



كلية العلوم
FACULTE DES SCIENCES ET SCIENCES
DEPARTEMENT DE SCIENCE DE LA MATIÈRE

Mémoire de MASTER

Domaine : Science de la matière
Filière : Physique des matériaux
Option : Physique des matériaux

Par:

BESSAS Awatif

THEME

L'étude des propriétés de $BaTeM_2O_9$ ($M = Mo$ ou W) par la méthode PAW

Soutenu publiquement devant le jury composé de:

Mr. HALIT Mohamed	M.C.A	Président
Mr. LOKBAICHI Ahmed	M.A.A	Examineur
Mr. LAGOUN Brahim	M.C.B	Encadreur
Mr. ARAR Rabie	M.C.B	Co-encadreur

Remerciements

Tout d'abord , et avant tout Je tiens à remercier "dieu" le tout puissant et le clément de me avoir donné assez de courage et de force pour élaborer et présenter ce modeste travail .

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mon encadreur Monsieur LAGOUN Brahim, pour avoir encadré efficacement ce mémoire. Je le remercie pour ses discussions utiles et fructueuses, ses conseils ainsi que ses compétences scientifiques qui m'ont été très précieuses. Je le remercie pour sa disponibilité permanente durant toute la période d'élaboration de ce travail.

Je tiens à remercier Monsieur ARAR Rabie pour ses conseils précieux et ses qualités humaines.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur HALIT Mohamed maitre de conférences à l'université de Laghouat, et Mr LOKBAICHI Ahmed maitre assistant à l'université de Laghouat, d'avoir accepté de juger ce travail.

J'adresse aussi mes remerciements les plus sincères à ma sœur Aicha pour leur précieux conseils et aides durant les années de mes études.

Pour tous ceux, qui ont participé de près ou de loin à l'élaboration de ce présent travail ici l'expression de profonde gratitude, qu'il s'assurent que mes plumes resteront éternellement inexpertes pour leur exprimer mes chaleureux remerciements.

Awatif

Dédicace

Merci au bon dieu qui mon permis de réaliser ce modeste travail.

*A mon cher père, ma très chère mère, mes chères sœurs et mon cher frère
qui par leurs encouragements et leur soutien m'ont aide à arriver au bout
du chemin de ma vie.*

A mes amis

*A tous mes enseignants qui m'ont contribue à ma formation pendant toute
ma scolarité et surtout mon enseignant Mr LAGOUN Brahim qui mon aide
beaucoup.*

A ceux qui m'aiment au nom de dieu

A tous qui m'ont aidé de prés ou de loin.

A toute la promotion Master Physique de l'année universitaire 2015/2016.

A la mémoire de mon grand père Boukhalkal Abdel Allah.

SOMMAIRE

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

Chapitre I : **M**atériaux pour l'optique non linéaire

I.1. Introduction	5
I.2. L'optique non linéaire	6
I.2.1. Génération de second harmonique (GSH)	8
I.3. Les applications des matériaux d'optiques non linéaires	9
I.4. Matériaux pour l'optique non linéaire	10
I.4.1. BaTeM_2O_9 ($M = \text{Mo}^{6+}$ ou W^{6+}).....	12
I.5. conclusion	15
Références	16

Chapitre II : **T**héorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

II.1. Introduction	17
II.2. L'équation de Schrödinger	17
II.3. Approximation de Born-Oppenheimer	20
II.4. Approximations basées sur la fonction d'onde	21
II.4.1. L'approximation de Hartree	21
II.4.2. Approximation Hartree-Fock	22
II.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT	24
II.5.1. Principe de la théorie.....	24

II.5.1.1. la densité électronique	24
II.5.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn	25
II.5.3. L'approche de Kohn-Sham	28
II.5.4. Choix d'une fonctionnelle d'échange-corrélation	29
II.5.4. 1. L'approximation locale de la densité (LDA)	29
II.5.4. 2. L'approximation de gradient généralisé (GGA)	30
II.6. Implémentation de la DFT pour les systèmes cristallins	31
II.6.1. Echantillonnage de la zone de Brillouin	32
II.6.2. Les fonctions de la base	33
II.6.2.1. Les ondes planes et la méthode du pseudo potentiel	34
II.6.2.1.1. Pseudo-potentiels à norme conservée	36
II.6.2.1.2. Ultra-doux	37
II.6.2.2. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées LAPW	38
II.6.2.3. Méthode PAW (projector augmented wave)	41
II.6.2.3. 1. Principe de la méthode PAW.....	41
II.6.2.3. 2. Perturbation de la Fonctionnelle de la densité dans l'approche PAW.....	46
II.7 Conclusion.....	47
Références	48

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1. Introduction.....	51
III.2. Etude de convergence	51
III.2.1. Convergence de l'énergie de coupure (E_{cut}).....	52
III.2.2. Convergence de l'énergie de coupure Pawecutdg	53

III.2.3. Convergence des points k (nkpt)	55
III.3. Propriétés structurales	57
III.4. Structure électronique	62
III.5. Propriétés élastiques	67
III.6. Propriétés d'optiques linéaires	76
III.7. Conclusion	76
Références	78
Conclusion générale	79

LISTE DES FIGURES

Fig. I.1	Expérience de Franken sur un cristal de quartz	5
Fig. I.2	Géométrie et diagramme d'énergie de la génération de second harmonique	9
Fig. I.3	La maille de (a) β -BTM, (b) β -BTW	13
Fig. I.4	La maille de (a) α -BTM, (b) α -BTW	14
Fig. I.5	La maille de γ -BTM	14
Fig. II.1	L'échantillonnage de la première zone de Brillouin	33
Fig. III.1	La maille de (a) β -BTM, (b) β -BTW	51
Fig. III.2	L'étude de convergence de E_{tot} en fonction de E_{cut} pour le β -BTM	52
Fig. III.3	L'étude de convergence de E_{tot} en fonction de E_{cut} pour le β -BTW	52
Fig. III.4	L'étude de convergence de E_{tot} en fonction de $Pawecutdg$ pour le β -BTM	54
Fig. III.5	L'étude de convergence de E_{tot} en fonction de $Pawecutdg$ pour le β -BTW	54
Fig. III.6	L'étude de convergence de E_{tot} par rapport le nombre de points dans IBZ pour le β -BTM	56
Fig. III.7	L'étude de convergence de E_{tot} par rapport le nombre de points dans IBZ pour le β -BTW	56
Fig. III.8	La structure de bande de β -BTM	64
Fig. III.9	La structure de bande de β -BTW	64

Fig. III.10	La densité électronique totale est les densités partielles de β -BTM	66
Fig. III.11	La densité électronique totale est les densités partielles de β -BTW	66
Fig. III.12	Le vecteur de réseau de Bravais de notre système (β -BTM)	68
Fig. III.13	La variation de l'énergie en fonction de déformations pour le D_1	70
Fig. III.14	La variation de l'énergie en fonction de déformations pour le D_2	71
Fig. III.15	La variation de l'énergie en fonction de déformations pour le D_3	72
Fig. III.16	La variation de l'énergie en fonction de déformations pour le D_4	73
Fig. III.17	La variation de l'énergie en fonction de déformations pour le D_5	74
Fig. III.18	La variation de l'énergie en fonction de déformations pour le D_6	75

LISTE DES TABLEAUX

Tab. III.1	L'étude de convergence de E_{tot} en fonction de E_{cut} pour le β -BTM	53
Tab. III.2	L'étude de convergence de E_{tot} en fonction de E_{cut} pour le β -BTW.....	53
Tab. III.3	L'étude de convergence de E_{tot} (Ha) vs $Pawecutdg$ (Ha) pour le β -BTM...	55
Tab. III.4	L'étude de convergence de E_{tot} (Ha) vs $Pawecutdg$ (Ha) pour le β -BTW...	55
Tab. III.5	L'étude de convergence de E_{tot} par rapport nkpt pour le β -BTM	57
Tab. III.6	L'étude de convergence de E_{tot} par rapport nkpt pour le β -BTW	57
Tab. III.7	Les paramètres de maille expérimental et calculer en (A°) pour le BTM...	58
Tab. III.8	Les paramètres de maille expérimental et calculer en (A°) pour le BTW	58
Tab. III.9	Les coordonnées réduites expérimentale et calculer de β -BTM	59
Tab. III.10	Les coordonnées réduites expérimentale et calculer de β -BTW	60
Tab. III.11	Les distances interatomiques de β -BTM	61
Tab. III.12	Les distances interatomiques de β -BTW	62
Tab. III.13	Les paramètres de maille calculée pour le D_1	69
Tab. III.14	Les paramètres de maille calculée pour le D_2	70
Tab. III.15	Les paramètres de maille calculée pour le D_3	71
Tab. III.16	Les paramètres de maille calculée pour le D_4	72
Tab. III.17	Les paramètres de maille calculée pour le D_5	73
Tab. III.18	Les paramètres de maille calculée pour le D_6	74

Tab. III.19 Les constants élastiques expérimentaux et calculées (GPa)	75
Tab. III.10 Les indices de réfraction expérimentaux et calculées	76

Introduction générale

Il y a tout juste cinquante ans le physicien Théodore Maiman mettait au point une source lumineuse d'un genre nouveau : le LASER « Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation » [1]. Les sources lumineuses ordinaires, comme le soleil ou les ampoules à incandescence émettent une lumière qui se propage dans toutes les directions de l'espace. La lumière observée est en réalité une superposition en un arc en ciel qui révèle de multiples ondes lumineuses, qui n'ayant pas été émises en même temps, oscillent de manières indépendantes les unes des autres. Au contraire, le laser permet de générer une lumière cohérente, monochromatique de forte intensité par émission stimulée [2]. Très vite, ces sources de lumière directionnelle ont permis aux physiciens d'explorer la structure de la matière dans des conditions jusque-là inaccessibles, de mettre en évidence des effets optiques inédits... Dans la foulée les lasers ont envahi notre vie quotidienne : lecteurs de disques, télécommunication, chirurgie oculaire et dermatologique... La révolution apportée par le laser ne fait pourtant que commencer. Einstein, qui en avait eu l'idée, aurait-il imaginé un tel succès ? Les sources laser les plus couramment utilisées sont les diodes laser avec un rendement énergétique élevé et une fabrication peu coûteuse. Cependant une diode laser a une couleur définie et invariable. Ces contraintes constituent un fort handicap lorsque les applications mettent en jeu l'utilisation de gammes spectrales étendues. Des centaines de diodes peuvent être alors nécessaires. Une solution pour diversifier les longueurs d'onde disponibles à partir des lasers actuels est en fait apparue très peu de temps après la démonstration de l'effet laser [3]. La première observation de phénomènes non linéaires en optique fut réalisée par Franken *et al.* en 1961 [4] juste un an après la mise au point du premier laser. Ils utilisèrent un cristal de quartz pour doubler la fréquence d'un faisceau laser à rubis par génération de son deuxième harmonique (GSH). Un faisceau laser de longueur d'onde 0,347 μm a ainsi été généré à partir d'un autre de longueur d'onde 0,694 μm . La lumière qui est issue des matériaux non linéaires présente toutes les caractéristiques de la lumière laser, avec l'avantage notable que l'on peut ajuster les fréquences émises à volonté et en atteindre d'autres inaccessibles avec les diodes laser. Ainsi, les matériaux non linéaires sont susceptibles de répondre aux besoins croissants en sources laser largement modulables. Ces débouchés ont motivé la recherche de nouveaux matériaux pour l'optique non linéaire (ONL) et l'amélioration des performances des sources laser [5].

L'équipe "matériaux pour l'optique" développe une stratégie d'ingénierie cristalline qui a pour but la réalisation de nouvelles structures non centrosymétriques favorables aux propriétés non linéaires. La démarche est basée sur la compréhension des règles encourageant l'obtention de structures non centrosymétriques. De plus, ces composés doivent présenter non seulement de bonnes propriétés optiques mais aussi de grandes stabilités chimique, thermique et mécanique. Un autre point, qui tendrait à rendre le composé plus intéressant, serait que son domaine de transparence soit plus étendu vers l'infrarouge afin de prendre en compte les applications dans les fenêtres II et III de transparence de l'atmosphère (3-5 μm et 8-12 μm) .

Le marché des cristaux ONL a connu ces dernières années une extension exceptionnelle car il a connu un taux de croissance annuel moyen de 17,1% durant la période 2005-2009, ce marché il a passé de 856.1 millions de dollars en 2005 à 1.656 million de dollars en 2009. La figure. 1 présente l'évolution du marché mondial des matériaux ONL pendant cette période par type [6].

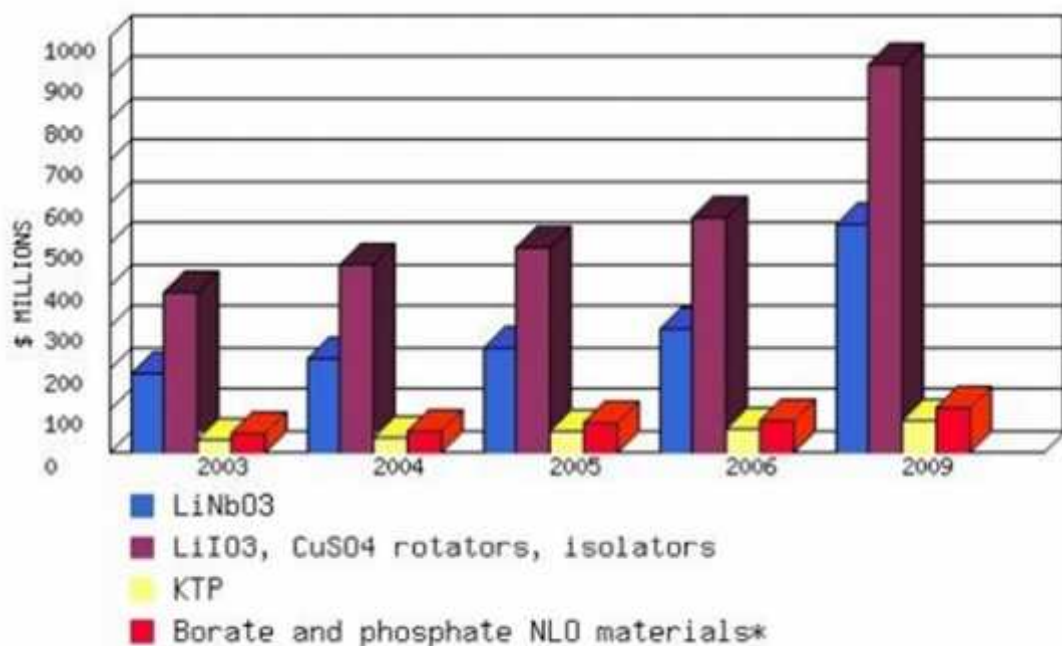


Figure. 1: le marché mondial des cristaux ONL par type

Ce mémoire est constitué de huit chapitres qui sont brièvement résumés ici :

Le chapitre I introduit les principales notions de l'optique non linéaire et les exigences requises pour les matériaux ONL, puis une mise au point sur les deux matériaux $\text{BaTeMo}_2\text{O}_9$ et BaTeW_2O_9 et leurs intérêts dans le domaines d'optique non linéaire ONL.

Le chapitre II présente les fondements théoriques de l'outil de la simulation utilisé, à savoir la DFT et principalement sur la théorie moderne de la polarisation et la théorie de la fonctionnelle de la densité perturbé DFPT, développés récemment.

Le chapitre III a consacré aux résultats obtenues pour les matériaux étudiés: $\text{BaTeMo}_2\text{O}_9$ et BaTeW_2O_9 , par la méthode PAW basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité perturbé DFPT. Pour chaque matériau, on est présenté une étude de convergence sur les paramètres de calculs, puis les propriétés structurales, électroniques, élastiques, optique et les propriétés non linéaires.

Pour finir sont données les conclusions des travaux et les perspectives réalisés.

RÉFÉRENCES

- [1] Maiman, T.: Stimulated optical radiation in ruby. *Nature* **187** (1960) 493-494.
- [2] La lumière quantique. *Les dossiers de La Recherche* **38** (2010) Février 2010.
- [3] Y. Suffren, Synthèses et études structurales de complexes à oxo-anion de l'iode (v): vers de nouveaux matériaux pour l'optique non linéaire quadratique, thèse doctorat, Université de GRENOBLE, 2010.
- [4] Franken, P. A.; Hill, A. E.; Peters, C. W.; Weinreich, G.: Generation of Optical Harmonics. *Phys. Rev. Lett.* **7**(4) (1961) 118-119.
- [5] P.Delphine, Ingénierie cristalline pour l'optique non linéaire quadratique : iodates métalliques, Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2006.
- [6] bcc Research report on: Non-Linear Optical Materials and Applications (2005) code : SMC019C.

Chapitre I

Matériaux pour l'optique non linéaire

« Les vrais hommes de progrès sont ceux qui ont pour point
de départ un respect profond du passé ».

Ernest Renan

I.1. Introduction

L'optique non linéaire a été découverte et étudiée en même temps que l'apparition des lasers. En 1960, Maiman et son équipe mettent au point le premier laser à rubis ($\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}^{3+}$) qui révolutionne les phénomènes liés à l'interaction de la lumière avec la matière, c'est ainsi qu'un matériau peut dorénavant modifier la longueur d'onde autrement que par de simples phénomènes d'absorptions et d'émissions [1]. Mais ce n'est qu'après l'invention du laser en 1961 que Franken et ses collaborateurs ont mis en évidence le premier phénomène d'optique non linéaire communément appelé génération de second harmonique (doublement de fréquence) dans un cristal de quartz mettant en jeu l'émission laser du rubis (Figure I.1) [2].

Le cristal de quartz soumis à un rayonnement incident de longueur d'onde $\lambda = 694 \text{ nm}$ (rouge), réémet un rayonnement de longueur d'onde $\lambda/2 = 347 \text{ nm}$ (bleu) avec un rendement de conversion très faible de 10^{-8} J . Le faisceau incident n'est pas entièrement transformé, le cristal réémet aussi la longueur d'onde initiale. Les deux longueurs d'onde sont recueillies séparément sur une plaque photographique grâce à la présence d'un prisme optique en amont.

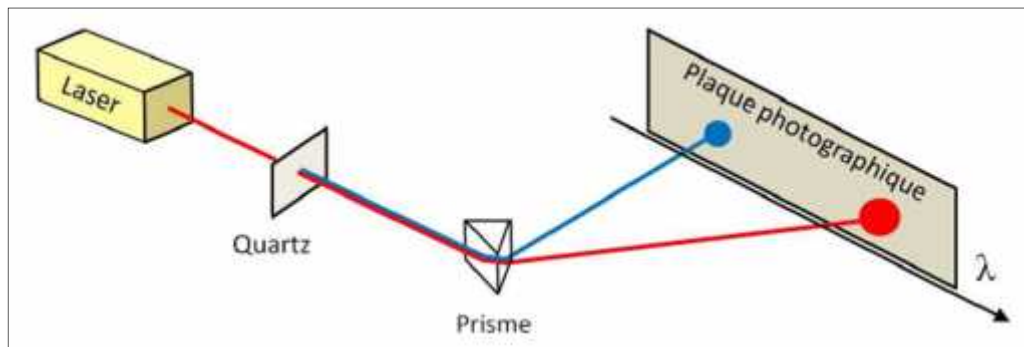


Figure I.1. Expérience de Franken sur un cristal de quartz [2].

Les lasers sont des sources de lumières cohérentes, caractérisées par une monochromaticité, une grande directionnalité ainsi qu'une forte intensité produite par émission stimulée permettant l'observation des effets non linéaires, tel que la sommation ou différence de fréquences. Le développement de nouveaux dispositifs optiques a permis de

disposer de nouvelles sources de rayonnements cohérents couvrant un large domaine allant de l'ultraviolet à l'infrarouge lointain grâce au phénomène d'oscillation paramétrique optique (OPO) [3-5]. Par exemple, lorsqu'un matériau dit « doubleur » de fréquence ν est soumis à une longueur d'onde λ , il est capable de générer une fréquence 2ν par génération de second harmonique.

I.2. L'optique non linéaire

L'optique non-linéaire concerne les processus apparaissant lorsqu'un milieu matériel est soumis à un faisceau lumineux suffisamment intense pour modifier la réponse du milieu au champ électromagnétique comme dans le cas des lasers. A l'inverse de l'optique linéaire, il sera donc impossible de caractériser la réponse du milieu par des coefficients indépendants de la puissance d'excitation comme l'indice de réfraction ou le coefficient d'absorption. Le domaine de l'ONL c'est développé rapidement après son début en 1961. Cette évolution c'est étendu au domaine théorique et aux applications des dispositifs ONL. Historiquement, juste après l'expérience de Franken et collaborateurs plusieurs études théoriques ont été formulées d'un point de vue classique et quantique [2].

Un matériau soumis à l'action d'un champ électrique d'une onde électromagnétique est le siège d'une polarisation induite qui représente entièrement sa réponse à l'excitation par le rayonnement, Par conséquent deux grands ensembles des phénomènes résultent:

- Lorsqu'une onde lumineuse peu intense se propage dans un matériau, elle excite les électrons du milieu qui vibrent à la même fréquence que l'excitation, et qui réémettent ensuite une onde de même fréquence optique, la polarisation P reste proportionnelle au champ E . C'est le domaine de l'optique linéaire. Dans ce cas, la polarisation macroscopique induite par l'onde optique s'exprime de façon linéaire en fonction du champ électrique sous la forme :

$$P = P_0 + \epsilon_0 \cdot c^{(1)} \cdot E \quad (I.1)$$

avec:

P_0 la polarisation spontanée du matériau,

ϵ_0 la permittivité du vide

$\mathbf{C}^{(1)}$ la susceptibilité électrique linéaire du matériaux (un tenseur d'ordre deux).

L'équation (I.1) ne fait apparaître qu'un seul terme de champ, il n'est donc pas possible de coupler plusieurs ondes incidentes. C'est le domaine de l'optique linéaire. Elles traversent le milieu sans changement de fréquence.

- Les fortes intensités lumineuses émises par les lasers provoquent une anharmonicité des mouvements de vibration des électrons autour de leurs positions d'équilibre. L'électron réémet donc des ondes de fréquences différentes de celles de son excitation. La polarisation dévie alors du régime linéaire. La réponse est dite « non linéaire ». La polarisation P doit alors être développée en fonction des puissances croissantes du champ électrique:

$$P = P_0 + \epsilon_0 \cdot (\mathbf{C}^{(1)} \cdot E + \mathbf{C}^{(2)} \cdot E \otimes E + \mathbf{C}^{(3)} \cdot E \otimes E \otimes E \dots) \quad (\text{I.2})$$

$$P = P_0 + P^{(1)} + P^{(2)} + P^{(3)} \dots = P^L + P^{NL} \quad (\text{I.3})$$

Dans cette expression, $\mathbf{C}^{(1)}$ représente la susceptibilité linéaire, tandis que les quantités $\mathbf{C}^{(2)}$, $\mathbf{C}^{(3)}$ sont appelées *susceptibilités non linéaires* du milieu (respectivement d'ordre 2 et 3). Elles sont représentées par un tenseur de rang $n+1$. P^L est la polarisation linéaire et P^{NL} la polarisation non linéaire. Le signe $\otimes$ désigne un produit tensoriel.

- La susceptibilité d'ordre 1, $\chi^{(1)}$, est associée aux propriétés optiques linéaires. Les parties réelle et imaginaire sont respectivement liées à l'indice de réfraction linéaire n_0 et à l'absorption linéaire des matériaux.
- La susceptibilité d'ordre 2, $\chi^{(2)}$, décrit le non linéarité quadratique. $\chi^{(2)}$ est un tenseur de rang 3 qui n'induit aucune polarisation quadratique dans les matériaux isotropes optiquement. La polarisation d'ordre 2 est à l'origine des processus du second ordre comme par exemple la génération de la somme de fréquences, la génération du second harmonique, la génération de la différence de fréquences, l'effet Pokels, etc.

- La susceptibilité d'ordre 3, $\chi^{(3)}$, décrit la non linéarité cubique dont la partie réelle est liée à l'indice de réfraction non linéaire n_2 et la partie imaginaire est reliée à l'absorption à deux photons β . Les principaux processus liés à la polarisation non linéaire d'ordre 3 sont : la génération du troisième harmonique, l'effet Kerr optique, les diffusions Raman et Brillouin stimulées, l'absorption à deux photons, le mélange à quatre ondes dégénéré.

Les phénomènes étudiés principalement dans ce travail portent sur les effets non linéaires du second ordre communément nommés effets non linéaires de la susceptibilité quadratique $\epsilon^{(2)}$ qui correspond au Le troisième terme de l'équation (I.2), c'est le plus facile à mettre en œuvre. Dans ce cas, les ondes cohérentes excitées dans le milieu auront des fréquences produites par un mélange de fréquences [3]. La polarisation du second ordre est donnée dans le domaine fréquentiel par :

$$P^{(2)}(\omega_3) = \epsilon_0 \cdot \epsilon^{(2)} \cdot E_1(\omega_1) \otimes E_2(\omega_2) \quad (I.4)$$

où $\omega_3 = \omega_1 \pm \omega_2$ ce qui est à l'origine des phénomènes d'optique non linéaire quadratique.

Les phénomènes d'optique non linéaire quadratique est exclusif pour les cristaux (molécules) non centrosymétrique. À l'aide des cristaux non centrosymétrique, on peut réaliser la somme ou la différence des fréquences de deux lasers comme on peut obtenir à partir d'un seul laser la second harmonique, ou toute une plage de fréquence en utilisant le phénomène d'oscillation paramétrique optique (OPO) [3-5].

Plusieurs phénomènes apparaissent simultanément dans le milieu, ce qu'est intéressant dans notre cas est la génération du second harmonique GSH.

I.2.1. Génération de second harmonique (GSH)

La génération de second harmonique (également appelé doublement de fréquence) est un processus d'optique non linéaire dans lequel des photons interagissant avec un matériau non linéaire sont combinés pour former de nouveaux photons avec le double de l'énergie, donc avec le double de la fréquence ou la moitié de la longueur d'onde des photons initiaux [6].

Considérons un faisceau laser de fréquence ω et d'intensité I_1 (fondamental), incident sur un milieu non-linéaire (figure I-2). La polarisation du second ordre $P^{(2)}$ induit tout au long du cristal une onde laser cohérente de fréquence 2ω et d'intensité I_2 .

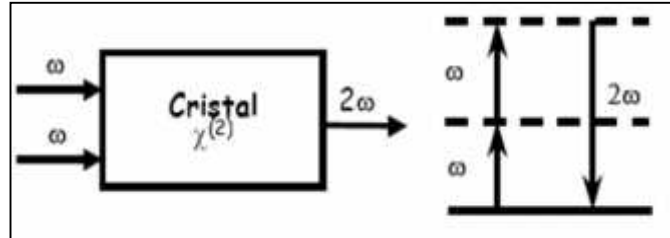


Figure I.2. Géométrie et diagramme d'énergie de la génération de second harmonique.

Le problème d'efficacité de conversion est lié principalement à l'accord de phase entre l'onde incidente ω et l'onde émise 2ω ne progressant pas de façon constructive dans le matériau en raison d'indices de réfraction différents. Ainsi il n'y a pas de conservation de la quantité de mouvement et de l'énergie. D'autre part, du fait de la double réfraction, les deux faisceaux ne sont pas parfaitement superposés ce qui a un effet direct sur le rendement de la conversion. Cependant certains matériaux peuvent atteindre un taux d'efficacité dépassant 50% en conversion au cours du processus de génération de deuxième harmonique avec des puissances laser modérées. Pour obtenir un taux maximal de conversion, il faut trouver les directions d'accord de phase pour chaque matériau considéré [7].

I.3. Les applications des matériaux d'optiques non linéaires

Les phénomènes ONL permettent de nombreuses applications dans les domaines de l'optique intégrée, des télécommunications, du stockage optique de l'information, de la spectroscopie, de la médecine (diagnostics médicaux et scalpels laser), de la télémétrie, de la détection de polluants mais aussi de l'armement.

Les matériaux actuellement utilisés ont des applications qui vont du proche UV, en passant par le domaine du visible au proche infrarouge autour de la première fenêtre de transparence de l'atmosphère utilisée par les télécommunications (1.33-1.5 μm) : projection couleur, stockage optique haute densité, communications sous-marines, etc. Il existe deux autres fenêtres de transparence de l'atmosphère dans le moyen IR, les fenêtres II (3-5 μm) et

III (8-12 μm) qui peuvent présenter de nouvelles applications en particulier dans le domaine de l'armement avec le développement de dispositifs anti-vision infrarouges (lampes de forte intensité et lasers divers) [8] ou encore pour améliorer les systèmes anti-missiles équipant les avions militaires et de ligne.

Au vue des orientations politiques prises ces dernières années dans le but de préserver notre planète et lutter efficacement contre les pollutions atmosphères, de nouvelles applications ont été envisagées. Des matériaux ONL ont été développés pour être insérés dans des systèmes de détection de polluants, d'aérosols, d'agents chimiques, de gaz toxiques et/ou à effet de serre dans l'atmosphère. Ainsi le dispositif LIDAR (Light Detection Ranging) a été conçu justement dans cette idée. Les principaux polluants atmosphériques absorbent dans la gamme de transparence II, offrant des signatures uniques de leur présence [9]. Pour pouvoir détecter ces polluants, les sources laser doivent être capables d'émettre dans ce domaine.

I.4. Matériaux pour l'optique non linéaire

Au cours de la décennie qui a suivi l'invention du laser, un intérêt considérable a mis l'accent sur la conception et la synthèse des matériaux non centrosymétriques (NCS) et des matériaux polaires, particulièrement les oxydes inorganiques à cause de leurs propriétés fonctionnelles importantes technologiquement, comme la piézoélectricité, pyroélectricité, ferroélectricité et surtout pour la génération du second harmonique (SHG) en optique non linéaire (NLO).

Pour qu'un matériau présente un intérêt pour L'ONL, il doit satisfaire aux critères suivants [10]:

- ♦ *Le non centrosymétrie*: Cette condition est nécessaire pour l'apparition d'effets liés à la non-linéarité optique du deuxième ordre comme la génération de seconde harmonique.
- ♦ *L'anisotropie*: Il est nécessaire d'utiliser un matériau anisotrope pour parvenir à réaliser l'accord de phase.

♦ *La transparence*: Les cristaux pour l'ONL doivent être extrêmement transparents dans le domaine des fréquences d'intérêt.

♦ *La stabilité chimique et thermique*: Ces deux critères sont importants afin de ne pas endommager le traitement de surface et de résister à l'élévation de température due à l'utilisation du rayonnement laser.

♦ *Le bon comportement mécanique*: Un matériau avec une bonne dureté permet de pourvoir l'usiner sans créer de défauts.

♦ *Seuil de dommage élevé*: Ce paramètre est important car les phénomènes non linéaires nécessitent l'utilisation de flux lumineux très intenses.

Les critères de choix pour la recherche de matériaux pour l'ONL quadratique seront donc un compromis entre toutes ces différentes conditions nécessaires à l'optimisation des propriétés. Ainsi, si l'efficacité est importante, le couplage entre les électrons du matériau et l'onde lumineuse incidente est fort (création d'une polarisation forte) impliquant une absorption et une diminution de la transparence. Cette interdépendance des différentes propriétés du matériau caractérise le compromis transparence-efficacité-stabilité [7].

La chimie des cristaux ONL a fait, elle aussi des pas géants. Dans la course vers de nouveaux matériaux ONL, pour obtenir une meilleure qualité, une plage plus étendue de fréquence et un domaine de transparence plus élargie pour des applications plus exigeantes. Le premier critère que doit accomplir un matériau est la non centrosymétrie, alors que la probabilité d'avoir un tel composé inorganique est de 20% seulement. Dans les années 70's les recherches ont prouvé que pour augmenter la probabilité d'avoir des matériaux avec une structure acentriques il faut prendre une des voies suivantes [11]:

- L'utilisation de polyèdre de type MO_n comme unité efficace contenant des cations qui possèdent l'effet Jahn-Teller du second ordre, comme les métaux de transitions avec la configuration électronique d^{10} (Ti^{+4} , Nb^{+5} , Ta^{+5} , Mo^{+6} , W^{+6} , ...)
- Prendre des groupes ioniques avec un doublet électronique libre (*lone paire*) stéréochimiquement actif comme unité efficace d'élaboration (IO_3^{-1} , TeO_x^{-n} , ...).
- L'emploi des groupements contenant des orbitales π , qui sont non centrosymétriques (BO_3^{-3} , $\text{B}_3\text{O}_6^{-3}$, ...).

- L'utilisation de cations métalliques porteurs d'un *lone paire* avec la configuration d^0 (Tl^+ , Pb^{+2} , Sn^{+2} , Sb^{+3} , Bi^{+3} , Se^{+4} , Te^{+4}).

Récemment, on a pu avoir une structure non centrosymétrique avec des cations possédant la configuration électronique $(n-1)d^{10} ns^0$ [12]. Il y a une nouvelle tendance dans la préparation des cristaux ONL, c'est de combiner deux éléments (ou plus) pour avoir des matériaux plus active pour l'ONL [13,14].

I.4.1. $BaTeM_2O_9$ ($M = Mo^{6+}$ ou W^{6+})

Les matériaux ONL quadratique ont attiré beaucoup d'attention grâce aux leurs applications sur le déplacement de fréquence, la modulation optique, les télécommunications et le traitement du signal. Les matériaux inorganiques sont largement utilisés dans ces applications dues à leur haut point de fusion, haute résistance mécanique et haut degré d'inertie chimique.

Récemment, une nouvelle classe des matériaux (NCS) a été synthétisée avec des cations des métaux de transitions avec la configuration électronique d^0 (Mo^{+6} ou W^{+6}) et des cations métalliques porteurs d'un *lone paire* (Se^{4+} or Te^{4+}). Les deux types d'ions sont susceptibles au l'effet Jahn-Teller du second ordre. Ces matériaux ont attiré des intérêts considérables dus à leur comportement diélectrique, ferroélectrique, piézoélectrique, électro-optique et propriétés du second ordre d'optique non linéaire, ainsi que ses applications potentielles associées [15-17].

L'un de ces matériaux NCS remarquables est le $BaTeM_2O_9$ ($M = Mo^{6+}$ ou W^{6+}) qui a été synthétisé la première fois par Ra et al. [18] grâce à un méthode de réaction à l'état solide. Ce matériau possède une propriété très importante que leur test sur poudre a montré que la réponse de la génération de seconde harmonique (SHG) est 600 fois à celle de α - SiO_2 . Les monocristaux à haute qualité optique ont été obtenu avec succès par la méthode "top-seeded solution growth (TSSG)" et leurs propriétés sont mesurées par le groupe de Tao. [17]. Le $BaTeMo_2O_9$ possède trois phases : la phase β qui est cristallisé dans le système monoclinique avec le groupe d'espace $P2_1$ ($n^\circ 4$). Les paramètres de maille sont les suivants: $a=5.5346 \text{ \AA}$, $b=7.4562 \text{ \AA}$, $c=8.8342 \text{ \AA}$, $\beta=90.897^\circ$ et $Z=2$ [20]. La structure cristalline de β -BTM est une structure en couches comprenant des octaèdres MoO_6 liés à des tétraèdres

TeO_4 , chaque deux couche ionique sont séparées par les cations Ba^{2+} pour maintenir l'équilibre de charge.

Pour le BaTeW_2O_9 possède seulement deux phases. la première phase β est également cristallisé dans le système monoclinique avec le groupe d'espace $P2_1$ (n° 4). Les paramètres de maille sont: $a=5,490\text{\AA}$, $b=7,446\text{\AA}$, $c=8,887\text{\AA}$, $\beta=90,370^\circ$ et $Z=2$ [20].

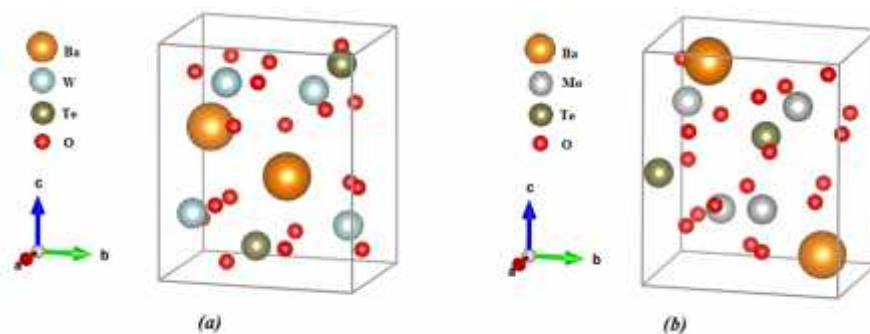
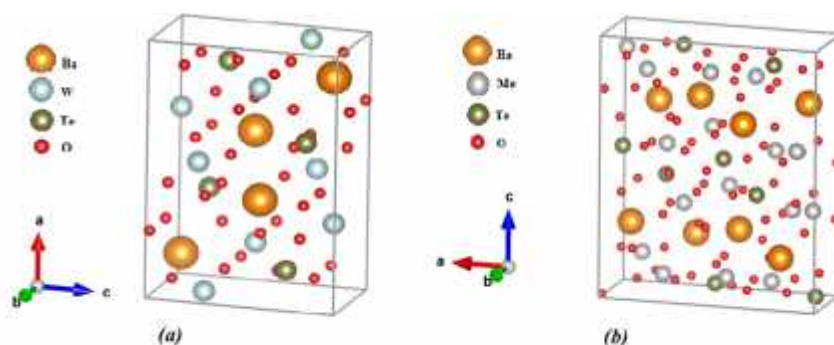


Figure. I.3. La maille de (a) β -BTM, (b) β -BTW.

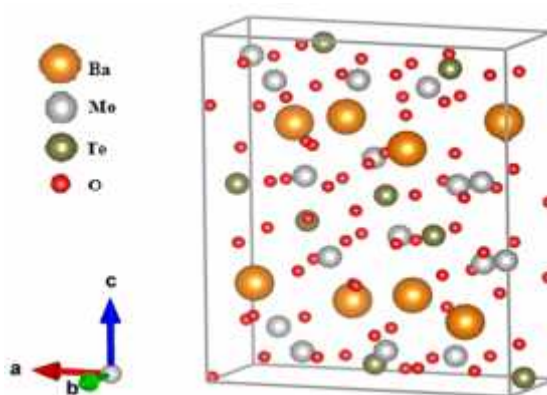
Un autre polymorphe de BTM (α -BTM) a été découvert au cours de la croissance de la β -BTM. Le cristal α - $\text{BaTeMo}_2\text{O}_9$ a été synthétisé par Zhang et al. [19], il appartient au système orthorhombique avec un groupe d'espace $Pca2_1$ (N° 29), avec $a = 14,8683\text{\AA}$, $b = 5,6636\text{\AA}$, $c = 17,6849\text{\AA}$, $V = 1489.21\text{\AA}^3$ et $Z = 8$. La phase β -BTM (monoclinique) subit une transition irréversible vers la phase α -BTM (orthorhombique) à 570° . La structure cristalline de α -BTM présente également une structure en couches de $(\text{Mo}_4\text{Te}_2\text{O}_{18})^{4-}$ intercalées avec les cations Ba^{2+} , où les couches sont constituées de tétramères Mo_4O_{20} et polyèdres TeO_x ($x = 3, 4$). Le Mo^{6+} et Te^{4+} sont susceptibles aux effets de Jahn Teller (SOJT) du second ordre.

La deuxième phase α -BTW cristallise dans le système orthorhombique avec un groupe d'espace $Pca2_1$ (N° 29). les paramètres de maille sont: $a= 13.9824\text{\AA}$, $b= 5.5774\text{\AA}$, $c= 9.8671\text{\AA}$ et $Z=4$.

Figure. I.4. La maille de (a) α -BTM, (b) α -BTW.

Même si les deux polymorphes sont similaires en termes de structure en couches, ils ont des unités structurales asymétriques différentes $(\text{BaTeMo}_2\text{O}_9)_m$, avec $m=1$ pour β -BTM et $m=2$ pour α -BTM. Autrement dit, β -BTM contient deux octaèdres MoO_6 et un polyèdre TeO_4 , tandis que le α -BTM est constitué de quatre MoO_6 octaèdre et deux polyèdres TeO_x ($x=3, 4$).

La diffraction des rayons X sous haute pression sur le cristal optique non linéaire α - $\text{BaTeMo}_2\text{O}_9$ (α -BTM) a fait apparaître une nouvelle forme polymorphe de γ -BTM [20]. Tout comme la phase β , la structure de γ - $\text{BaTeMo}_2\text{O}_9$ est cristallise dans le système monoclinique avec le groupe d'espace $P2_1$ (N° 29). Cette transition de phase de premier ordre de structure orthorhombique $Pca2_1$ à la nouvelle structure monoclinique $P2_1$ se produit sous pression 3,8 GPa. Le mécanisme de la transition de phase sous haute pression est attribué à la réponse de la pression anisotrope selon différentes directions cristallographiques.

Figure. I.5. La maille de γ -BTM.

BaTeM_2O_9 ($M = \text{Mo}^{6+}$ ou W^{6+}) appartient à la famille des matériaux ONL inorganique, dans ce cas, les électrons de valence qui interviennent dans le processus ONL sont mis en jeu dans des liaisons iono-covalentes. Ces électrons fortement impliqués dans les liaisons chimiques sont peu polarisables. D'une manière générale, les liaisons fortes de ces réseaux cristallins souvent tridimensionnels leur confèrent des stabilités élevées et des cristallogenèses bien maîtrisées. Ces matériaux sont principalement des oxydes.

I.5. conclusion

La découverte du LASER a ouvert la porte à plusieurs applications qui ne cessent de prendre de l'importance et de l'ampleur dans notre vie quotidienne. Dans le cadre de la recherche de nouveaux matériaux, vient cette étude théorique basée sur la DFT couplé à la théorie moderne de la polarisation utilisant le formalisme des phases de Berry. Le but principal était de calculé les différentes propriétés de quelques matériaux candidat pour des applications d'optique non linéaire quadratique, qu'on n'a pu accéder expérimentalement à ces propriétés.

RÉFÉRENCES

- [1] Maiman, T.: Stimulated optical radiation in ruby. *Nature* 187 (1960) 493-494.
- [2] Franken, P. A.; Hill, A. E.; Peters, C. W.; Weinreich, G.: Generation of Optical Harmonics. *Phys. Rev. Lett.* 7(4) (1961) 118-119.
- [3] M. G. Papadopoulos, A. J. Sadlej. J. Leszczynski. "non linear optical properties of matter from molecules to condensed phases". Vol 1 Springer Verlag (2006).
- [4] R. W. Boyd. "Nonlinear Optics". Third edition. ACADEMIC PRESS (2008).
- [5] P. N. Butcher. "Nonlinear Optical Phenomena". Columbus: Ohio State University (1965).
- [6] M. B. Taouti, Synthèses et caractérisations structurales d'iodates métalliques, matériaux lasers convertisseurs de fréquences. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2008.
- [7] D. Phanon. Ingénierie cristalline pour l'optique non linéaire quadratique : iodates métalliques. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2006.
- [8] Fernelius, O. N. C.; Hopkins, F. K.; Ohmer, M. C.: SPIE conference on Operational Characteristics and Crystal Growth of Nonlinear Optical Materials. **3793** (1999) 2-7.
- [9] Chen, W.; Mouret, G.; Boucher, D.; Tittel, F. K.: Mid-infrared trace gas detection using continuouswave difference frequency generation in periodically poled RbTiOAsO₄. *Appl. Phys.* **B72** (2001) 873-876.
- [10] B. Lagoun, Calcul *ab-initio* des propriétés physiques de quelques nouveaux matériaux potentiels pour l'optique non linéaire quadratique, thèse de doctorat. Université Abou Bakr Bel-Kaïd Tlemcen, 2013.
- [11] B. Lagoun, B. Bentría, I. K. Lefkaier, *Physica B* 433 (2014) 117–121.
- [12] Y. Inaguma, M. Yoshida, T. Katsumata. *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 6704.
- [13] W-L.Zhang, W-D.Cheng, H. Zhang, L.Geng, C-S.Lin, Z-Z.He. *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 1508.
- [14] Y-Z. Huang, L-M. Wu, X-T. Wu, L-H. Li, L. Chen, Y-F.Zhang. *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 12789.
- [15] O. Batemo, "CrystEngComm Bulk crystal growth and characterization of a new polar polymorph of," pp. 6985–6990, 2011.
- [16] B. O, "Bulk Growth and Characterization of a Novel Nonlinear Optical & DESIGN 2008," pp. 7–10, 2008.
- [17] W. G. Zhang, X. T. Tao, C. Q. Zhang, and Z. L. Gao, *Cryst. Growth Des.* **8**, 304-307 (2008).
- [18] H. S. Ra, K. M. Ok, and P. S. Halasyamani, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 7764 (2003).
- [19] Zhang, J. J.; Zhang, Z. H.; Zhang, W. G.; Zheng, Q. X.; Sun, Y. X.; Zhang, C. Q.; Tao, X. T. *Chem. Mater.*, 23, 3752–3761 (2011).
- [20] D. Yu, D. Sun, M. Avdeev, Q. Wu, X. Tian, Q. Gu, X. Tao, *Cryst. Growth Des.* 2015, 15, 3110–3113.

Chapitre II

Théorie de la fonctionnelle de la densité

« Rien ne produit autant d'effet qu'une bonne platitude. Cela donne
à tout le monde un sentiment de parenté ».

Oscar Wilde

II.1. Introduction

Au début du vingtième siècle, les lois de la mécanique classique mise en œuvre par Isaac Newton ne permettent plus de décrire le comportement de petites particules [1], telles que les électrons, les noyaux...ects. Afin de résoudre ce problème, la mécanique quantique est apparue permettant ainsi de calculer, et par suite de comprendre, les propriétés physiques et chimiques de systèmes atomiques et moléculaires. En fait, ces propriétés trouvent leur origine dans le comportement des électrons présents au sein du système et leur évaluation se fait à l'aide de méthodes et d'outils numériques. Ces dernières sont maintenant au cœur de très nombreuses études en chimie, physique, sciences des matériaux et même en biologie. Cet essor remarquable est sans aucun doute dû à la conjonction de deux faits : *i*) la mise au point de nouvelles théories et méthodologies permettant des simulations prédictives sur des systèmes réalistes, *ii*) l'essor formidable des moyens informatiques.

Les méthodes de calculs quantiques se basent sur divers formalismes mathématiques dans lesquels il s'agit d'appliquer l'équation de Schrödinger en prenant en compte toutes les interactions entre les particules constituant les systèmes étudiés. L'impossibilité d'atteindre les solutions de cette équation a incité les Chimistes et les Physiciens théoriciens (Kohn, Sham, Fermi, Born, Oppenheimer, Hartree...) à développer un ensemble de méthodes se basant sur des formalismes mathématiques afin d'obtenir les observables de la mécanique quantique : Tout progrès dans ces connaissances dépend essentiellement de l'élaboration de techniques d'approximation fiables.

II.2. L'équation de Schrödinger

Dans l'interprétation standard de la mécanique quantique, l'état quantique, encore appelé fonction d'onde, est la description la plus complète d'un système physique. L'équation de Schrödinger est une équation qui décrit l'évolution de l'état quantique d'un système physique dans le temps. Cette équation porte le nom de son père, Erwin Schrödinger (prix Nobel de physique en 1933), qui l'a découverte en 1926. Pour une seule particule, un électron par exemple, elle s'écrit de la façon suivante :

$$\hat{H} \Phi(\vec{r}, t) = i \hbar \frac{\partial \Phi(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (\text{II.1})$$

Où $\hat{H}$ est l'opérateur hamiltonien du système défini par :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 + \hat{V}(\vec{r}, t) \quad (\text{II.2})$$

Avec $\Phi(\vec{r}, t)$ est la fonction d'onde de la particule à la position r et au temps t .

m sa masse.

V est l'énergie potentiel dans lequel la particule à la position r et au temps t .

$\hbar$ est la constante de Planck réduite ($\hbar = h/2\pi$).

∇^2 est l'opérateur Laplacien, $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$.

Le premier terme correspond à l'énergie cinétique, le deuxième au potentiel. Dans un grand nombre de cas, le hamiltonien $\hat{H}$ n'a pas de dépendance explicite en temps et la fonction d'onde peut alors s'écrire comme le produit de deux fonctions, l'une dépendant des coordonnées $\vec{R}$ des noyaux et $\vec{r}$ des électrons, l'autre dépendant uniquement du temps :

$$\Phi = \Psi(\vec{R}_A, \vec{R}_B, \dots, \vec{R}_N, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) \Theta(t) \quad (\text{II.3})$$

Et l'évolution temporelle de la fonction d'onde du système introduit uniquement une phase :

$$\Theta(t) = e^{\frac{-iEt}{\hbar}} \quad (\text{II.4})$$

Ce terme ne joue aucun rôle dans les calculs des quantités physiques et n'est en général pas considéré. Dans ce cas, on est amené à résoudre une équation stationnaire:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (\text{II.5})$$

Sous l'apparente simplicité de sa formulation se cache en fait plusieurs problèmes insolubles qui ont entraîné des approximations et des méthodes de résolutions originales. Nous détaillons certaines d'entre elles au cours des paragraphes suivants, en particulier celles que nous avons employées, à savoir la théorie de la densité fonctionnelle [2].

L'Hamiltonien non-relativiste H de ce système s'écrit sous la forme d'une somme d'opérateurs associés aux divers termes de l'énergie cinétique et potentielle (électrostatique):

$$H = T_N + T_e + U_{ee} + U_{Ne} + U_{Ne} \quad (\text{II.6})$$

tels que:

- énergie cinétique des noyaux :

$$T_N = \sum_I \left(\frac{-\hbar^2}{2M_I} \Delta_I \right) \quad (\text{II.7})$$

- énergie cinétique des électrons :

$$T_e = \sum_i \left(\frac{-\hbar^2}{2M_i} \Delta_i \right) \quad (\text{II.8})$$

- interaction noyaux-noyaux :

$$U_{NN} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I=1}^N \sum_{J>I}^N \frac{Z_I Z_J e^2}{r_{IJ}} \quad (\text{II.9})$$

- interaction noyaux-électrons :

$$U_{Ne} = \frac{-1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{J=1}^N \frac{Z_J e^2}{r_{iJ}} \quad (\text{II.10})$$

- interaction électrons-électrons :

$$U_{ee} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_e} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (\text{II.11})$$

La fonction d'onde dépend des degrés de liberté des noyaux: $\{R\} = \{R_1, \dots, R_N\}$, et ceux des électrons $\{r\} = \{r_1, \dots, r_n\}$.

Dès lors, il faut envisager différentes approximations pour réduire le nombre de degré de liberté.

Pour cela, il est donc nécessaire de mettre en œuvre des procédures simplificatrices associées à quelques astuces mathématiques afin de rendre possible l'obtention d'une solution approchée. Dans tout ce qui suit, toutes les équations sont écrites en unités atomiques (u.a.), c'est à dire avec $\hbar = m_e = e = 1$, m_e étant la masse de l'électron et e la charge élémentaire (un électron a donc une charge égale à -1).

II.3. Approximation de Born-Oppenheimer

M. Born et R. Oppenheimer [4] ont proposé une approche qui est aujourd'hui à la base de beaucoup de calculs en physique de la matière. Partant du constat que la répartition des électrons « s'adapte » pratiquement instantanément, lors des mouvements relatifs des noyaux, à la variation de l'hamiltonien qui en résulte. Ceci est dû à l'inertie moindre des électrons (environ 1800 fois moins massifs qu'un nucléon).

Dans cette approximation, le premier terme de l'équation (II.6), l'énergie cinétique des noyaux, peut être négligé (dérivée seconde de la position), et la répulsion coulombienne noyau-noyau peut être considérée comme une constante (ne dépend que de la position des noyaux).

Par conséquent, on peut considérer que les électrons évoluent dans un potentiel créé par des atomes fixes. On écrit la fonction d'onde sous la forme d'un produit d'une fonction d'onde nucléaire et d'une fonction d'onde électronique:

$$y \left[\left\{ \vec{R}_i \right\}, \left\{ \vec{r}_i \right\} \right] = y_e \left[\left\{ \vec{r}_i \right\}, \left\{ \vec{R}_i \right\} \right] \times f_N \left[\left\{ \vec{R}_i \right\} \right] \quad (\text{II.12})$$

Les termes restants de l'équation (II.6) représentent l'hamiltonien électronique, décrivant le mouvement de N_e électrons dans un champ des N noyaux fixes :

$$H_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{J=1}^N \frac{Z_J}{r_{iJ}} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_e} \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{II.13})$$

Alors on s'intéresse à la fonction d'onde électronique $y_e \left[\left\{ \vec{r}_i \right\}, \left\{ \vec{R}_i \right\} \right]$ qui doit satisfaire l'équation suivante:

$$H_e y_e = E_e y_e \quad (\text{II.14})$$

Les solutions de l'équation de Schrödinger sont des fonctions d'ondes électroniques et des énergies électroniques. Comme pour l'hamiltonien, l'énergie totale se répartira en deux, une partie purement nucléaire et une partie électronique [5].

Une fois le problème électronique résolu, il est possible de résoudre l'équation de Schrödinger décrivant le mouvement des noyaux et d'atteindre notamment le spectre vibrationnel de la molécule [6].

C'est encore un problème à N_e électrons insoluble directement par résolution de l'équation de Schrödinger dès qu'on dépasse un certain nombre d'électrons. On a ainsi recours à des approximations supplémentaires.

II.4. Approximations basées sur la fonction d'onde

II.4.1. L'approximation de Hartree

Une seconde approximation vient compléter celle de Born-Oppenheimer proposée par Hartree [7]. Elle repose sur l'hypothèse d'électron libre, où on ne tient pas compte des interactions entre électrons et d'états de spin. Alors la fonction d'onde électronique peut être écrite sous forme de produit d'ondes mono-électronique, désignées par le terme « orbitale » :

$$\Psi \left[\{ \vec{r}_i \}, \{ \vec{R}_i \} \right] = \Psi_1(\vec{r}_1) \cdot \Psi_2(\vec{r}_2) \cdot \dots \cdot \Psi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}) \quad (\text{II.15})$$

L'approche développée par Hartree consiste à modéliser l'interaction de Coulomb par un potentiel effectif U_{Hartree} agissant sur chaque électron et traduisant l'effet moyen de l'ensemble des autres électrons comme [3] :

$$U_H = \int \frac{n_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' \quad (\text{II.16})$$

La densité d'électrons $n_i(\vec{r})$ dans l'expression du potentiel de Hartree est donnée par :

$$n_i(\vec{r}) = \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^{N_e} |\Psi_j(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.17})$$

Et les équations du système à résoudre seront données par :

$$H_H \Psi_i(\vec{r}_i) = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_H(r) + V_{\text{ext}} \right] \Psi_i(\vec{r}_i) = \epsilon_i \Psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II.18})$$

Ce sont les équations de Hartree, et ϵ_i représente le niveau électronique correspondant à $y_i(\vec{r}_i)$. Le premier terme est l'énergie cinétique de l'électron et le deuxième terme exprime le potentiel effectif que subit l'électron sous l'influence du noyau ainsi que celle des autres électrons et le dernier terme est l'interaction électron-noyau.

C'est un processus auto-cohérent ou *SCF* (*self consiste field*) puisque la fonction d'onde, la densité électronique et le potentiel sont interdépendants.

Le fait décrire une relation telle que (II.16) va à l'encontre du principe d'exclusion de Pauli, c'est-à-dire on introduit une interaction de chaque électron avec lui-même, ce qui incorrect [2]. D'autre part, la répulsion coulombienne totale est surestimée et on ne tient pas compte des effets d'échange et corrélation. Nous allons voir maintenant l'approche de Hartree-Fock qui ajoute une correction supplémentaire à l'approche de Hartree.

II.4.2. Approximation Hartree-Fock :

Contrairement à l'approche précédente, dans cette approche [8], on ne fait aucune approximation sur le Hamiltonien. En revanche, on suppose que la fonction d'onde multiélectronique peut s'écrire sous la forme d'un déterminant de Slater [9]:

$$y_e = y_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} y_1(r_1) & y_2(r_1) & \dots & y_N(r_1) \\ y_1(r_2) & y_2(r_2) & \dots & y_N(r_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ y_1(r_N) & y_2(r_N) & \dots & y_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II.19})$$

Où chaque fonction d'onde y_i est dite *spin orbital* car elle est composée de deux parties : une fonction d'orbital spatial et l'autre est une fonction de spin (*up* ou *down*).

Ce déterminant de Slater conduit à une fonction d'onde multiélectronique et antisymétrique, respectant le principe d'exclusion de Pauli. La fonction d'onde entre les électrons de même spin est illustrée par un espace entourant l'électron dans la distribution de spins parallèles qualifié de trou d'échange appelé aussi « trou de Fermi ». Ce trou est représenté par une sphère de densité électronique constante et équivalente à la charge d'un

électron. Il suit l'électron dans ses déplacements et, par conséquent, tient compte de l'échange [5].

L'application de l'hamiltonien sur la fonction d'onde donne l'énergie de Hartree-Fock:

$$E_{HF} = \langle y_{SD} | \hat{H} | y_{SD} \rangle = \sum_{i=1}^{N_e} \langle y_i(r_i) | \hat{h} | y_i(r_i) \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_e} (J_{ij} - K_{ij}) \quad (II.20)$$

Avec

$$\begin{aligned} \hat{h} &= -\frac{1}{2} \Delta - \sum_{i=1}^{N_e} \frac{Z_i}{|R_i - r_i|} \\ J_{ij} &= \iint |y_i(r_i)|^2 \cdot \frac{1}{|r_i - r_j|} \cdot |y_j(r_j)|^2 dr_i dr_j \\ K_{ij} &= \iint y_i(r_i) y_j^*(r_j) \cdot \frac{1}{|r_i - r_j|} \cdot y_j(r_j) y_i^*(r_i) dr_i dr_j \end{aligned}$$

L'expression (II.21) représente l'énergie cinétique plus l'énergie d'attraction entre noyaux et électrons. Les deux autres termes sont respectivement : l'intégrale de Coulomb noté J_{ij} , qui prend en compte la répulsion coulombienne entre les électrons et l'intégrale d'échange noté K_{ij} représente la modification de l'énergie due aux effets de corrélation de spin. La différence entre ces deux termes est l'énergie potentielle de Hartree-Fock :

$$U_{HF}(\vec{r}_i) = \frac{1}{2} \sum_{j>i}^{N_e} [\hat{J}_{ij}(\vec{r}_i) - \hat{K}_{ij}(\vec{r}_i)] \quad (II.21)$$

Les méthodes de calculs basées sur cette équation, sont résolues avec des méthodes auto-cohérentes *SCF* (*Self Consistent Field*). Plusieurs cycles sont effectués à partir d'une fonction d'onde de départ donnée, jusqu'à l'obtention d'une fonction d'onde auto-cohérente $\Psi^n \equiv \Psi^{n-1}$ [10]. Après convergence, l'énergie est à son minimum et les orbitales génèrent un champ produisant les mêmes orbitales : d'où le nom de cette méthode. Celle-ci est également variationnelle, dans la mesure où elle permet d'affirmer que pour l'état fondamental, la valeur de l'énergie associée à n'importe quelle autre fonction sera toujours supérieure à l'énergie associée à la fonction d'onde exacte Ψ_0 : $E(\Psi) \geq E_0(\Psi)$ [5].

Dans la méthode HF, les électrons sont considérés comme indépendants les uns des autres et se déplacent chacun dans un potentiel moyen créé par l'ensemble des électrons. L'électron se trouve sans interaction avec l'électron voisin (l'effet de corrélation), alors il n'est pas adaptée aux grands systèmes moléculaires tels que les complexes à transition de spin, ce qui est un inconvénient de cette méthode [5]. D'autres méthodes viennent remédier à ce problème de manque de corrélation pour de tels composés, et qui permet de résoudre le système en fonction de sa densité mono-électronique, est apportée par la théorie de la fonctionnelle de densité DFT.

II.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

Les approximations développées jusqu'aux années 60 étaient toutes basées sur la fonction d'onde multiélectronique. Les lourdeurs des calculs par ces approximations, l'imprécision des résultats et les performances des moyens de calculs inadaptées ont poussé les chercheurs vers de nouvelles méthodes. En 1964, une nouvelle idée fut proposée par Walter KOHN et Pierre HOHENBERG qui consiste à remplacer la fonction d'onde multiélectronique très encombrante, par la densité électronique, fonction plus simple et plus maniable. Cette idée est basée sur le modèle de Thomas-fermi (1927) [11]. Cette théorie fut nommée DFT (*density functional theory*).

Contrairement aux méthodes de fonctions d'ondes, qui utilisent un opérateur hamiltonien exact et font des approximations sur la fonction d'onde, les méthodes DFT font des approximations sur l'opérateur hamiltonien et calculent exactement la densité associée [6]. Ainsi, le problème à N_e électrons est étudié dans l'espace de $n(\vec{r})$ qui est de 3 dimension au lieu de l'espace de $3N$ dimension de la fonction d'onde $|\Psi\rangle$.

II.5.1. Principe de la théorie

II.5.1.1. la densité électronique

Lors des précédents paragraphes, nous avons défini les électrons comme étant des particules indissociables et indiscernables. En effet, un électron ne peut être localisé en tant que particule individuelle [1], par contre sa probabilité de présence dans un élément de

volume peut être estimée et correspond à la densité électronique. Les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique) et la densité électronique permet de connaître les régions de l'espace où les électrons séjournent le plus souvent [2].

La densité électronique $n(\vec{r})$ est une fonction positive dépendant uniquement des trois coordonnées (x, y, z) de l'espace. Cette quantité s'annule à l'infini et vaut N_e (nombre total des électrons) lorsqu'elle est intégrée sur tous l'espace.

$$\left\{ \begin{array}{l} n(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0 \\ \int n(\vec{r}) d\vec{r} = N_e \end{array} \right. \quad (\text{II.22})$$

$n(\vec{r})$ représente donc, par définition, la probabilité de trouver un électron dans un volume unitaire $d\tau$ défini par $\vec{r}$. Ainsi, la densité électronique, à la différence de la fonction d'onde, est une observable qui peut être mesurée expérimentalement (par diffraction X). Finalement on peut remarquer que $n(\vec{r})$ semble contenir assez d'informations pour décrire le système tandis que Ψ dispose de beaucoup plus d'informations dont certaines ne sont pas nécessaires pour la description de la liaison chimique.

L'ensemble de ces arguments semble indiquer que la densité électronique suffit à la détermination complète des propriétés d'un système atomique et c'est pour cette raison plusieurs tentatives de mise en place d'un formalisme quantique basé sur cette quantité ont été proposées. Mais c'est à Hohenberg et Kohn que nous devons la proposition d'un formalisme exact (exempt de toute approximation) énoncé sous la forme de deux postulats.

II.5.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Même si les noyaux et les électrons peuvent être découplés, il est nécessaire de résoudre l'équation de Schrödinger appliquée à des centaines voire des milliers d'atomes. Un premier pas vers cette résolution s'était produit dès 1920, année où Thomas et Fermi montrèrent que l'énergie d'un gaz homogène d'électrons est fonction de sa densité électronique [12,13]. L'idée de Hohenberg et Kohn en 1964 fut de généraliser cette approche à tout système électronique [14].

La théorie de la fonctionnelle de densité se base sur deux théorèmes énoncés par Hohenberg et Kohn en 1964:

Théorème 1: *Le potentiel externe est déterminé, à une constante additive près, par la densité électronique.*

La résolution de l'équation de Schrödinger, passe par la détermination du potentiel extérieure qui fixe l'hamiltonien et ensuite résoudre cette équation qui donne la fonction d'onde (fonction propre) qui nous ramène à la densité $n(r)$. Hohenberg et Kohn ont montré que le contraire est vrai, alors le potentiel extérieure peut s'exprimer comme une fonctionnelle de la densité: soit $n(r)$ la densité électronique du système dans son état fondamental soumis à un potentiel extérieur $V_1(r)$. On lui associe la fonction d'onde ψ_1 et l'énergie E_1 :

$$E_1 = \langle y_1 | H_1 | y_1 \rangle = \int U_1(r) n(r) dr + \langle y_1 | T_e + U_{ee} | y_1 \rangle \quad (\text{II.23})$$

Supposons l'existence d'un second potentiel $V_2(r) \neq V_1(r) + \text{Cte}$, associé à un état fondamental y_2 génèrent la même densité électronique $n(r)$. L'énergie associée E_2 s'écrit :

$$E_2 = \langle y_2 | H_1 | y_2 \rangle = \int U_2(r) n(r) dr + \langle y_2 | T_e + U_{ee} | y_2 \rangle \quad (\text{II.24})$$

L'état y_1 étant supposé non dégénéré, le principe de minimisation de l'énergie de Rayleigh-Ritz conduit à :

$$E_1 < \langle y_2 | H_1 | y_2 \rangle = E_2 + \int (U_1(r) - U_2(r)) n(r) dr \quad (\text{II.25})$$

$$E_2 < E_1 + \int (U_2(r) - U_1(r)) n(r) dr \quad (\text{II.26})$$

En sommant les équations (II.26) et (II.27), on obtient la contradiction $E_1 + E_2 < E_2 + E_1$. L'hypothèse d'existence d'un second potentiel $V_2(r) \neq V_1(r) + \text{Cte}$ conduisant à la même densité électronique est donc absurde ce qui prouve qu'il y a bijection entre la densité et le potentiel, et la densité électronique associée au niveau fondamental détermine donc de façon unique le potentiel d'interaction [3].

Le second théorème de Hohenberg et Kohn pose le principe variationnel pour les méthodes DFT :

Théorème 2: Pour une densité électronique d'essai telle que $n(r) \geq 0$ et $\int n(r) dr = N_e$, on a $E[n] \geq E_0$.

Ce second théorème se base sur le principe variationnel : Hohenberg et Kohn ont montré que toute énergie $E(y)$, satisfaisant les limites nécessaires $n(r) \geq 0$ et $\int n(r) dr = N_e$ et qui est associée à un potentiel extérieur V_{ext} , est toujours supérieure ou égale à celle de l'état fondamental $E[n_0]$ [5].

L'énergie de l'état fondamental est donc une fonctionnelle de la densité électronique, qui s'écrit:

$$E[n(\vec{r})] = \langle y | H | y \rangle = F[n(\vec{r})] + \int U_{ext}(\vec{r}) \cdot n(\vec{r}) d\vec{r} \quad (II.27)$$

Avec

$$F[n(\vec{r})] = T_e[n(\vec{r})] + U_{ee}[n(\vec{r})]$$

Où F est une fonctionnelle universelle de la densité électronique (la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn). Elle est dite universelle car elle est commune pour tout système électronique, puisqu'elle ne dépend que de la densité (qui est déterminé par le V_{ext} qui diffère d'un système à un autre) [15].

Le théorème de Hohenberg-Kohn représente une très grande simplification conceptuelle du problème de mécanique quantique pour trouver les propriétés physiques de l'état fondamental d'un système d'électrons interagissant. En effet, il remplace la traditionnelle description basée sur des fonctions d'ondes par une description plus maniable en termes de densité électronique, densité qui dépend uniquement des trois coordonnées spatiales. Mais ces théorèmes présentent un grand inconvénient pour son application directe en pratique car la forme de cette fonctionnelle $F[n]$ est inconnue. Ce problème peut être contourné par des approximations, dont la plus répandue et sans aucun doute celle de Kohn et Sham [16].

II.5.3. L'approche de Kohn-Sham

Puisqu'il existe une solution unique pour la densité de l'état fondamental, il ne manque plus que la façon de calculer cette densité. En 1965 Kohn et Sham mettent alors en place une méthode pratique pour réaliser ce calcul de manière approchée. L'idée géniale est de remplacer le système de particules réelles par un système équivalent à particules indépendantes, tel que dans l'état fondamental ces deux systèmes aient la même densité. Ainsi le système de départ est remplacé par un système fictif de particules indépendantes plongées dans un potentiel moyen. Le minimum d'énergie du système fictif de Kohn-Sham correspond à l'état fondamental souhaité pour lequel on obtient la densité associée [10].

La densité de Kohn-Sham s'écrit en fonction des N fonctions d'ondes des particules libres:

$$n_i(\vec{r}) = \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^N |y_j(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.28})$$

Les particules étant indépendantes, les fonctions d'ondes associées sont orthogonales et l'Hamiltonien est symétrique. La fonctionnelle de l'énergie du système de Kohn-Sham s'écrit:

$$E_{KS}[n] = T_{KS}[n] + U_H[n] + U_{xc}[n] + U_{ext}[n] \quad (\text{II.29})$$

Avec T_{KS} L'énergie cinétique.

U_H L'énergie d'Hartree.

U_{xc} L'énergie d'échange-corrélation.

$$U_{xc} = \underbrace{(T[n] - T_{KS}[n])}_{U_x} + \underbrace{(U_{HF}[n] - U_H[n])}_{U_c}$$

Hohenberg et Kohn ont montré que l'énergie de l'état fondamental d'un gaz inhomogène d'électrons interagissant et se déplaçant dans un potentiel statique peut s'écrire comme une fonctionnelle de la densité $n(r)$:

$$F_{HK} = T_{KS} + U_{HF} + U_{xc} \quad (\text{II.30})$$

En appliquant le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn, la densité électronique à l'état fondamental est déterminée en utilisant un nouveau hamiltonien, dit de Kohn-Sham:

$$H_{KS} = T_{KS} + U_H + U_{xc} + U_{ext} \quad (II.31)$$

Cela conduit à un système d'équations appelées équations de Kohn-Sham, similaires aux équations de Hartree-Fock, qui font intervenir les fonctions d'onde mono-électroniques $\psi_i(r)$:

$$H_{KS} \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (II.32)$$

Les équations (II.33) correspondent aux équations de Kohn et Sham et doivent être résolues de manière auto-cohérente: il convient de partir d'une première approximation pour $n(r)$, de construire le potentiel et de résoudre l'équation (II.33) afin d'obtenir les ψ_i , puis recalculer la densité électronique $n(r)$ à partir de l'équation (II.29). La densité ainsi calculée doit être identique à celle utilisée au départ, à un critère de convergence près [17].

Bien que le problème de N_e particules en interactions soit simplifié d'une façon exacte, la connaissance du vrai potentiel d'échange et corrélation reste un challenge à relever. Beaucoup de travaux ont suivi à ce jour ceux de Kohn et Sham afin de trouver une forme approchée du potentiel d'échange et corrélation [18]. On va citer les plus utilisées. Kohn et Sham ont considéré que la densité varie lentement dans l'espace, alors ils ont exprimés le potentiel d'échange et de corrélation à l'aide de l'énergie d'échange et corrélation donnée par:

$$\epsilon_{xc}(n(r)) = \frac{\partial E_{xc}}{\partial n(r)} \quad (II.33)$$

II.5.4. Choix d'une fonctionnelle d'échange-corrélation

II.5.4. 1. L'approximation locale de la densité (LDA)

L'approximation de la densité locale LDA est l'approximation la plus importante et certainement la plus utilisée pour résoudre le problème de la fonctionnelle d'échange-corrélation. Elle considère que le gaz de densité électronique non uniforme peut être découpé en portions de gaz de densité uniforme et que donc, localement, l'énergie d'échange

corrélacion $e_{xc} [n(\vec{r})]$ d'un électron à une position $\vec{r}$ dans un gaz d'électrons inhomogène est la même que celle dans un gaz homogène de densité électronique identique à celle du point $\vec{r}$ [2].

Cette approximation qui consiste à supposer que la densité fluctue assez lentement; proposée originellement par Kohn et Sham dans leur article en 1965 [16], est de la forme :

$$E_{xc}^{LDA} [n] = \int e_{xc} (n(r)) \cdot n(r) \cdot dr \quad (II.34)$$

où $e_{xc} (n(r))$ est la densité d'énergie d'échange-corrélacion par particule dans un système d'électrons homogène (c-à-d un gaz uniforme d'électrons interagissant) de densité $n(r)$.

L'approximation LDA sous entend que les fluctuations spatiales de la densité électronique dans le gaz réel ne soient pas trop rapides. Pour tenir compte des variations de $n(r)$ au-delà du premier ordre proposé par la LDA, plusieurs autres méthodes peuvent apporter des améliorations [19]. L'apport le plus simple est l'introduction des polarisations de spin (LSDA) [20,21], en modifiant la fonctionnelle de la densité pour prendre en compte les deux états de spin possible. Il existe d'autres développements comme puis la GEA (*Gradient Expansion Approximation*) [22,23] et la GGA (*Generalized Gradient Approximation*) [24,25].

II.5.4. 2. L'approximation de gradient généralisé (GGA)

Cette approximation tente d'améliorer la fonctionnelle locale LDA en prenant en compte l'inhomogénéité de la densité électronique en introduisant dans l'énergie d'échange-corrélacion des termes dépendant du gradient de la densité électronique. La GGA dénote plusieurs façons d'exprimer la combinaison entre les termes locaux et des termes dépendant du gradient [2]. Elle introduit une fonction générale des termes locaux et des termes dépendant du gradient:

$$E_{xc}^{GGA} [n(r)] = \int e_{xc} [n(r); \nabla n(r)] \cdot n(r) \cdot dr \quad (II.35)$$

Plusieurs travaux ont été accomplies dans l'esprit de la LDA et la GGA pour obtenir une meilleure approximation de E_{xc} , en ajoutant plusieurs contraintes exactes, jusqu'à l'arrivée de

la méta-GGA [26,27], qui est très complexe, et certains formes d'elle n'ont pas une expression explicite pour $e_{xc}(n(r))$. Une autre alternative c'est de mélanger le terme d'échange du modèle de Hartree-Fock avec la fonctionnelle de corrélation de la DFT [28,29], les fonctionnelles construites sur ce principe sont qualifiées de fonctionnelles hybrides, mais le terme d'échange est sur corrigé [18].

II.6. Implémentation de la DFT pour les systèmes cristallins

Nous avons vu dans la section (II.5.3) que l'approche de Kohn-Sham remplace le système poly-électronique en interaction par un système d'électrons indépendants se déplaçant dans un potentiel extérieur V_{ext} . Puisque les systèmes auxquels nous nous intéressons sont des systèmes cristallins qui sont soumis aux conditions aux limites périodiques de Born-Vonkarmen [30], ce potentiel extérieur est périodique, c'est à dire que:

$$V_{ext}(\vec{r} + \vec{R}) = V_{ext}(\vec{r}) \quad (\text{II.36})$$

où $\vec{R}$ est un vecteur de translation du réseau direct correspondant à une combinaison linéaire entière des trois vecteurs unitaires déterminant la périodicité du réseau dans les trois directions de l'espace: $\vec{R} = l_1\vec{a}_1 + l_2\vec{a}_2 + l_3\vec{a}_3$.

Alors les fonctions d'ondes électroniques ont la forme de fonctions de Bloch et peuvent être écrites comme le produit d'une onde plane et une fonction de même périodicité que le potentiel périodique:

$$\Psi_{n,k}(\vec{r}) = \Omega^{-\frac{1}{2}} \cdot u_n(\vec{k}, \vec{r}) \cdot e^{i.\vec{k}.\vec{r}} \quad (\text{II.37})$$

$$\text{Avec } u_n(\vec{k}, \vec{r} + \vec{R}) = u_n(\vec{k}, \vec{r})$$

Ω : le volume du système

n : le nombre quantique qui représente l'indice de la bande d'énergie

k : un vecteur d'onde de la première zone de Brillouin

La fonction périodique $u_n(\vec{k}, \vec{r})$ peut s'écrire de manière explicite sous forme d'une série de Fourier:

$$u_n(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{n,k}(\vec{G}) \cdot e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} \quad (\text{II.38})$$

On peut ainsi écrire la fonction d'onde sous la forme:

$$\Psi_{n,k}(\vec{r}) = \Omega^{\frac{1}{2}} \sum_{\vec{G}} C_{n,k}(\vec{G}) \cdot e^{i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} \quad (\text{II.39})$$

Où $\vec{G}$ est un vecteur d'onde du réseau réciproque.

A partir de cette équation, les seules inconnues restant à déterminer sont les coefficients $C_{n,k}(\vec{G})$. Le théorème de Bloch a transformé le problème du calcul d'une infinité de fonctions d'ondes électroniques en la détermination d'un nombre fini d'états électroniques en un nombre infini de points-k dans le réseau réciproque [31]. Les équations de KS devient alors:

$$\left[T(k + G) + U_H(G) + U_{ext}(G) + U_{xc}(G) - e_n(k) \right] \cdot C_{n,k}(G) = 0 \quad (\text{II.40})$$

Où $U_H(G)$, $U_{ext}(G)$ et $U_{xc}(G)$ sont les transformés de Fourier des opérateurs de potentiels de : Hartree, externe et d'échange-corrélation respectivement.

II.6.1 Echantillonnage de la zone de Brillouin

L'utilisation des fonctions de Bloch doit être associée à l'intégration sur la zone de Brillouin et devrait demander *a priori* le calcul des différentes quantités à un grand nombre de points-k. heureusement la fonction d'onde électronique à des points-k proches est presque identique de sorte qu'il est possible de représenter la fonction d'onde dans une région de l'espace réciproque par celle en un seul point-k. par conséquent, l'intégration sur toute la zone de Brillouin se réduit à des sommes sur un nombre limité de points-k [31]. La grille

des points-k utilisés pour cette sommation doit convergée et suffisamment dense pour bien représenter les variations de l'intégrale.

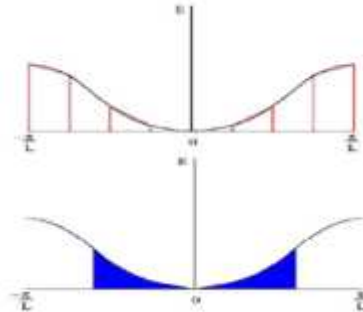


Figure. II.1. L'échantillonnage de la première zone de Brillouin.

Diverses méthodes d'échantillonnage de la zone de Brillouin existent; la plus simple et la plus courante est celle proposée par Monkhorst et Pack en 1976 [32]. Elle est constituée d'un maillage régulier dans les trois directions de l'espace de la zone de Brillouin.

II.6.2. Les fonctions de la base

Du fait de la manipulation numérique des fonctions d'onde, il faut une base de fonctions mathématiques pour exprimer celles-ci. Deux grandes classes de fonctions sont possibles :

- *Les bases localisées* (fonctions gaussiennes, orbitales atomiques, orbitales de type Slater, ...) sont des bases adaptées à la physique du système étudié. Elles sont proches de la forme réelle des fonctions d'ondes. Elles ont l'avantage de la rapidité de calcul (un petit nombre d'entre elles suffit à exprimer les caractéristiques principales d'une fonction d'onde). Elles ont l'inconvénient de ne pas être raffinée simplement (bases non complètes ou sur-complètes), et d'être très dépendantes du système étudié.
- *Les bases systématiques* (ondes planes, ondelettes, ...) sont des bases qui ne sont pas spécifiquement adaptées aux fonctions d'ondes. Elles sont indépendantes de la position des atomes, et pourraient décrire n'importe quoi. Elles sont plus lourdes numériquement, mais permettent d'ajuster la précision avec un seul paramètre [33].

Le code que nous avons choisi (ABINIT) utilise les ondes planes. Le paramètre qui contrôle la précision est dans ce cas l'énergie de coupure. Cette grandeur est l'énergie maximale que peut avoir une onde plane pour faire partie de la base. Ainsi, une augmentation de cette énergie de coupure va se traduire par une augmentation du nombre d'ondes planes dans la base, et donc de la précision et de la lourdeur du calcul. Nous serons donc attentifs par la suite à choisir une énergie de coupure suffisamment grande pour bien décrire le système, et la plus faible possible pour alléger le calcul.

II.6.2.1. Les ondes planes et la méthode du pseudo potentiel

Le théorème de Bloch comme on l'a énoncée précédemment montre qu'on peut développer la fonction d'onde sur une base d'ondes planes, Le choix de cette base présente plusieurs avantages :

- Les ondes planes forment un ensemble complet et orthogonal, indépendantes de l'énergie, alors l'équation de Schrödinger se transforme en un simple problème de matrice à valeurs propres.
- Les ondes planes décrivent l'espace de manière uniforme, contrairement aux bases localisées qui décrivent mieux les zones de l'espace où la densité d'orbitales de bases est la plus importante : il n'y a pas de problème de superposition de base.
- L'expression de l'énergie cinétique de la particule indépendante est très simple, l'utilisation du FFT (*Fast Fourier Transform*) est aisée et enfin la dérivation (analytique ou numérique) est très facile.
- l'utilisation des transformées de Fourier rapide (FFT) permettent de passer rapidement de l'espace réelle à l'espace réciproque et vice et versa, ce qui leur confère une grande efficacité d'utilisation, puisque ce type d'opération est implémenté sur la plupart des machines avec un haut degré d'optimisation.

Avec une telle décomposition, les équations de Kohn et Sham peuvent être théoriquement résolues. En pratique deux considérations font obstacle à la représentation des fonctions d'ondes Ψ qu'on doit faire face:

Le premier problème c'est que pour avoir une représentation correcte de la fonction d'onde électronique on doit utiliser un nombre infini d'ondes planes, ce qui est impossible. Pour résoudre ce problème, on est amené à définir une énergie de coupure (dite *cut-off energy*) E_{cut} , qui représente un critère d'arrêt correspondant à une minimisation de l'erreur commise au niveau de l'énergie cinétique (les ondes planes étant des fonctions propres de l'opérateur énergie cinétique). Cette énergie permet de limiter le nombre d'ondes planes nécessaire au calcul [2]. Cette condition est définie par:

$$\frac{1}{2}|k + G|^2 \leq E_{cut} \quad (\text{II.41})$$

On notera de plus qu'une augmentation de E_{cut} permet d'étendre la base (augmentation du nombre d'ondes planes) et d'améliorer ainsi la précision des calculs, mais conduit évidemment à une augmentation du temps de calcul. L'énergie de coupure minimale permettant un traitement correct du problème dépend du pseudo-potentiel utilisé et du système étudié, de sorte qu'il est nécessaire d'effectuer des études de convergence avant d'interpréter les résultats [34].

Le second problème, c'est que la fonction d'onde d'électrons de valence présente des oscillations rapides près du noyau, alors pour avoir une description exacte de ces oscillations il faut prendre un grand nombre d'ondes planes, chose qui est impraticable. La notion de pseudo-potentiel a été utilisée pour contourner cet obstacle. Elle consiste à modifier le potentiel au voisinage des noyaux de façon à omettre explicitement les électrons de cœur tout en conservant leur interaction avec les électrons de valence [35].

L'approche du pseudo-potentiel est basée sur le fait qu'une grande majorité des propriétés physiques et chimiques des matériaux ne dépend que du comportement des électrons de valence. En effet, cette approximation vise à substituer le potentiel d'interaction coulombien du noyau et les effets des électrons dits de cœur, considérés comme fortement liés, par un potentiel effectif interagissant uniquement avec les électrons de valence. On considère que les orbitales de cœur sont gelées (frozen-core approximation). Ceci consiste à résoudre des équations plus réduites puisque seuls les électrons de valence sont pris en compte [36].

Le pseudo potentiel et le pseudo fonction d'onde des électrons de cœur ont la même forme que le vrai potentiel et les vrais fonctions d'ondes, au delà d'un certain rayon de coupure. Un autre avantage s'ajoute à cette approximation des pseudos potentiels c'est qu'on peut facilement incorporer l'effet relativiste sur les électrons de cœur et traiter les électrons de valence sans introduire cet effet.

Ces pseudo-potentiels possèdent deux critères importants : sa douceur et sa transférabilité. Le terme *douceur* caractérise la possibilité de calculer l'énergie du système avec une petite valeur d'énergie de coupure (où on doit utiliser un nombre réduit d'ondes planes). Plus ce paramètre est petit plus le pseudo-potential est considéré comme doux (soft). La *transférabilité* du pseudo-potential est sa capacité à prédire ou reproduire correctement un grand nombre de propriétés du matériau considéré, c-à-d qu'il soit utilisable dans le plus grand nombre possible de systèmes (dans des environnements thermodynamique différents) [2].

II.6.2.1.1. Pseudo-potentiels à norme conservée

L'introduction des pseudo-potentiels à norme conservée (norm-conserving pseudo-potentials) a été une étape importante vers le traitement efficace des électrons de cœur. L'approche fut développée à la fin des années 70 parallèlement par Hamann, Schlüter et Chiang [37] et par Kerker [38]. La norme qui doit être conservée est la charge à l'intérieur du rayon de coupure r_c . En effet, afin d'assurer un potentiel diffuseur équivalent au calcul "tout électron", il faut que la charge à l'intérieur du rayon de coupure r_c soit la même pour une fonction d'onde "tout électron" et celle "pseudisée". De plus, les deux fonctions d'onde doivent être normalisées. Ceci est traduit dans les équations :

$$\int_0^{r_c} \Psi_{AE}^*(r) \Psi_{AE}(r) dr = \int_0^{r_c} \Psi_{pseudo}^*(r) \Psi_{pseudo}(r) dr \quad (\text{II.42})$$

$$\int_0^{\infty} \Psi_{AE}^*(r) \Psi_{AE}(r) dr = \int_0^{\infty} \Psi_{pseudo}^*(r) \Psi_{pseudo}(r) dr = 1 \quad (\text{II.43})$$

Cette méthode qui permet de manière générale une forte réduction de l'énergie de coupure connaît ses limites lorsqu'il s'agit de traiter les éléments de la première colonne, ou bien les

systèmes avec des électrons d ou f. Cela est dû à la contrainte de conservation de la norme. Par ailleurs, lorsque l'on veut inclure les électrons de semi-cœur, la contrainte d'orthogonalisation impose des nœuds dans les états de valence ce qui là aussi impose à son tour des énergies de coupure prohibitives. Enfin, il est à noter que les fonctions d'onde de valence à l'intérieur du rayon de coupure r_c sont fausses, et que les fonctions d'onde des électrons de cœur ne sont pas accessibles [33].

La solution à ce problème a été proposée par Vanderbilt [39] grâce aux pseudopotentiels dits "ultramous" (ultrasoft), pour lesquels la contrainte de conservation de la norme est supprimée, puis généralisée par Blochl [40] par l'approche des ondes augmentées de projecteurs, PAW pour "Projector Augmented Waves" que nous décrivons dans la section suivante.

II.6.2.1.2. Ultra-doux

On vient de voir que les pseudopotentiels à norme conservée sont bien transférables, mais ceci est souvent au prix d'une énergie de coupure E_c et donc d'un temps de calcul assez élevé. En effet, une énergie de coupure très élevée est nécessaire pour décrire les orbitales liantes ayant une partie importante de leur poids dans la région de cœur: dans le cadre des pseudopotentiels à norme conservée, on ne peut pas donc diminuer l'énergie de coupure sans perdre cette information. On parle alors de pseudopotentiel dur. Pour les systèmes composés de différents éléments, il suffit qu'un seul soit dur pour qu'on soit obligé d'utiliser une énergie de coupure élevée: le pseudopotentiel le plus dur fixe l'énergie de coupure [3].

Pour pallier à ce défaut, Vanderbilt a proposé une méthode de construction différente qui s'affranchit de la condition de la conservation de la norme tout en maintenant les autres conditions énoncées précédemment, ce qui permet de générer des fonctions d'onde beaucoup plus douces.

L'approche de Vanderbilt est actuellement largement utilisée dans les calculs *ab initio*, plus particulièrement pour les métaux de transition. Le grand avantage des pseudopotentiels Ultrasoft (USPP) est leur convergence extrêmement rapide en fonction de l'énergie de coupure. Les temps de calcul et la mémoire nécessaire pour effectuer un calcul sont extrêmement réduits.

Malgré cet avantage, les pseudopotentiels Ultrasoft présentent un inconvénient qui vient surtout des difficultés qu'il y a à les générer, et pour certaines gammes de matériaux, les pseudopotentiels ainsi générés n'assurent pas une meilleure transférabilité, ce qui est le cas des matériaux à fort moment magnétique [3].

II.6.2.2. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées LAPW

L'utilisation de méthode des *PP-PW* (*pseudopotential planes waves*), représente une méthode sans doute très utile, cependant elle peut se révéler insuffisante quant à la description des informations contenues dans la région proche des noyaux (ex. les excitations des états du cœur). Dans ces conditions on doit mener un calcul dit tout électrons (*all electrons*). Pour cela on aura besoin d'une autre base sur la quelle on fera la projection de la fonction d'onde électronique [18]. La première alternative est la base APW (*augmented plane wave*) introduite par Slater en 1937 [41].

La méthode APW (*Augmented Plane Waves*) est issue du constat suivant: la solution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant est une onde plane, tandis que pour un potentiel sphérique c'est une fonction radiale. Une façon de décrire un potentiel cristallin de type Muffin-tin est donc de diviser l'espace en deux régions: une première région (I) constituée de sphères centrées sur chaque site atomique, dites les sphères MT (*Muffin-Tin*), dans lesquelles les fonctions d'ondes seront basées sur des fonctions radiales et harmoniques sphériques; une seconde région (II), dite interstitielle, se situe entre les atomes et pour laquelle les fonctions de bases seront des ondes planes [42]. En pratique l'idée se présente comme suit : à l'intérieur de la région interstitielle, le potentiel est presque constant et les électrons sont quasiment libres, permettant ainsi l'utilisation d'ondes planes pour une meilleure description des fonctions d'onde. Cependant près du noyau, les électrons se comportent comme dans un atome libre ce qui nécessite le choix d'une base de fonctions atomiques pour décrire les fonctions d'onde de manière correcte.

La fonction d'onde s'écrit sous la forme:

$$\Psi_G^k(r, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G \cdot e^{i(k+G)r} & r \in II (r > R_a) \\ \sum_{l,m} A_{l,m}^{a,k} \cdot u_l^a(r, E) \cdot Y_m^l(q, f) & r \in I (r < R_a) \end{cases} \quad (II.44)$$

Avec Ω : Le volume de la maille élémentaire.

α : L'indice de l'atome.

u_l^a : La solution radiale de l'équation de Schrödinger pour l'atome libre d'énergie E.

Y_m^l : Les harmoniques sphériques.

$A_{l,m}^{a,k}$: Les coefficients des harmoniques sphériques.

Cette méthode est très bonne pour les matériaux à structures compactes (cfc, hc avec un c/a idéal). Elle devient de moins en moins fiable avec la diminution de la coordination et la symétrie [42].

Pour assurer la continuité de la fonction $\Psi_G^k(r, E)$ à la surface de la sphère MT, les coefficients $A_{l,m}^{a,k}$, doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles.

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients $A_{l,m}^{a,k}$, sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APW) [44].

Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G. Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie [45].

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction u_l^a . En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de u_l^a peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane [46]. Afin de surmonter ce problème Andersen développera la méthode LAPW (*linearized augmented plane wave*), L'idée consiste à linéariser les u_l^a autour d'une énergie choisie E_l .

Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale [44]. Par conséquent, la fonction u_l^a peut être exprimée par un développement de Taylor autour de E_l :

$$u_l^a(r, E) = u_l^a(r, E_0) + (E_0 - E_n^k) \cdot \left. \frac{\partial u_l^a}{\partial E} \right|_{E=E_0} + O(E_0 - E_n^k)^2 \quad (\text{II.45})$$

Où $O(E_0 - E_n^k)^2$ représente l'erreur quadratique énergétique.

L'expression de la fonction d'onde prendra la forme suivante :

$$\Psi_G^k(r, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G \cdot e^{i \cdot (k+G) \cdot r} & r \in II (r > R_a) \\ \sum_{l,m} \left[A_{l,m}^{a,k+G} \cdot u_l^a(r, E) + B_{l,m}^{a,k+G} \cdot u_l^a(r, E) \right] \cdot Y_m^l(\mathbf{q}, \mathbf{f}) & r \in I (r < R_a) \end{cases} \quad (\text{II.46})$$

Pour calculer la fonction d'onde pour une valeur de l ($s, p, d, f, \dots$), on adopte le développement linéaire. Pour limiter les fonctions de base pour la partie MT on choisit un critère: $l_{\max} = R_{a \min} \cdot G_{\max}$ [18].

II.6.2.3. Méthode PAW (projector augmented wave)

Le développement des fonctions d'onde en ondes planes rend difficile le traitement des fortes oscillations de la fonction d'onde près du noyau atomique. Différentes approches ont été développées afin de résoudre ce problème. D'une part, les méthodes linéaires consistent à séparer la fonction d'onde en deux parties. Dans une sphère située autour du noyau, la fonction d'onde oscille rapidement et est développée sur une base de fonctions localisées. En dehors de la sphère, la fonction d'onde est plus lisse et est développée sur une base d'ondes planes. D'autre part, les méthodes pseudo-potentielles consistent à remplacer le potentiel coulombien des noyaux et les effets des électrons de cœur par un potentiel effectif ionique (un pseudo-potentiel) agissant sur les électrons de valence. La fonction d'onde exacte devient alors un pseudo fonction d'onde sans oscillation qui peut ainsi être efficacement développée en ondes planes.

La méthode des ondes augmentées par projecteurs (projector augmented wave, PAW) est une méthode qui combine la simplicité du formalisme de méthodes pseudo-potentiel avec la précision des méthodes linéaires. C'est cette méthode qui a été utilisée dans ce mémoire et on va présenter donc brièvement ses principes.

II.6.2.3. 1. Principe de la méthode PAW

En 1994, Peter Blochl a contribué à améliorer le concept de pseudo-potentiel en combinant cette méthode à la méthode LAPW pour former des pseudo-potentiels de type "PAW" qui permet d'obtenir des résultats avec une précision "tous-électrons" tout en bénéficiant de l'efficacité numérique des pseudo-potentiels. Il est implémenté notamment dans ABINIT grâce à Marc Torrent et al. [47].

La méthode PAW consiste à séparer la fonction d'onde exacte en deux parties:

- Dans une sphère R située autour du noyau, appelée la région d'augmentation (sphère PAW), la fonction d'onde oscille rapidement. Elle est développée sur une base d'ondes partielles, calculées par résolution de l'équation de Schrödinger pour l'atome isolé.

- En dehors de la sphère, la fonction d'onde est plus lisse. Elle est développée sur une base d'ondes planes.

Cependant, les fortes oscillations de la fonction d'onde réelle près du noyau atomique rendent compliqué le traitement numérique. L'idée est d'utiliser une transformation linéaire qui relie la fonction d'onde réelle à un pseudo fonction d'onde, plus lisse, qui rend le traitement numérique plus aisé.

Dans l'approche PAW, les variations des fonctions d'onde dans les régions proches des noyaux vont être correctement reproduites. Pour y parvenir, une transformation T reliant les pseudo-fonctions d'onde $|\tilde{y}\rangle$ aux vraies fonctions d'onde $|y\rangle$ est utilisée:

$$|y\rangle = \mathcal{T} |\tilde{y}\rangle \quad (\text{II.47})$$

Afin de reproduire au mieux les fonctions d'onde, la transformation sera liée aux sites atomiques et n'a d'effet qu'à l'intérieur des régions d'augmentation Ω_R définies autour de chaque noyau atomique R (En dehors de la sphère PAW, la fonction d'onde réelle coïncide avec la pseudo fonction d'onde). Elle s'exprime comme une somme de transformations locales $\hat{\mathcal{T}}_R$ qui représentent chacune la contribution de l'atome R :

$$\mathcal{T} = 1 + \sum_R \hat{\mathcal{T}}_R \quad (\text{II.48})$$

Chaque transformation $\hat{\mathcal{T}}_R$ s'appuie sur une base de fonctions locales f_{RLn} afin de reproduire les variations de la fonction d'onde à l'intérieur des régions d'augmentation Ω_R . Les indices représentent le site atomique R , le moment angulaire $L = (l, m)$ et un indice additionnel n destiné à différencier plusieurs ondes partielles localisées sur un même site R et possédant le même moment angulaire L . Par la suite, pour des raisons de simplification, la notation f_i sera utilisée (avec $i = RLn$). Les fonctions locales f_i sont généralement choisies comme solutions (locales) de l'équation de Schrödinger pour l'atome isolé de l'espèce chimique considérée. Cela permet de minimiser le nombre de fonctions nécessaires car leur forme est proche des fonctions d'onde du solide.

On définit également une autre base des fonctions locales $\tilde{f}_i$ qui sont reliées aux f_i par la transformation $\hat{\mathcal{T}}_R$:

$$|f\rangle = \left(1 + \sum_R \hat{\mathcal{T}}_R\right) |\tilde{f}\rangle \quad (\text{II.49})$$

Comme on a vu précédemment, l'espace est divisé en deux parties : la région d'augmentation, et l'espace interstitiel. Dans la région d'augmentation Ω_R , la fonction d'onde PS $|\tilde{y}\rangle$ décrite sur la base des ondes planes, peut aussi être décrite sur une base complète de pseudo-fonctions d'ondes partielles $|\tilde{f}_i\rangle$ à symétrie centrale. Dans cette région, on a donc :

$$|\tilde{y}\rangle = \sum_i |\tilde{f}_i\rangle c_i \quad \text{Dans } \Omega_R \quad (\text{II.50})$$

En appliquant la transformation T sur les pseudo ondes partielles $|\tilde{f}_i\rangle$, nous obtenons les ondes partielles réelles correspondantes $|f_i\rangle$, sur lesquelles nous développons la fonction d'onde réelle :

$$|y\rangle = \mathcal{T} |\tilde{y}\rangle = \sum_i |f_i\rangle c_i \quad \text{Dans } \Omega_R \quad (\text{II.51})$$

Les coefficients c_i sont identiques pour les pseudos ondes partielles et les ondes partielles réelles. Par conséquent, on peut exprimer la fonction d'onde réelle comme suit :

$$|y\rangle = |\tilde{y}\rangle - \sum_i |\tilde{f}_i\rangle c_i + \sum_i |f_i\rangle c_i \quad (\text{II.52})$$

Dans l'équation (préc.), les coefficients c_i du développement en ondes partielles doivent être déterminés. Puisqu'il est nécessaire à la transformation T d'être linéaire, les coefficients c_i doivent être des fonctionnels linéaires de fonctions d'onde PS. Par conséquent, Ils sont définis comme les produits scalaires du pseudo fonction d'onde avec des fonctions projecteurs $\langle \tilde{p}_i |$:

$$c_i = \langle \tilde{p}_i | \tilde{y} \rangle \quad (\text{II.53})$$

Il y a exactement une fonction de projecteur pour chaque onde partielle PS. Les fonctions du projecteur doivent satisfaire la condition suivante:

$$\sum_i |\tilde{f}_i\rangle \langle \tilde{p}_i| = 1 \quad \text{Dans } \Omega_R \quad (\text{II.54})$$

Afin que cette expansion $\sum_i |\tilde{f}_i\rangle \langle \tilde{p}_i | \tilde{y} \rangle$ sera identique à la fonction d'onde PS $|\tilde{y}\rangle$ Cela implique que:

$$\langle \tilde{p}_i | \tilde{f}_j \rangle = d_{ij} \quad (\text{II.55})$$

A partir des deux ensembles d'ondes partielles $\{\tilde{f}_i\}$ et $\{f_i\}$ la transformation T doit avoir la forme :

$$\mathcal{T} = 1 + \sum_i \left(|f_i\rangle - |\tilde{f}_i\rangle \right) \langle \tilde{p}_i | \quad (\text{II.56})$$

En utilisant cette transformation, la fonction d'onde AE peut être obtenue à partir de la fonction d'onde PS par:

$$|y\rangle = |\tilde{y}\rangle + \sum_i \left(|f_i\rangle - |\tilde{f}_i\rangle \right) \langle \tilde{p}_i | \tilde{y} \rangle \quad (\text{II.57})$$

En résumé, la méthode PAW définit une transformation linéaire qui établit un lien entre une fonction d'onde réelle et une pseudo fonction d'onde numériquement adaptée. Grâce à cette transformation, la fonction d'onde réelle peut être déterminée à partir de pseudo fonction d'onde via la relation (II.58). Les pseudo-fonctions d'onde, faciles à manipuler, sont les variables clé du formalisme, tout en garantissant que les propriétés calculées le seront avec la précision des vraies fonctions d'onde. Les trois grandeurs qui déterminent la transformation linéaire sont donc:

- Les ondes partielles réelles $|f_i\rangle$ dans les sphères PAW qui sont obtenues en intégrant l'équation de Schrödinger pour l'atome isolé.
- Une onde partielle pseudisée $|\tilde{f}_i\rangle$, qui coïncide avec l'onde partielle réelle correspondante en dehors une région d'augmentation, pour chaque onde partielle réelle $|f_i\rangle$;
- Une fonction projecteur $\langle \tilde{p}_i |$ qui est localisée dans la région d'augmentation pour chaque onde partielle pseudisée, et qui obéit à la relation $\langle \tilde{p}_i | \tilde{f}_j \rangle = d_{ij}$.

Nous n'avons jusqu'à maintenant parlé que des fonctions d'onde de valence. Les fonctions d'onde réelles de cœur sont décomposées de la même façon que les fonctions d'onde de valence. On notera toutefois quelques différences. Tout d'abord, il n'y a pas besoin de spécifier des fonctions projecteurs pour les états de cœur et les coefficients de développement en ondes partielles sont toujours l'unité. De plus, dans l'approximation des cœurs gelés, les états de cœur sont importés de ceux de l'atome isolé, comme dans les méthodes pseudo-potentiels. La méthode PAW tient compte de la densité de charge des états de cœur et permet ainsi d'obtenir l'énergie totale des électrons de valence et des électrons de cœur gelés. La méthode PAW offre cependant la possibilité d'optimiser les électrons de cœur durant le cycle auto-cohérent.

Dans la méthode de PAW les fonctions d'onde PS à la place des fonctions AE jouent le rôle des paramètres variationnels, ce qui nécessite l'obtention des quantités observables en tant que des valeurs moyennes des fonctions d'onde PS. Comme la représentation des fonctions d'onde a été changée, nous avons également besoin de transformer les opérateurs en des opérateurs PS.

La transformation T qui s'applique aux fonctions d'onde peut être adaptée pour être utilisée sur certains opérateurs, en particulier les opérateurs quasi-locaux (opérateur conservant la position dans un domaine ; dans le cas PAW, un opérateur quasi-local, appliqué à un objet situé dans une sphère PAW, laisse l'objet dans la même sphère). Blöchl montre que, dans ce cas, la valeur moyenne $\langle A \rangle$ d'un opérateur A est reliée à la valeur moyenne du pseudo-opérateur $\tilde{A}$ par la relation suivante :

$$\underbrace{\langle A \rangle}_{\text{opérateur}} = \underbrace{\langle \tilde{A} \rangle}_{\text{pseudo-opérateur ondes planes}} + \sum_{n,ij} f_n \langle \tilde{y}_n | \tilde{p}_i \rangle \underbrace{\left(\langle \mathbf{f}_j | \tilde{A} | \mathbf{f}_i \rangle - \langle \tilde{\mathbf{f}}_j | \tilde{A} | \tilde{\mathbf{f}}_i \rangle \right)}_{\text{contribution "sur site"}} \langle \tilde{p}_j | \tilde{y}_n \rangle \quad (\text{II.58})$$

Les contributions sur site sont une correction qui ne s'applique que dans les régions d'augmentation PAW. La transformation PAW permet donc d'étendre le formalisme des pseudo-potentiels (dans le cadre de l'approximation des cœurs gelés) en reliant les pseudo-quantités, faciles à manipuler, aux quantités exactes.

II.6.2.3. 2. Perturbation de la Fonctionnelle de la densité dans l'approche PAW

Toutes les propriétés physiques d'un système représentent la réponse du système à une perturbation externe (déplacement atomique, champ électrique, déformation,...), alors ces propriétés ne sont que le changement que subit l'énergie total du système perturbé. Elles sont directement liées aux dérivées de l'énergie totale par rapport à une (ou plusieurs) perturbation(s). Le calcul de ces dérivées peut être mené par des différences finies (méthodes directes), ou l'énergie est obtenue pour des valeurs légèrement différentes du champ extérieur appliqué (perturbation), puis la dérivée est évaluée numériquement à partir de la courbe de l'énergie en fonction de la perturbation. L'inconvénient avec ces méthodes est le temps énorme des calculs. Pour contourner cet obstacle, la DFPT [48] (*density functional perturbation theory*) a été proposée en se basant sur le formalisme dans la méthode de Hartree-Fock, et en tirant profit du théorème '2n+1' [49,50]. Ce théorème stipule qu'on peut calculer la deuxième et troisième dérivée de l'énergie d'un système à partir de la première dérivée de sa fonction d'onde. Il représente une généralisation au théorème d'Hellmann-Feynman [51,52] et de la théorie quantique des contraintes [53,54].

La DFPT est déjà disponible dans un certain nombre de codes de calcul de structure électronique. Ces codes utilisent généralement des bases d'ondes planes qui nécessitent l'utilisation de pseudo-potentiels pour permettre le traitement numérique des variations des fonctions d'onde près des noyaux. L'utilisation de pseudo-potentiels induit une approximation forte faite sur les fonctions d'onde, ce qui implique que cette méthode a un déficit de précision pour certaines applications.

Pour pallier cette difficulté, il est devenu standard d'utiliser la méthode "Projector Augmented-Wave" (PAW) qui est un formalisme qui permet d'obtenir des résultats avec une précision "tous-électrons" tout en bénéficiant de l'efficacité numérique des pseudo-potentiels. Le code de calcul ABINIT fut le premier à coupler DFPT et PAW pour la réponse linéaire à l'ordre deux et plus précisément, pour la réponse à un déplacement atomique donnant accès, avec la précision PAW, aux spectres de phonons. ainsi la réponse à un champ électrique.

Pour les fonctions de réponse à une déformation (calcul des constantes élastiques) en PAW, sont au cours de développer par A. Martin [55]

Le même formalisme est appliqué pour obtenir les propriétés non linéaires, mais qui représentent les troisièmes dérivées de l'énergie par rapport à une (ou plusieurs) perturbation(s).

II.7. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons introduit la méthode générale du calcul de l'énergie de l'état fondamental d'un solide cristallin par application de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Nous avons d'une part insisté sur la formulation des équations de Kohn-Sham dans le cas des structures cristallines c'est à dire périodiques dans l'espace, pour lesquelles les fonctions d'onde peuvent être représentées sur des bases d'ondes planes par application du théorème de Bloch. D'autre part, nous avons présenté les notions fondamentales concernant la construction de pseudo-potentiels pour introduire la méthode PAW de Blochl qui permet de produire des pseudo-potentiels de très bonne qualité physique et un gain de temps de calcul considérable grâce à l'utilisation de très faibles énergies cinétiques de coupure.

REFERENCES

- [1] W. Heisenberg, *Z. Physics*, **1927**, 43,172.
- [2] S. Aouadi, "Calcul ab initio des propriétés structurales, électroniques, élastiques et dynamiques des semiconducteurs III-V à base de phosphore", Thèse de doctorat, Université de BADJI MOKHTAR - ANNABA, 2009.
- [3] C. Hajlaoui, "electroniques des Etude des propriétés structurales et électroniques des nanofils semiconducteurs III-V", INSA de Rennes, 2014.
- [4] M. Born, J. R. Oppenheimer. *Ann Phys.* 87, (1927) 457.
- [5] L. Kabalan, "Approches modélisatrices des propriétés magnétiques, spectroscopiques et de commutation de complexes moléculaires", Université BORDEAUX 1, 2010.
- [6] M. Lattelais, "Etudes théoriques à propos de l'origine exogène des molécules périodiques, Université PIERRE ET MARIE CURIE, 2008.
- [7] D. R. Hartree. *Proc: Combridge Philos. Soc* 24, (1928) 89.
- [8] V. Fock. *Z. Phys.* 61, (1930) 795.
- [9] J. C. Slater. *Phys Rev.* 34, (1929) 1293.
- [10] M. Benhamida, "Propriétés structurale, élastiques et électronique d'alliages de nitrure des métaux de transitions" , Universite de SETIF, 2014.
- [11] L. H. Thomas. *Proc. Combridge Phil. Soc* 23, (1927) 542. 10. E. Fermi. *Rend. Accad. Naz. Lincei* 6, (1927) 602.
- [12] E.Fermi, *Rend. Accard. Lincei*, **6**, 602 (1927).
- [13] L.H. Thomas, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **23**, 542 (1927).
- [14] P. Hohenberg, W. Khon, *Phys. Rev. B* 136, 864 (1964).
- [15] E. Kaxiras, *Atomic and Electronic Structure of Solids*, Cambridge University Press, New York, 2003, p 60.
- [16] W. Kohn et L. J. Sham, *Phys. Rev. A* 137, 1697 (1965).
- [17] B. Dorado, "Etude des propriétés de transport atomique dans le dioxyde d'uranium par le calcul de structure électronique: influence des fortes corrélations", 2010.
- [18] B. Lagoun, *Calcul ab-initio des propriétés physiques de quelques nouveaux matériaux potentiels pour l'optique non linéaire quadratique*, thèse de doctorat. Université Abou Bakr Bel-Kaïd - Tlemcen, 2013.

- [19] P. Boulenc, "Etude théorique d'interfaces pour l'épitaxie de l'aluminate de lanthane sur silicium", Université des Sciences et Technologies de Lille, 2008.
- [20] U. V. Barth, L. Hedin. *J. Phys. C* 5, (1972) 1629.
- [21] A. K. Rajagopal, J. Callaway. *Phys. Rev B.* 7, (1973) 1912.
- [22] F. Herman, J. p. Van Dyke, I. P. Ortenberger. *Phys. Rev Lett.* 22, (1969) 807.
- [23] P. S. Svendsen, U. V. Barth. *Phys. Rev B.* 54, (1996) 17402.
- [24] D. C. Langreth, M. J. Mehl. *Phys. Rev. Lett.* 47, (1981) 446.
- [25] J. P. Perdew. *Phys. Rev. B* 33, (1986) 8822.
- [26] M. Filatov, W. Thiel. *Phys. Rev. A* 57, (1998) 189.
- [27] J.P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, P. Blaha. *Phys. Rev. Lett.* 82, (1999) 2544.
- [28] A. D. Becke. *J. Chem. Phys.* 98, (1993) 5648.
- [29] C. Lee, W. Yang, and R.G. Parr. *Phys. Rev. B* 37, (1988) 785.
- [30] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin. "Solid State Physics". Saunders College Publishing. 1976.
- [31] I. Devos, "Thèse Etude théorique d'interfaces pour l'épitaxie de l'aluminate de lanthane sur silicium", 2008.
- [32] H. J. Monkhorst, J .D. Pack. *Phys. Rev. B* 13, (1976) 5188.
- [33] D. De, "Étude théorique de la structure et de la stabilité des alliages GeMn dans le cadre de la spintronique Un prototype de semiconducteur magnétique confronté aux résultats expérimentaux," 1982.
- [34] M. Goffinet, "Etude ab-initio d'oxydes multiferroiques: application au BiFeO3", Université de LIEGE, 2006.
- [35] E. Megchiche, "Etude théorique de la migration de lacunes et de l'oxygène interstitiel dans le nickel solide soumis à un processus d'oxydation", Université TOULOUSE III, 2007.
- [36] P. Souvatzis and O. Eriksson, "Ab initio," pp. 1–7, 2008.
- [37] D. R Hamann, *Phys. Rev. Lett.* 212, (1979) 662. [30]
- [38] N. Boudalia, " Etude Ab-Initio des propriétés structurales et électroniques des chalcogénures de béryllium BeX ", Université ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEM , 2012.
- [39] D. Vanderbilt. *Phys. Rev. B* 41, (1990) 7892.
- [40] P. E. Blöchl. *Phys. Rev. B* 50, (1994) 17953. 49.

- [41] J. C. Slater. *Phys. Rev.* 51, (1937) 846.
- [42] N. Chouit, "Etude ab-initio des différentes propriétés structurales , électroniques , optiques et thermiques des composés ternaires (CaLiF_3 et SrLiF_3)", Université BADJI MOKHTAR, 2014.
- [43] N. Elyashar. D.D. Koelling. *Phys. Rev. B* 13, (1976)5362.
- [44] B. Ould Mohamed "Etude de l'influence des défauts ponctuels et du dopage sur les propriétés électroniques et magnétiques dans les semi-conducteurs conducteurs à base de ZnO et CaO ", 2012.
- [45] S. Chelli, "Etude des propriétés structurales, électroniques, thermiques et thermodynamiques des alliages ternaires", Université BADJI MOKHTAR - ANNABA, 2015.
- [46] K. HACINI, "Etude des propriétés structurales et électroniques des alliages quaternaire", Université BADJI MOKHTAR - ANNABA, 2012.
- [47] X. Gonze, J.-M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G.-M. Rignanese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet, M. Torrent, A. Roy, M. Mikami, Ph. Ghosez, J.-Y. Raty, and D.C. Allan. First-principles computation of material properties : the {ABINIT} software project. *Computational Materials Science*, 25(3) :478-492, 2002.
- [48] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, and P. Giannozzi. *Rev. Mod. Phys.* 73, (2001) 515.
- [49] E. A. Hylleraas. *Z. Phys.* 65, (1930) 209.
- [50] E. Wigner. *Math. Natur. Anz.* (Budapest) 53, (1935) 477.
- [51] H. Hellmann. (Franz Deuticke, Leipzig, 1937) pp 61et 285.
- [52] R. P. Feynman. *Phys. Rev.* 56, (1939) 340.
- [53] O. Nielsen, R. Martin. *Phys. Rev. Lett.* 50, (1983) 697.
- [54] O. Nielsen, R. Martin. *Phys. Rev. B* 32, (1985) 3780.
- [55] Alexandre Martin. Calcul de la réponse à la déformation et au champ électrique dans le formalisme "Projector Augmented-Wave". Application au calcul de vitesse du son de matériaux d'intérêt géophysique. Ecole normale supérieure de lyon - ENS LYON, 2015.

Chapitre III

Résultats et discussion

« Plus nous avançons dans la connaissance et la maîtrise des technologies de la vie,
plus nous nous condamnons à être responsables ».

Olivier Arnaud

III.1. Introduction

Les BaTeM_2O_9 ($M = \text{Mo}^{6+}$ ou W^{6+}), comme des matériaux non centrosymétriques (NCS), possèdent un intérêt considérable dans le domaine d'optique non linéaire. Dans ce travail on s'intéresse à étudier les différentes propriétés de la phase β de ces matériaux qu'ils se cristallisent dans le système monoclinique avec le groupe d'espace $P2_1$ ($n^\circ 4$) et la multiplicité $Z=2$ [1-3]. Les deux structures sont très compliquées.

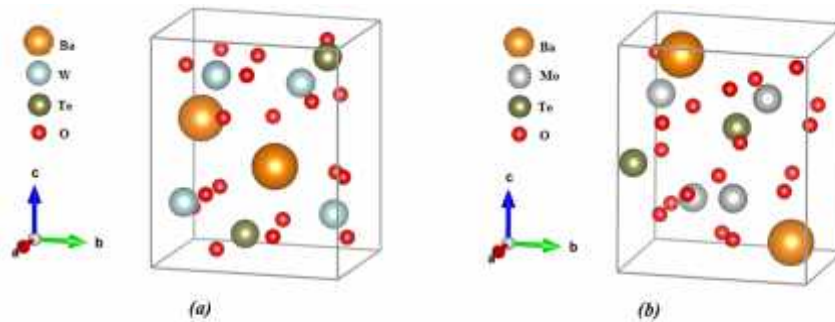


Figure. III.1. La maille de (a) β -BTM, (b) β -BTW.

Les calculs ont été effectués par la méthode PAW [4] couplé avec la théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT), implémentée dans le code ABINIT [5]. Avant de calculer les propriétés de ces matériaux on doit tout d'abord déterminer les paramètres de calculs après une étude de convergence.

III.2. Etude de convergence

Il est important de noter que dans tous les calculs ab-initio, le choix de certains paramètres de calcul est crucial pour l'obtention de n'importe quelle propriété physique d'un matériau. Dans la méthode PAW, les paramètres les plus importants qui doivent être raffinés pour décrire parfaitement les systèmes étudiés sont :

- L'énergie cinétique de coupure E_{cut} afin de limiter le nombre des ondes planes dans la base où est définie la fonction d'onde.
- L'énergie de coupure $Pawecutdg$, qui contrôle la fonction d'onde PS dans la région d'augmentation (la sphère PAW).

- L'échantillonnage des points-k de la première zone de Brillouin dans le réseau réciproque ($nkpt$) où on résous les équations de Khon-Sham.

III.2.1. Convergence de l'énergie de coupure (E_{cut})

L'étude de convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie cinétique de coupure E_{cut} (les figures III.1 et III.2), a pour le but de limité le nombre des ondes planes dans la base.

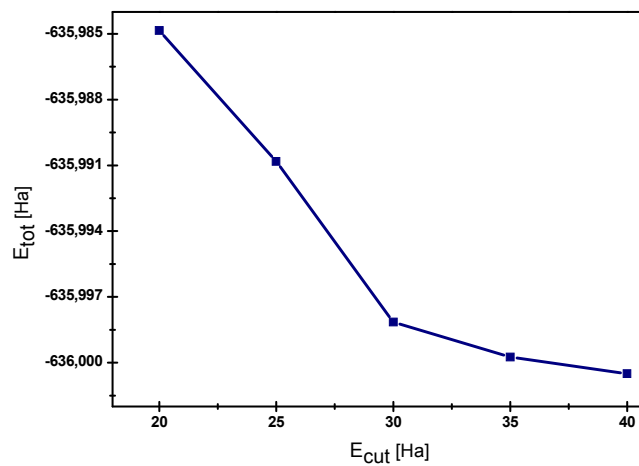


Figure III.2. L'étude de convergence de E_{tot} (Ha) en fonction de E_{cut} (Ha) pour le β -BTM.

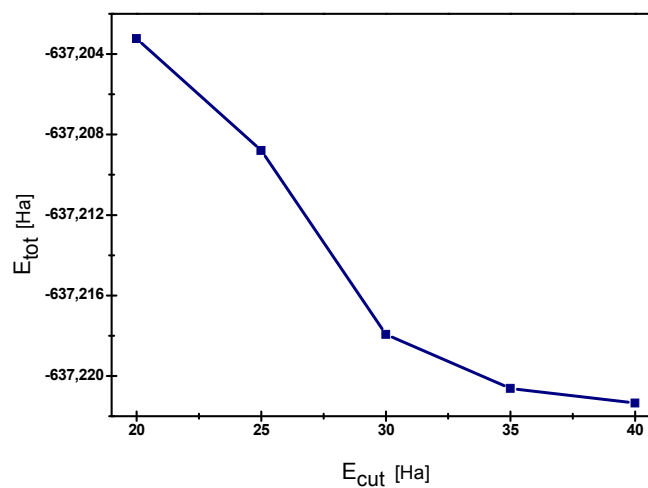


Figure III.3. L'étude de convergence de E_{tot} (Ha) en fonction de E_{cut} (Ha) pour le β -BTW.

Pour une analyse plus approfondie des résultats de cette étude, on a calculé la variation relative de l'énergie totale pour les deux composés. Les résultats sont illustrées dans les tableaux III-1 et III-2.

Tableau III.1. L'étude de convergence de E_{tot} en fonction de E_{cut} (Ha) pour le β -BTM.

Ecut	Etot	$\Delta E/E$
20	-635,984847	2,46249E-05
25	-635,9908247	1,52261E-05
30	-635,9981455	3,71541E-06
35	-635,9997462	1,19849E-06
40	-636,0005085	0

Tableau III.2. L'étude de convergence de E_{tot} en fonction de E_{cut} (Ha) pour le β -BTW.

Ecut	Etot	$\Delta E/E$
20	-637,2032326	2,84E-05
25	-637,2087892	1,97E-05
30	-637,2179304	5,36E-06
35	-637,2206167	1,14E-06
40	-637,2213433	0

Les tableaux montrent que la convergence de l'énergie cinétique de l'ensemble d'ondes planes est assurée pour une valeur de 30 Ha pour les deux matériaux.

III.2.2. Convergence de l'énergie de coupure $Pawecutdg$

Dans le calcul PAW, la fonction d'onde PS dans la région d'augmentation (la sphère PAW) est contrôlée par la variable d'entrée $Pawecutdg$. Une augmentation de ce paramètre change légèrement le temps de calcul, mais il nécessite extrêmement le mémoire CPU. Donc, il faut toujours tester la convergence de l'énergie totale par rapport à l'énergie de coupure $Pawecutdg$ (figures III.3 et III.4).

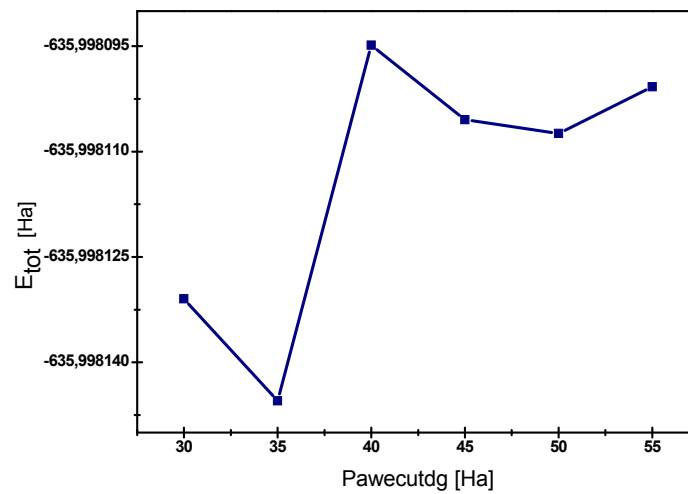


Figure III.4. L'étude de convergence de E_{tot} (Ha) en fonction de $Pawecutdg$ (Ha) pour le β -BTM.

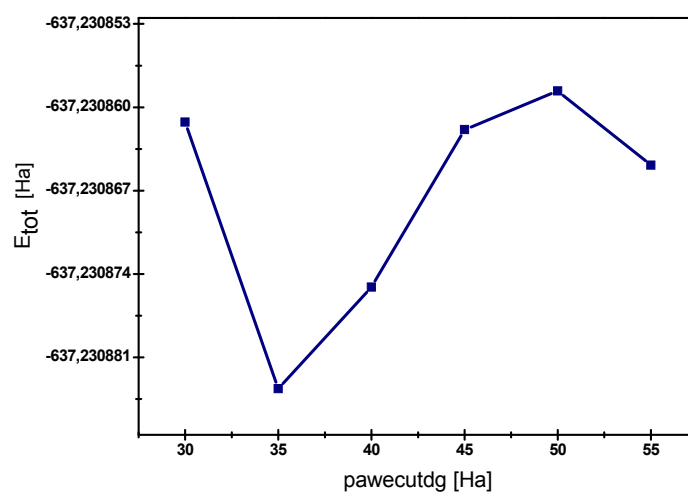


Figure III.5. L'étude de convergence de E_{tot} (Ha) en fonction de $Pawecutdg$ (Ha) pour le β -BTW.

Les résultats de l'étude de convergence de l'énergie totale en fonction de $Pawecutdg$ sont représentées dans les deux tableaux III-3 et III-4 pour le β -BTM et la β -BTW. Pour une précision souhaitée de choix des paramètres de calcul, nous avons déterminé la variation relative de l'énergie totale.

Tableau III.3. L'étude de convergence de E_{tot} (Ha) vs $Pawecutdg$ (Ha) pour le β -BTM.

$Pawecutdg$	E_{tot}	$\Delta E/E$
30	-635,998131	-4,74372E-08
35	-635,998145	-7,02518E-08
40	-635,998095	9,32393E-09
45	-635,998105	-7,34279E-09
50	-635,998107	-1,04088E-08
55	-635,998101	0

Tableau III.4. L'étude de convergence de E_{tot} (Ha) vs $Pawecutdg$ (Ha) pour le β -BTW.

$Pawecutdg$	E_{tot}	$\Delta E/E$
30	-637,2308612	-5,69652E-09
35	-637,2308836	2,94242E-08
40	-637,2308751	1,60381E-08
45	-637,2308619	-4,70787E-09
50	-637,2308586	-9,79237E-09
55	-637,2308649	0

D'après la variation relative de l'énergie totale, il suffit de prendre une énergie de coupure $Pawecutdg$ égale à 50 Ha pour le BTM et 45 Ha pour le BTW, pour atteindre à la convergence.

III.2.3. Convergence des points k (nkpt)

La variation de l'énergie totale de la maille en fonction de nombre de points de d'échantillonnage de IBZ (nkpt) pour les deux matériaux BTM et BTW dans la phase β sont représentés dans les figures III-5 et III-6 respectivement.

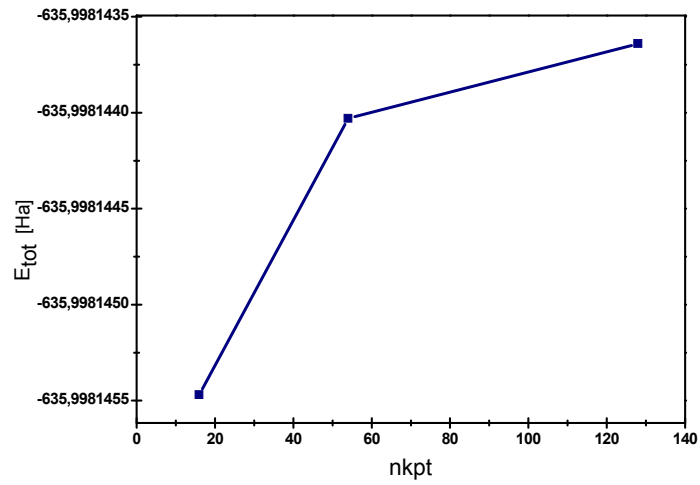


Figure III.6. L'étude de convergence de E_{tot} par rapport le nombre de points dans IBZ pour le β -BTM.

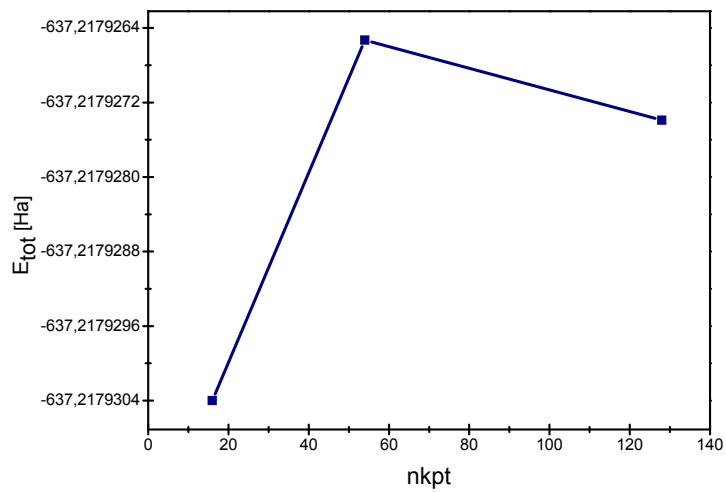


Figure III.7. L'étude de convergence de E_{tot} par rapport le nombre de points dans IBZ pour le β -BTW.

Les résultats de l'étude de convergence de l'énergie totale en fonction de nkpt sont données dans les deux tableaux III.5 et III.6.

Tableau III.5. L'étude de convergence de E_{tot} par rapport nkpt pour le β -BTM.

Grille	nkpt	Etot	$\Delta E/E$
4 4 4	16	-635,9981455	-2,87737E-09
6 6 6	54	-635,998144	-6,13209E-10
8 8 8	128	-635,9981436	0

Tableau III.6. L'étude de convergence de E_{tot} par rapport nkpt pour le β -BTW.

Grille	Nkpt	Etot	$\Delta E/E$
4 4 4	16	-637,2179304	-4,72366E-09
6 6 6	54	-637,2179265	1,34962E-09
8 8 8	128	-637,2179274	0

D'après les tableaux, nous remarquons qu'il suffit de prendre une grille 4 4 4 de pts-k pour le β -BTM et une grille 6 6 6 pour le β -BTW, pour avoir une énergie totale bien convergés.

III.3. Propriétés structurales

Avant le calcul des différentes propriétés, il faut tout d'abord optimiser et relaxer la structure. En cherchant a déterminé leur énergie minimale et minimisé les forces d'Hellmann-Feynman qui s'exercent sur les atomes, c'est-à-dire la détermination des paramètres d'équilibre du matériau considéré.

Le β -BaTeMo₂O₉ et le β -BaTeW₂O₉ possèdent quarante trois degrés de libertés, les paramètres de la maille a, b, c et β plus les 13 positions atomiques générales (chaque atome possède trois coordonnées dans l'espace alors $13 \times 3 = 39$). Afin d'effectuer des relaxations de positions atomiques pour les deux composés BTM et BTW a consommé la majorité de temps de calcul à cause de la basse symétrie de ces structures. En plus les BaTeM₂O₉

comme on a vu dans le chapitre I sont des matériaux non centrosymétriques ce qui rend le calcul plus lourd, car les matrices à diagonaliser sont complexes et non pas réelles comme c'est le cas des matériaux centrosymétriques. On a exigé plusieurs configurations pour minimiser les forces exercées sur les atomes dans les différentes directions de 10^{-2} à des forces inférieures de 10^{-6} eV/Å.

Afin d'apprécier la qualité de nos résultats, les tableaux III.7 et III.8 contiennent également les paramètres optimaux comparant avec des données expérimentales pour le β -BTM et le β -BTW respectivement.

Tableau III.7. Les paramètres de maille expérimental et calculé en (Å) pour le β -BTM.

	Exp. ^[1]	Notre cal.	%
a	5,5346	5,34358	3,4514
b	7,4562	7,391443	0,869
c	8,8342	8,708267	1,426
β	90,897	89,927447	1,0667
V	364,517	343,04326	5,891

Tableau III.8. Les paramètres de maille expérimental et calculé en (Å) pour le β -BTW.

	Exp. ^[1]	Notre cal.	%
a	5,490	5,333163	2,85678
b	7,446	7,385456	0,81311
c	8,887	8,7507923	1,53266
β	90,370	89,93092858	0,48586
V	338,7029498	343,8529419	-1,5205

En analysant les résultats on voit bien que les paramètres de maille sont sous-estimés pour les deux matériaux. Cette sous-estimation est due à la tendance générale de la LDA.

Plus de précision, il sera très utile de comparer les coordonnées réduites de chaque atome de notre système avec l'expérimentale, car la sensibilité des rayons X est fortement lié à la densité électronique atomique donc plus le nombre atomique Z est grand, plus les positions atomiques sont précis.

Pour cette raison on a calculé les moyennes de ces variation des positions atomique (expérimental et calculé). On trouve que pour le β -BTM : l'oxygène est 0.00543, Molybdène est 0.00459, Baryum est 0.00427 et le Tellure est 0.00216. Alors on voit bien que la valeur moyenne pour l'atome de l'oxygène est la plus grande que les autres atomes puisque leur densité électronique est la moins importante.

Tableau III.9. Les coordonnées réduites expérimentale et calculée de β -BTM.

	<i>Les coordonnées réduites (x,y,z) expérimentaux ^[1]</i>	<i>Les coordonnées réduites (x,y,z) calculées</i>
Ba1	(0.27776, 0.74450, 0.067206)	(0.25603, 0.75536, 0.06527)
Te1	(0.61819, 0.51462, 0.425833)	(0.65497, 0.50243, 0.40773)
Mo1	(0.22569, 0.27524, 0.22768)	(0.22102, 0.27086, 0.23541)
Mo2	(0.79217, 0.95108, 0.32593)	(0.76924, 0.95085, 0.32285)
O1	(0.2899, 0.4313, 0.4392)	(0.30483, 0.41906, 0.44547)
O2	(0.5395, 0.7318, 0.3326)	(0.53959, 0.72695, 0.31747)
O3	(0.5472, 0.5946, 0.6309)	(0.57027, 0.58168, 0.63279)
O4	(0.5038, 0.3952, 0.1895)	(0.52884, 0.38010, 0.19776)
O5	(0.0152, 0.4316, 0.1644)	(0.02458, 0.44851, 0.17911)
O6	(0.2227, 0.1182, 0.0820)	(0.21384, 0.12777, 0.07648)
O7	(0.9716, 1.1531, 0.3596)	(0.94965, 0.16429, 0.35704)
O8	(0.0194, 0.7937, 0.3334)	(0.02124, 0.80382, 0.33903)
O9	(0.7203, 0.9651, 0.1337)	(0.71496, 0.96834, 0.12498)

Pour le β -BTW, les moyennes de variation des positions atomiques calculée sont: l'oxygène est 0.0068318, Tungstène est 0.00485, Tellure est 0.00591. La même remarque que celle de β -BTM, la valeur moyenne la plus grande est de l'atome de l'oxygène car leur densité électronique est la moins importante ($Z=8$), ensuite le Tellure avec un nombre atomique $Z=52$ et le dernier qui est le plus lourd est le Tungstène ($Z=74$). Un cas exceptionnel pour l'atome de Baryum avec leur valeur moyenne de 0.01118. On peut justifier ça par deux raisons: la première est la nature de liaison Ba-O qui est de caractère ionique dominant au contraire de double caractère ionique-covalent de W-O et Te-O. L'autre raison est due à l'environnement des atomes de Baryum, car les cations Ba^{2+} séparent les couches ioniques qui comprenant les octaèdres WO_6 et les tétraèdres TeO_4 afin de maintenir l'équilibre de charge.

Tableau III.10. Les coordonnées réduites expérimentale et calculer de β -BTW.

	<i>Les coordonnées réduites (x,y,z) expérimentaux [1]</i>	<i>Les coordonnées réduites (x,y,z) calculées</i>
Ba1	(0.7314, 0.6016, 0.43691)	(0.75513, 0.61221, 0.43612)
W1	(0.77941, 0.12354, 0.26335)	(0.78209, 0.12139, 0.25824)
W2	(0.22089, 0.80032, 0.17548)	(0.24234, 0.80174, 0.17713)
Te1	0.6250, 0.8599, 0.91343	(0.66453, 0.85181, 0.89972)
O1	(0.546, 0.947, 0.123)	(0.57792, 0.93309, 0.13109)
O2	(0.036, 0.005, 0.1418)	(0.05926, 0.01893, 0.14189)
O3	(0.984, 0.289, 0.331)	(0.97625, 0.30575, 0.31377)
O4	(0.297, 0.783, 0.9428)	(0.31287, 0.77046, 0.94621)
O5	(0.485, 0.250, 0.3008)	(0.46835, 0.22966, 0.30067)
O6	(0.770, 0.977, 0.415)	(0.79265, 0.98433, 0.42219)
O7	(0.460, 0.582, 0.171)	(0.46039, 0.57796, 0.18527)
O8	(0.983, 0.649, 0.166)	0.97887, 0.66034, 0.16053
O9	(0.278, 0.824, 0.3665)	(0.28770, 0.82369, 0.37656)

Généralement, on a remarqué pour les oxydes une corrélation entre la longueur de la liaison M-O et la valeur de l'énergie de gap [6-8]. Si cette longueur est plus importante conduit à une faible interaction entre les orbitale Métal-Oxygène et par conséquent des petites valeurs de l'énergie de gap. Pour vérifier cette tendance, les deux tableaux III.11 et III.12 présentent les distances interatomiques de β -BTM et β -BTW respectivement. La valeur moyenne de M-O (M=Mo et Te pour le BTM, M=W et Te pour le BTW) pour le β -BTM égale à 1.884154 et pour le β -BTW est 1.898035. A partir de ce résultat on peut penser que si l'énergie de gap de BTM est supérieure à celle de BTW alors les deux matériaux ont un comportement des autres oxydes, sinon on peut tenir compte que les matériaux ont un comportement spécifique. Cela sera confirmer dans la section suivante.

Tableau III.11. Les distances interatomiques de β -BTM.

<i>Distances interatomiques</i>			
Ba(1) - O(11)	2.68244	O(14) - Mo(7)	2.09114
Ba(2) - O(12)	2.68244	O(15) - Mo(5)	1.86087
Te(3) - O(11)	1.93870	O(16) - Mo(6)	1.86087
Te(4) - O(12)	1.93870	O(17) - Mo(5)	1.75290
Mo(5) - O(19)	1.74301	O(18) - Mo(6)	1.75290
Mo(6) - O(20)	1.74301	O(19) - Mo(5)	1.74301
Mo(7) - O(23)	1.73714	O(20) - Mo(6)	1.74301
Mo(8) - O(24)	1.73714	O(21) - Mo(7)	1.87399
O(9) - Te(3)	1.99652	O(22) - Mo(8)	1.87399
O(10) - Te(4)	1.99652	O(23) - Mo(7)	1.73714
O(11) - Te(3)	1.93870	O(24) - Mo(8)	1.73714
O(12) - Te(4)	1.93870	O(25) - Mo(7)	1.75382
O(13) - Mo(8)	2.09114	O(26) - Mo(8)	1.75382

Tableau III.12. Les distances interatomiques de β -BTW.

<i>Distances interatomiques</i>			
W(1) - O(19)	1.75744	O(14) - W(2)	1.77921
W(2) - O(20)	1.75744	O(15) - Te(7)	2.01113
W(3) - O(23)	1.75744	O(16) - Te(8)	2.01113
W(4) - O(24)	1.75744	O(17) - W(1)	1.89150
Ba(5) - O(26)	2.69885	O(18) - W(2)	1.89150
Ba(6) - O(25)	2.69885	O(19) - W(1)	1.75744
Te(7) - O(22)	1.94688	O(20) - W(2)	1.75744
Te(8) - O(21)	1.94688	O(21) - Te(8)	1.94688
O(9) - W(3)	2.07550	O(22) - Te(7)	1.94688
O(10) - W(4)	2.07550	O(23) - W(3)	1.75744
O(11) - W(3)	1.90382	O(24) - W(4)	1.75744
O(12) - W(4)	1.90382	O(25) - W(3)	1.77017
O(13) - W(1)	1.77921	O(26) - W(4)	1.77017

III.4. Structure électronique

La compréhension de la structure électronique d'un matériau nécessite l'étude de la structure de bande électronique et la densité d'états partielle et totale (PDOS et TDOS) qui vont nous permettre d'analyser et de comprendre la nature des liaisons et les interactions qui se forment entre les différents éléments d'un matériau. Les calculs de la structure électronique sont effectués aux structures d'équilibre et en utilisant les paramètres de calcul optimisés lors du test de convergence.

La structure de bande représente les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque et pour simplifier les calculs, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées.

La densité d'états électroniques quantifie le nombre d'état quantique possédant une énergie donnée dans le matériau considéré. Elle est égale à l'intégrale de la fonction spectrale sur la zone de Brillouin. La densité d'états *DOS* est une grandeur physique importante à cause des informations qu'elle peut nous fournir comme l'énergie de gap, le transport électronique, la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments, le taux d'occupation de chaque état électronique et le transfert de charge entre les orbitales et les atomes...etc.

Les figures III.7 et III.8 représentent les structures de bandes en utilisant la LDA, comme une approximation de l'énergie d'échange et corrélation, de deux matériaux BTM et BTW dans la phase β respectivement selon les directions de points de hautes symétries dans la première zone de Brillouin, par la méthode PAW. Avec les paramètres de maille d'équilibre obtenus dans l'optimisation.

La figure III.7 nous informe que β -BTM a un gap (bande interdite) indirect, entre un maximum de bande de valence se trouve au point *B* et un minimum de bande de conduction se situe au point *E*, et une valeur énergétique égale à 2,59 eV, ce qui est sous-estimé par rapport à celle trouvée par Junjie Zhang et al. [1] qui est de 2.95 eV. Pour le deuxième matériau β -BTW (Figure III.8) a une valeur de 2.98 eV. À notre connaissance, aucune étude expérimentale n'est disponible pour la comparaison.

Notre résultats de la bande interdite n'accord pas avec la tentative qui concerne la corrélation entre l'énergie de gap d'un Metal-Oxyde et la distance interatomique M-O [6-8]. Puisque la valeur de l'énergie de gap de BTM est inférieure à celle de BTW, les deux matériaux n'ont pas les comportements des autres oxydes.

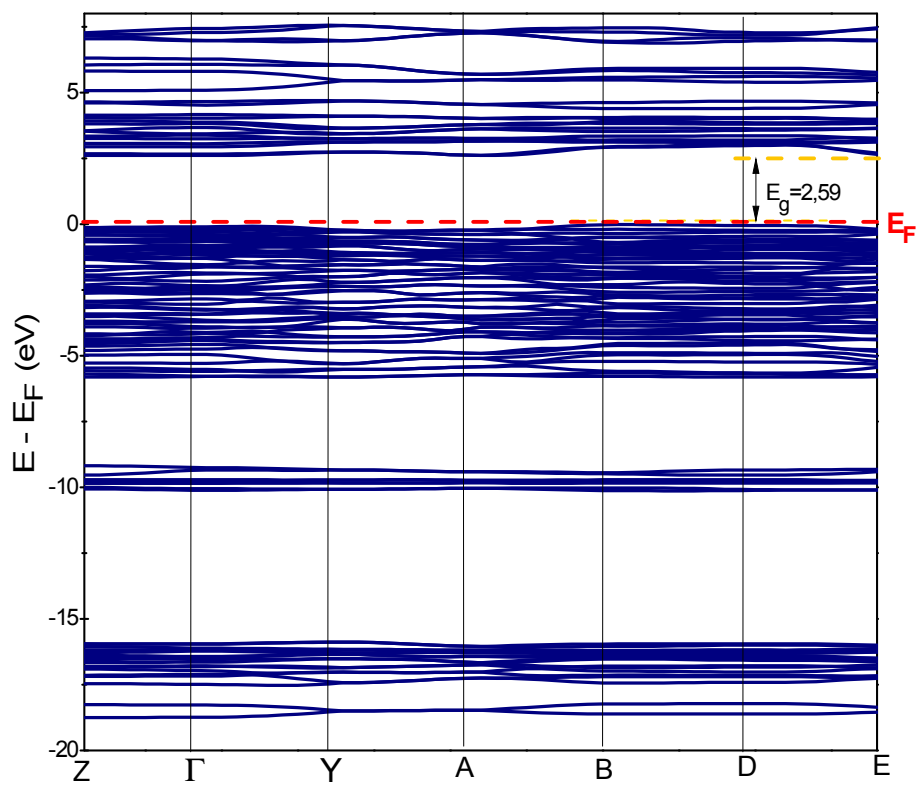


Figure III.8. La structure de bande de β -BTM.

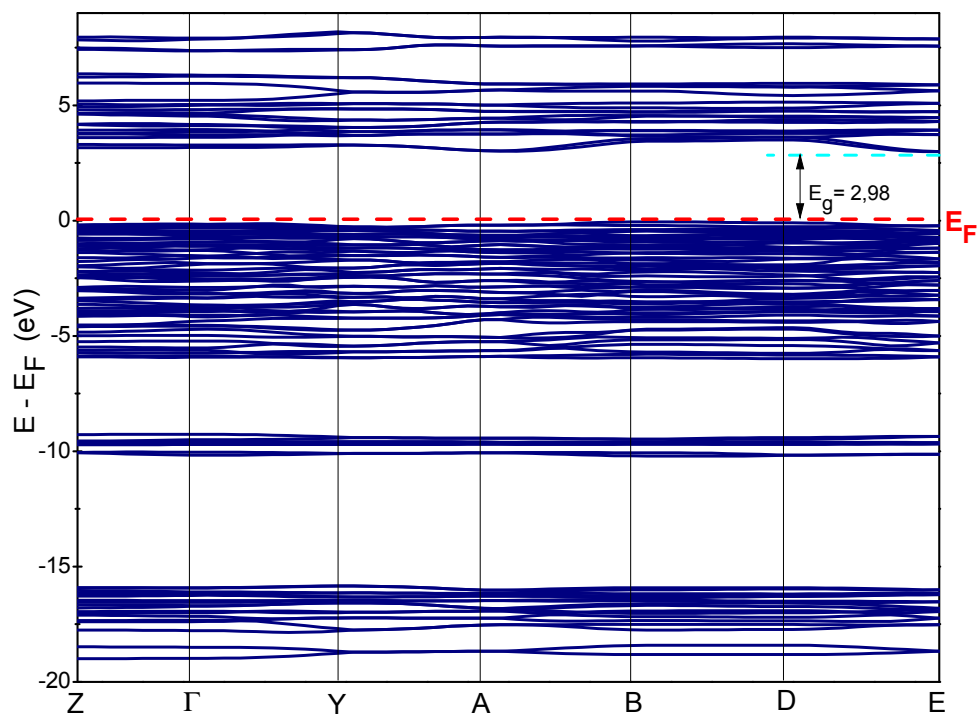


Figure III.9. La structure de bande de β -BTW.

Les Figure III.9 et III.10 illustrent les densités d'états totales et partielles des composés $\text{BaTeMo}_2\text{O}_9$ et BaTeW_2O_9 dans la phase β obtenues par l'approximation LDA respectivement. Le niveau de Fermi est pris comme étant origine des énergies.

Ces Figures montrent clairement l'existence de trois régions distinctes séparées (dans ce que suit on parle de M qui est le Mo pour le BTM et le W pour le BTW) :

- i) Les états du cœur composée par deux états localisés: la première partie s'étend dans l'intervalle énergétique $[-18.8, -18.4]$ eV, elle est constitué des états s de O et s de Te. La seconde $[-17.6, -16]$ eV, elle est composée essentiellement par les états s de O et partiellement par d de M. ces contributions sont responsable de l'énergie de cohésion et la température du fusion très élevées, et par conséquent des propriétés mécaniques importantes.
- ii) Les états de valence proches du niveau de Fermi sont composées également par deux partie qui sont caractérisé tous les oxydes: la première partie $[-10.3, -9.4]$ eV, elle se compose surtout des états s de Te et s de Ba avec une légère contribution des états s de O. La deuxième partie est composé de deux sous couche la première s'étend dans l'intervalle énergétique $[-6, -2]$ eV, elle est constitué essentiellement des états d de M et p de Te et des états p de O avec une très léger participation des états s et p de Ba. Cette partie est responsable de la liaison covalente entre Te-O et M-O. La seconde sous couche de la bande de valence qui s'étale sur le domaine $[-2, 0]$ eV est essentiellement apportés par une hybridation des états p de l'oxygène avec une contribution moins importante des états p de l'atome de molybdène (Tungstène) et les états de tellure et le Baryum, qui à le caractère ionique des liaisons M-O et Te-O.

D'après ces deux sous couches on peut confirmer le double caractère covalent ionique des liaisons Te-O et M-O, elle est dominée par l'aspect ionique.

- iii) Les états de conduction au-delà du niveau de Fermi est formé principalement par les états d de M, p de Te et d de Ba avec une très petite contribution des états p de O. Ce qui indique un transfert de charge vers l'oxygène, ce qui donne un caractère ionique de la liaison Ba-O.

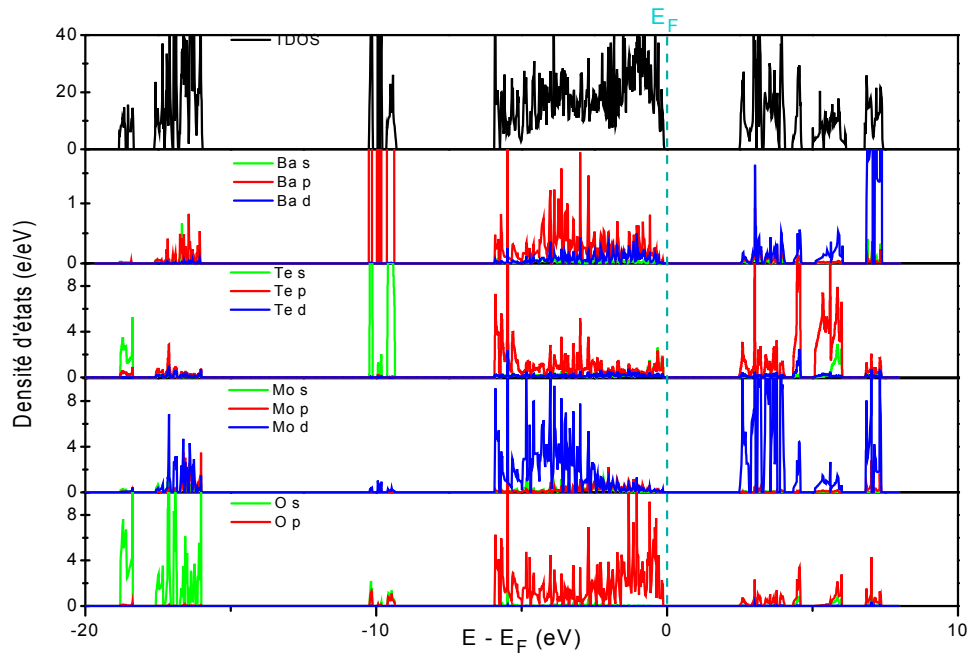


Figure III.10. La densité électronique totale est les densités partielles de β -BTM.

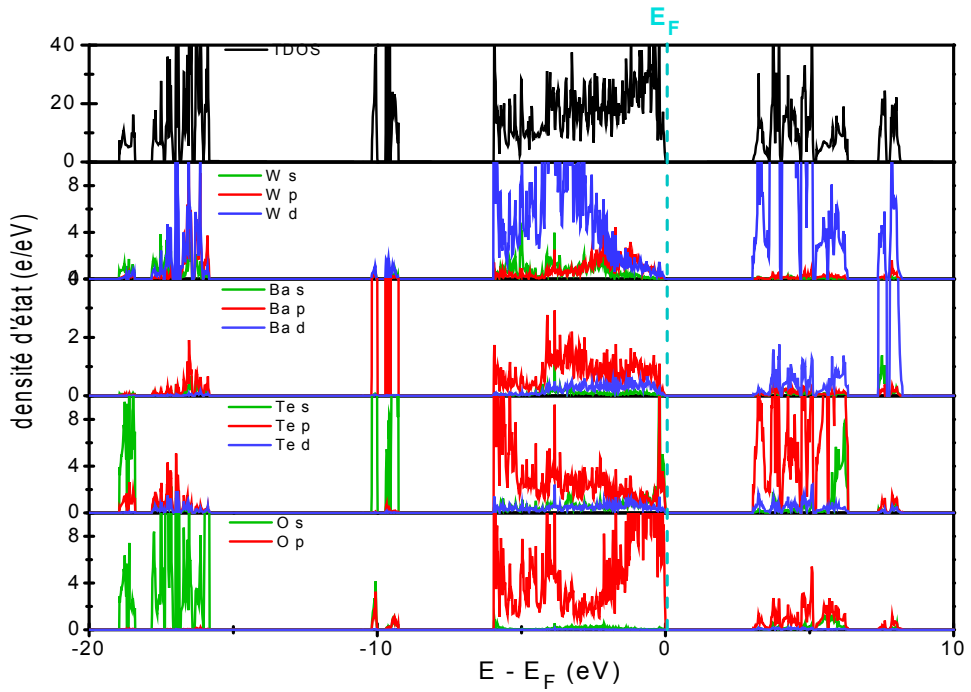


Figure III.11. La densité électronique totale est les densités partielles de β -BTW.

III.5. Propriétés élastiques

Les propriétés élastiques d'un matériau sont très importantes car ils sont liées aux diverses propriétés fondamentales telles que l'équation d'état et le spectre de phonon. ils sont également liés aux propriétés thermodynamiques : la chaleur spécifique, dilatation thermique, la température de Debye et de point du fusion. les constantes élastiques caractérisent la capacité d'un matériau à se déformer sous faibles contraintes et de fournir des informations sur le caractère de son liaison et la stabilité de sa structure [9].

Les constantes élastiques C_{ij} déterminent la réponse d'un matériau à des forces (contraintes) externes, elles jouent un rôle très important dans la résistance mécanique du matériau. En utilisant la méthode numérique (différences finies), ou l'énergie est obtenue pour des valeurs légèrement différentes du champ extérieur appliqué (perturbation), puis la dérivée est évaluée numériquement à partir de la courbe de l'énergie en fonction de la perturbation. L'inconvénient avec ces méthodes est le temps énorme des calculs. Bien sûr cette étape vient après une très bonne optimisation de la structure et relaxation des atomes pour annuler les forces d'Hellmann-Feynman.

Les vecteurs de réseau de Bravais d'une structure cristalline déformée peuvent s'écrire comme suit :

$$R' = R \cdot D \quad (\text{III.1})$$

$$\text{Avec } D = \begin{pmatrix} 1+d_1 & \frac{d_6}{2} & \frac{d_5}{2} \\ \frac{d_6}{2} & 1+d_2 & \frac{d_4}{2} \\ \frac{d_5}{2} & \frac{d_4}{2} & 1+d_3 \end{pmatrix}$$

L'énergie d'un système déformé peut s'exprimer par le développement de Taylor par l'expression suivante :

$$E(V, d) = E(V_0, 0) + V_0 \left(\sum_{i=1}^6 t_i d_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^6 \sum_{j=1}^6 C_{ij} d_i d_j + o(d^3) \right) \quad (\text{III.2})$$

La phase α de Barium Tellurium Dimolybdate, qui cristallise dans le système monoclinique avec le groupe d'espace $P2_1$ (n° 4), possède treize constants élastiques indépendants, le tenseur de ces constantes prend la forme suivantes [10]:

$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & C_{16} \\ \cdot & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & C_{26} \\ \cdot & \cdot & C_{33} & 0 & 0 & C_{36} \\ \cdot & \cdot & \cdot & C_{44} & C_{45} & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & C_{55} & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & C_{66} \end{pmatrix} \quad (\text{III.3})$$

Plus de simplicité dans l'écriture des équations utilisées pour le monoclinique, on peut réécrire l'équation de l'énergie du système déformé comme:

$$E(V, d) = E(V_0, 0) + V_0 \left(dt + \frac{1}{2} C d^2 \right) \quad (\text{III.4})$$

Puisque nous avons treize constantes élastiques indépendantes, nous avons besoin de treize déformations différentes pour déterminer ces constantes élastiques. Grâce aux différences finies, nous effectuons plusieurs calculs d'énergie dans lesquels nous appliquons une petite distorsion sur la maille et ça pour plusieurs valeurs de δ . En réalité, lors d'une déformation, le système va se relaxer pour retrouver un état d'équilibre. On a refait le calcul par la modification des positions atomiques pour minimiser les forces et ajuster les paramètres de la maille.

Le vecteur de réseau de Bravais de notre système (β -BTM) déterminé par :

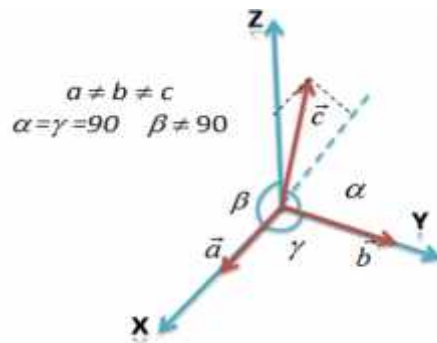


Figure III.12. Le vecteur de réseau de Bravais de notre système (β -BTM).

Alors, on peut l'écrire sous la forme suivante:

$$R = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ -c \sin(b - 90) & 0 & c \cos(b - 90) \end{pmatrix} \quad (\text{III.5})$$

Par la suite on a calculé seulement les six constantes élastiques de β -BTM concernant le C_{11} , C_{22} , C_{33} , C_{44} , C_{55} et le C_{66} . Cela est due au temps énorme des calculs... les résultats de notre calcul sont présentées dans la partie suivante.

Afin de calculer le C_{11} on a appliqué la distorsion suivante qui consiste à changer les paramètres dans les directions x et y, et conserver la symétrie de la maille monoclinique. On a calculé manuellement les paramètres de maille correspond à cette distorsion pour des différentes valeurs de déformation varient de -0.02 à 0.01 par un pas de 0.01. Les résultats sont illustrés dans le tableau III-13.

$$D_1 = \begin{pmatrix} 1+d & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{III.6})$$

Tableau III-13. Les paramètres de maille calculé pour le D_1 .

δ	a'	b'	c'	β'
-0.02	9.89925206	$b'=b$	16.46175237	89.92889813
-0.01	10.00026483	§ §	16.46175271	89.92817261
0	$a'=a$	§ §	$c'=c$	$\beta' = \beta$
0.01	10.20229039	§ §	16.46175324	89.92672155
0.02	10.30330316	§ §	16.46175350	89.92599603

Ensuite on a utilisé le code ABINIT pour le but de relaxer le système et de réduire les contraintes par la modification des positions atomiques et la minimisation des forces. Comme on a vue précédemment, les constantes élastiques correspondent au deuxième

dérivé de l'énergie. D'après la figure III-10 qui représente le "fitting" de la variation de l'énergie en fonction des déformations, on peut facilement calculer le C_{11} .

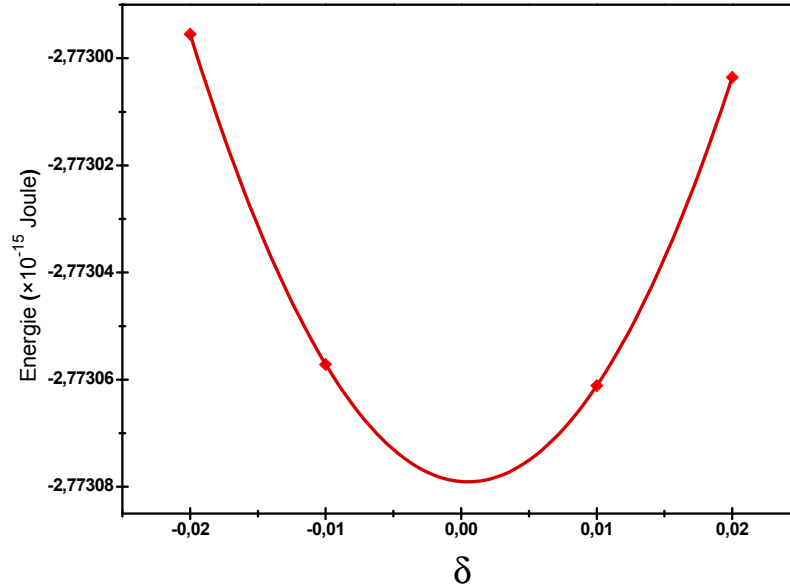


Figure III-13. La variation de l'énergie en fonction de déformations pour le D_1 .

La deuxième distorsion consiste à changer le paramètre de maille b et conserver la symétrie de la maille monoclinique. Cette distorsion s'écrit comme suit :

$$D_2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1+d & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{III.7})$$

Tableau III-14. Les paramètres de maille calculée pour le D_2 .

δ	a'	b'	c'	β'
-0.02	$a'=a$	13.69303187	$c'=c$	$\beta'=\beta$
-0.01	⋮	13.83275668	⋮	⋮
0	⋮	$b'=b$	⋮	⋮
0.01	⋮	14.11220631	⋮	⋮
0.02	⋮	14.25193112	⋮	⋮

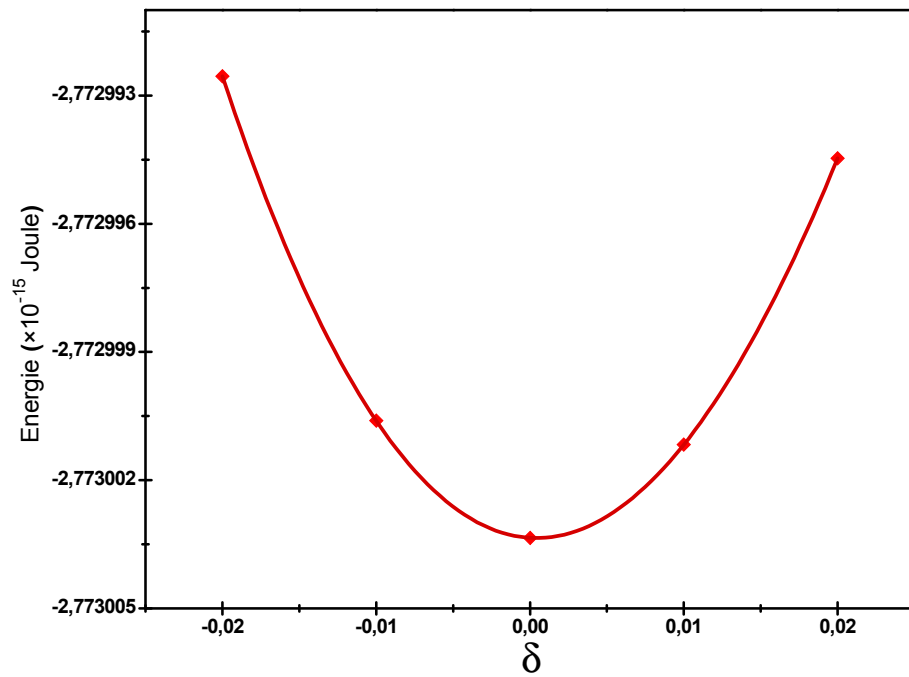


Figure III-14. La variation de l'énergie en fonction de déformations pour le D_2 .

La troisième distorsion consiste à changer le paramètre de maille c et l'angle β , mais il conserve la symétrie de la maille monoclinique. Cette distorsion s'écrit :

$$D_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1+d \end{pmatrix} \quad (\text{III.8})$$

Tableau III-15. Les paramètres de maille calculée pour le D_3 .

δ	a'	b'	c'	β'
-0.02	$a'=a$	$b'=b$	16.13251845	89.92596641
-0.01	$a'=a$	$b'=b$	16.19713571	89.92671423
0	$a'=a$	$b'=b$	$c'=c$	$\beta'=\beta$
0.01	$a'=a$	$b'=b$	16.62637023	89.92816543
0.02	$a'=a$	$b'=b$	16.79098751	89.92886969

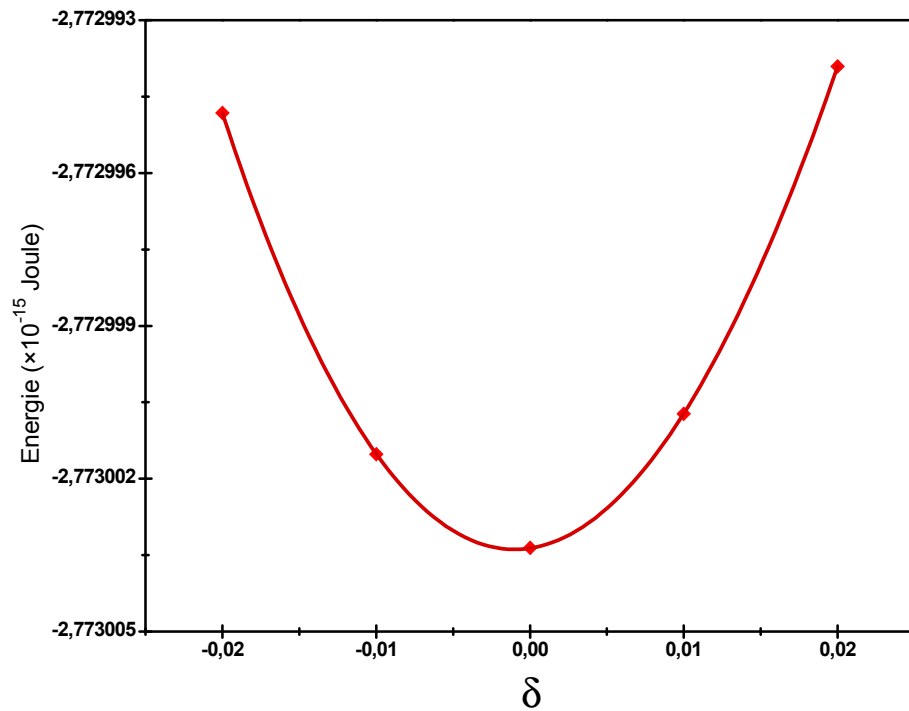


Figure III-15. La variation de l'énergie en fonction de déformations pour le D_3 .

La quatrième constante élastique est déterminée par une distorsion qui conduit à un système triclinique avec une basse symétrie. Cette distorsion est écrite:

$$D_4 = \frac{1}{1-d^2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & d \\ 0 & d & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{III.9})$$

Tableau III-16. Les paramètres de maille calculée pour le D_4 .

δ	a'	b'	c'	α'	β'
-0.02	10.10531974	13.98086806	16.47163364	92.29152384	89.92746159
-0.01	10.10228784	13.97457756	16.46422246	91.14587648	89.92745071
0	$a'=a$	$b'=b$	$c'=c$	$\alpha'=\alpha$	$\beta'=\beta$
0.01	10.10228784	13.97457756	16.46422246	88.85412352	89.92745071
0.02	10.10531974	13.98086806	16.47163364	87.70847616	89.92746159

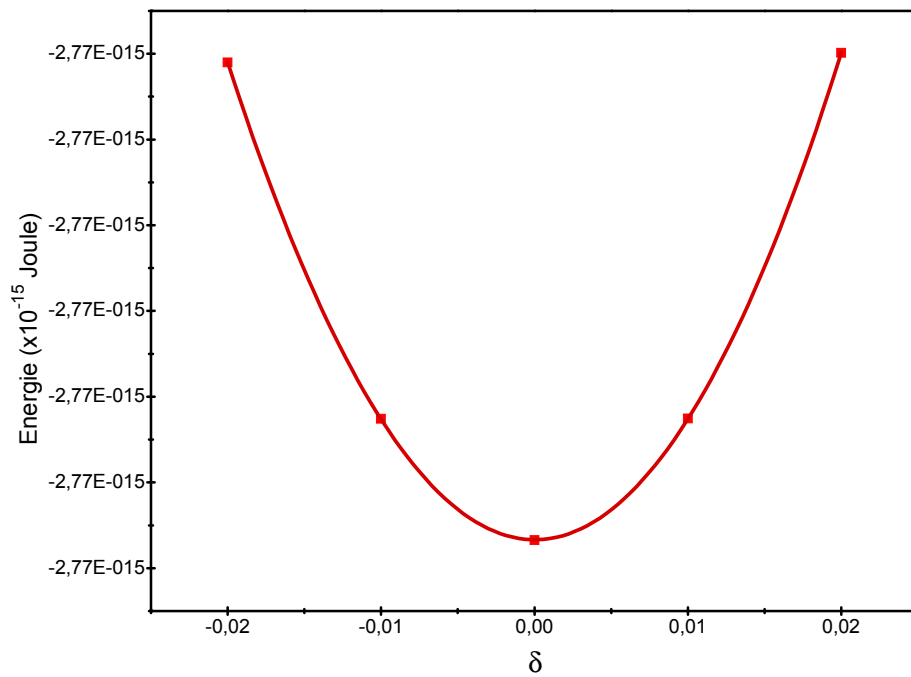


Figure III.16. La variation de l'énergie en fonction de déformations pour le D₄.

La cinquième distorsion consiste à changer les paramètres de maille dans les trois directions x, y et z, et garder la symétrie de la maille monoclinique. La distorsion est écrite:

$$D_5 = \frac{1}{1-d^2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & d \\ 0 & 1 & 0 \\ d & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{III.10})$$

Tableau III-17. Les paramètres de maille calculée pour le D₅.

δ	a'	b'	c'	β'
-0.02	10.10734060	13.97807272	16.47077996	92.24108749
-0.01	10.10279294	13.97387888	16.46380553	91.07341731
0	$a'=a$	$b'=b$	$c'=c$	$\beta'=\beta$
0.01	10.10279294	13.97387888	16.46463938	88.78164616
0.02	10.10734060	13.97807272	16.47246760	87.63668942

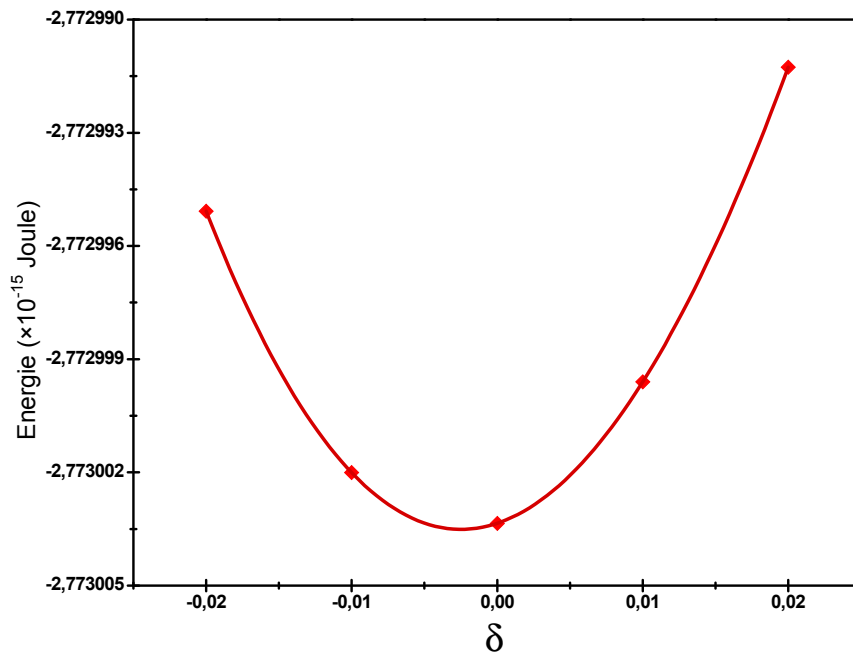


Figure III.17. La variation de l'énergie en fonction de déformations pour le D_5 .

Finalement, la distorsion D_6 de même avec la quatrième distorsion change la symétrie de monoclinique à une symétrie d'une maille triclinique. Elle s'écrit par :

$$D_6 = \frac{1}{1-d^2} \begin{pmatrix} 1 & d & 0 \\ d & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{III.11})$$

Tableau III.18. Les paramètres de maille calculée pour le D_6 .

δ	a'	b'	c'	α'	β'	γ'
-0.02	10.10734060	13.98086806	16.46834031	90.002902	89.927433	92.291526
-0.01	10.10279294	13.97308025	16.46339931	90.001451	89.927443	91.145877
0	$a'=a$	$b'=b$	$c'=c$	$\alpha'=\alpha$	$\beta'=\beta$	$\gamma'=\gamma$
0.01	10.10279294	13.97308025	16.46339931	89.998549	89.927433	88.854123
0.02	10.10734060	13.98086806	16.46834031	89.997098	89.927443	87.708474

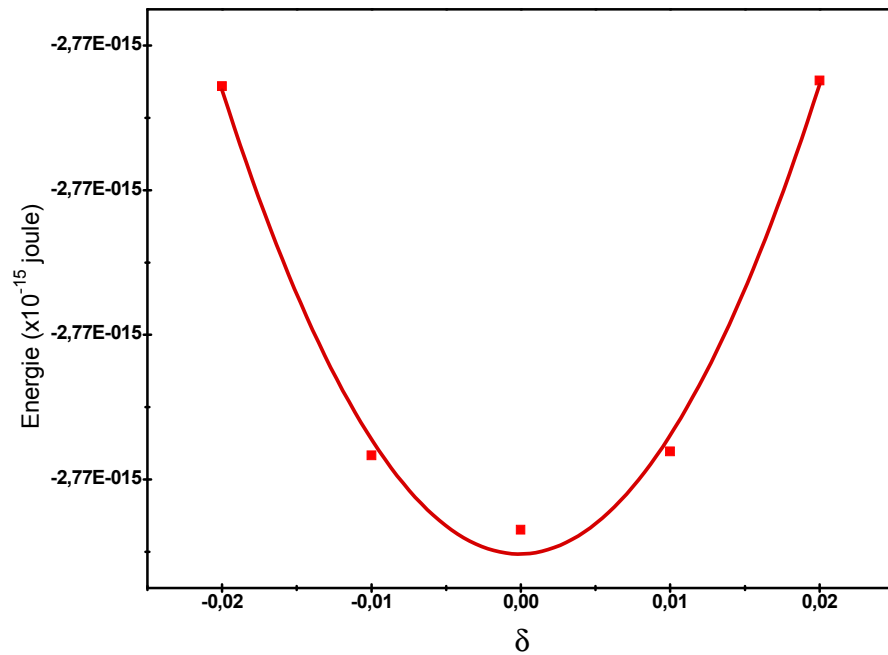


Figure III.18. La variation de l'énergie en fonction de déformations pour le D₆.

A la fin, on a résumé les résultats de calcul obtenus et les valeurs expérimentaux des constants élastiques dans le tableau III-19.

Tableau III.19. Les constants élastiques expérimentaux et calculées (GPa).

	C_{11}	C_{22}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}
Notre Cal.	89.8	71.72	65.58	20.5	29.67	47.01
Exp. ^[3]	106.8	111.1	79.2	27.7	30.5	37.7

On remarque que les valeurs des constantes élastiques obtenues sont sous estimées par rapport aux valeurs expérimentaux. A notre connaissance, il n'y a pas dans la littérature des valeurs théoriques pour ces constantes.

Il faut noter que le C_{11} est le plus important que le C_{22} indiquant que le β -BTM est plus résistant à la compression le long de l'axe b . De plus les constantes qui correspondent à la compression C_{11} , C_{22} et le C_{33} sont presque trois fois plus importantes que ceux correspondant au cisaillement C_{44} , C_{55} et le C_{66} .

La comparaison qualitative de ces valeurs et ceux obtenues avec autres oxydes pour ONL par exemple les iodates [10] montre qu'ils sont de même ordre de grandeur.

III.6. Propriétés d'optiques linéaires

en appliquant la *DFPT*, la perturbation du champs électrique en particulier. on a pu calculer la deuxième dérivée de l'énergie du système perturbé par rapport au champs électrique qui représente les constantes diélectriques, à partir de ces constantes on a pu calculer les indices de réfraction du β -BTM à la limite statique. Les résultats expérimentales indiquent que ce matériau présente une bonne transparence dans l'intervalle 0.5 à 5 μm , avec une pic d'absorption à 3.8 μm . Le tableau illustre les indices de réfraction calculées et les valeurs mesurées expérimentalement [1].

Tableau III.19. Les indices de réfraction expérimentaux et calculés [1].

	n_x	n_y	n_z
Notre cal.	2.35	2.39	2.20
Exp ^[1]	2.13	2.33	2.35

On remarque que les indices de réfractions calculés sont en bon accord avec les valeurs expérimentales, et surtout l'indice n_y avec un écart relative de 2.6%. De plus la biréfringence prend la valeur 0.19 à la limite statique, elle est aussi en bon accord avec l'expérimental qui est de 0.22 [1].

III.7. Conclusion

Nous avons présenté le calcul des différentes propriétés de BaTeM_2O_9 ($M = \text{Mo}^{6+}$ ou W^{6+}) dans la phase β par la méthode PAW dans le cadre de la théorie des perturbations de la fonctionnelle de la densité DFPT, implémentée dans le code ABINIT.

Le β - $\text{BaTeMo}_2\text{O}_9$ et le β - BaTeW_2O_9 possèdent quarante trois degrés de libertés, une structure complexe à basse symétrie et comme tous les matériaux non centrosymétrique des

matrices de diagonalisation complexes. Tout ça a fait une impression sur le temps de calcul afin d'effectuer les relaxations de positions atomiques.

Les résultats de calculs montrent que le β -BTM possède un gap indirect de 2.59 eV, qui est sous-estimé par rapport à celle trouvée par J. Zhang et al. qui est de 2.95 eV. Pour le deuxième matériau β -BTW possède également un gap aussi indirect avec une valeur énergétique 2.98 eV. À notre connaissance, aucune étude expérimentale ou théorique n'est disponible pour la comparaison. De plus, on a vérifié le comportement oxyde de nos matériaux par la corrélation entre la longueur de la liaison M-O et la valeur de l'énergie de gap. on trouve que pour les deux matériaux n'ont pas un comportement des autres oxydes. on peut penser que les matériaux ont un comportement spécifique.

Le calcul des constantes élastiques C_{ij} par la méthode PAW couplé avec la théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT), n'est pas en cours implémentée dans le code ABINIT. Pour cette raison, on l'a déterminée par la méthode de différences finies. L'inconvénient avec cette méthode est le temps énorme des calculs. c'est pour ça le temps nous permet de calculer seulement les six constantes de diagonales. Les valeurs des constantes élastiques obtenues sont sous estimées par rapport aux valeurs expérimentaux. Qui est la tendance générale de LDA.

Finalement, on a pu calculer les indices de réfraction de β -BTM. Les résultats sont en très bon accord avec les valeurs obtenus expérimentalement. la biréfringence prend la valeur 0.19 à la limite statique.

Note importante: *On n'a pas pu terminer les propriétés de nos matériaux à cause de la complexité des structures et la lourdeur des calculs (13x3 perturbation de déplacement atomique +3 perturbation de champs électriques +13 déformation pour calculer les constantes élastiques).*

REFERENCES

- [1] W. G. Zhang et al., *Cryst. Growth Des.*, 8, 304 (2008).
- [2] H. Ra, *Am. Chem. Soc.*, 125, 7764 (2003).
- [3] J. Zhang et al, *Chem. Mater.*, 23, 3752 (2011).
- [4] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* 50, 49, 17953 (1994).
- [5] X. Gonze, J.-M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G.-M. Rignanese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet, M. Torrent, A. Roy, M. Mikami, Ph. Ghosez, J.-Y. Raty, and D.C. Allan. First-principles computation of material properties : the {ABINIT} software project. *Computational Materials Science*, 25(3) :478 – 492, 2002.
- [6] S. Ouyang, Z. Li, Z. Ouyang, T. Yu, J. Ye, Z. Zou, *J. Phys. Chem. C* 112, (2008) 3134.
- [7] S. Ouyang, N. Kikugawa, D. Chen, Z. Zou, J. Ye, *J. Phys. Chem. C* 113, (2009) 2051.
- [8] B. Minisini, Q. A. Wang, F. Tsobang, *J. Phys : Condens. Matter* 17, (2005) 4953.
- [9] P.T. Jochym, K. Parlin ´ski, P. Krzywiec, *Comput. Mater. Sci.* 29, (2004) 414.
- [11] B. Lagoun, Calcul *ab-initio* des propriétés physiques de quelques nouveaux matériaux potentiels pour l’optique non linéaire quadratique, thèse de doctorat. Université Abou Bakr Bel-Kaïd - Tlemcen, 2013.

Conclusion général

“L'expérience ne se trompe jamais, ce sont nos jugements qui se trompent.”

Léonard de Vinci

Conclusion Générale et Perspectives

Le développement sans précédent des technologies de l'information, incluant Internet et la transmission des données par fibres optiques, a suscité un énorme besoin en monocristaux pour l'optique et en matériaux transparents en dehors du domaine visible. La presque totalité des matériaux mis au point sont des oxydes et ce pour plusieurs raisons : facilité de synthèses, existence de nombreuses méthodes de cristallogenèse très bien maîtrisées, bonnes stabilités chimiques et thermiques. Le « réservoir » de composés disponibles est important et quasiment infini si l'on prend en compte les possibilités de substitution d'éléments qui permettent de moduler les propriétés chimiques et physiques.

Au cours de la dernière décennie qui a suivi l'invention du laser, un intérêt considérable a mis l'accent sur la conception de nouveaux matériaux non linéaire transparents dans les fenêtres II et III de l'atmosphère. Le développement de nouvelles technologies suscite un besoin en monocristaux pour l'ONL. Ainsi de nouveaux matériaux seront nécessaires pour diversifier les applications dans les domaines spectraux étendus restés inexploré jusqu'alors.

Dans la course vers de nouveaux matériaux ONL, Une nouvelle classe des matériaux (NCS) a été synthétisée avec des cations des métaux de transitions avec la configuration électronique d^0 (Mo^{+6} ou W^{+6}) et des cations métalliques porteurs d'un *lone paire* (Se^{4+} or Te^{4+}). Les deux types d'ions sont susceptibles au l'effet Jahn-Teller du second ordre. Ces matériaux ont attiré des intérêts considérables dus à leur comportement diélectrique, ferroélectrique, piézoélectrique, électro-optique et surtout pour la génération du second harmonique (SHG) en optique non linéaire (NLO).

L'un de ces matériaux NCS remarquables est le BaTeM_2O_9 ($\text{M} = \text{Mo}^{6+}$ ou W^{6+}) qui a été synthétisé la première fois par Ra et al. [18] grâce à un méthode de réaction à l'état solide. Le BaTeM_2O_9 possède trois phases, mais on s'intéresse dans ce travail sur la phase β qui est cristallisé dans le système monoclinique avec le groupe d'espace P2_1 ($n^\circ 4$).

Au cours de ce travail, nous avons introduit la méthode générale du calcul de l'énergie de l'état fondamental d'un solide cristallin par application de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Nous avons insisté sur les notions fondamentales concernant la

construction de pseudo-potentiels pour introduire la méthode PAW de Blochl qui permet de produire des pseudo-potentiels de très bonne qualité physique et un gain de temps de calcul considérable grâce à l'utilisation de très faibles énergies cinétiques de coupure.

Le β -BaTeMo₂O₉ et le β -BaTeW₂O₉ possèdent quarante trois degrés de libertés, une structure complexe à basse symétrie et comme tous les matériaux non centrosymétrique des matrices de diagonalisation complexes. Tout ça a fait une impression sur le temps de calcul, pour cela on a exigé plusieurs configurations afin d'effectuer les relaxations de positions atomiques.

Les résultats de calculs montrent que le β -BTM possède un gap indirect de 2.59 eV, qui est sous-estimé par rapport à celle trouvée par J. Zhang et al. qui est de 2.95 eV. Pour le deuxième matériau β -BTW un gap aussi indirect avec une valeur énergétique 2.98 eV. À notre connaissance, aucune étude expérimentale ou théorique n'est disponible pour la comparaison. De plus, on a vérifié le comportement oxyde de nos matériaux par la corrélation entre la longueur de la liaison M-O et la valeur de l'énergie de gap. on trouve que pour les deux matériaux n'ont pas les comportements des autres oxydes. on peut penser que les matériaux ont un comportement spécifique.

Le calcul des constantes élastiques C_{ij} par la méthode PAW couplé avec la théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT), n'est pas en cours implémentée dans le code ABINIT. Pour ce raisin, on l'a déterminée par la méthode de différences finies. L'inconvénient avec ces méthodes est le temps énorme des calculs. C'est pour ça le temps nous permet de calculer seulement les six constants de diagonales. Les valeurs des constantes élastiques obtenues sont sous estimées par rapport aux valeurs expérimentaux. Qui est la tendance générale de LDA.

Finalement, on a pu calculer les indices de réfraction de β -BTM. Les résultats sont en très bon accord avec les valeurs obtenus expérimentalement. la biréfringence prend la valeur 0.19 à la limite statique.

A la fin de ce travail, nous allons présenter brièvement nos perspectives :

Pour le β -BTM, on complété les constantes élastiques et les autres propriétés tels que les coefficients piézoélectriques, les coefficients d_{ij} d'optique non linéaire et les coefficients électro-optiques. De plus, on élargi les calculs pour les deux autres phases α et γ -BTM.

Pour le deuxième matériau β -BTW, calculer les propriétés mécaniques (constantes élastiques), piézoélectriques et les propriétés optiques linéaires et non linéaires et élargir avec l'autre phase α -BTW. On applique une pression sur le système pour trouver l'autre phase γ .

Afin d'apprécier ce travail, qu'il est très intéressant et indisponible dans la littérature, on va proposer de faire un bon article et le publier dans un revue.

Résumé

Le but de ce travail est le calcul *ab initio* des propriétés physiques : la structure électronique, les propriétés mécaniques (constantes élastiques) et les propriétés optiques linéaires de BaTeM_2O_9 (M=Mo ou W), qui représentent des matériaux potentiels pour l'optique non linéaire quadratique. Le calcul a été mené dans le cadre général de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), Par la méthode des ondes augmentées par projecteur (PAW). En utilisant le formalisme de la *density functional perturbation theory* (DFPT) et en se basant sur la théorie moderne de la polarisation. Les résultats obtenues ont été commentés et comparés avec les données expérimentales disponibles. Un très bon accord a été trouvé entre les résultats calculés et ceux issues de l'expérimentale.

Abstract

The objective of this work is an *ab initio* calculation of the physical properties: the electronic structure, mechanical properties (elastic constants), the linear and nonlinear optical properties and the piezoelectric properties of BaTeM_2O_9 (M=Mo or W) compounds, they are candidates for nonlinear optic. The calculations were performed in the framework of the density functional theory (DFT), within the projector augmented wave method (PAW). By using the density functional perturbation theory (DFPT) formalism, and applying the modern theory of polarization. The results obtained were commented and compared with the available experimental data. A very good agreement was found between the calculated results and those obtained from the experimental.



الهدف من هذا العمل هو *ab initio* الحسابات الفيزيائية: البنية الإلكترونية، الخواص الميكانيكية (الميكانيكية) (البنية الإلكترونية)، الخواص البصرية الخطية و الخواص البصرية غير الخطية و الخواص الكهروضوئية من BaTeM_2O_9 (M=Mo أو W) المركبات، التي تعتبر مرشحة للخصائص البصرية غير الخطية. الحسابات أجريت في إطار نظرية الكثافة الوظيفية (DFT)، باستخدام طريقة الموجات المعززة بمشروع (PAW). باستخدام صيغة *density functional perturbation theory* (DFPT) ونظريتنا الحديثة من الاستقطابية الكهربية. النتائج التي تم الحصول عليها تم التعليق عليها و مقارنتها مع البيانات التجريبية المتاحة. تم العثور على توافق جيد بين النتائج المحسوبة و تلك التي تم الحصول عليها من التجربة.