$ qui résolvent les équations à une particule pour une densité de charge fixe.

La minimisation directe de l'énergie totale avec prise en compte des $C_{i\alpha}$ a été proposée par Bendt et Zunger en 1982 [27].

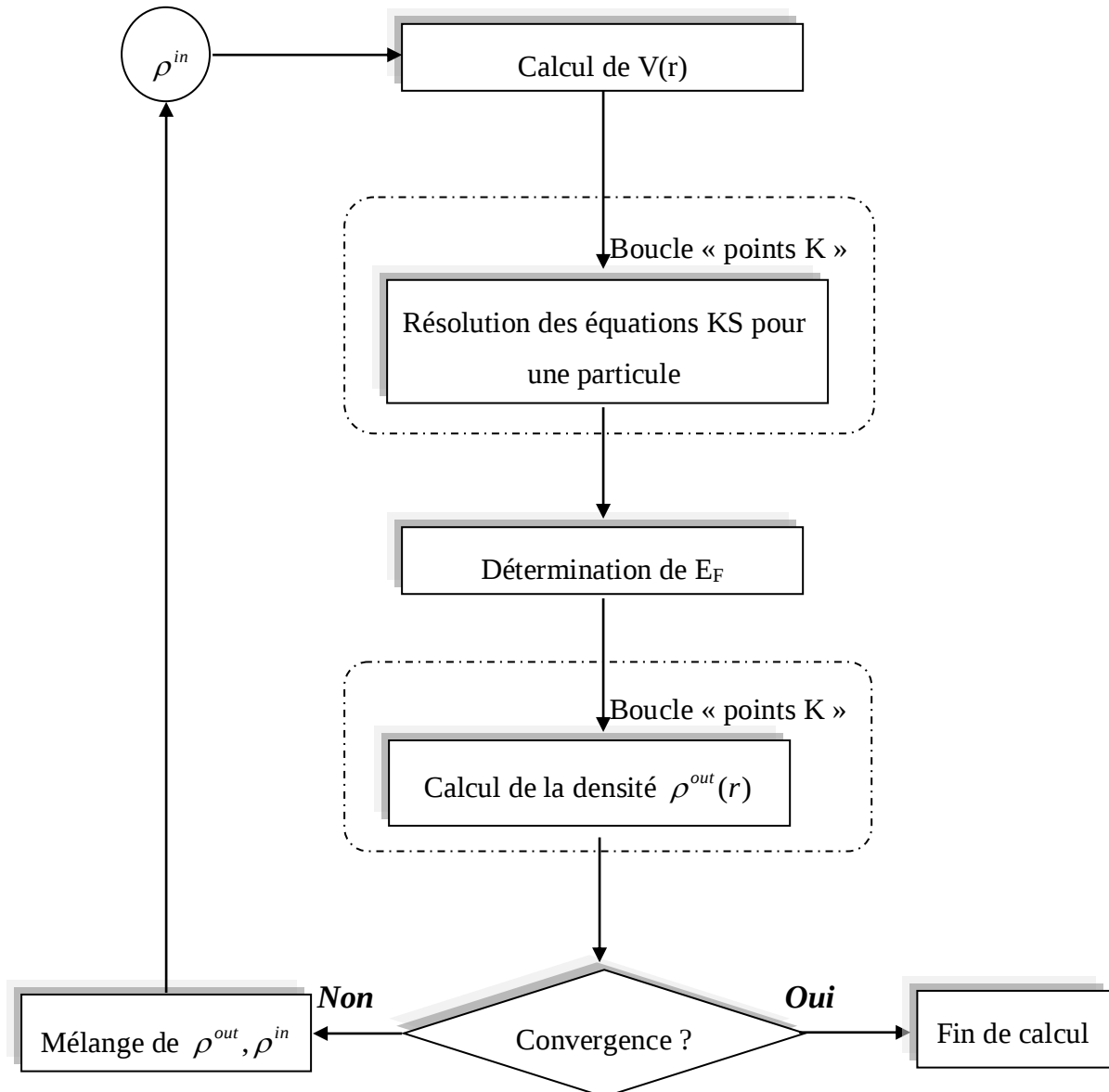


Figure I-2 : Le cycle d'itération self-consistante dans le calcul de la DFT.

Ceci est fait en utilisant des techniques standard de matrices. Si les bases sont données, la matrice hamiltonienne H et la matrice de recouvrement S , sont construites et l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S)C_i = 0 \quad (\text{I-44})$$

Cette équation est utilisée par la suite pour calculer le potentiel $V(r)$ qui est utilisé dans la résolution des équations de Kohn et Sham à une seule particule et la détermination de l'énergie de Fermi E_F .

I-15. La procédure de calcul

Ce processus commence en injectant une densité de départ ρ_{in} , pour diagonaliser l'équation séculaire représentée par l'équation (I-44) en assurant que les orbitales sont orthonormales et qu'aucune orbitale n'a été oubliée. Une nouvelle densité de sortie, ρ_{out} , est construite et est testée suivant certaines conditions de convergence. Alors, si cette densité obéit à ces conditions on s'arrête, si non on fait un mélange des deux densités (ρ_{in} et ρ_{out}) de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{I-45})$$

où i représente le numéro de la $i^{ème}$ itération et α est le paramètre de mélange. Si α est suffisamment petit, ce processus est répété de façon auto-cohérente (figure I-2) jusqu'à ce que la convergence soit atteinte, c'est-à-dire jusqu'à ce que la nouvelle densité électronique soit égale ou très proche de la précédente suivant le critère de convergence fixé.

I-16. Les systèmes de spin polarisé

On sait que la fonctionnelle de l'énergie totale pour un système électronique est présentée par Kohn et Sham sous la forme suivante :

$$E(\rho) = T_s(\rho) + E_{ei}(\rho) + E_H(\rho) + E_{ii}(\rho) + E_{xc}(\rho) \quad (\text{I-46})$$

Dans le cas, de la DFT généralisée pour les systèmes de polarisation de spin, la densité de charge est décomposée en deux types de densités :

$$\rho(r) = \rho^{\uparrow}(r) + \rho^{\downarrow}(r) \quad (\text{I-47})$$

Dans ce cas, le théorème de Hohenberg et Kohn pour l'état fondamental, se base sur une fonctionnelle de deux densités de spin comme suit :

$$E = E(\rho^{\uparrow}, \rho^{\downarrow}) \quad (\text{I-48})$$

L'énergie peut être décomposée comme dans l'équation (I-46), les termes coulombiens sont des fonctionnelles de la densité totale, par contre T_s et E_{xc} sont des fonctionnelles de deux types de densités.

$$E(\rho^{\uparrow}, \rho^{\downarrow}) = (T_s + E_{xc})(\rho^{\uparrow}, \rho^{\downarrow}) + (E_{ei} + E_H + E_{ii})(\rho) \quad (\text{I-49})$$

Ainsi, l'équation de Schrödinger peut s'écrire :

$$(T + V_{ei}(r) + V_H(r) + V_{xc,\sigma}(r))\phi_{i\sigma}(r) = \varepsilon_{i\sigma}\phi_{i\sigma}(r) \quad (\text{I-50})$$

où σ est l'indice de spin.

$$\rho_{\sigma}(r) = \sum_{occ} \phi_{i\sigma}^*(r) \phi_{i\sigma}(r) \quad (\text{I-51})$$

L'énergie d'échange et de corrélation peut être exprimée par :

$$E_{xc}(\rho^{\uparrow}, \rho^{\downarrow}) = \int \rho \varepsilon_{xc}(\rho^{\uparrow}, \rho^{\downarrow}) d^3r \quad (\text{I-52})$$

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

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}(\rho^{\uparrow}, \rho^{\downarrow})}{\delta \rho(r)} \quad (\text{I-53})$$

Alors, l'énergie totale s'écrit :

$$E = E_{ii}(\rho) + E_{xc}(\rho) + \sum_{occ} \varepsilon - \int d^3r \rho \left(r \left[V_{xc}(r) + \frac{1}{2} V_H(r) \right] \right) \quad (I-54)$$

D'une façon générale, les équations de Kohn et Sham sont établies sous la forme suivante :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ie} + V_{ee} + V_{xc} \right] \phi_{i\sigma} = \varepsilon_{i\sigma} \phi_{i\sigma} \quad (I-55)$$

Ces équations sont résolues d'une manière self-consistante, comme dans le cas où on n'a pas de polarisation de spin. Les différences sont :

- (1) la densité consiste en deux densités de spin ;
- (2) il y a séparation dans orbitales de KS des deux composantes de spin et deux ensembles d'équations à une particule nécessitent d'être résolues pour les obtenir.

Chapitre II

La Méthode (LAPW)

Pour la résolution des équations de Kohn-Sham plusieurs méthodes sont utilisées, parmi ces méthodes est la méthode des ondes planes linéairement augmentées (LAPW), qui est utilisée dans notre travail.

II-1. La méthode des ondes planes augmentées (APW)

La méthode LAPW est fondamentalement une modification de la méthode des ondes planes augmentées (APW de Slater) [28, 29]. Avant d'exposer la méthode LAPW, nous allons revoir les différents aspects de la méthode APW [30, 31]. Slater, en 1937, a développé la méthode APW dans laquelle il a supposé que près du noyau atomique le potentiel et les fonctions d'onde sont similaires à ceux d'un atome isolé : ils varient fortement et ils sont presque sphériques. Entre les sphères, le potentiel et les fonctions d'onde sont lisses. De ce fait, l'espace est divisé en deux régions (voir figure II-1) :

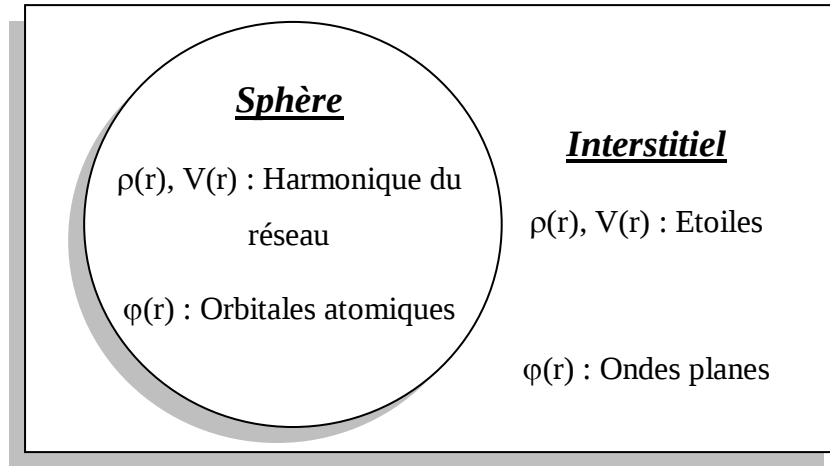


Figure II-1 : La représentation duale des méthodes (APW) et (LAPW).

- 1- les sphères qui ne se recouvrent pas et qui sont centrées sur chaque atome pour lesquelles on trouve les solutions radiales de l'équation de Schrödinger ;
- 2- la région interstitielle décrite par des ondes planes :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{11}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} & r \in I \\ \sum_{lm} A_{lm} u_l(r) Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad (\text{II-1})$$

où ϕ est la fonction d'onde, Ω est le volume de la maille unitaire, Y_{lm} est la

composante sphérique du potentiel dans la sphère et $u_1(r)$ est la solution radiale de

$$\text{l'équation :} \quad \left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{1(1+1)}{r^2} + V(r) - E_1 \right\} ru_1(r) = 0 \quad (\text{II-2})$$

C_G et A_{lm} sont les coefficients du développement, E_1 est un paramètre, V est la composante sphérique du potentiel dans la sphère (les unités de Rydberg sont utilisées). Les fonctions radiales définies par (II-2) sont automatiquement orthogonales à chaque état du même hamiltonien qui s'annule à la limite de la sphère [32] (Andersen 1975). Ceci est traduit à partir de l'équation de Schrödinger :

$$(E_2 - E_1) r u_1 u_2 = u_2 \frac{d^2 ru_1}{dr^2} - u_1 \frac{d^2 ru_2}{dr^2} \quad (\text{II-3})$$

où u_1 et u_2 sont les solutions radiales correspondant aux énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement est réalisé en utilisant cette relation et en intégrant par parties.

Cette méthode rencontre un problème : l'expression (II-1) n'assure pas la continuité de l'énergie cinétique aux limites de la sphère ; il est donc nécessaire d'éliminer cette contrainte. Dans la méthode (APW), ceci peut être réalisé en définissant les A_{lm} en termes de C_G , à travers le développement des harmoniques sphériques des ondes planes, après quelques calculs algébriques, on obtient :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} u_l(R)} \sum_G C_G J_l(|k + G|R) Y_{lm}^*(k + G) \quad (\text{II-4})$$

L'origine étant prise au centre de la sphère et R est le rayon de la sphère.

Ainsi, les A_{lm} sont déterminés par les coefficients des ondes planes C_G et les paramètres d'énergie E_1 , qui sont des coefficients variationnels dans la méthode (APW). Les fonctions individuelles qui sont représentées par l'indice G et qui consistent en des ondes planes dans la région interstitielle et en des fonctions radiales dans les sphères sont appelées ondes planes augmentées ou (APWs).

II-2. La méthode des ondes planes linéairement augmentées (LAPW)

La procédure (LAPW) [32-34] est une approche particulière dans la résolution de l'équation de Schrödinger à un électron dans la théorie de la fonctionnelle de la densité locale (LDA). Pour un cristal périodique, tout l'espace est divisé en deux régions : la première constituée de sphères muffin-tin non chevauchées et la deuxième correspondant à l'espace interstitiel entre ces sphères. La fonction de base (LAPW) comprend des ondes planes dans la région interstitielle et des ondes planes augmentées dans les sphères.

II-2-1. Les bases de LAPW

A l'intérieur de la sphère, les bases sont des combinaisons linéaires de fonctions radiales $u_l(r)$, $Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie. Les u_l sont définies exactement comme dans la méthode APW avec E_l fixe. La dérivée de u_l par rapport à l'énergie prise à la même énergie E_l satisfait l'équation suivante [35] :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r u_l(r) = 0 \quad (\text{II-5})$$

La fonction d'onde s'écrit :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+k).r} & r \in I \\ \sum_{lm} [A_{lm} u_l(r) + B_{lm} \dot{u}_l(r)] Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad (\text{II-6})$$

où B_{lm} sont les coefficients de la dérivée, similaires aux A_{lm} .

La fonction radiale de APW est développée au voisinage de E_l :

$$u_l(\varepsilon, r) = u_l(E_l, r) + (\varepsilon - E_l) \dot{u}_l(r) + O((\varepsilon - E_l)^2) \quad (\text{II-7})$$

où $O((\varepsilon - E_l)^2)$ est l'erreur quadratique.

Les erreurs introduites dans le calcul de la fonction d'onde et de l'énergie sont de l'ordre $(\varepsilon - E_l)^2$ et $(\varepsilon - E_l)^4$ respectivement.

II-2-2. La linéarisation des énergies

Avant de détailler la méthode LAPW, il semble important de parler du rôle de la linéarisation des énergies E_l . La méthode LAPW dérive de la méthode APW et se réduit à celle-ci lorsque E_l est égale à l'énergie de bande ε . Il semble nécessaire de poser E_l simplement auprès des centres des bandes d'intérêt pour assurer des résultats raisonnables et d'utiliser l'ordre connu des erreurs pour optimiser le choix de E_l . Alternativement, il peut être envisagé de calculer l'énergie totale pour plusieurs choix raisonnables de E_l et de sélectionner celui qui donne l'énergie la plus basse. Malheureusement, ces stratégies qui marchent bien dans plusieurs cas, ont échoué dans plusieurs autres. La raison de cet échec est liée à la présence des états étendus de cœur appelés états de semi-cœur, dans plusieurs éléments, particulièrement, les métaux alcalins, les terres rares, les premiers métaux de transition et les actinides.

Cependant, les fonctions augmentées $U_l(r)Y_{lm}$ et $\dot{U}_l(r)Y_{lm}$ sont orthogonales à n'importe quel état de cœur qui est strictement confiné dans les sphères. Malheureusement, cette condition n'est jamais satisfaite exactement sauf dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même l . Comme résultat, il y aura une contribution des états de cœur étendus aux fonctions d'onde de valence. Les effets de cette orthogonalité inexacte aux états de cœur étendus varient selon le choix de E_l . Dans le cas le plus critique, le recouvrement entre les bases LAPW et l'état de cœur engendre une fausse contribution au spectre, appelée bande fantôme. Ces bandes fantômes se produisent au-dessus de la valeur propre de l'état de cœur et apparaissent souvent dans la partie valence du spectre car les fonctions radiales avec E_l ne sont pas adaptées à représenter la fonction d'onde de semi-cœur. Ces bandes fantômes sont facilement identifiables, ont une petite dispersion, sont hautement localisées dans la sphère et ont le caractère l de l'état de cœur. Toutefois, leur présence empêche les calculs d'aboutir sans la modification de E_l . La solution idéale pour les éliminer est

d'utiliser un développement d'orbitales locales qui permet un traitement précis des états du cœur et des états de valence dans une seule fenêtre d'énergie, en ajoutant plus de liberté variationnelle pour un l sélectionné.

II-3. La représentation de la densité de charge et du potentiel

II-3-1. L'introduction

L'efficacité des bases de la méthode LAPW découle de son choix sensible des représentations des fonctions d'onde dans différentes régions. La solution dans la méthode LAPW, est d'utiliser une représentation double pour la charge et le potentiel aussi bien que pour les fonctions d'onde : un développement en ondes planes dans la région interstitielle et un développement en harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères. Cependant, cela conduit à sauvegarder un nombre important des paramètres. On utilise alors la symétrie pour réduire ce nombre, ce qui simplifie le calcul de la densité de charge et accélère la synthèse de la matrice hamiltonienne.

Les symétries sont : (1) dans des sphères, la densité a la symétrie du site ; (2) la densité interstitielle a la symétrie employée du groupe d'espace ; (3) la densité est une quantité réelle ; (4) les densités à l'intérieur des atomes équivalents par une opération de symétrie sont identiques. Ceci est effectué par l'utilisation de développements adaptés à la symétrie des étoiles dans les interstices et à celle des harmoniques du réseau à l'intérieur des atomes non équivalents.

II-3-2. La construction des étoiles

Les étoiles Φ_s sont définies par :

$$\left\{ \begin{array}{l} \Phi_s = \frac{1}{N_{op}} \sum_R e^{iRG(r-t_R)} \\ \Phi_s = \frac{1}{m_s} \sum_m \varphi_m e^{iR_m G \cdot r} \end{array} \right. \quad (II-8)$$

où R : représente la composante des opérations des rotation du groupe d'espace (R/t), N_{op} est le nombre d'opérations du groupe d'espace et m_s est le nombre des ondes planes indépendantes dans les l'étoiles dont elle peut être inférieure que N_{op} .

Les facteurs de phase φ assurent que chaque étoile à la symétrie complète du réseau. On peut noter que :

- 1- Une onde plane donnée à lieu dans seulement une étoile à cause des propriétés du groupe ;
- 2- Pour les réseaux de haute symétrie, il y a plus d'étoiles que d'ondes planes ;
- 3- Toutes les composantes d'une étoile ont le même $(G)_1$ alors que les ondes planes avec un (G) donné n'ont besoin d'être toutes dans la même étoile ;
- 4- Toute fonction qui a une symétrie du réseau peut être développée dans les étoiles. En plus, les étoiles sont orthogonales :

$$\frac{1}{\Omega} \int d^3r \Phi^* \Phi_s = \frac{1}{m_s} \delta_{ss} \quad (\text{II-9})$$

où Ω est le volume de la maille unitaire. Les étoiles sont construites comme indiqué dans la figure (II-2).

La boîte qui contient toutes les ondes planes de rayon de coupure $G_{\max}$ est construite dans l'espace réciproque.

Tous les G_i ; dans la boîte sont synthétisés. $\{R/t\} r' = R r + t$ et par (II-8) :

$$\varphi_m = \frac{m_s}{N_{op}} \sum_{R \in m} e^{-iRGt} \quad (\text{II-9})$$

Les facteurs de phase sont construits en utilisant les opérations du groupe d'espace où la somme est sur les opérations du groupe d'espace qui transforme (G) en (RG) . Il peut être montré que le nombre de telles opérations est le même pour toutes les RG à l'intérieur de l'étoile.

Pour les réseaux qui ont une symétrie d'inversion, l'origine de la maille unitaire peut être choisie dans le centre d'inversion.

Pour les réseaux qui ne possèdent pas de centre de symétrie, ceci n'est pas possible parce que les étoiles qui contiennent (G) ne doivent pas contenir ($-G$). Dans ce cas, les coefficients de développement des étoiles sont complexes, quoiqu'en réalité la densité fournisse un lien entre eux.

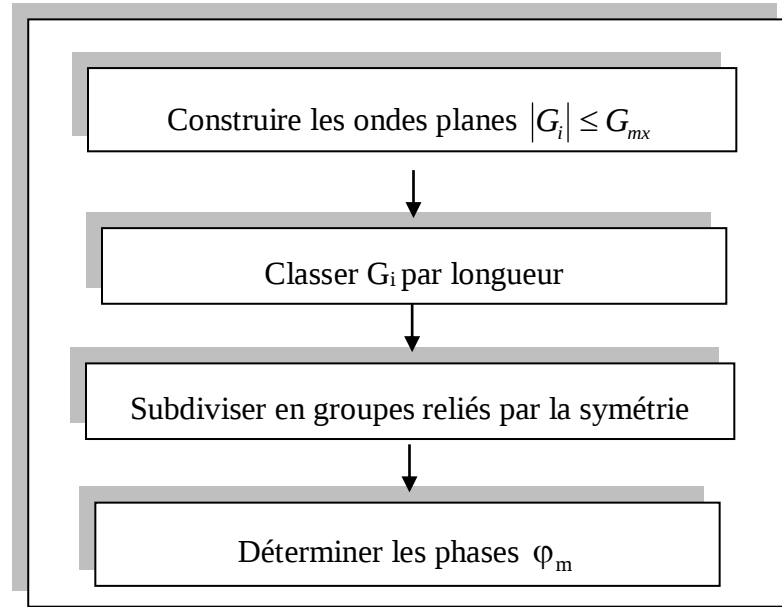


Figure II-2 : La construction des étoiles.

II-3-3. Le développement en harmoniques de réseau

Les harmoniques du réseau sont des harmoniques sphériques symétrisées qui sont utilisées pour les représentations sphériques. Cependant, les harmoniques du réseau sont référencées au centre de la sphère et sont construites en utilisant la

symétrie des sites :
$$K_{\nu,\alpha}(r - R_\alpha) = \sum_m C_{\nu,m}^\alpha Y_{lm}(r - R_\alpha), \quad (\text{II-11})$$

où R_α est La position du centre de l'atome α .

En utilisant les matrices de rotation, la construction des K_ν sera établie par l'expression suivante :

$$D(r) = (-1)^{lp} D(\alpha, \beta, \gamma) \quad (\text{II-12})$$

où α, β, γ sont les angles d'Euler et P est le déterminant de R (1 ou -1). $D(\alpha, \beta, \gamma)$ est donnée par :

$$D_{mm'}(\alpha, \beta, \gamma) = e^{im\alpha} d_{mm'}(B) e^{-im'\alpha} \quad (\text{II-13})$$

$$d_{mm'}(\beta) = \sum_t (-1)^t \frac{[(l+m)!(l-m)!(l+m')!(l-m')!]^{1/2}}{(l+m-t)!(l-m'-t)!t!(t+m'-m)!} *$$

Avec (II-14)

$$\left(\cos \frac{\beta}{2}\right)^{2l+m-m'-2t} \left(\sin \frac{\beta}{2}\right)^{2t+m'-m}$$

L'application des rotations aux harmoniques sphériques réelles, permet d'avoir les harmoniques du réseau.

$$C_m^M = \begin{cases} \sum_R [D_{mM}(R) + (-1)^M D_{m-M}(R)] & M \geq 0 \\ \sum_R i [D_{m-M}(R) - (-1)^M D_{mM}(R)] & M < 0 \end{cases} \quad (\text{II-15})$$

Les C_m^M sont les Gramm-Schmidt ortho-normalisés.

La densité et le potentiel à l'intérieur de la sphère sont développés en harmoniques du réseau sur une maille radiale discrète r_i , qui possède un pas très petit et peut être une maille logarithmique.

$$r_{i+1} = r_i e^{\delta x} \quad (\text{II-16})$$

où $r_{im} = R_\alpha$ est la limite de la maille.

II-4. La solution de l'équation de Poisson

Kohn et Sham ont utilisé un potentiel composé d'un terme d'échange et de corrélation et un terme coulombien $V_c(r)$. Ce dernier est la somme du potentiel de Hartree $V_H(r)$ et du potentiel nucléaire.

En utilisant par l'équation de Poisson, on peut avoir l'expression de $V_c(r)$:

$$V_c(r) = 4\pi\rho(r) \quad (\text{II-17})$$

Si nous intégrons cette équation, et en tenant compte des conditions aux limites,

on trouve :

$$V_c(G) = \frac{4\pi\rho(G)}{G^2} \quad (\text{II-18})$$

Les multipôles de la densité de charge interstitielle sont calculés par l'expression ci-dessous :

$$q_{lm} = \sum C_v r^{l+2} \rho_v(r) \delta_{l,lv} dr \quad (\text{II-19})$$

où $\rho_v(r)$ est l'harmonique du réseau.

Le développement de la fonction de Bessel permet le calcul des multi-pôles d'ondes planes q^{pw} .

$$e^{iG.r} = 4\pi e^{iG.r_\alpha} \sum_{lm} I^l J_l(|G||r-r_\alpha|) Y_{lm}^*(G) Y_{lm}(r-r_\alpha) \quad (\text{II-20})$$

où r est la coordonnée radiale $|r-r|$, r_α est la position de la sphère α et R_α est le rayon de la sphère. Alors :

$$\int_0^R r^{l+2} J_l(Gr) dr = \begin{cases} \frac{R^{l+3}(GR)}{GR} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \delta_{l,0} & G = 0 \end{cases} \quad (\text{II-21})$$

La pseudo-charge est égale à la charge originelle dans la région interstitielle. Cette pseudo-charge n'est réalisée que si on ajoute des fonctions lisses qui sont nulles à l'extérieur de la sphère et dont les multipôles sont égaux à la différence entre les multipôles de la charge sphérique et ceux des ondes planes originelles. Le choix de cette fonction est arbitraire et consiste à utiliser une forme polynomiale :

$$\tilde{\rho}_\alpha(r) = \sum Q_{lm} \frac{1}{R_\alpha^{l+3}} \left[\frac{r}{R_\alpha} \right]^l \left[1 - \frac{r^2}{R_\alpha^2} \right]^N Y_{lm}(\hat{r}) \quad (\text{II-22})$$

où r est la position par rapport au centre de la sphère.

Les moments multipolaires $\tilde{q}_{lm}$ sont donnés par l'utilisation des fonctions du Bessel :

$$\tilde{q}_{lm} = Q_{lm} \frac{\Gamma\left(l + \frac{3}{2}\right)\Gamma(N+1)}{2\Gamma\left(l + N + \frac{5}{2}\right)} = Q_{lm} \frac{2^N N!(2l+1)!!}{(2l+2N+3)!!} \quad (\text{II-23})$$

où l correspond à K_v .

Pour calculer le potentiel dans la sphère, il faut utiliser l'approche de la fonction de Green :

$$V_v(r) = V_{lm}^{pw}(R) \left[\frac{r}{R} \right]^l + \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^R dr' r'^{l+2} \rho_v(r') + r^l \int_0^R dr' r'^{l-1} \rho_v(r') - \frac{r^l}{R^{2l+1}} \int_0^R dr' r'^{l+2} \rho_v(r') \right\} \quad (\text{II-24})$$

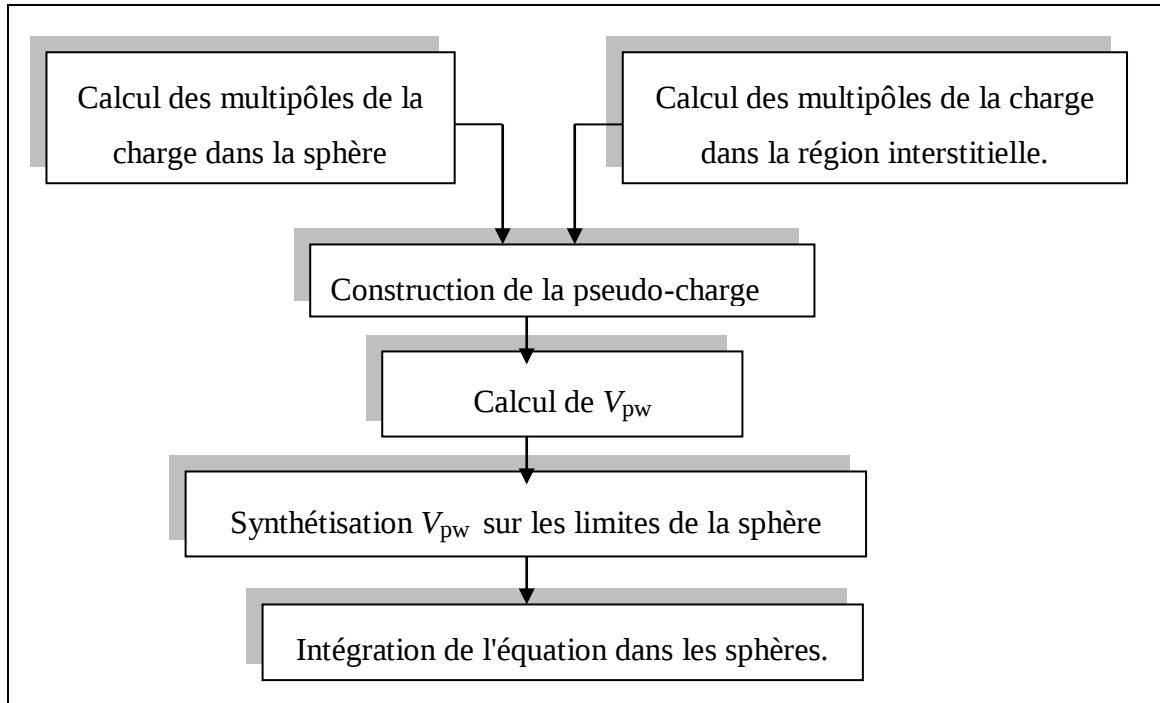


Figure II-3: La solution de l'équation de Poisson en utilisant l'approche de la pseudo- charge.

II-5. Le potentiel d'échange et de corrélation

Le potentiel d'échange et de corrélation traité par la LDA, contrairement au potentiel de Coulomb, est non linéaire. Pour cela, il doit être calculé dans l'espace réel où il est diagonal. Le problème revient alors à transformer la densité de charge en une représentation dans l'espace réel, calculer le potentiel d'échange et de corrélation $V_{xc}(r)$ et le transformer ensuite dans la représentation LAPW.

La représentation dans l'espace réel de la charge dans la région interstitielle est obtenue directement par la transformée de Fourier. Les coefficients des ondes planes sont construits à partir de la représentation en étoile de la charge interstitielle en utilisant la figure (II-4). Une FFT est alors utilisée pour transformer les valeurs dans la grille de l'espace réel. $V_{xc}(r)$ est calculé en chaque point de la maille, incluant ceux à l'intérieur des sphères, pour éviter les oscillations de Gibbs entre les points de la maille.

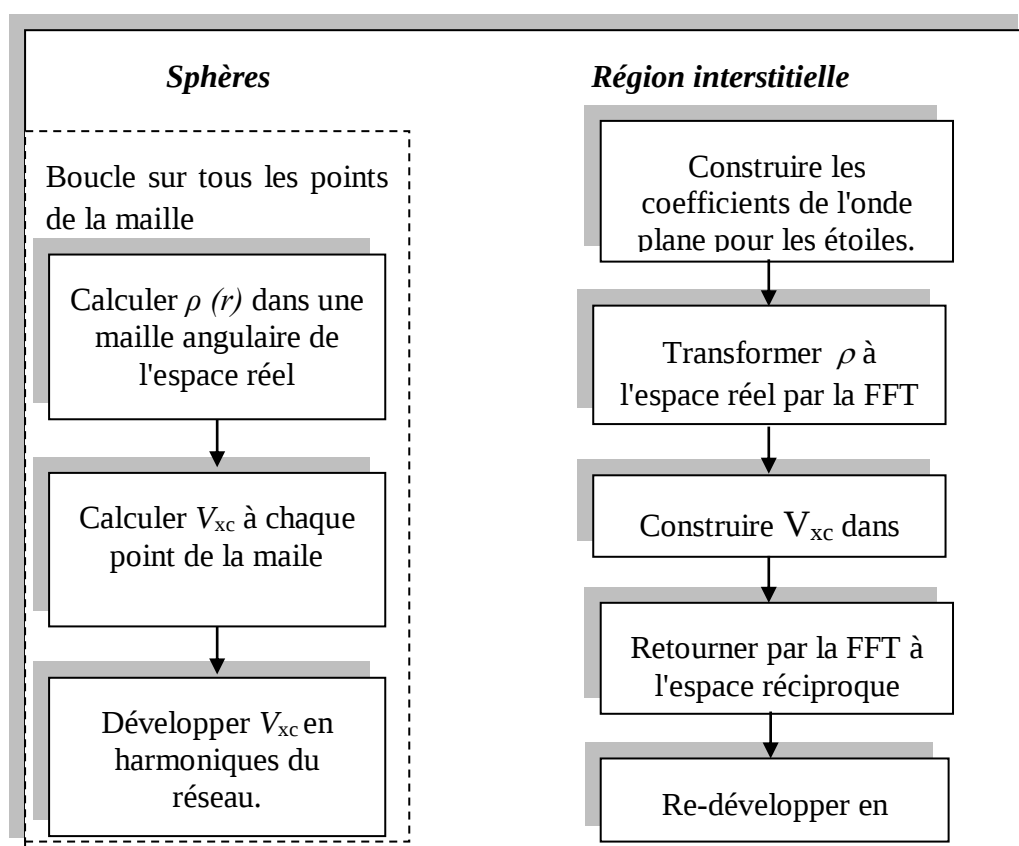


Figure II-4 : Le potentiel d'échange et de corrélation.

La transformation inverse pour obtenir la représentation de V_{xc} en harmoniques du réseau est effectuée en utilisant un ajustement par la méthode des moindres carrés (figure (II-5)).

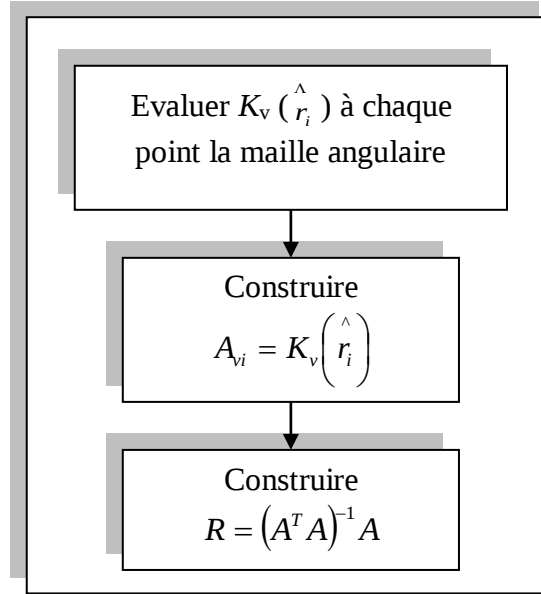


Figure II-5 : A^T et R sont utilisés pour la transformation de l'harmonique sphérique vers l'espace réel et vis versa.

II-6. La synthèse des fonctions de base de la méthode LAPW

II-6-1. L'introduction

Les conditions aux limites fournissent aussi une simple prescription pour déterminer des moments angulaires de coupure raisonnable, $l_{\max}$, pour la représentation de la sphère en termes d'ondes planes de coupure, $G_{\max}$. La stratégie pour cela est de régler ces coupures de telle façon que les deux troncatures s'égalent. Ceci peut être fait en notant qu'un $l_{\max}$ donné permet une représentation des fonctions avec un maximum de nœuds de $2l_{\max}$ le long d'un grand cercle autour de la sphère, par exemple à une distance de $2\pi R_\alpha$. D'un autre côté, $G_{\max}$ correspond à une onde plane. Depuis, les calculs LAPW convergent généralement pour une valeur de $R_\alpha G_{\max}$ dans l'intervalle 7.5 - 9, avec un $l_{\max} \approx 8$.

II-6-2. La construction des fonctions radiales

Les $U_l(r)$ sont les solutions de l'équation radiale de Schrödinger, dans le cas des fonctions radiales relativistes [36], dans un potentiel sphérique ou E_l est fixe :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II-25})$$

où $V(r)$ est la partie radiale de l'harmonique sphérique ($l = 0$) et la condition aux limites $r U_l(0) = 0$ est forcée. En prenant la dérivée et en respectant le caractère linéaire de l'énergie, on obtient :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II-26})$$

Les équations différentielles doivent être résolues dans une maille radiale, en utilisant par exemple la méthode prédicateur-correcteur [37]. Puisque l'équation (II-26) est linéaire, la norme de U_l est indéterminé. En effet, il est pratique de forcer la normalisation,

$$\int_0^{R_{\alpha\alpha}} [r U_l(r)]^2 dr = 1 \quad (\text{II-27})$$

et d'orthogonaliser U_l et $\dot{U}_l$:

$$\int_0^{R_{\alpha\alpha}} r^2 U_l(r) \dot{U}_l(r) dr = 0 \quad (\text{II-28})$$

Avec ce choix, la norme de $\dot{U}_l$ ($\|\dot{U}_l\|$) fournit une indication sur l'intervalle dans lequel la linéarisation de l'énergie est une approximation raisonnable. Si un tel choix ne peut être déterminé, les différentes options sont disponibles : (1) diviser l'intervalle de l'énergie en fenêtres et traiter chaque fenêtre séparément avec le E_l approprié aux états ; (2) relaxer la linéarisation en utilisant un développement d'orbitales locales ou (3) réduire la taille des sphères, en réduisant $\|\dot{U}_l\|$. Les deux premières options sont utilisées communément. La dernière, qui est généralement applicable, provoque une augmentation de la taille des bases qui est souvent interdite dans les codes conventionnels. Cependant, les nouvelles implémentations itératives de la méthode

LAPW cherchent à augmenter la taille des bases ; dans cette méthode, la troisième option peut donc être une bonne alternative [38].

II-6-4. Les a_{lm} et b_{lm}

Les fonctions de base LAPW sont construites de telle façon à ce qu'elles soient continues aux limites de la sphère jusqu'à la première dérivée. Les coefficients $a_{lm}(k+G)$ et $b_{lm}(k+G)$ des ondes planes sont déterminés par les conditions citées ci-dessus ; pour cela, il faut l'utilisation :

- de la valeur et de la dérivée radiale de la décomposition du moment angulaire des ondes planes (II-21) ;
- de la valeur et de la dérivée radiale de u_l et $\dot{u}_l$ à la limite de la sphère.

Dans le cas où il y a deux atomes équivalents par la maille élémentaire, tel le cas du carbone diamant, l'utilisation du système des coordonnées globales pour les harmoniques sphériques Y_{lm} est non convenable. Les coordonnées sont transformées par rotation autour du centre en utilisant la partie rotationnelle R des opérations du groupe spatial (II-10) qui génère les atomes en question à partir des atomes représentatifs (figure II-6). Tant que la représentation de l'harmonique du réseau est aussi reliée, ce choix simplifie la construction et la symétrie de la densité de charge et des opérations des composés non sphériques de l'hamiltonien dans la sphère.

Ainsi on obtient l'équation :

$$\frac{1}{\Omega^{1/2}} e^{i(k+G).r} = \frac{4\pi^{1/2}}{\Omega^{1/2}} e^{i(k+G).r_\alpha} \times \sum_{lm} j_l(|k+G||r-r_\alpha|) Y_{lm}^*(R(k+G)) Y_{lm}(R(r-r_\alpha)) \quad (\text{II-29})$$

qui est réécrite en fonction des facteurs de structure $F_{lm,\alpha}(K+G)$:

$$\frac{1}{\Omega^{1/2}} e^{i(k+G).r} = \frac{1}{R_\alpha^2} \sum_{lm} F_{lm,\alpha}(k+G) j_l(|k+G||r-r_\alpha|) Y_{lm}(R(r-r_\alpha)) \quad (\text{II-30})$$

où r est la position de la sphère, et R_α est le rayon de la sphère.

Dans cette dernière équation, toute dépendance radiale est explicitement continue dans l'argument de la fonction de Bessel. La dérivée radiale est donnée par une expression similaire mais qui contient j_l' au lieu de j_l .

Les fonctions de base pour r à l'intérieur de la sphère sont données par :

$$\Phi_{k+G}(r) = \sum_{lm} Y_{lm}(R(r-r_\alpha)) \times [a_{lm} U_l(|r-r_\alpha|)] + b_{lm} U_{lm}(|r-r_\alpha|) \quad (\text{II-31})$$

En utilisant les conditions d'adaptation on peut déterminer les coefficients a_{lm} et b_{lm} et le système à résoudre devient linéaire de dimension (2×2) .

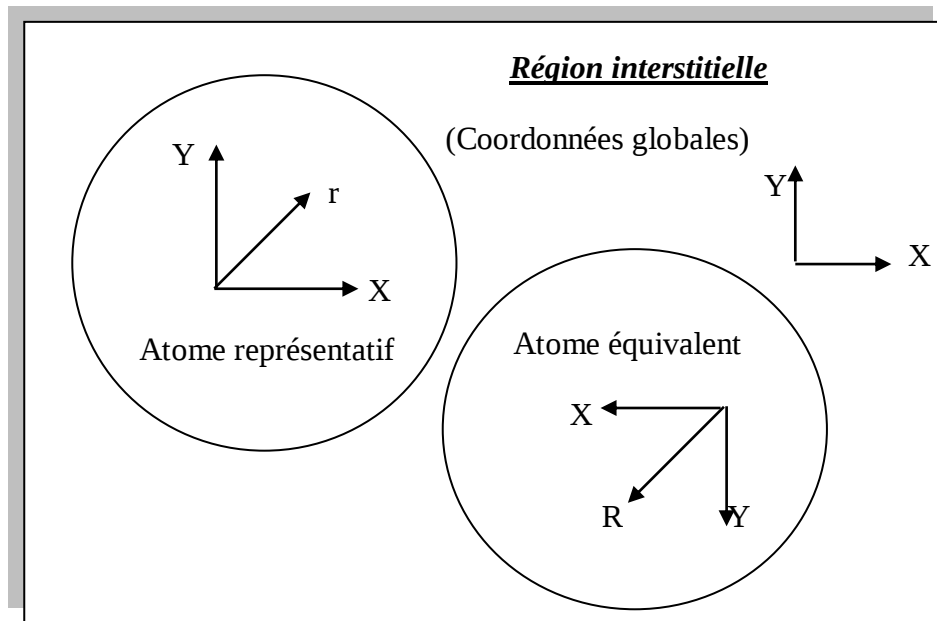


Figure II-6 : Le système des coordonnées à l'intérieur des sphères équivalentes.

II-7. Le calcul de la densité de charge de valence

Deux composantes constituent la densité de charge de valence : (1) la charge interstitielle représentée par les étoiles ; (2) la charge sphérique représentée par les harmoniques du réseau sur une grille radiale.

II-7-1. La densité interstitielle

La densité de charge interstitielle est donnée par :

$$\begin{aligned}\rho(r) &= \sum_s a_s \phi_s(r) = \sum_G C_G e^{iG \cdot r} \\ &= \sum_{kj} W(k, j) \sum_{GG'} \phi_{G',k,j}^* \phi_{G,k,j} e^{i(G-G') \cdot r}\end{aligned}\quad (\text{II-32})$$

où les a_s sont les coefficients des étoiles, les C_G sont les coefficients des vecteurs propres, les j sont les indices des bandes et W est le poids qui inclus à la fois le poids du point k et le facteur d'occupation (le facteur de Fermi). La sommation sur les k est faible sur toute la zone de Brillouin.

La procédure de calcul des a_s est donnée par l'équation ci-dessous et illustrée par la figure (II-7) :

$$a_s = \sum_m \phi_m^* C_G \quad (\text{II-33})$$

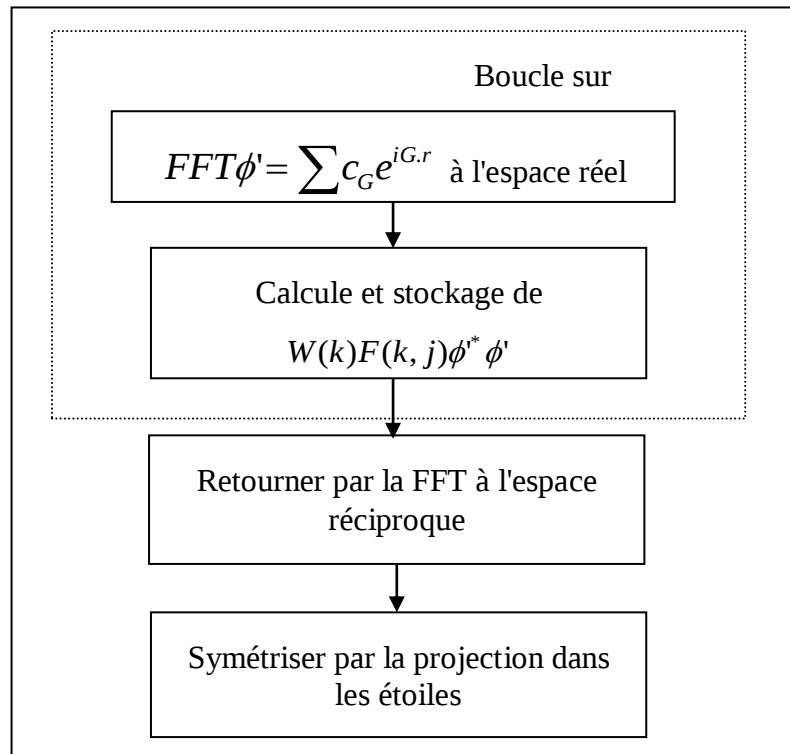


Figure II-7 : Le calcul de la densité de charge interstitielle.

II-7-2. La densité sphérique

La densité de charge dans une sphère est donnée par l'expression suivante :

$$\begin{aligned} \rho(r) = \sum_v \rho_v(r) K_v(r) = \sum_{kj} W(k, j) \sum_{Glm} \sum_{G'l'm'} \{ & a_{lm}^*(G) a_{l'm'}(G') U_l(r) U_{l'}(r) + \\ & b_{lm}^*(G) a_{l'm'}(G') \dot{U}_l(r) U_{l'}(r) + a_{lm}^*(G) a_{l'm'}(G') U_l(r) \dot{U}_{l'}(r) + \\ & b_{lm}^*(G) a_{l'm'}(G') \dot{U}_l(r) \dot{U}_{l'}(r) \} Y_{lm}^*(\hat{r}) Y_{l'm'}(\hat{r}) \end{aligned} \quad (\text{II-34})$$

La somme sur k est dans toute la zone de Brillouin.

La densité de charge dans les sphères, comme déjà mentionnée, est déterminée dans les mailles radiales dans les sphères représentatives par les coefficients du développement de l'harmonique du réseau. Comme pour la densité interstitielle, les densités sphériques sont construites à partir des vecteurs propres des bandes dans la zone de Brillouin irréductible.

La symétrisation est réalisée par la projection dans la représentation de l'harmonique du réseau. Ceci est simplifié par l'orthogonalité des harmoniques du réseau.

La projection P_v du terme $Y_{lm}^*(r) Y_{l'm'}(r)$ dans K_v est donnée en termes de coefficients de Gaunt par :

$$P_v = C_{v,m-m'}^* G_{l'l'm'm-m'} \quad (\text{II-35})$$

où les $C_{v,m}$ sont comme dans l'équation (II-11) et l'indice de l'atome est supprimé. Pour les réseaux à haute symétrie, plusieurs combinaisons de lm , $l'm$ et $l'm'$ ne peuvent contribuer à cause de la limite des coefficients de Gaunt non nulle. Les calculs se font comme il est illustré dans la figure (II-8). Les paires lm et $l'm'$ sont projetées et les P_v sont déterminées de leurs valeurs qui peuvent contribuer. Pour chaque bande, les coefficients a_{lm} et b_{lm} de U_l et $\dot{U}_l$, respectivement, sont trouvés pour chaque atome, en utilisant les a_{lm} et en sommant sur G . Les coefficients bilinéaires avec le poids $W(k, j)$ sont accumulés pour ces paires qui peuvent contribuer. Comme déjà mentionné, la

symétrisation nécessite la projection dans les harmoniques du réseau et dans les atomes représentatifs. Cette dernière est faite en calculant les coefficients bilinéaires pour chacun des atomes équivalents, mais ils sont accumulés ensemble comme s'ils dériveraient d'un seul atome. Après l'accumulation des coefficients bilinéaires pour chaque bande et chaque point k , la représentation de l'harmonique du réseau, $\rho_v(r)$ est construite pour chaque point de la maille radiale en utilisant les valeurs de $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ le P_v et l'équation (II-34).

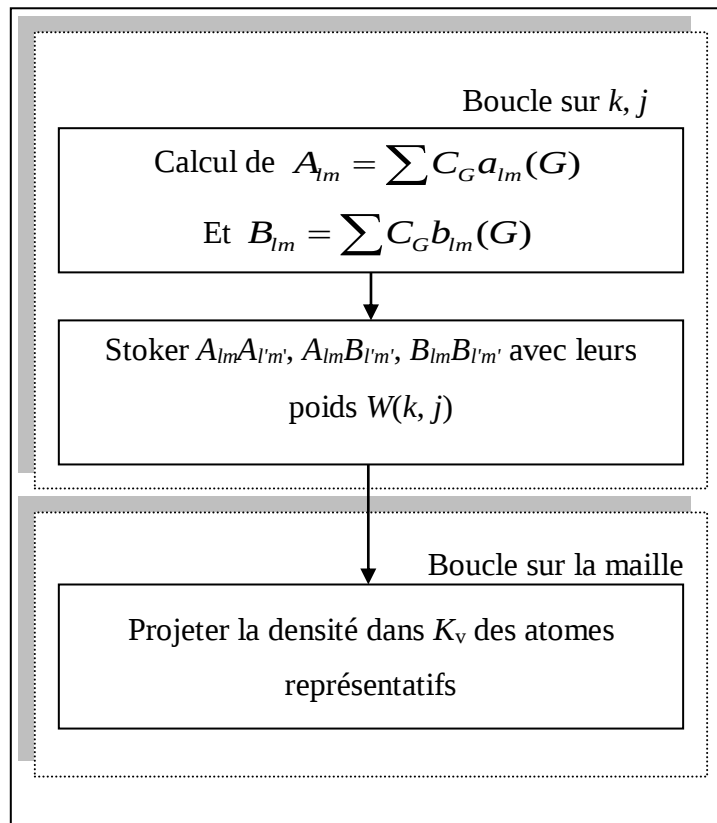


Figure II-8 : La détermination de la densité de charge de la sphère.

II-8. La synthèse de l'hamiltonien et des matrices de recouvrement

Les éléments de matrice, $H_{G,G'}$ et $S_{G,G'}$ (l'hamiltonien et les matrices de recouvrement respectivement) s'écrivent:

$$H_{GG'} = \langle \Phi_G | H | \Phi_{G'} \rangle \quad (\text{II-36})$$

$$S_{GG'} = \langle \Phi_G / \Phi_{G'} \rangle \quad (\text{II-37})$$

On peut décomposer $S_{G,G'}$ en deux composantes, interstitielle et sphérique. Il en est même pour $H_{G,G'}$:

$$S_{GG'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r e^{i(G'-G)r} \Theta(r) + \sum_{\alpha} S_{\alpha}(G, G') \quad (\text{II-38})$$

$$H_{GG'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r \Theta(r) e^{-i(G-k)r} [T + V_{PW}] e^{i(G'+k)r} + \sum_{\alpha} [H_{\alpha}(G, G') + V_{\alpha}^{NS}(G, G')] \quad (\text{II-39})$$

où T est l'opérateur de l'énergie cinétique, $S_{\alpha}(G, G')$ sont les contributions de recouvrement de la sphère α , $H_{\alpha}(G, G')$ sont les contributions sphériques à l'hamiltonien et $\Theta(r)$ est la fonction escalier définie comme étant nulle à l'intérieur de la sphère et est égale à l'unité dans la zone interstitielle.

II-9. Le potentiel total et densité de charge

L'approximation muffin-tin (MTA) est fréquemment utilisée et s'applique raisonnablement dans les systèmes métalliques à haute coordination, tels que les métaux cubiques à faces centrées. Mais pour les solides à liaisons covalentes, la MTA conduit à de grands désaccords avec l'expérience. Alors, dans chaque cas, un traitement du potentiel total est nécessaire.

Dans la méthode FP-LAPW, le potentiel et la densité de charge sont développés en:

- harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique ;
- séries de Fourier dans la région interstitielle.

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{LM} V_{LM}(r) Y_{LM}(r) & r \in S \\ \sum_K V_K \exp(ikr) & r \in I \end{cases} \quad (\text{II-40})$$

où r est pris à l'origine de la maille élémentaire.

II-10. La méthode des ondes planes linéairement augmentées-potentiel total (FP-LAPW)

Elle est à présenter la méthode la plus précise et la plus adaptée pour évaluer la structure électronique et résoudre les équations de Kohn et Sham dans l'approximation de la densité locale (LDA). Pour résoudre ces équations avec plus d'exactitude plusieurs approches ont été développées. L'approche de " tous les électrons " (électrons de valence et de cœur) est la plus importante. Elle a été établie pour résoudre l'équation de Poisson pour une densité de charge générale avec l'implémentation du potentiel. Ainsi, toutes les contributions au potentiel sont complètement prises en compte dans les calculs des éléments de la matrice hamiltonienne.

Cette méthode repose sur le principe qui consiste à remplacer l'équation à N particules qui décrit le mouvement de tous les électrons par N équations à une particule pour un gaz d'électrons non interagissant avec le potentiel extérieur. Ces équations, appelées équations de (KS), sont :

$$\begin{aligned} [K + V_{eff}(n, \vec{r})]\Phi_j(r) &= E_j\phi_j(r) \\ n(r) &= \sum |\phi_j(r)|^2 F(E_j) \end{aligned} \tag{II-41}$$

où K est l'opérateur de l'énergie cinétique et $F(E)$ est la fonction de Fermi.

On utilise la méthode développée par Weinert [43], pour l'évaluation de la partie coulombienne du potentiel, alors que, pour la partie d'échange et de corrélation, on utilise la forme de Hedin et Lundqvist [11].

Près des noyaux atomiques, les électrons du cœur sont dominants et apportent une augmentation à la densité de charges sphériques avec des caractéristiques prononcées dans la dépendance radiale. Comme résultat, il est naturel de définir les sphères "muffin tin" centrées sur les noyaux avec un rayon assez large afin de confiner la plus grande partie de la densité de charge d'électrons de cœur dans les sphères "muffin-tin".

Alors, la densité de charge dans les sites atomiques est la suivante :

$$n(r) = \sum_G n(G) \exp i(Gr) \quad (\text{II-42})$$

Dans la région interstitielle, elle prend la forme :

$$n(r) = \sum_{l,m} n_{l,m}(|r-R|) \exp i(Gr) Y_{l,m} \left[\frac{(r-R)}{r-R} \right] \quad (\text{II-43})$$

Dans la région "muffin-tin", les fonctions d'onde résultantes sont utilisées comme fonctions de base pour le calcul variationnel qui inclut toutes les contributions du potentiel. Ces contributions ne sont importantes qu'à l'intérieur des sphères "muffin tin" et elles sont données par l'équation (II-34). Ainsi, la transformation linéaire de la représentation (l, m) de la fonction d'onde est la caractéristique principale de la seconde variation, d'où :

$$\psi(n, knR+r) = \sum \{a(n, k, l, m) R_l(E_{ll}, r) + b(n, k, l, m) R_l(E_l, r) Y_{l,m}(r)\} \quad (\text{II-44})$$

Cette fonction d'onde est variable à l'intérieur des sphères "muffin-tin" centrées sur R .

$a(n, k, l, m)$ et $b(n, k, l, m)$ sont obtenus par une résolution de la forme :

$$\psi(n, k, l, m) = \sum_G c(n, k, l, m) A(G, k, l, m) \quad (\text{II-45})$$

où les matrices A peuvent être exprimées en termes de fonctions analytiques.

II-11. Le code Wien 2k

Une application réussie de la méthode FP-LAPW est le programme Wien, un code développé par Blaha, Schwarz et Luitz [26]. Il a été appliqué succès pour le gradient du champ électronique [44, 45], les systèmes supraconducteurs à haute température [46], les minéraux [47], les surfaces des métaux de transition [48], les oxydes non ferromagnétiques [49] et même les molécules [50].

Wien 2k [26] consiste en différents programmes indépendants qui sont liés par le C-SHEL SCRIPT. L'usage des différents programmes est présenté dans la figure (II-9).

L'initialisation consiste à faire fonctionner des séries de petits programmes auxiliaires :

NN : Ce programme donne les distances entre plus proches voisins et aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.

LSTART : Ce programme génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales locales sont traitées dans le calcul de la structure de bandes, comme des états de cœur avec ou sans orbitales locales.

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

KGEN : Il génère une maille k dans la zone de Brillouin.

DSTART : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

Alors un cycle self consistant est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

LAPW0 : Génère le potentiel pour la densité.

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

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

LCORE : Calcul les états du cœur et les densités.

MIXER : Mélange la densité d'entrée et de sortie.

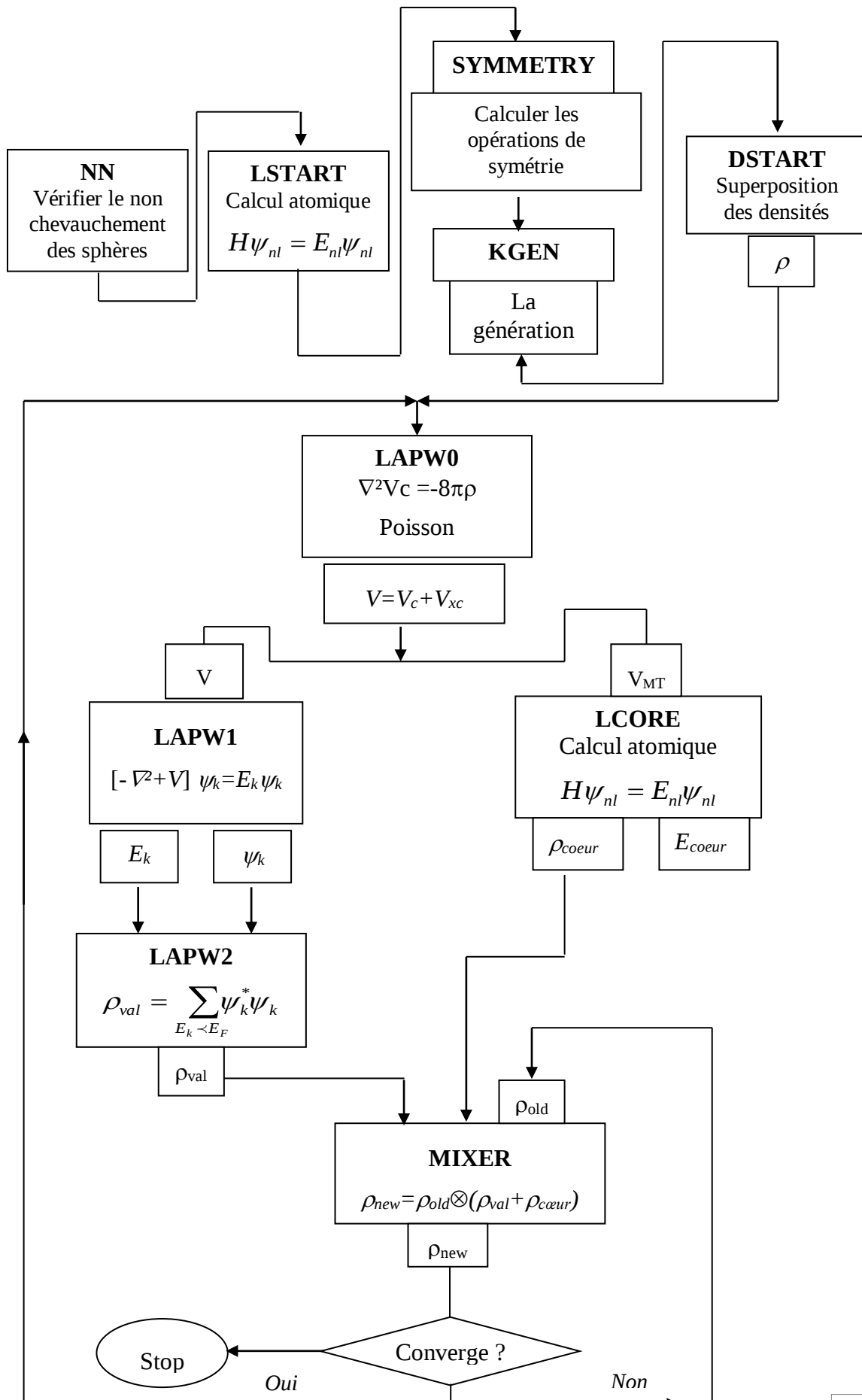


Figure II-9 : Le code Wien2k [26].

Chapitre III

Résultats & discussions

III-1. Les détails de calcul

Dans un calcul ab-initio, la détermination des propriétés structurales est une première étape, très importante, pour avoir plus d'informations, du point de vue microscopique, sur les propriétés du matériau à étudier et ceci avant d'accéder aux autres propriétés physiques (élastiques, électroniques, etc...).

Dans ce travail, les calculs des propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermodynamiques du composé Na_2Po sont effectués à l'aide de la méthode d'onde plane augmentée linéarisée à potentiel complet auto-cohérente (FP-LAPW implémentée dans le code WIEN2K [26] dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [2-3]. En traitant l'énergie d'échange et de corrélation par l'approximation de gradient généralisé GGA-PBE [15] et le potentiel de Becke-Johnson modifié (TB-mBJ) [47] a également été appliqué afin d'améliorer le calcul de propriétés électroniques. Dans cette méthode, l'espace de la cellule unitaire est divisé en sphères de muffin-tin (MT) non chevauchantes séparées par une région interstitielle. Les fonctions de base sont développées en fonctions harmoniques sphériques à l'intérieur de la sphère muffin-tin et en séries de Fourier dans la région interstitielle. Les rayons des sphères des muffins sont prises égales à 2.00 et 2.25 a.u (unité atomique) pour Na et Po respectivement. La convergence de l'ensemble de base a été contrôlée par un paramètre de coupure ($R_{\text{MT}} \times K_{\text{max}} = 9$ où R_{MT} est le plus petit des rayons de la sphère MT et K_{max} est la valeur maximum du vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes.

L'amplitude du plus grand vecteur dans le développement de Fourier de la densité de charge G_{max} a été fixé 12. L'énergie de coupure, qui définit la séparation des états de valence et de cœur, a été choisie comme -6 Ry avec critère de convergence de

l'énergie de 10^{-5} Ry. Pour le calcul des propriétés structurales nous avons utilisé nombre de points $k=1000$ correspondants à $12 \times 12 \times 12$ de points irréductibles dans la première zone de Brillouin dans le réseau réciproque et 8000 points k correspondant à $20 \times 20 \times 20$ de points irréductibles pour le calcul des propriétés électronique.

III-2. Structure cristalline de Na_2Po

Le polonure de sodium Na_2Po cristallise dans une structure cubique, de type anti-fluorite cubique, le polonium (Po) occupe les sites du réseau cubique faces centrées (cfc), tandis que les ions de sodium (Na) occupent tous les sites tétraédriques. Le Na_2Po cristallise dans le groupe spatial Fm-3m (n° : 225) [48], les ions sodium (Na) occupent les positions atomiques (0,25 ; 0,25 ; 0,25) et (0,75 ; 0,75 ; 0,75) et le polonium occupe la position atomique (0 ; 0 ; 0) avec la constante de réseau expérimental de $a = 7,473 \text{ \AA}$ [49].

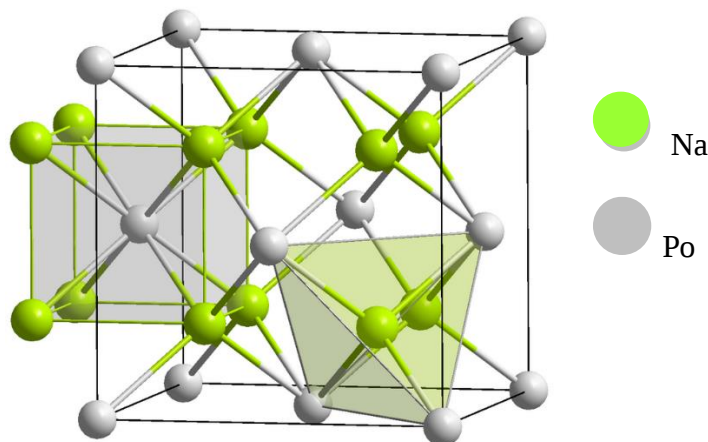


Figure III-1 : Structure cristalline du polonure de sodium Na_2Po .

III-3. Propriétés structurales

Les propriétés structurales à l'état d'équilibre tel que le paramètre de réseau a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée première B' sont déterminés par

ajustement de la courbe de variation de l'énergie totale en fonction du volume ; $E_{tot}(V)$; par l'équation d'état de Murnaghan (1944) [50] donnée par l'expression suivante :

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

où V_0 est le volume à l'état fondamental. Le paramètre de réseau à l'équilibre a_0 est donné par le minimum de la courbe d'énergie totale $E_{tot}(V)$ (équation III-2). Le module de compressibilité B_0 est déterminé par la courbure de cette courbe (équation III-3) et la dérivée du module de compressibilité B' est déterminée à partir de l'équation (III-2) :

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0}{B'(B' - 1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B_0}{B'} (V - V_0) \quad (III-2)$$

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (III-3)$$

La figure (III-2) représente la variation de l'énergie totale en fonction du volume de composé Na_2Po . Le paramètre de maille à l'équilibre correspond au minimum de la courbe de variation de l'énergie totale.

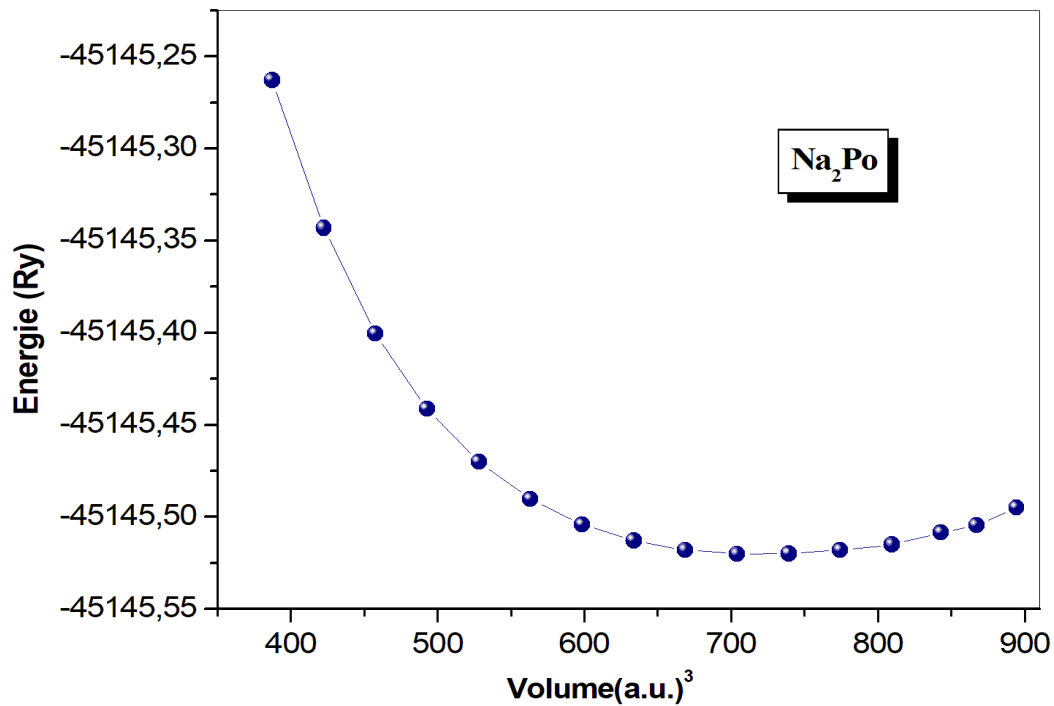


Figure III-2 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de Na_2Po .

Dans le Tableau (III-1), nous avons reporté nos valeurs calculées du paramètre de maille à l'équilibre a , le module de compression B_0 et sa dérivée première par rapport à la pression B' ainsi que les données disponibles dans la littérature.

Tableau III-1 : Le paramètre du réseau a (en Å), le module de compressibilité B_0 (en GPa) et leur dérivée première B' du Na_2Po .

	<i>Nos calculs</i>	<i>Expt.[49]</i>	<i>FP-LAPW[51]</i>	<i>TB-LMTO [51]</i>
a	7.522	7.473	7.528	7.442
B_0	17.90		17.87	17.20
B'	3.50		3.53	

La valeur de la constante de réseau à l'équilibre (a) trouvée par nos calculs est en bon accord avec la valeur expérimentale [49] et avec les valeurs obtenues par N. Baki et al. [51]. Concernant nos valeurs de module de compression B_0 et sa dérivée

première par rapport à la pression B' sont en bon accord avec les résultats théoriques [51].

III-4. Propriétés élastiques

Le comportement élastique des solides est lié à la rigidité de la liaison atomique. Par exemple, si le type de liaison dans un solide particulier est connu, on peut prédire quelques aspects de son comportement élastique, comme le module d'élasticité C_{ij} par exemple. Les paramètres C_{ij} déterminent la réponse du cristal aux forces externes et fournissent des informations sur les caractéristiques des liaisons entre plans atomiques adjacents, sur le caractère anisotrope des liaisons et sur la stabilité de la structure. Chacune de ces constantes élastiques représente une mesure de la dureté pour un type particulier de déformation de la maille unitaire.

Les propriétés élastiques d'un solide reflètent principalement les interactions interatomiques et sont également utiles pour comprendre diverses propriétés de l'état solide à l'état d'équilibre telles que la stabilité structurelle, la nature de la liaison, la réponse élastique aux contraintes externes, etc.

Un matériau à symétrie cubique a trois constants élastiques indépendants : C_{11} , C_{12} et C_{44} . A cause de la symétrie cristalline, $C_{11} = C_{22} = C_{33}$, $C_{12} = C_{23} = C_{13}$ et $C_{44} = C_{55} = C_{66}$. Pour les calculer ces constantes, nous avons utilisés la méthode de Mehl [52]. Pour la stabilité mécanique, selon les conditions de Born-Huang, un système cubique doit satisfaire aux critères suivants [53] :

$$\left. \begin{array}{l} C_{11} - C_{12} > 0 \\ C_{44} > 0 \\ C_{11} + 2C_{12} > 0 \\ C_{11} > B_0 > C_{12} \end{array} \right\} \quad (\text{III-4})$$

Pour un cristal cubique isotrope, le module de compression s'écrit en fonction de C_{11} et

$$C_{12} : \quad B_0 = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (\text{III-5})$$

A partir de la détermination des constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} , il est possible de calculer d'autres constantes mécaniques (*élastiques*) comme le module de Young (E), le module de cisaillement (G), le coefficient de Poisson (ν) et les coefficients de Lamé (μ et λ) par les relations suivantes :

$$\blacksquare \text{ Module de cisaillement } G \longrightarrow G = \frac{(C_{11}-C_{12}+3C_{44})}{5} \quad (\text{III-6})$$

$$\blacksquare \text{ Module de Young } E \longrightarrow E = \frac{9B_0G}{(3B_0+G)} \quad (\text{III-7})$$

$$\blacksquare \text{ Coefficient de Poisson } \nu \longrightarrow \nu = \frac{(3B_0-E)}{6B_0} \quad (\text{III-8})$$

Pour mesurer l'anisotropie élastique de Na_2Po , nous avons calculé le facteur d'anisotropie A par l'utilisation de l'expression suivante :

$$A = 2C_{44} / (C_{11} - C_{12}) \quad (\text{III-9})$$

Le tableau (III-2) illustre les constantes élastiques des composés Na_2Po à pression et température nulles.

Tableau III-2 : Les constantes élastiques C_{ij} (en GPa), le module de cisaillement G (en GPa), le module de Young E (en GPa), le coefficient de Poisson ν , le facteur d'anisotropie A et le rapport de Pugh B_0/G de composés Na_2Po .

	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B_0	G	E	ν	A	B_0/G
Nos calculs	29,59	12,06	8,76	17,90	8,76	22,59	0,29	0,999	2,04
Ref. [51]	29,61	12,0	8,78	17,87	8,79	22,66	0,28	0,999	2,03

Nos valeurs des constantes élastiques de Na_2Po calculées respectent les critères de stabilité mécanique [53]. Ce qui indique que ce composé est mécaniquement stable.

Pour un cristal isotrope, le facteur d'anisotropie A est égal à " 1 ", alors que n'importe quelle valeur plus petite ou plus grande que " 1 ", ce qui indique que le composé étudié est un matériau quasi isotrope. L'importance de la déviation de " 1 " est une mesure du degré d'anisotropie élastique possédé par le cristal. A partir de tableau

(III-2), nous pouvons observer que la valeur calculée du facteur d'anisotropie A de Na_2Po est pratiquement égale à l'unité, ce qui indique sa caractéristique d'isotropie élastique.

La valeur du coefficient de Poisson typique pour les matériaux covalents est environ de 0,1, tandis que pour les matériaux ioniques est environ de 0,25 [54]. Pour le matériau étudié (Na_2Po) la valeur correspondante de ν est de 0,29, c'est-à-dire une forte contribution ionique dans la liaison atomique pour ce composé. Le module de cisaillement obéisse à la relation typique $G = 0,9B$, mais on sait que $G = 0,6B$ pour les matériaux ioniques [54]. Ceci indique que ce composé est fortement ionique.

Selon la proposition de Pugh [55] la valeur critique du rapport B/G qui sépare le comportement ductile et fragile des matériaux est égal à 1,75 (Fragile $< 1,75 <$ ductile). Le rapport B/G pour le composé Na_2Po est supérieur à cette valeur, ce qui classifié comme un matériau ductile. Les valeurs trouvées par nos calculs concernant les propriétés élastiques sont en bon accord à ceux trouvées par N.Baki et al. [51].

Le module de Young E , qui est le rapport entre la contrainte de traction et la déformation, est la mesure de la résistance (rigidité) d'un solide élastique à un changement de sa longueur [56, 57] et fournit une mesure de la résistance aux chocs thermiques. La valeur calculée de E (à partir du tableau III-2) indique que le composé Na_2Po présente une faible rigidité.

III-5. Les propriétés électroniques

III-5-1. La structure de bande

Les propriétés électroniques des matériaux proviennent du calcul de la structure de bande et de la densité des états électroniques qui ont été réalisés suivant les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin, dont les bandes de valence et les bandes de conduction sont séparées par une bande interdite ou on dit gap d'énergie.

L'analyse des structures électroniques d'un composé permet de préciser son caractère isolant, conducteur ou semi-conducteur ainsi que la nature précise des liaisons

entre les atomes constituant le solide. Cette analyse permet une bonne compréhension des différentes propriétés du matériau à l'échelle macroscopique.

Le calcul des propriétés électroniques sont effectués en utilisant l'approximation GGA-PBE et l'approximation TB-mBJ. La structure de bande calculée le long de points de haute symétrie dans la zone de Brillouin pour Na_2Po est représentée sur la figure (III-3). Les profils de la structure de bande du Na_2Po sont en bon accord à ceux obtenues par N.Baki et al. [51].

A partir de la figure (III-3), il est clair que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont situés au même point de symétrie Γ , ce qui correspond à un gap direct (Γ - Γ).

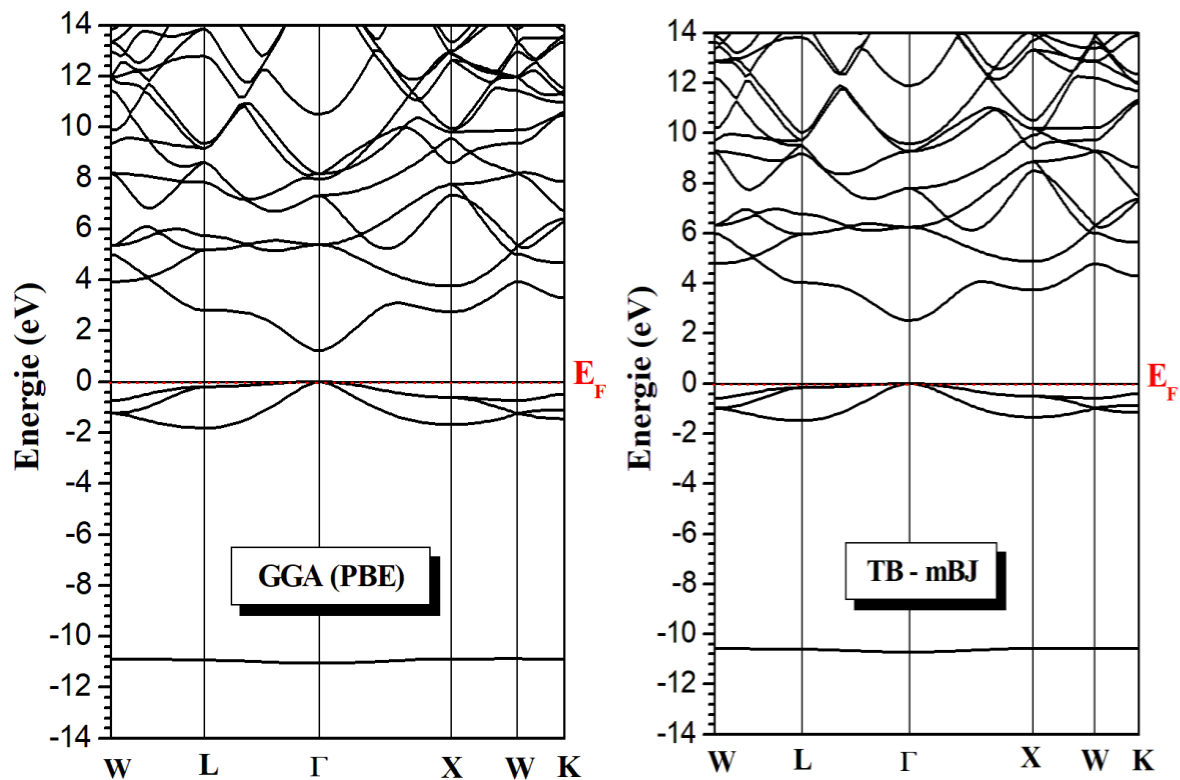


Figure III-3 : Structures de bande électronique de Na_2Po obtenus par GGA-PBE et TB-mBJ .

Les valeurs calculées des principales bandes interdites directes et indirectes à pression nulle sont présentées dans le tableau (III-3).

Tableau III-3 : Les valeurs de gaps directs et des gaps indirects (en eV) de Na₂Po.

	$\Gamma-\Gamma$	L-L	X-X	K-K	W-W	$\Gamma-L$	$\Gamma-X$	$\Gamma-K$	$\Gamma-W$
GGA ^a	1.25	3.01	3.38	7.76	4.66	2.80	2.74	3.29	3.93
TB-mBJ ^a	2.51	4.17	4.23	4.62	5.53	4.01	3.74	4.28	4.77
GGA ^b	1.23					2.81	2.75		
TB-mBJ ^b	2.52					4.02	3.73		
EV-GGA ^b	1.94					3.31	3.56		
LMTO-LDA ^b	1.75					3.33	2.91		

a. Nos calculs, b. [51]

A partir du tableau on voit clairement que nos résultats sont en bon accord à ceux trouvés par N.Baki et al. [51]. L'approximation TB-mBJ a été utilisée afin d'avoir une estimation correcte de la bande interdite qui est généralement sous-estimée par la GGA en raison de sa forme simple qui n'est pas suffisamment flexible pour obtenir la forme exacte du potentiel d'échange-corrélation. L'approximation TB-mBJ donne une bande interdite plus grande que celles obtenues par les autres approximations.

III-5-2. La densité d'état électronique

La densité d'état électronique (DOS) est l'une des propriétés électroniques les plus importantes. On peut la considérer comme un moyen de déchiffrement. La détermination des spectres de densité d'états totale et partielle nous permet de :

- Mieux comprendre la structure de bande.
- Connaître la nature et les états responsables des liaisons.
- Connaître le type d'hybridation.
- Déterminer le caractère prédominant pour chaque région.

Afin de considérer l'origine électronique des structures de bandes, dans notre étude nous avons réalisé un calcul des densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) de Na₂Po, en utilisant l'approximation TB-mBJ. Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure (III-3). Le niveau de Fermi ($E_F = 0.0$ eV) est pris comme origine des énergies est indiquée par une ligne verticale.

D'après la figure (III-4), la densité d'état totale (TDOS) montre clairement l'existence de trois régions :

- La première région située entre $-10,88$ eV et $-10,44$ eV cette région est plus basse, profonde et très étroite est entièrement due au d'états « s » de polonure Po.
- La deuxième région située entre $-1,50$ eV et le niveau de Fermi (Au-dessus de la bande de valence), est principalement due au d'états « p » de Po.
- La troisième région située entre le niveau de Fermi et 12 eV c-à-d la bande de conduction, cette bande est vide à basse énergie (niveau de Fermi à $3,67$ eV) et à partir de $3,67$ eV à 12 eV est due à l'hybridation des états « s » de Na et des états « s et p » de Po.

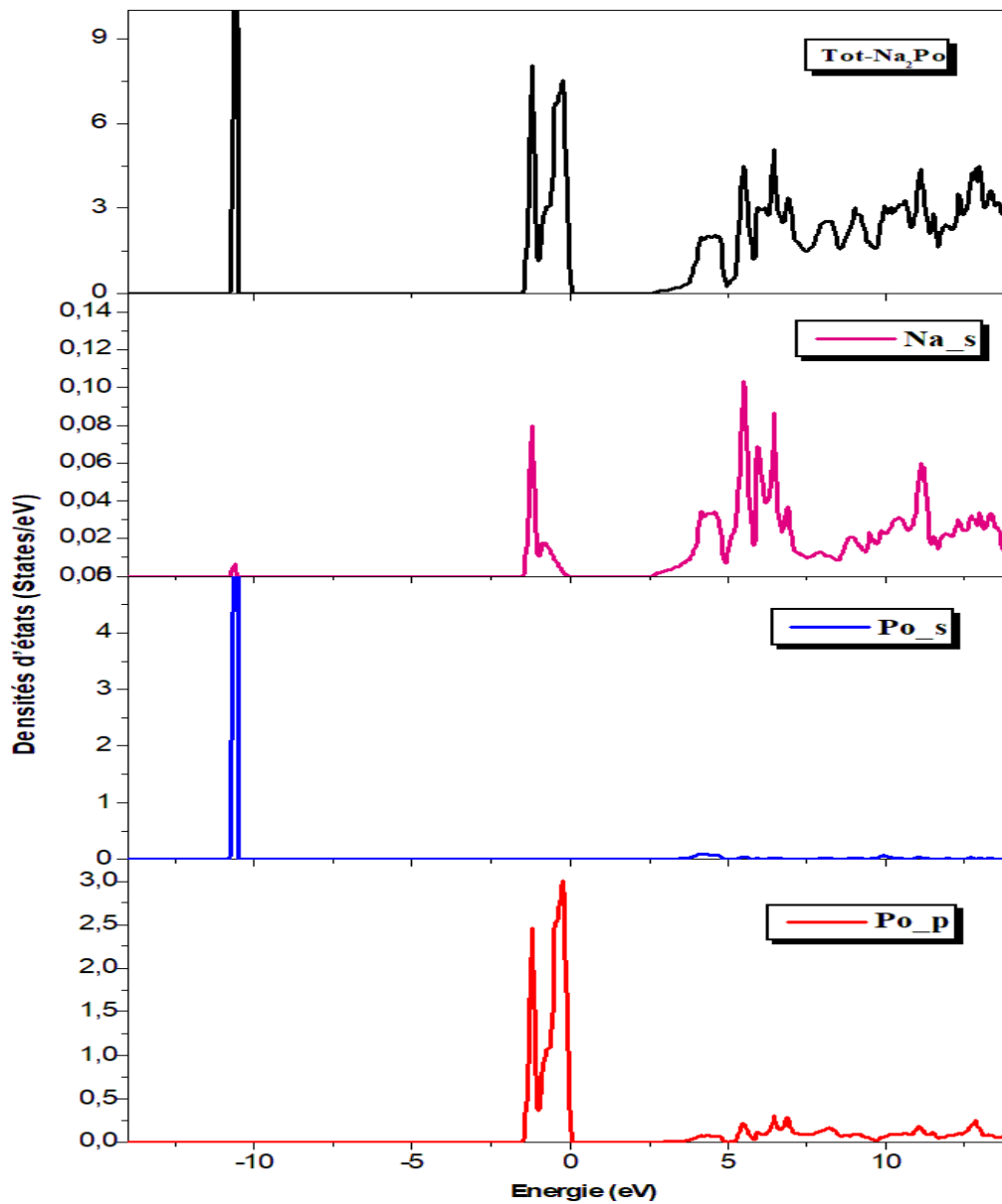


Figure III-4 : Densités d'états totales (TDOS) et partielles (Partial DOS) du composé Na_2Po , obtenues par l'approximation TB-mBJ.

III-6. Propriétés optiques

III-6-1. Fonction diélectrique

Les propriétés optiques de la matière peuvent être décrites par la fonction diélectrique complexe, qui représente la réponse d'un système à un champ électromagnétique externe. La connaissance des parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique permet de calculer les différentes fonctions optiques telles que l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption et permet donc de prévoir le

comportement de l'onde à l'intérieur du matériau. La fonction diélectrique complexe [58, 59] peut être exprimée comme suit :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{III-10})$$

Où $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ sont respectivement la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique. La partie imaginaire de la fonction diélectrique représente l'absorption optique dans le milieu. La partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour le composé Na_2Po sont illustrés sur la Figure (III-5).

Si nous examinons la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique, nous pouvons voir clairement que cette partie croît progressivement et atteint un maximum à 4,2 eV, puis une forte diminution suivie par un pic situé à 5,6 eV. Cette partie devienne même négative entre 6,5 eV et 10 eV et atteint une valeur minimale avant d'augmenter lentement en amplitude aux hautes énergies. Le passage de la partie réelle de la fonction diélectrique par le niveau zéro se produit à 14,06 eV. Cette énergie représente l'énergie (fréquence) du plasma [60].

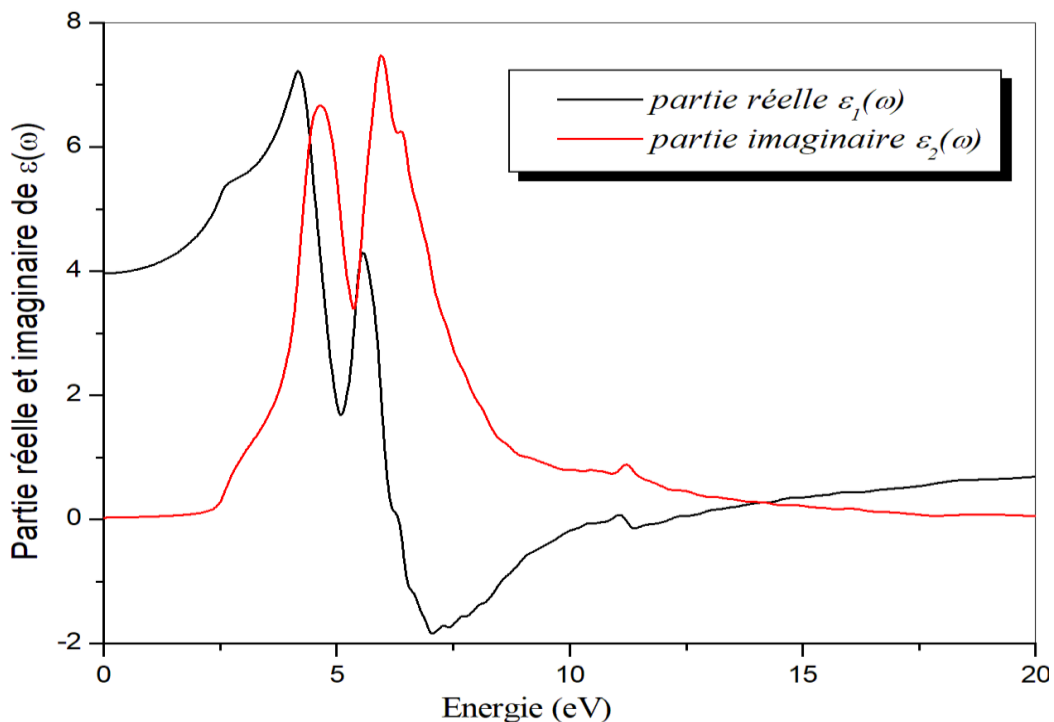


Figure III-5 : Partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique de Na_2Po .

La valeur statique de la composante réelle, $\varepsilon_1(0)$, correspond à la constante diélectrique du matériau et peut être décrite dans une plage restreinte d'énergie. Cette valeur est responsable de la forte réponse du matériau aux rayonnements électromagnétiques incident. Pour le composé Na_2Po , cette valeur est égale à 3,98, elle est en accord avec la valeur obtenue par N. Baki et al. (4,2) [51].

Quand on analyse les pics de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique à pression zéro, on peut localiser le pic de seuil au niveau d'énergie 2,51 eV. L'énergie de ce pic est reliée aux transitions directes entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction au voisinage du point de haute symétrie (Γ) du composé et la valeur de cette énergie est très proche de la bande interdite électronique estimée, ce qui confirme la précision de nos résultats. Le pic principal est localisé à environ 5,97 eV, Il est difficile de définir les transitions optiques reliées aux différents pics d'énergies puisque beaucoup de transitions directes ou indirectes peuvent être trouvés dans la structure de bande avec une énergie correspondant au même pic.

La détermination des deux parties de la fonction diélectrique nous permet d'évaluer d'autres propriétés optiques telles que l'indice de réfraction $n(\omega)$, la réflectivité $R(\omega)$ et la fonction de la perte d'énergie $L(\omega)$.

III-6-2. L'indice de réfraction

L'interaction de la lumière avec le milieu est exprimée par l'indice de réfraction complexe :

$$N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) \quad (\text{III-11})$$

où $n(\omega)$ est l'indice de réfraction réel et $k(\omega)$ est le coefficient d'extinction, appelé également l'indice d'atténuation. Ils peuvent être déduits à partir des deux équations suivantes :

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

$$\text{et} \quad k(\omega) = \left[-\frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2}}{2} \right]^{1/2} \quad (\text{III-13})$$

Les spectres de l'indice de réfraction et de coefficient d'extinction pour Na_2Po sont représentés dans la figure (III-6).

La valeur statique de l'indice de réfraction $n(0)$ est d'environ 2,0 et en bon accord à ce trouvée par N. Baki et al. [51]. La figure (III-6) montre que la variation de $n(\omega)$ suit celle de $\varepsilon_1(\omega)$ à mesure que l'énergie du rayonnement incident augmente. Toutefois, contrairement à $\varepsilon_1(\omega)$, $n(\omega)$ reste toujours positif, et le matériau apparaît transparent aux hautes fréquences. D'autre part, il y a deux pics maximaux situés à 4,29 eV et 5,71 eV, correspondant à la réfraction maximale dans la région UV.

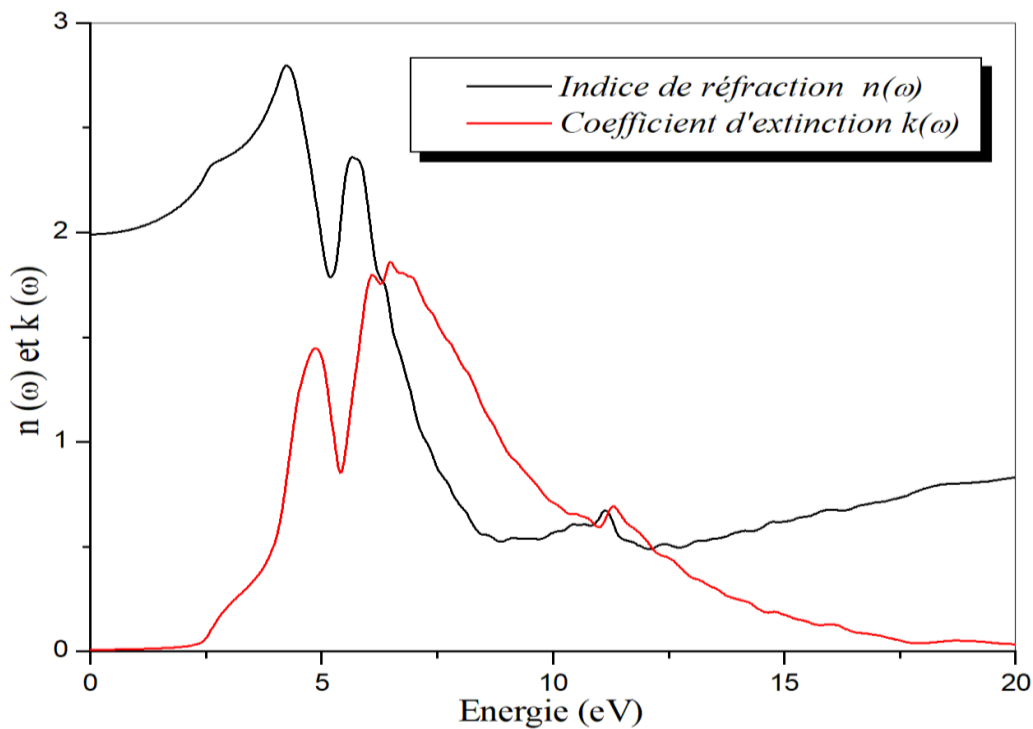


Figure (III-6) : Indice de la réfraction et coefficient d'extinction de Na_2Po .

III-6-3. La réflectivité optique

La réflectivité $R(\omega)$ est calculée à partir de l'équation suivante :

$$R(\omega) = \left[\frac{\varepsilon^{1/2}(\omega) - 1}{\varepsilon^{1/2}(\omega) + 1} \right]^2 \quad (\text{III-14})$$

La figure (III-7) montre la réflectivité optique $R(\omega)$ de composé Na_2Po . La réflectivité à fréquence nulle $R(0)$ est de 0,11. Le spectre de réflectivité augmente progressivement

dans les régions infrarouge et visible, puis plus rapidement dans l'UV, avec un maximum situé à 8,30 eV. La réflectivité diminue jusqu'à presque zéro pour des énergies photoniques supérieures à 18 eV.

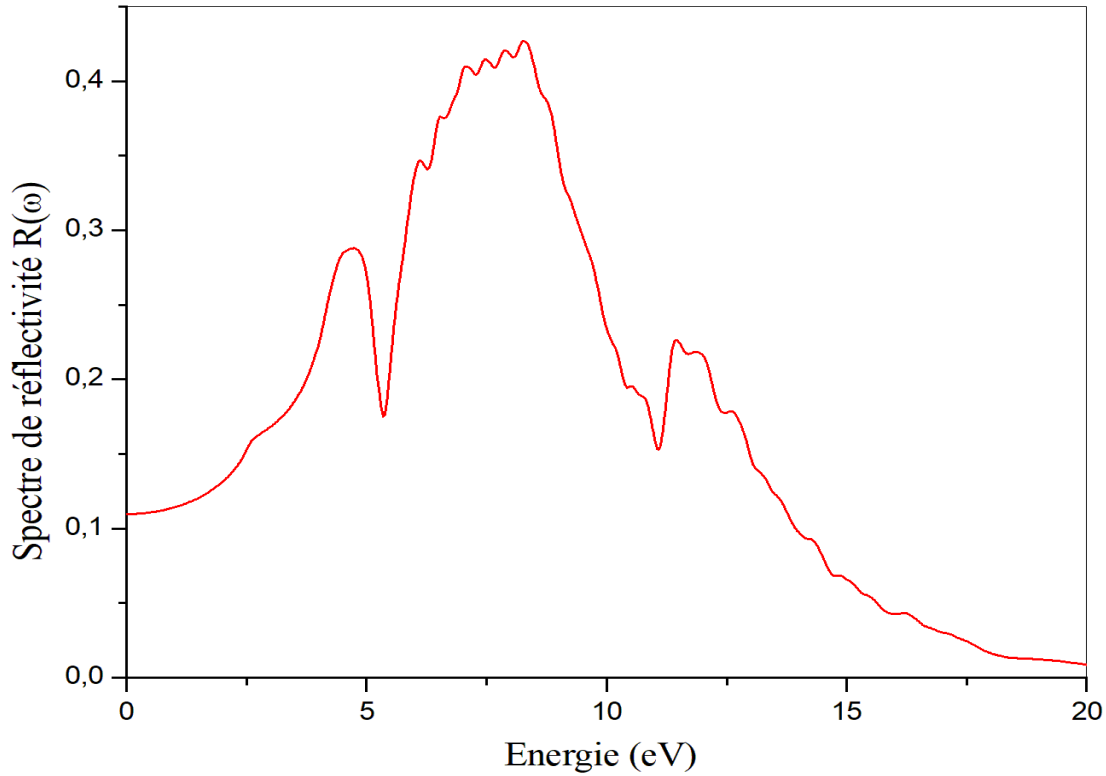


Figure III-7 : Réflectivité optique $R(\omega)$ de Na_2Po .

III-6-4. La perte d'énergie

La perte d'énergie $L(\omega)$ est calculée à partir de l'équation suivante :

$$L(\omega) = \left[\frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} \right] \quad (\text{III-15})$$

La figure (III-8) montre la perte d'énergie $L(\omega)$ de composé Na_2Po . Le pic principal dans le spectre de perte l'énergie $L(\omega)$ sont situé à environ 12,86 eV pour le Na_2Po . Ce pic correspond à la réduction abrupte du spectre de réflectivité.

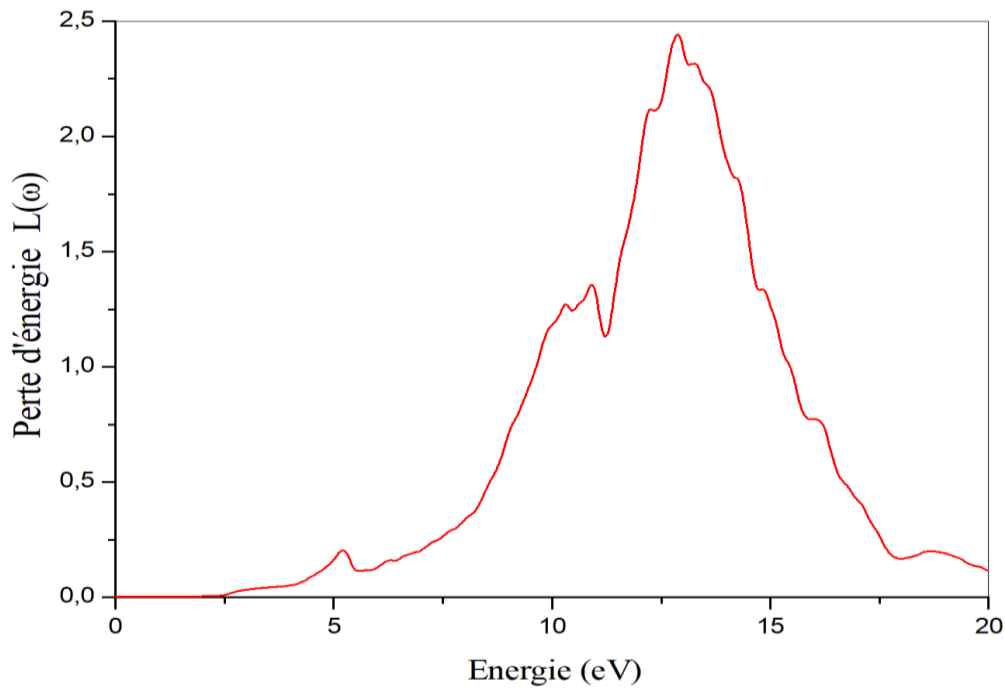


Figure III-8 : Perte d'énergie $L(\omega)$ de Na_2Po .

III-7. Propriétés thermodynamiques

Pour étudier les propriétés thermiques de composé étudié, le modèle quasi-harmonique de Debye implémenté dans le programme Gibbs [61] est utilisé. Ce modèle qui prend moins de temps, est pratique pour donner diverses propriétés thermodynamiques après avoir entré les valeurs de l'énergie et de volume calculées à l'aide de GGA-PBE. Nous avons calculé les propriétés thermiques de Na_2Po sous haute température et haute pression dans l'intervalle 0 K à 50 K.

III-7-1. La capacité thermique

L'étude de la capacité thermique à volume constant C_V d'une substance est courante et utile en physique de la matière condensée [62, 63], car elle peut fournir des informations essentielles pour ses propriétés vibrationnelles et de nombreuses autres applications.

La variation de la capacité thermique C_V en fonction de la température à des pressions de 0, 5, 10, 15 et 20 GPa est illustrée sur la figure (III-9). On constate que pour $T < 200$ K, la capacité thermique C_V dépend à la fois de la température et de la pression. On voit clairement que C_V augmente lorsque la température augmente (C_V augmente rapidement à basse température). À température élevée ($T > 200$ K), C_V augmente très lentement, et tend vers la limite de Petit et Dulong [64], C_V approche de $74,42 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

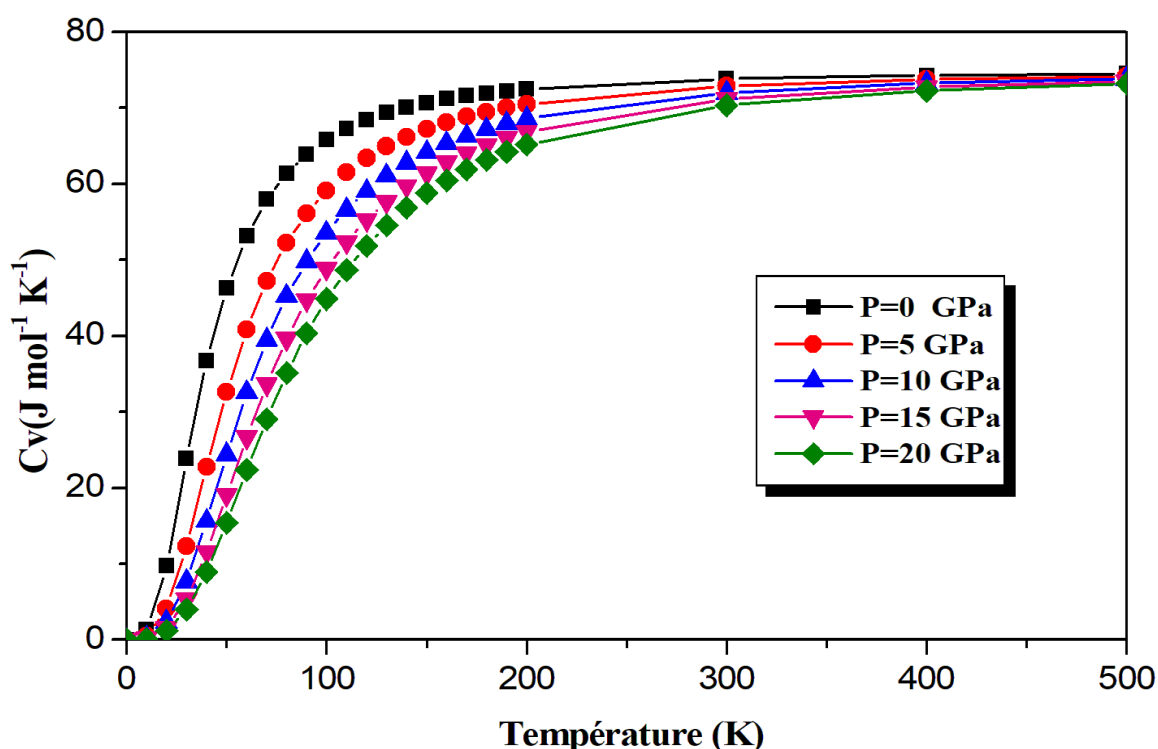


Figure III-9 : Variation de la chaleur spécifique C_V avec la température pour différentes pressions de Na_2Po .

III-7-2. Le coefficient de dilatation thermique

La figure (III-10) représente le coefficient de dilatation thermique (α) en fonction de la température pour différentes pressions pour le Na_2Po . On remarque que le coefficient de dilatation thermique (α) augmente avec l'augmentation de la température. À pression constante, le coefficient de dilatation thermique α augmente fortement avec la température jusqu'à 200 K. on constate également qu'à température plus élevée

l'augmentation devient considérablement plus petite et α tend vers une lente augmentation linéaire. À pression nulle et à 300 K (les conditions ambiantes), le coefficient de dilatation thermique α est de $10,77 \times 10^5 \text{ K}^{-1}$.

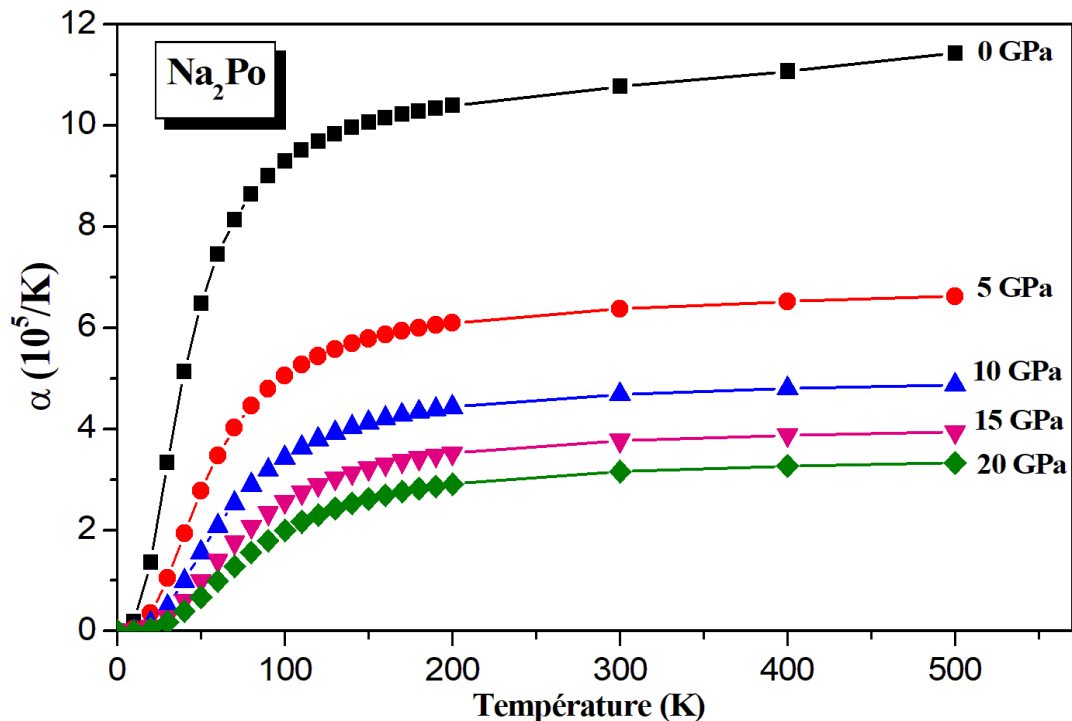


Figure III-10 : Variation de la dilatation thermique en fonction de température pour différentes pressions pour Na_2Po .

Les effets de la température sur le module de compressibilité (B) à différentes pressions sont illustrés sur la figure (III-11). On observe clairement qu'à une pression donnée, le module de compressibilité sont quasiment constant pour des températures T comprises entre 0 K et 50 K, et pour $T > 50$ K, le module de compressibilité diminue avec l'augmentation de la température.

Lorsque la pression P augmente, le module de compressibilité B augmente à une température donnée.

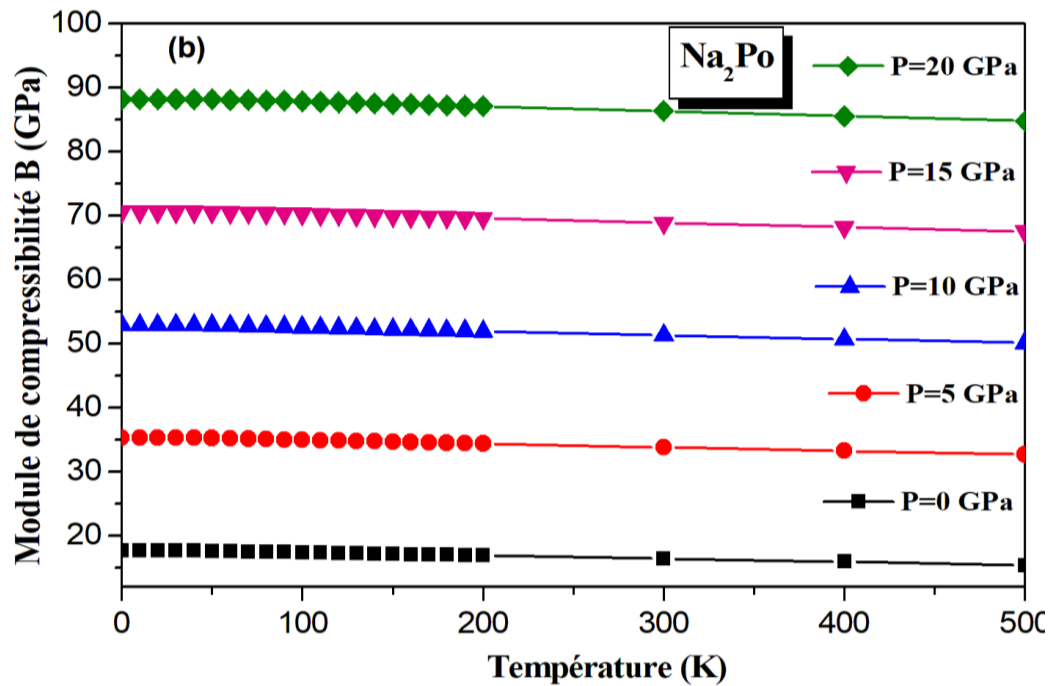


Figure III-11 : Variation du module de compressibilité B en fonction de température pour différentes pressions pour Na_2Po .

III-7-4. La température de Debye

La température de Debye (θ_D) est une grandeur très importante dans le modèle quasi harmonique de Debye, qui est liée à de nombreuses propriétés telles que les constantes élastiques, la dilatation thermique, la température de fusion et la chaleur spécifique. La température de Debye à $P = 0$ GPa et $T = 0$ K est de 163,58 K, cette valeur est en bon accord avec la valeur de 163,5 K obtenue par N. Baki et al. [51].

La variation de La température de Debye avec la température et la pression est illustrée dans la figure (III-12), cette figure montre que θ_D diminue lorsque la température augmente. On peut constater aussi que la température de debye est presque constante dans l'intervalle de 0 à 50 K, puis diminue linéairement avec l'augmentation de la température à pression constante. La température de Debye est proportionnelle au module de compressibilité.

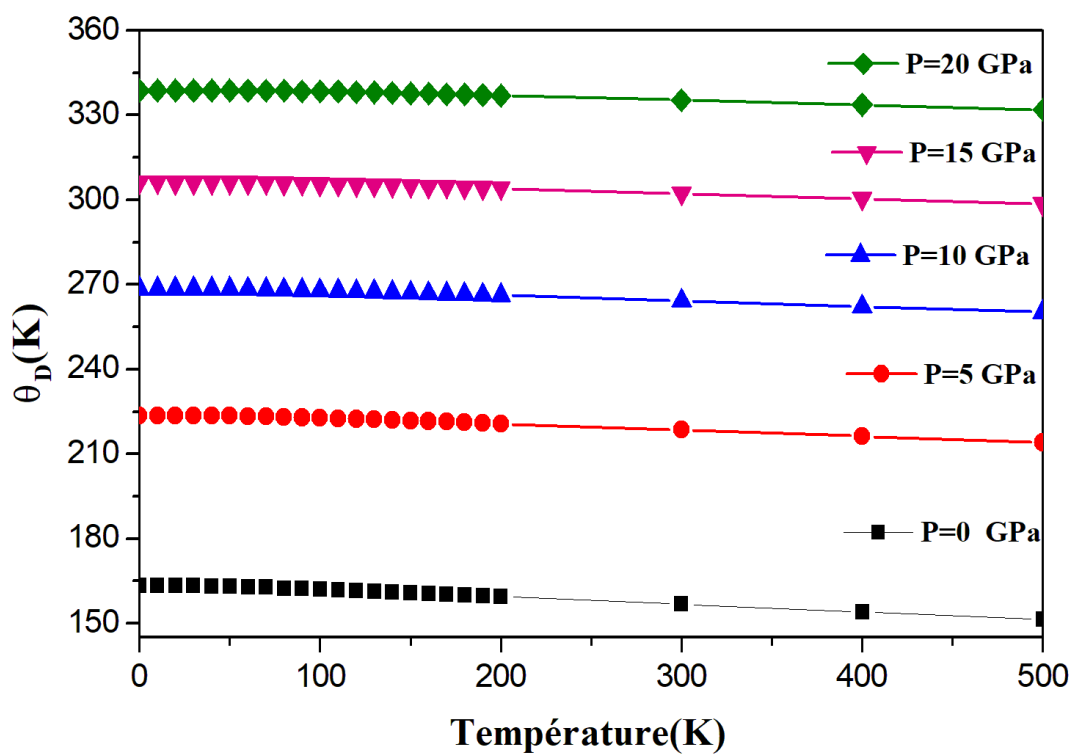


Figure III-12 : Variation de la température de Debye avec la température pour différentes pressions pour Na_2Po .

Conclusion générale

Dans ce travail nous avons utilisé la méthode des ondes planes linéairement augmentés avec un potentiel total (FP-LAPW), en traitant le potentiel d'échange et de corrélation par l'approximation de gradient généralisé (GGA) et l'approximation TB-mBJ pour calculer quelques propriétés physiques composé Na_2Po . Les principales conclusions sont résumées ci-dessous :

1. Les propriétés de l'état fondamental calculées, telles que le paramètre de réseau a_0 , le module de compression B_0 et sa dérivée B_0' par rapport à la pression concordent bien avec les données disponibles dans la littérature.
2. Les constantes élastiques calculées montrent que Na_2Po est élastiquement stable, tandis que le coefficient de Poisson calculé indique clairement que ce composé peut être classé parmi les matériaux ductiles et ioniques. Le composé Na_2Po est élastiquement isotrope.
3. La structure de bande calculée montre que le Na_2Po est un matériau à gap direct. Cependant, nous avons constaté que le potentiel TB-mBJ donne un gap globalement plus large que ce calculé avec GGA-PBE.
4. Les propriétés optiques de Na_2Po sont calculés. Afin de déterminer la partie réelle qui nous aide à déterminer la valeur de la constante diélectrique statique et la partie imaginaire de la fonction diélectrique qui nous renseigne sur les différentes transitions optiques.
5. Les propriétés thermodynamiques du Na_2Po sont étudiées dans la gamme de températures de 0 à 500 K à différente pression. Ces propriétés dépendent à la fois de la température et de la pression.

Références

- [1] P. A. M. Dirac, *Proc. Roy. Soc. (London)* 123, 714 (1929).
- [2] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B* 864, 136 (1964).
- [3] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140, A 1133 (1965).
- [4] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 87, 457 (1927).
- [5] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 24, 89 (1928).
- [6] V. Fock, *Z. Phys.* 61, 126 (1930); 62, 795 (1930).
- [7] J. P. Perdew, A. Zunger: *Self-interaction correction to density-functional approximation for many-electron systems. Phys Rev B*, 23(10):5048, (1981).
- [8] L. H. Thomas . *Proc. Cambridge Philos . Soc.*, 23, 542 – 548, (1928).
- [9] E. Fermi . *Z. Phys .*, 48, 73 (1928) .
- [10] Ceperley and B .J. Alder. *Phys. Rev. Lett.* , 45, 566, (1980).
- [11] L. Hedin and B. I. Lundqvist. *J. phys. Rev. C* 4, 2064 (1971).
- [12] C. Pisani, R. Dovesi, C. Roetti, *Hartree–Fock Ab-Initio Treatment of Crystalline System*, (Springer- Verlag, 1986).
- [13] P. Bagno, O. Jepsen, O. Gunnarsson, *Phys. Rev. B* 40, 1997 (1989).
- [14] P. Dufec, P. Blaha, V. Sliwko, K. Schwarz, *Phys. Rev. B* 49, 10170 (1994).
- [15] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B*, **33**, 8800 (1986).
- [16] J. P. Perdew, In *Electronic Structure of Solids* (P. Zieche, H. Eschrig, Academic Verlag, Berlin, 11 (1991)).
- [17] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B*, 45, 13244 (1992); J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 46, 6671 (1992).
- [18] J. P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [19] J. P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 82, 2544 (1999).
- [20] I. V. Solov'yev, N. Hamada, K. Terakura, *Phys. Rev. B*, 53, 7158 (1996).
- [21] I. V. Solov'yev, P. H. Dederichs, I. Mertig. *Phys. Rev. B*, 52, 13419 (1995).

Références

- [22] O . Gunnarsson and K . Schönhammer. *Handbook of the Physics and Chemistry of the Rare Earth*, volume 10. Elsevier, Amsterdam, (1987).
- [23] J. Zaanen and G. A. Sawatzky. *Can. J. Phys*, 65:1262, (1987).
- [24] S.L. Dudarev, G.A. Button, S. Y. Savrasov, Z . Szotek, W. M. Temmerman, and A.P. Sutton. *Phys. Stat Sol .*, 166:429, (1998).
- [25] Z. Fang, I . V. Solovyev, H. Sawada, and K. Terakura. *Phys. Rev. B*, 59:762, (1999).
- [26] P.Blaha, K.Schwarz, J.Luitz, Wien2k, A Full Potentiel Linearized Augmented Plane Wave Package for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Austria, (2001).
- [27] P. Bendt et A. Zunger, *Phys. Rev*, B 26, 3114 (1982).
- [28] J. C. Slater, *Advance in quantum Chemistry* 1, 35 (1964).
- [29] J. C. Slater, *The Self. Consistent field for Molecules and Solids*, édité par McGraw-Hill (New York, 1974).
- [30] W. Kohn, *Rev. Mod. Phys.* 71, 1253 (1999).
- [31] I. Tsidilkovski, *Band Structure of Semiconductor* .19, 35 (1982).
- [32] O. K. Anderson,ys. *Rev. B* 12, 3060 (1975).
- [33] P. Blaha, K. Schwarz, P. Herzig, *Phys. Rev. Lett.* 54, 1192 (1985).
- [34] K. Schwarz, *Solid State and Material Science* 13, 211 (1987).
- [35] M. Methfessel, *Phys. Rev. B* 38, 1537 (1988).
- [36] L. F. Mattheiss, D. R. Hamman, *Phys. Rev. B* 33, 823 (1986).
- [37] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, *Numerical Recipes* (Cambridge University Press, Cambridge) (1986).
- [38] S. Geodecker, *Phys. Rev. B* 47, 9881 (1993).
- [39] Weinert, *J. Math. Phys.* 22, 2433 (1981).
- [40] P. Blaha , K. Schwarz, *Hyperf.Interact.* 52, 153 (1989).
- [41] P. Dufek, P. Blaha, K. Schwarz, *Phys. Rev. Lett.* 3545 (1995).
- [42] K. Schwarz, C. Abrosch- Draxl, P. Blaha, *Phys. Rev. B* 42, 2051(1990).
- [43] B. Winkler, P. Blaha, K. Schwarz, *A. Miniralogist* 81, 545 (1996).

Références

- [44] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. 74, 1387 (1995).
- [45] X. G. Wang, W. Weiss, S. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlgl, Phys. Rev. Lett. 81, 1038 (1998).
- [46] B. Kohler, S. Wilke, M. Scheffler, R. Kouba, C. Ambrosch- Draxl, Compt. Phys. Commun. **94**, 31(1996).
- [47] F. Tran, P. Blaha, Rev. Lett. 102, 226401 (2009).
- [48] E. Zintl, A. Harderand, and B. Dauth, Z. Elektrochem. 40, 588 (1934).
- [49] H.V. Moyer, Polonium (Oak Ridge: United States Atomic Energy Commission, 1956).
- [50] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30, 244 (1944)
- [51] N. Baki el al. Journal of Electronic Materials, Vol. 45, N0. 1,2016.
- [52] M.J. Mehl, Phys. Rev. B 47, 2493 (1993). M.J. Mehl, Phys. Rev. B 47, 2493 (1993).
- [53] J. Wang and S. Yip, Phys. Rev. Lett. 71, 4182 (1993).
- [54] J. Haines, J. M. Leger, G. Bocquillon, Annu. Rev. Matter. Res. **31**, 1 (2001)
- [55] S. F. Pugh, Philos. Mag. 45, 823(1954).
- [56] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, Eighth Ed., John Wiley & Sons Inc., 2005.
- [57] A. Yildirim, H. Koc, E. Deligoz, Chin. Phys. B 21 (2012) 037101.
- [58] M. Poumellec, R. Mecury and C. Dupas (Dunod, Paris) (1983).
- [59] W.R.L. Lambrecht and B. Segall, Phys. Rev. B 51, 13516 (1995).
- [60] M. Fox, Optical Properties of Solids, Academic Press; New York (1972).
- [61] M.A. Blanco, E. Francisco, and V. Luana, Comput. Phys. Commun. 158, 57 (2004).
- [62] A. Yildirim, H. Koc, E. Deligoz, Chin. Phys. B 21 (2012) 037101.
- [63] S.F. Pugh, Philos. Mag. 45 (1954) 43.
- [64] A.T. Petit, P.L. Dulong, Ann. Chim. Phys. 10 (1819) 395.

Abstract

In this work we calculated the structural, elastic, electronic and thermodynamic properties of Na_2Po with the linearized augmented plane waves (LAPW) method implemented in the Wien2k code and based on the density functional theory (DFT). The exchange-correlation potential was treated with the generalized gradient approximation of Perdew-Burke and Ernzerhof (PBE-GGA) and the modified Becke-Johnson potential (TB-mBJ) were also applied to improve the electronic band structure calculations. the equilibrium lattice constant a , the bulk modulus B and its pressure derivative B' are in good agreement with the theoretical calculations. The elastic constants and their related quantities such as Young's modulus, shear modulus, Poisson's ratios and Pugh ratios have been determined by using the variation of the total energy with strain. From the elastic parameters, it is inferred that this compound is brittle and covalent in nature. The calculation of the electronic band structure show that Na_2Po has a direct energy band gap ($\Gamma-\Gamma$) and the TB-mBJ approximation yields larger fundamental band gaps compared to those of PBE-GGA. Optical constants, including the dielectric function, optical reflectivity, refractive index and electron energy loss were calculated for radiation up to 20 eV. The thermodynamic properties of Na_2Po are studied in the temperature range of 0 to 500 K at different pressures.

Keywords: structural properties, elastic constants, density of states, optical properties.

Résumé

Dans ce travail, nous avons calculé les propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermodynamiques de composé Na_2Po à l'aide de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) implémentée dans le code Wien2k et basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le potentiel d'échange-corrélation a été traité par l'approximation du gradient généralisé de Perdew-Burke et Ernzerhof (PBE-GGA), et le potentiel de Becke-Johnson modifié (TB-mBJ) a également été appliqué pour améliorer les calculs de la structure de bandes électroniques. La constante de maille à l'équilibre a , le module de compressibilité B et sa dérivée par rapport à la pression B' sont en bon accord avec les calculs théoriques. Les constantes élastiques et leurs grandeurs associées, telles que le module de Young, le module de cisaillement, les coefficients de Poisson et les rapports de Pugh, ont été déterminées à partir de la variation de l'énergie totale en fonction de la déformation. L'analyse des paramètres élastiques suggère que ce composé est ductile et ionique de nature. Le calcul de la structure de bande électronique montre que Na_2Po possède une bande interdite directe ($\Gamma-\Gamma$) et que l'approximation TB-mBJ conduit à des bandes interdites fondamentales plus larges que celles

obtenues avec PBE-GGA. Les constantes optiques, notamment la fonction diélectrique, la réflectivité optique, l'indice de réfraction et les pertes d'énergie des électrons, ont été calculées pour un rayonnement jusqu'à 20 eV. Les propriétés thermodynamiques de Na₂Po sont étudiées dans la gamme de températures de 0 à 500 K sous différentes pressions.

Mots-clés : propriétés structurales, constantes élastiques, densité d'états, propriétés optiques.

ملخص

في هذا العمل، قمنا بحساب الخصائص البنيوية والمرنة والإلكترونية والديناميكية الحرارية لمركب Na₂Po باستخدام طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً (LAPW) المطبقة في برنامج Wien2k والمستندة إلى نظرية الكثافة الوظيفية (DFT). تمت معالجة كمون التبادل والترابط باستخدام تقريب التدرج المعمم (PBE-GGA)، كما تم تطبيق كمون المعدل (TB-mBJ) لتحسين حسابات بنية النطاق الإلكتروني. يتوافق ثابت الشبكة عند الاتزان a ، معامل الانضغاط B ، ومشتقه الأولى بالنسبة للضغط B' بشكل جيد مع الحسابات النظرية. تم تحديد الثوابت المرنة والكميات المرتبطة بها، مثل معامل Young معامل cisaillement ، ونسب Poisson، ونسب Pugh، من خلال تغير الطاقة الكلية مع الإجهاد. يشير تحليل المعاملات المرنة إلى أن هذا المركب قابل أن هذا المركب قابل للسحب والأيونية. تُظهر حسابات بنية النطاقات الإلكترونية أن لمركب Na₂Po فجوة نطاق مباشرة ($\Gamma-\Gamma$)، وأن تقريب TB-mBJ يؤدي إلى فجوات نطاق أساسية أوسع من تلك المحسوبة باستخدام PBE-GGA. وقد حُسبت الثوابت البصرية، بما في ذلك دالة العزل الكهربائي، والانعكاسية الضوئية، ومعامل الانكسار، وفقدان طاقة الإلكترون، للإشعاع حتى 20 eV. كما دُرست الخصائص الديناميكية الحرارية لمركب Na₂Po في نطاق درجة حرارة من 0 إلى 500 K تحت ضغوط مختلفة.

الكلمات المفتاحية: الخصائص البنيوية، الثوابت المرنة، كثافة الحالات، الخصائص البصرية.