

Chapitre I

La méthode de calcul des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

I.1. Equation de Schrödinger à un électron

I.1.1. Hamiltonien exact du cristal

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

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

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

$$H_{\text{total}} = T_n + V_{nn} + V_{ne} + V_{ee} + T_e \quad (I.2)$$

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

La solution de l'équation (I.1) avec H_{total} conduit à la résolution d'un problème à N corps.

I.1.2. Approximation de Born-Oppenheimer

Les diverses méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux à l'état solide mises au point au cours des dernières décennies reposent sur un certain nombre d'approximations. Suivant Born et Oppenheimer [1], on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique T_n des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies.

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

L'approximation de Born-Oppenheimer est qualifiée d'adiabatique car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau. On pourra toujours introduire ultérieurement T_n et V_{nn} pour aborder le problème des vibrations du réseau (phonons) mais en supposant qu'il n'y a pas d'échange d'énergie entre le système électronique d'une part et les modes de vibration d'autre part.

I.1.3. Approximation des électrons libres (Hartree)

L'approximation de Hartree [2] consiste à chercher les fonctions propres de H sous la forme approchée :

$$\Psi_{\text{approchée}} = \Psi_1(r_1) \cdot \Psi_2(r_2) \dots \Psi_N(r_N) \quad (\text{I.4})$$

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

- La répulsion coulombienne totale V_{ee} du système électronique est surestimée.
- Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première, l'approximation de «Hartree-Fock» [3] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

L'énergie moyenne électronique est obtenue par minimalisation de l'opérateur hamiltonien par la méthode variationnelle:

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (\text{I.5})$$

Le calcul variationnel montre que chaque fonction d'onde $\psi_i(r)$ doit, pour rendre minimale l'énergie moyenne $\langle H \rangle$, être elle-même solution d'une équation différentielle du second ordre qui a la forme d'une équation de Schrödinger à une particule. Dans la suite du texte, nous utiliserons les unités atomique ($\hbar^2 = 2m = e^2/2 = 1$) avec la correspondance *1 u.a. de longueur* = 0.529177 Å et *1 Ry* = 13.605814 eV.

$$[-\nabla^2 + W(r) + U_i(r)]\psi_i(r) = E_i \psi_i(r) \quad (\text{I.6})$$

Le premier terme potentiel $W(r)$ de cette équation est issu directement du hamiltonien H. Il représente l'interaction coulombienne de l'électron avec tous les noyaux du cristal, et il possède la périodicité du réseau de Bravais.

Le second terme potentiel de l'équation (I.6), $U_i(r)$, appelé potentiel moyen auto-cohérent représente la répulsion coulombienne exercée sur l'électron i par tous les autres électrons $j \neq i$, chacun étant dans son état ψ_j :

$$U_i(r) = \iiint \frac{q^2 \rho_i(r')}{|r - r'|} d^3 r' \quad (\text{I.7})$$

avec, pour densité électronique au point r'

$$\rho_i(\mathbf{r}') = \sum_{j \neq i} |\psi_j(\mathbf{r}')|^2 \quad (\text{I.8})$$

Il existe N équations de la forme (I.6) (une pour chaque électron), toutes différentes et couplées entre elles par les différents potentiels $U(\mathbf{r})$. Le calcul est donc sans solution en pratique si l'on ne procède pas à des approximations supplémentaires. Par conséquent, il faut résoudre l'équation par approximations successives, jusqu'à ce qu'il y ait auto-cohérence des solutions trouvées.

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

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [4-6], utilisables, par exemple, pour les bandes «d» des métaux de transition.
- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [6,7] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère «s-p» des métaux simples.
- Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [8] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [9-11] applicables à une plus grande variété de matériaux.

Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [12] : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales «muffin-tin» linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

I.2. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn [13]. L'hamiltonien d'un système de N électrons qui se déplacent dans un potentiel extérieur fixe V_{ext} est donné par :

$$H = T + U + V = \sum_i^N \left(-\nabla_i^2 \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \sum_j^N \frac{2}{r_{ij}} + \sum_i^N V_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) \quad (\text{I.9})$$

où T est l'énergie cinétique, U la répulsion coulombienne électron-électron et V l'interaction avec le potentiel extérieur.

Premièrement, Hohenberg et Kohn ont montré que le potentiel extérieur est rigoureusement représenté par une fonctionnelle de l'état fondamental de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$, donc la fonctionnelle de l'énergie s'exprime en fonction de $\rho(\mathbf{r})$.

$$\begin{aligned} \langle \Phi | H | \Phi \rangle &= F[\rho] + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ F[\rho] &= \langle \Phi | T + U | \Phi \rangle \end{aligned} \quad (\text{I.10})$$

Soit, en tenant compte de l'approximation de Hartree

$$F[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{2\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' + G[\rho] \quad (I.11)$$

$G[\rho]$ est une fonctionnelle qu'on définira par la suite. Elle représente l'énergie cinétique plus la différence entre l'énergie d'interaction vraie et celle donnée par le terme d'interaction de Hartree. Les fonctionnelles de la densité électronique $F[\rho]$ et $G[\rho]$ sont valables quelque soit la forme du potentiel extérieur et le nombre d'électrons.

Deuxièmement, Hohenberg et Kohn montrent que la densité vraie de l'état fondamental est la densité qui minimise $F[\rho]$. Par conséquent, si la fonctionnelle universelle $F[\rho] = \langle \Phi | T + U | \Phi \rangle$ est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser ce principe variationnel pour déterminer l'énergie fondamentale et la densité électronique pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication de la forme de $F[\rho]$.

Il est utile de noter que ce théorème s'applique également en l'absence d'interaction entre les électrons.

$$H_s = T + V = \sum_i^N \left(-\nabla_i^2 \right) + \sum_i^N V_s(r_i) \quad (I.12)$$

Donc, l'équation de Schrödinger est :

$$\left[-\nabla^2 + V_s(r) \right] \psi_j(k, r) = E_j \psi_j(k, r) \quad (I.13)$$

où la densité est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(r) = \sum_{jk}^{occ} |\psi_j(k, r)|^2 \quad (I.14)$$

Kohn et Sham [14] ont écrit la densité électronique comme étant la somme des densités des particules libres, et ont utilisé la propriété variationnelle pour obtenir une description de la détermination de l'énergie de l'état fondamental et de la densité donnant la fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$. Par suite, $G[\rho]$ est de la forme :

$$G[\rho] = T_s[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (I.15)$$

où T_s est l'énergie cinétique d'une particule libre et $E_{xc}[\rho]$ une fonctionnelle de l'échange et de la corrélation.

$$\langle \phi_s | T | \phi_s \rangle = \sum_{jk}^{occ} \int \psi_j^*(k, r) \left(-\nabla^2 \right) \psi_j(k, r) dr \quad (I.16)$$

Nous avons ainsi isolé deux termes : Le terme de Hartree dans l'équation (I.11) et celui de l'énergie cinétique dans l'équation (I.15), qui, tous les deux jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont vraisemblablement les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie

cinétique réelle et celle des particules libres ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans la fonctionnelle de l'énergie $E_{xc}[\rho]$.

L'approximation de la densité locale (LDA) consiste à écrire

$$E_{xc}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}(\rho(r)) dr \quad (I.17)$$

ce qui est exact si les densités varient lentement. Le terme d'échange et de corrélation $\varepsilon_{xc}(\rho)$ est approché par une fonction locale de la densité qui reproduit habituellement l'énergie connue du gaz électronique dont la distribution est supposée uniforme.

L'efficacité de cette approximation est apparue à partir des années 1970 avec les travaux de Zunger et Freeman [15], ainsi que ceux de Moruzzi et al. [16]. Il existe à présent d'excellents ouvrages sur le sujet (Lundqvist et March [17], Callaway et March [18], Dreizler et Provincia [19], Parr et Yang [20]).

La fonctionnelle de l'énergie s'écrit désormais sous la forme :

$$\langle \phi | H | \phi \rangle = \langle \phi_s | T | \phi_s \rangle + \int \left\{ \frac{1}{2} \int \frac{2\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{ext}(r) + \varepsilon_{xc}(\rho(r)) \right\} \rho(r) dr \quad (I.18)$$

La recherche de la valeur minimale de la densité conduit aux équations de Kohn-Sham (KS).

$$\left\{ -\nabla^2 + \int \frac{2\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{ext}(r) + V_{xc}(\rho(r)) \right\} \psi_j(k, r) = E_j(k) \psi_j(k, r) \quad (I.19)$$

où $V_{xc}(\rho(r))$ est le potentiel pour l'échange et la corrélation

$$V_{xc}(\rho(r)) = \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(r)} \equiv \mu_{xc}(\rho(r)) \quad (I.20)$$

L'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho]$ est écrite avec l'approximation de la densité locale (LDA) sous la forme :

$$E_{xc}[\rho] = \int d^3r \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) \quad (I.21)$$

et où μ_{xc} est la partie d'échange et de corrélation du potentiel chimique dans un gaz d'électrons libres de densité $\rho(r)$. Les estimations les plus utilisées de $\varepsilon_{xc}(\rho)$ et μ_{xc} ont été données par Hedin et Lundqvist [21].

L'interaction répulsive entre les électrons du métal crée autour de chacun d'eux un trou de corrélation dans la distribution de charge électronique. L'électron et son trou forment une quasi-particule indépendante qui peut être traitée dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Il existe plusieurs approximations de cette théorie, qui traitent l'effet de corrélation et d'échange entre les électrons par un potentiel local $V_{ex}(\rho(r))$ dépendant de la densité de charge électronique totale au point considéré. Les potentiels

utilisés par Slater [22], Gaspar [23] et Kohn & Sham [14] ont donné naissance à ce qu'on appelle l'approximation X_α

$$V_{\text{ex}}(\rho(r)) = \frac{3}{2}\alpha \left[-2 \left(\frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{1/3} \right] \quad (\text{I.22})$$

où α est une constante ajustable, qui vaut 1 pour le potentiel de Slater et 2/3 pour le potentiel de Kohn-Sham. Pour la plupart des métaux, les valeurs de α donnant des résultats compatibles avec les mesures expérimentales sont comprises dans l'intervalle [2/3, 1]. Plus récemment, à partir de l'étude du gaz d'électrons en interaction, Hedin et Lundqvist [21] ont obtenu un potentiel d'échange et de corrélation où $3\alpha/2$ est remplacé par une fonction β de la densité $\rho(r)$ sans paramètre ajustable :

$$V_{\text{ex}}(\rho(r)) = \beta(r_s) \left[-2 \left(\frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{1/3} \right] \quad (\text{I.23})$$

avec $\frac{4}{3}\pi r_s^3 = \frac{1}{\rho(r)}$

et $\beta(r_s) = 1 + Bx \text{Log} \left(1 + \frac{1}{x} \right)$

où $x = \frac{r_s}{A}$, $A = 21$, $C = 0.045$, $B = \frac{\pi AC}{2} \sqrt[3]{\frac{4}{9\pi}} = 0.7734$

Ce potentiel a été par la suite étendu au cas des métaux magnétiques par von Barth et Hedin [24] puis par Moruzzi [16].

Une autre approximation très intéressante en LDA est l'approximation du gradient généralisé (GGA) [28]. Dans cette approximation, une expression similaire à l'équation (I.21) est utilisée, mais avec $\varepsilon_{xc}(\rho)$ remplacé par une fonction locale de la densité et de la grandeur de son gradient, $\varepsilon_{xc}(\rho, |\nabla\rho|)$.

$$E_{xc}^{\text{GGA}}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = \int d^3r f(\rho_\uparrow, \rho_\downarrow, \nabla\rho_\uparrow, \nabla\rho_\downarrow) \quad (\text{I.24})$$

La logique voudrait que l'on utilise une meilleure description de l'énergie E_{XC} , ce qui a été réalisé par différents auteurs (Langreth et Perdew [53], Langreth et Mehl [54], Becke [55], Perdew et al [56] et les références incluses).

Les orbitales de KS sont décrites par :

$$\psi_j(\mathbf{k}, r) = \sum C_{ji} \phi_i(\mathbf{k}, r) \quad (\text{I.25})$$

où $\phi_i(\mathbf{k}, r)$ sont les fonctions de base et les C_{ji} les coefficients du développement.

La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. La résolution des équations de KS se fait alors d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la figure (I.1). On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire : $(H - \epsilon_i S) = 0$ (H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement). Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de l'équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (I.14).

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

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (I.26)$$

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

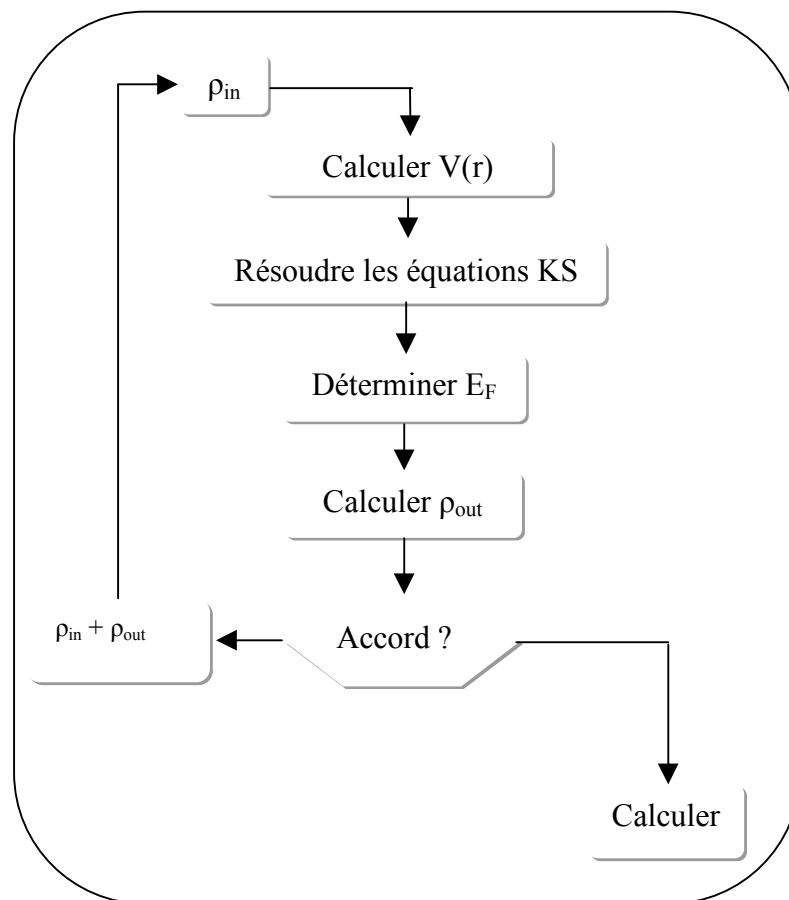


Figure (I.1) : Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

I.3. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

La méthode LAPW (linearized augmented plane wave), développée par Andersen [12], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [8] [29] (Les détails de cette méthode peuvent être trouvés dans le livre de Loucks [30]).

Une nouvelle technique pour résoudre l'équation de Poisson [73] à été ajoutée à la méthode LAPW pour que nous puissions traiter l'absorption moléculaire sur les surfaces. Ainsi La méthode LAPW, qui assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère « *muffin-tin* » MT, développe le potentiel sous la forme suivante :

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{\ell m} V_{\ell m}(\mathbf{r}) Y_{\ell m}(\mathbf{r}) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases}$$

ce qui est à l'origine du nom de la méthode FP-LAPW « *full-potential LAPW* ».

Ainsi, avant de décrire la méthode FP-LAPW, nous rappellerons les bases de la méthode APW.

I.3.1. La méthode APW

Slater expose la méthode APW (augmented plane wave) dans son article [8]. Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « *Muffin-Tin* » (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R_a . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (Figure I.2).

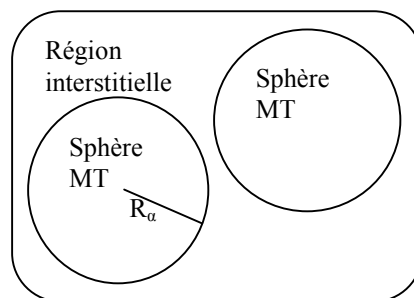


Figure (I.2) : Potentiel «Muffin-Tin»

Alors la fonction d'onde $\Phi(\mathbf{r})$ est de la forme :

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}} & r > R_{\alpha} \\ \sum_{\ell m} A_{\ell m} U_{\ell}(r) Y_{\ell m}(\mathbf{r}) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{I.27})$$

où R_{α} représente le rayon de la sphère MT, Ω le volume de la cellule, $C_{\mathbf{G}}$ et $A_{\ell m}$ les coefficients du développement en harmoniques sphériques $Y_{\ell m}$.

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E_{\ell} \right\} r U_{\ell}(r) = 0 \quad (\text{I.28})$$

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin et E_{ℓ} l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (I.28) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cet orthogonalité disparaît en limite de sphère [12] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (\text{I.29})$$

où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (I.29) et en l'intégrant par parties.

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

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

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

$$A_{\ell m} = \frac{4\pi i^{\ell}}{\Omega^{1/2} U_{\ell}(R_{\alpha})} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} j_{\ell}(\mathbf{K} + \mathbf{g}|R_{\alpha}) Y_{\ell m}^*(\mathbf{K} + \mathbf{G}) \quad (\text{I.30})$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients $A_{\ell m}$ sont déterminés à partir de ceux des ondes planes $C_{\mathbf{G}}$. Les paramètres d'énergie E_{ℓ} sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par \mathbf{G} deviennent

ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APWs).

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

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_\ell(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (I.30). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_\alpha(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [31] et par Andersen [12]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\phi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_\ell(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

I.3.2. Principe de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode FP-LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_\ell(r)Y_{\ell m}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_\ell Y_{\ell m}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_ℓ sont définies comme dans la méthode APW (I.28) et la fonction $\dot{U}_\ell(r)Y_{\ell m}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E_\ell \right\} r \dot{U}_\ell(r) = r U_\ell(r) \quad (I.31)$$

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

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{\ell m} [A_{\ell m} U_\ell(r) + B_{\ell m} \dot{U}_\ell(r)] Y_{\ell m}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (I.32)$$

où les coefficients $B_{\ell m}$ correspondent à la fonction \dot{U}_ℓ et sont de même nature que les coefficients $A_{\ell m}$. Les fonctions LAPWs sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPWs

sont mieux adaptées que les fonctions APWs. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APWs. Par conséquent, la fonction U_ℓ peut être développée en fonction de sa dérivée \dot{U}_ℓ et de l'énergie E_l .

$$U_\ell(E, r) = U_\ell(E_\ell, r) + (E - E_\ell)\dot{U}_\ell(E, r) + O((E - E_\ell)^2) \quad (I.33)$$

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

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

Takeda et Kubler [32] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N-1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_{li} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode FP-LAPW standard pour $N=2$ et E_{l1} proche de E_{l2} , tandis que pour $N>2$ les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [33] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cutoff des ondes planes.

I.3.3. Les rôles des énergies de linéarisation (E_l)

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

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

Finalement, il faut remarquer que les divers E_l devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de

la structure électronique, E_l doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même l .

I.3.4. Construction des fonctions radiales

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

- Les fonctions radiales $U_\ell(r)$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_\ell(r)$.
- Les coefficients a_{lm} et b_{lm} qui satisfont aux conditions aux limites.

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

I.3.4.1. Les fonctions radiales non relativistes

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

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

où $V(r)$ est la composante sphérique du potentiel dans la sphère MT pour $l = 0$. La condition aux limites $rU_\ell(0) = 0$ ayant été appliquée.

La dérivée par rapport à l'énergie E_l est :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E_\ell \right\} r\dot{U}_\ell(r) = rU_\ell(r) \quad (\text{I.35})$$

Les solutions radiales doivent être normalisées dans la sphère MT.

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_\ell^2(r) dr = 1 \quad (\text{I.36})$$

U_ℓ est une solution homogène de l'équation inhomogène (I.35) de la forme $h_\ell \dot{U}_\ell - E \dot{U}_\ell = U_\ell$.

En utilisant la condition de normalisation (I.36), il apparaît immédiatement que la fonction U_ℓ et sa dérivée sont orthogonales :

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_\ell(r) \dot{U}_\ell(r) dr = 0 \quad (I.37)$$

La fonction \dot{U}_ℓ est normalisée,

$$N_1 \equiv \int_0^{R_\alpha} r^2 \dot{U}_\ell^2(r) dr \quad (I.38)$$

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

$$R_\alpha^2 [U'_\ell(R_\alpha) \dot{U}_\ell(R_\alpha) - U_\ell(R_\alpha) \dot{U}'_\ell(R_\alpha)] = 1 \quad (I.39)$$

avec

$$U'_\ell(E, r) \equiv (\partial U_\ell(E, r) / \partial r) \text{ et } \dot{U}_\ell(E, r) \equiv (\partial U_\ell(E, r) / \partial E).$$

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

$$U_\ell(E + \delta) = U_\ell(E) + \delta \dot{U}_\ell(E) + \dots \quad (I.40)$$

Avec ce choix, la norme de $\dot{U}_\ell(r)$, soit $\|\dot{U}_\ell\|$, indique l'ordre de grandeur de l'énergie E_l . En particulier, les erreurs sur l'énergie de linéarisation sont acceptables selon Andersen [12] quand :

$$\|\dot{U}_\ell\| |E_1 - E| \leq 1$$

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

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

Les deux premières options sont les plus utilisées et seront exposées dans la suite. La dernière n'est pas disponible dans tous les programmes et elle n'a été appliquée, à notre connaissance, que par Goedeker [34].

I.3.4.2. Les fonctions radiales relativistes

Les corrections relativistes sont importantes uniquement lorsque la vitesse de l'électron est du même ordre de grandeur que la vitesse de la lumière. Dans la méthode FP-LAPW, les effets relativistes sont pris en compte à l'intérieur de la sphère MT et sont négligés dans la région interstitielle. En effet, la vitesse de l'électron est limitée par le cutoff dans l'espace des k [35].

La modification relativiste consiste à remplacer (I.35) et (I.36) par les équations de Dirac correspondantes et leurs dérivées par rapport à l'énergie. Koellin et Harmon [35] (voir aussi Rosicky [36], Wood et Boring[37], Takeda [38], Macdonald et al. [39]) ont présenté une technique pour résoudre ces équations de Dirac avec un potentiel sphérique dans lesquelles l'effet de spin-orbite est initialement négligé, mais peut être inséré ultérieurement.

L'hamiltonien de Dirac est donné par

$$H_D = C\alpha p + (\beta - 1)mc^2 + V(r) \quad (I.41)$$

avec les deux matrices α et β

$$\alpha = \begin{bmatrix} 0 & \sigma \\ \sigma & 0 \end{bmatrix}; \beta = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (I.42)$$

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

$$\psi = \begin{bmatrix} \Phi \\ \chi \end{bmatrix} \quad (I.43)$$

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

L'équation de Schrödinger conduit à :

$$c(\sigma p)\chi = (\varepsilon - V)\Phi \quad (I.44)$$

$$c(\sigma p)\Phi = (\varepsilon - V + 2mc^2)\chi \quad (I.45)$$

A partir de ces deux équations, il vient

$$\frac{1}{2m}(\sigma p)\left(1 + \frac{\varepsilon - V}{2mc^2}\right)^{-1}(\sigma p)\Phi + V\Phi = \varepsilon\Phi \quad (I.46)$$

En utilisant l'approximation

$$\left(1 + \frac{\varepsilon - V}{2mc^2}\right)^{-1} \approx 1 - \frac{\varepsilon - V}{2mc^2} \quad (\text{I.47})$$

avec

$$pV = Vp - i\hbar\nabla V \quad (\text{I.48})$$

$$(\sigma\nabla V)(\sigma p) = (\sigma\nabla p) + i\sigma[\nabla, p] \quad (\text{I.49})$$

On obtient l'équation différentielle vérifiée par Φ :

$$\left[\left(1 - \frac{\varepsilon - V}{2mc^2}\right)\frac{p^2}{2m} - V\right]\Phi - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}(\nabla V\nabla\Phi) + \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}(\sigma[\nabla V, p]\Phi) = \varepsilon\Phi \quad (\text{I.50})$$

Dans le cas où le potentiel possède une symétrie sphérique, l'équation (10) devient :

$$\left[\frac{p^2}{2m} + V - \frac{p^4}{8m^3c^2} - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}\frac{dV}{dr}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{2m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}(\vec{L}\cdot\vec{s})\right]\Phi = \varepsilon\Phi \quad (\text{I.51})$$

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

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

$$\Psi_{\kappa\mu} = \begin{bmatrix} g_{\kappa}\chi_{\kappa\mu} \\ -if_{\kappa}\sigma_r\chi_{\kappa\mu} \end{bmatrix} \quad (\text{I.52})$$

et les fonctions f_{κ} et g_{κ} vérifient les équations radiales suivantes :

$$\frac{df_{\kappa}}{dr} \equiv f'_{\kappa} = \frac{1}{c}(V - E)g_{\kappa} + \left(\frac{\kappa - 1}{r}\right)f_{\kappa} \quad (\text{I.53})$$

$$\frac{dg_{\kappa}}{dr} \equiv g'_{\kappa} = -\frac{(\kappa + 1)}{r}g_{\kappa} + 2Mcf_{\kappa} \quad (\text{I.54})$$

où

$$M \equiv m + \frac{1}{2c^2}(E - V) \quad (\text{I.55})$$

k , est le numéro quantique relativiste donné par l et j ,

$\chi_{k\mu}$, l'opérateur de spin,
m et c, la masse et la vitesse de la lumière.

Le traitement des deux équations couplées (I.53) et (I.54) donne :

$$\left(\frac{-1}{2M}\right)\left[\mathbf{g}''_{\kappa} + \frac{2}{r}\mathbf{g}'_{\kappa} - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2}\mathbf{g}_{\kappa}\right] - \mathbf{V}'\mathbf{g}'_{\kappa}/4M^4c^2 + \mathbf{V}\mathbf{g}_{\kappa} - \frac{\kappa+1}{r}\mathbf{V}'\mathbf{g}'_{\kappa}/4M^4c^2 = E\mathbf{g}_{\kappa} \quad (\text{I.56})$$

Le dernier terme qui représente le couplage spin-orbite et qui dépend de la valeur de k ($k=l$ ou $k=-(l+1)$) est négligeable dans un premier temps et sera pris en compte par la suite. Ainsi, Koelling et Harmon [35] (voir aussi Rosicky [36], Wood et Boring[37], Takeda [38], Macdonald et al. [39]) ont présenté une technique pour résoudre ces équations avec un potentiel sphérique et une nouvelle fonction :

$$\phi_{\kappa} \equiv \frac{1}{2Mc} \mathbf{g}'_{\kappa} \quad (\text{I.57})$$

qui donne, compte tenu de l'équation (I.54)

$$\mathbf{f}_{\kappa} = \phi_{\kappa} + \frac{1}{2Mc r} (\kappa + 1) \mathbf{g}_{\kappa} \quad (\text{I.58})$$

A partir de l'équation (I.56), en négligeant le dernier terme et en remplaçant \mathbf{g}'_{κ} par sa valeur, on obtient l'expression :

$$\phi'_{\ell} = -\frac{2}{r}\phi_{\ell} + \left[\frac{\ell(\ell+1)}{2Mc r^2} + \frac{1}{c}(V-E)\right]\mathbf{g}_{\ell} \quad (\text{I.59})$$

dans laquelle on a remplacé l'indice k par l . Les équations (I.57) et (I.58) forment un système d'équations couplées. On peut le résoudre de la même façon que pour l'équation radiale standard de Dirac.

L'équation (I.52) devient :

$$\Psi_{k\mu} \equiv \begin{bmatrix} \tilde{\Phi} \\ \tilde{\chi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{g}_{\ell} \chi_{k\mu} \\ -i \left(-\phi_{\ell} + \frac{(k+1)}{2Mc r} \mathbf{g}_{\ell} \right) \sigma_r \chi_{k\mu} \end{bmatrix} \quad (\text{I.60})$$

et l'équation (I.60) écrite avec les nombres quantiques l/m :

$$\Psi_{lms} = \begin{bmatrix} \tilde{\Phi} \\ \tilde{\chi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{g}_{\ell} Y_{\ell m} \chi_s \\ \frac{i}{2Mc} \sigma_r \left(-\mathbf{g}'_{\ell} + \frac{1}{r} \mathbf{g}_{\ell} \sigma_r L \right) Y_{\ell m} \chi_s \end{bmatrix} \quad (\text{I.61})$$

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

Pour faciliter la résolution des équations séculaires relativistes (I.58) et (I.59) Louks[57] définit les fonctions suivantes :

$$\begin{aligned} P_\ell &= rg_\ell \\ \text{et} \\ Q_\ell &= rc\phi_\ell \end{aligned} \tag{I.62}$$

Alors

$$P'_1 = 2MQ_1 + \frac{1}{r}P_1 \tag{I.63}$$

$$Q'_\ell = -\frac{1}{r}Q_\ell + \left[\frac{\ell(\ell+1)}{2Mr^2} + (V-E) \right] P_\ell \tag{I.64}$$

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

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{P} = c \frac{[\ell(\ell+1)+1 - (2Z/c)^2]^{1/2} - 1}{(2Z/c)} \tag{I.65}$$

Le terme de spin-orbite $(v^2/4M^2C^2)(k+1)P$ est alors ajouté à l'équation (I.64). La dérivée par rapport à l'énergie conduit à des équations semblables à celles du cas non relativiste, soit :

$$\dot{P}'_\ell = 2(\dot{M}Q_\ell + M\dot{Q}_\ell) + \frac{1}{r}\dot{P}_\ell \tag{I.66}$$

$$\dot{Q}'_\ell = -\frac{1}{r}\dot{Q}_\ell + \left[\frac{\ell(\ell+1)}{2Mr^2} + (V-E_\ell) \right] \dot{P}_\ell - \left[\frac{\ell(\ell+1)\dot{M}}{2M^2r^2} + 1 \right] P_\ell \tag{I.67}$$

On détermine les composantes g_ℓ et f_ℓ à partir des solutions de P_ℓ et Q_ℓ . Ces mêmes composantes vont être utilisées pour le calcul de la densité de charge et de l'élément de matrice. Ainsi, la quantité U^2 est remplacée dans l'équation (I.36) par $g_\ell^2 + f_\ell^2$. Cependant, à la surface de la sphère, la composante f_ℓ disparaît et il ne reste plus que la composante g_ℓ et sa dérivée.

Dans le cas où les effets de spin-orbite sont pris en compte, l'équation séculaire de l'hamiltonien s'écrit à l'aide des fonctions de base initiales sous la forme :

$$\langle \ell m s | H | \ell' m' s' \rangle = \varepsilon_{\ell m s} \langle \ell m s | \ell' m' s' \rangle + \delta_{u'} \int d^3 r \frac{g_\ell^2}{(2Mc)^2} \left(\frac{1}{r} V' \right) \left(\chi_s^+ Y_{\ell m}^* \sigma \cdot L Y_{\ell' m'} \chi_{s'} \right) \quad (I.68)$$

où la matrice de recouvrement est :

$$\langle \ell m s | \ell' m' s' \rangle = \delta_{u'} \left(4\pi \delta_{mm'} \delta_{ss'} N_\ell - S_\ell \int d^2 r \chi_s^+ Y_{\ell m}^* \sigma \cdot L Y_{\ell' m'} \chi_{s'} \right) \quad (I.69)$$

avec

$$N_\ell \equiv \int drr^2 \left\{ g_\ell^2 + \frac{1}{(2Mc)^2} \left[g_\ell'^2 + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} g_\ell^2 \right] \right\} \quad (I.70)$$

et

$$S_\ell \equiv \int drr^2 \left(\frac{1}{2Mc} \right)^2 \left(2g_\ell g_\ell' + \frac{1}{r^2} g_\ell^2 \right) \quad (I.71)$$

En résumé, le deuxième terme dans les équations (I.68) et (I.70) provient de l'interaction spin-orbite, et ces deux équations ont été obtenues à partir d'un potentiel à symétrie sphérique indépendant du spin. Si on avait choisi un potentiel dépendant du spin, on aurait dû utiliser une expression semblable tout en gardant toutefois le signe des spins (spin-haut et spin-bas).

I.3.5. Détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm}

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

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

$$\phi(\mathbf{k}_n) = \Omega^{-1/2} \exp i \mathbf{k}_n \cdot \mathbf{r} \quad (I.72)$$

avec $\mathbf{k}_n \equiv \mathbf{k} + \mathbf{K}_n$

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

$$\phi(\mathbf{k}_n) = \sum [A_{\ell m} U_\ell(E_\ell) + B_{\ell m} \dot{U}_\ell(E_\ell)] Y_{\ell m}(\mathbf{r}) \quad (I.73)$$

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

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

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

$$\phi(\mathbf{k}_n, R_\alpha) = 4\pi\Omega^{-1/2} \sum_{\ell m} i^\ell j_\ell(\mathbf{k}_n, R_\alpha) Y_{\ell m}^*(\mathbf{k}_n) Y_{\ell m}(R_\alpha) \quad (I.74)$$

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

$$\begin{aligned} A_{\ell m}(\mathbf{k}_n) &= 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^\ell Y_{\ell m}^*(\mathbf{k}_n) a_\ell(\mathbf{k}_n) \\ a_\ell(\mathbf{k}_n) &= \frac{\dot{U}_\ell(d/dr) j_\ell(\mathbf{k}_n R_\alpha) - (d\dot{U}_\ell/dr) j_\ell(\mathbf{k}_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 [(dU_\ell/dr) \dot{U}_\ell - U_\ell (d\dot{U}_\ell/dr)]} \\ B_{\ell m}(\mathbf{k}_n) &= 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^\ell Y_{\ell m}(\mathbf{k}_n) b_\ell(\mathbf{k}_n) \\ b_\ell(\mathbf{k}_n) &= \frac{(dU_\ell/dr) j_\ell(\mathbf{k}_n R_\alpha) - U_\ell (d/dr) j_\ell(\mathbf{k}_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 [(dU_\ell/dr) \dot{U}_\ell - U_\ell (d\dot{U}_\ell/dr)]} \end{aligned} \quad (I.75)$$

et, compte tenu de l'équation (I.39), (I.75) devient :

$$\begin{aligned} A_{\ell m}(\mathbf{k}_n) &= 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^\ell Y_{\ell m}^*(\mathbf{k}_n) a_\ell(\mathbf{k}_n) \\ a_\ell(\mathbf{k}_n) &= [\dot{U}_\ell j'_\ell(\mathbf{n}) - \dot{U}'_\ell j_\ell(\mathbf{n})] \\ B_{\ell m}(\mathbf{k}_n) &= 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^\ell Y_{\ell m}(\mathbf{k}_n) b_\ell(\mathbf{k}_n) \\ b_\ell(\mathbf{k}_n) &= [U'_\ell j_\ell(\mathbf{n}) - U_\ell j'_\ell(\mathbf{n})] \end{aligned} \quad (I.76)$$

où $j_\ell(\mathbf{k}_n R_\alpha)$ est remplacé par $i_\ell(\mathbf{n})$.

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

I.3.6. Détermination des potentiels

I.3.6.1. La résolution de l'équation de Poisson

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

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

$$\nabla^2 V_C(r) = 4\pi\rho(r) \quad (I.77)$$

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

La méthode de résolution dite de la « *pseudo-charge* » due à Hamann [40] et Weinert [41] est basée sur deux observations :

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

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

$$\rho(r) = \sum_G \rho(G) e^{iG \cdot r} \quad (I.78)$$

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

$$\int_0^R r^{\ell+2} j_\ell(Gr) dr = \begin{cases} \frac{R^{\ell+3} j_\ell(Gr)}{Gr} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \delta_{\ell,0} & G = 0 \end{cases} \quad (I.79a)$$

$$e^{iG \cdot r} = 4\pi e^{iG \cdot r_\alpha} \sum_{\ell m} i^\ell j_\ell(G|r-r_\alpha|) Y_{\ell m}^*(G) Y_{\ell m}(r-r_\alpha) \quad (I.79b)$$

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

$$V_C(G) = \frac{4\pi\rho(G)}{G^2} \quad (I.80)$$

Le potentiel interstitiel V_{PW} a été trouvé directement par intégration de (I.79b).

$$V_{PW} = \sum_{\ell m} V_{\ell m}^{PW}(\mathbf{r}) Y_{\ell m}(\mathbf{r}) = \sum_{\nu} V_{\nu}^{PW}(\mathbf{r}) K_{\nu}(\mathbf{r}) \quad (I.81)$$

soit

$$K_{\nu}(\mathbf{r}) = \sum_m C_{\nu m} Y_{\ell m}(\mathbf{r}) \quad (I.82)$$

Donc

$$V_{\nu}^{PW}(\mathbf{r}) = \sum_{\ell m} C_{\nu, m} V_{\ell m}^{PW}(\mathbf{r}) \quad (I.83)$$

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

$$V_{\nu}(\mathbf{r}) = V_{\ell m}^{PW}(\mathbf{r}) \left[\frac{\mathbf{r}}{\mathbf{R}} \right]^{\ell} + \frac{4\pi}{2\ell + 1} \left\{ \frac{1}{r^{\ell+1}} \int_0^r dr' r'^{\ell+2} \rho_{\nu}(\mathbf{r}') + r^{\ell} \int_r^R dr' r'^{\ell-1} \rho_{\nu}(\mathbf{r}') - \frac{r^{\ell}}{R^{2\ell+1}} \int_0^{Rr} dr' r'^{\ell+2} \rho_{\nu}(\mathbf{r}') \right\} \quad (I.84)$$

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

I.3.6.2. Potentiel d'échange et de corrélation

Dans l'approximation de la densité locale (LDA), le potentiel d'échange et de corrélation est linéaire contrairement au potentiel coulombien. Il doit donc être calculé dans l'espace réel où il est heureusement diagonal. La procédure est illustrée par le diagramme de la figure (I.3). La représentation de la charge interstitielle dans l'espace réel est obtenue directement à partir de la transformation de Fourier [42, 43].

Mattheiss [44] a utilisé la formule de Wigner [45] pour obtenir le potentiel interstitiel d'échange et de corrélation suivant :

$$V_{xc} = -\rho^{1/3} \left[0.984 + \frac{0.943656 + 8.8963\rho^{1/3}}{(1 + 12.57\rho^{1/3})^2} \right] \quad (I.85)$$

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

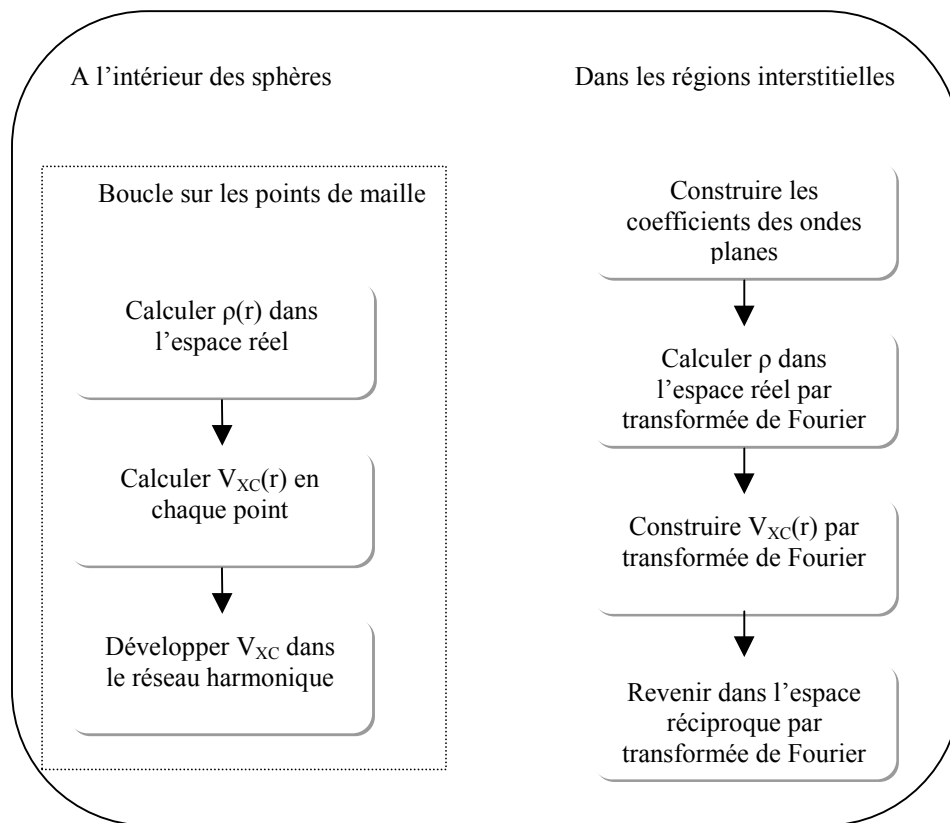


Figure (I.3) : Calcul du potentiel d'échange et de corrélation

I.3.7. Les équations variationnelles

La méthode variationnelle [46] utilise la solution la plus générale des orbitales de KS :

$$\psi = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} \phi_{\mathbf{G}}(\mathbf{k}_{\mathbf{G}}) \quad (\text{I.86})$$

Ces fonctions de base satisfont à la fois les conditions aux limites des cellules et les conditions de liaison à la surface des sphères de MT. L'équation :

$$H_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} = E S_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} \quad (\text{I.87})$$

revient à résoudre un simple déterminant séculaire dont les éléments de matrice, $S_{GG'}$ et $H_{GG'}$ (recouvrement et hamiltonien) sont :

$$S_{GG'} = \langle \phi_G | \phi_{G'} \rangle \quad (\text{I.88})$$

$$H_{GG'} = \langle \phi_G | H | \phi_{G'} \rangle \quad (\text{I.89})$$

où

$$S_{GG'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r e^{i(G'-G)r} \Theta(r) + \sum_{\alpha} S_{\alpha}(G, G') \quad (\text{I.90})$$

$$H_{GG'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r \Theta(r) e^{-i(G+k)r} [T + V_{PW}] e^{i(G'+k)r} + \sum_{\alpha} [H_{\alpha}(G, G') + V_{\alpha}^{NS}(G, G')] \quad (\text{I.91})$$

Dans l'expression de $S_{GG'}$ les régions interstitielles sont prises en compte par le premier terme et la région à l'intérieur des sphères par le second de symétrie sphérique.

Dans l'expression de $H_{GG'}$, le premier terme représente les régions interstitielles où T est l'opérateur énergie cinétique et $\Theta(r)$ une fonction échelon dont la transformée de Fourier est égale à zéro à l'intérieur des sphères et à un dans les zones interstitielles. Le second est la somme de l'hamiltonien H et d'un potentiel non sphérique V_{NS} .

Les fonctions de base dans la méthode FP-LAPW se transforment comme des ondes planes. Il est donc facile d'exploiter la symétrie d'inversion en choisissant l'origine de la maille primitive confondue avec le centre d'inversion. Avec ce choix, H et S deviennent des matrices symétriques réelles.

I.3.7.1. La contribution interstitielle

Le recouvrement dans l'espace interstitiel est représenté par $\delta_{GG'}$. V_{PW} est un potentiel local (diagonal dans l'espace réel), alors que la matrice T est diagonale dans l'espace des moments.

En l'absence de la fonction échelon, $\Theta(r)$, le calcul de la contribution interstitielle serait immédiat. Ainsi l'opérateur $\Theta(r)$ joue un rôle essentiel dans le calcul de la composante interstitielle.

Initialement, puisque $\Theta(r)$ est diagonal dans l'espace réel, cet opérateur peut être multiplié par une autre fonction constante $f(r) = \Omega^{-1}$. L'élément de matrice résulte, dans ce cas, d'une intégration sur une partie du volume interstitiel. Cependant, cette multiplication pose le problème de la convergence en raison du grand nombre de points dans chaque maille. Ainsi, il est indispensable de multiplier $\Theta(r)$ par une bonne fonction $f(r)$ définie par un développement en séries de Fourier avec $G = G_{\max}$:

$$\frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r f(\mathbf{r}) \Theta(\mathbf{r}) = \sum_{G \leq G_{\max}} f(\mathbf{G}) \Theta(\mathbf{G}) = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r f(\mathbf{r}) \tilde{\Theta}(\mathbf{r}) \quad (\text{I.92})$$

tel que $\tilde{\Theta}(\mathbf{r}) = \Theta(\mathbf{r})$ pour tout $G \leq G_{\max}$ (le facteur $^{-1}$ dépend de la normalisation de la transformée de Fourier).

Alors, un choix satisfaisant de la fonction $\tilde{\Theta}$ sera utilisé systématiquement à la place de Θ , consiste à construire $\tilde{\Theta}$ de façon à ce qu'elle soit analytique à G_{\max} .

$$\tilde{\Theta}(\mathbf{G}) = \begin{cases} \delta_{G,0} - \sum_{\alpha} \frac{4\pi R_{\delta}^3}{\Omega} \frac{j_1(GR_{\alpha})}{GR_{\alpha}} e^{-G \cdot r} & G \leq G_{\max} \\ 0 & G \geq G_{\max} \end{cases} \quad (\text{I.93})$$

La valeur de G_{\max} est deux fois la valeur du cutoff utilisée pour le calcul des fonctions de base. Ainsi, le recouvrement s'exprime par :

$$\frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r e^{i(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} \Theta(\mathbf{r}) = \tilde{\Theta}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \quad (\text{I.94})$$

On peut également utiliser une procédure analogue pour le calcul de l'hamiltonien.

$$\frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r e^{i(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} V_{PW} \Theta(\mathbf{r}) = \tilde{V}_{PW}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \quad (\text{I.95})$$

où \tilde{V}_{PW} est évalué dans l'espace des moments :

$$\tilde{V}_{PW}(\mathbf{G}) = \sum_{G'} V_{PW}(\mathbf{G}') \Theta(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \quad (\text{I.96})$$

Puisque \tilde{V}_{PW} doit être calculé avec la même valeur du cutoff (G_{\max}) que celle prise pour $\tilde{\Theta}$, l'argument $(\mathbf{G} - \mathbf{G}')$ de Θ dans l'équation (I.70) devra être de $2G_{\max}$. V_{PW} peut être évalué directement à partir des équations (I.93) et (I.96) à $2G_{\max}$.

La procédure pour calculer V_{PW} dans l'espace réel consiste, en pratique, à choisir une fonction $\tilde{\Theta}$ définie de la même façon que pour Θ , mais avec un cutoff plus grand ($2G_{\max}$) (figure (I.3)).

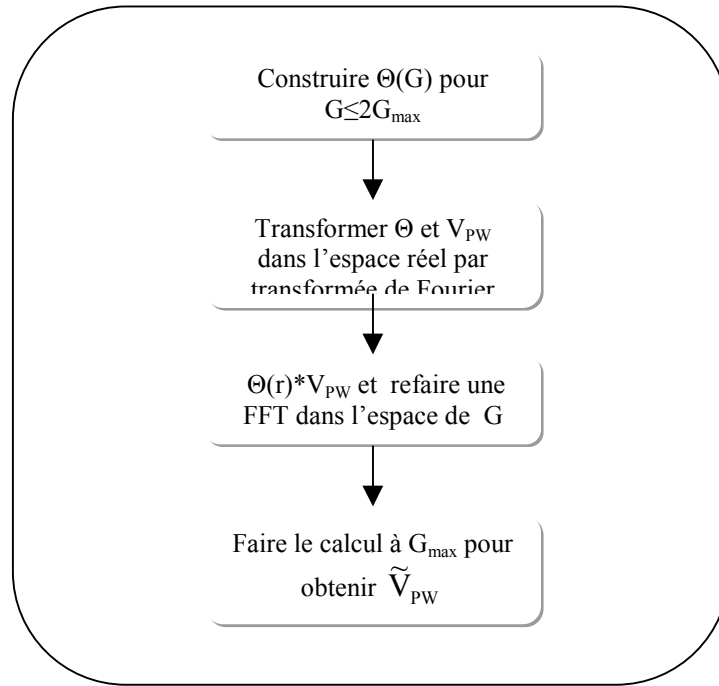


Figure (I.4) : Calcul de V_{PW}

Le terme interstitiel restant représente la contribution de l'énergie cinétique à $H_{G,G'}$ qui est donnée en fonction de $\tilde{\Theta}$ par les relations :

$$\frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r \Theta(r) e^{-i(G+k)r} (-\nabla^2) e^{i(G'+k)r} = (k+G')^2 \Theta(G-G') = (k+G') \tilde{\Theta}(G-G') \quad (I.97)$$

La dernière égalité provient de $G, G' \leq G_{\max}$ dans $H_{G,G'}$. En pratique, il est plus commode de remplacer $(k+G')(k+G)$ par $(k+G)^2$ pour avoir une forme hermitienne équivalente.

I.3.7.2. Les termes sphériques

Les termes sphériques, $S_{\alpha}(G, G')$ et $H_{\alpha}(G, G')$ peuvent être évalués directement en utilisant les coefficients $a_{\ell m}^{\alpha}(G)$ et $b_{\ell m}^{\alpha}(G)$ avec les définitions de U_{ℓ} et \dot{U}_{ℓ} vues précédemment. De cette façon, l'intégration des termes cinétique et potentiel a été évitée. On utilise les conditions d'orthogonalité et de normalisation (I.36) et (I.37) :

$$S_{\alpha}(G, G') = \sum_{\ell m} \left[a_{\ell m}^{\alpha *}(G) a_{\ell m}^{\alpha}(G') + b_{\ell m}^{\alpha *}(G) b_{\ell m}^{\alpha}(G') \|\dot{U}_{\ell}^{\alpha}\|^2 \right] \quad (I.98)$$

De même, on utilise (I.34) et (I.35),

$$H_\alpha(G, G') = \sum_{\ell m} \left\{ \left[a_{\ell m}^{\alpha*}(G) a_{\ell m}^\alpha(G') + b_{\ell m}^{\alpha*}(G) b_{\ell m}^\alpha(G') \right] \|\dot{U}_\ell^\alpha\|^2 \right\} E_\ell^\alpha + (1/2) \left[a_{\ell m}^{\alpha*}(G) b_{\ell m}^\alpha(G') + b_{\ell m}^{\alpha*}(G) a_{\ell m}^\alpha(G') \right] \quad (I.99)$$

I.3.7.3. Les éléments de matrice non-sphériques

Les composantes non-sphériques sont écrites sous la forme de trois intégrales relatives à des fonctions radiales :

$$I_{\ell\ell',\nu\alpha}^{UU} = \int_0^{R_\alpha} dr r^2 U_\ell(r) N_\nu(r) U_{\ell'}(r) \quad (I.100)$$

$$I_{\ell\ell',\nu\alpha}^{U\dot{U}} = \int_0^{R_\alpha} dr r^2 U_\ell(r) N_\nu(r) \dot{U}_{\ell'}(r) \quad (I.101)$$

$$I_{\ell\ell',\nu\alpha}^{\dot{U}\dot{U}} = \int_0^{R_\alpha} dr r^2 \dot{U}_\ell(r) N_\nu(r) \dot{U}_{\ell'}(r) \quad (I.102)$$

où le calcul pour les termes symétriques [(I.74)et (I.75)] est effectué uniquement pour $\ell' \leq \ell$. La forme séculaire relativiste de l'intégrale se présente sous la même forme, mais elle exige l'utilisation des deux composantes des fonctions radiales g_l et f_l .

Par exemple,

$$I_{\ell\ell',\nu\alpha}^{UU} = \int_0^{R_\alpha} dr r^2 [g_\ell(r) g_{\ell'}(r) + f_\ell(r) f_{\ell'}(r)] N_\nu(r) \quad (I.103)$$

Dans ce cas, les éléments de matrice sont,

$$V_\alpha^{NS}(G, G') = \sum_{\ell m} \sum_{\ell' m'} [a_{\ell m}^*(G) a_{\ell' m'}(G')] I_{\ell\ell',\nu\alpha}^{UU} + a_{\ell m}^*(G) b_{\ell' m'}(G') I_{\ell\ell',\nu\alpha}^{U\dot{U}} + b_{\ell m}^*(G) a_{\ell' m'}(G') I_{\ell\ell',\nu\alpha}^{\dot{U}U} + b_{\ell m}^*(G) b_{\ell' m'}(G') I_{\ell\ell',\nu\alpha}^{\dot{U}\dot{U}} \int d^2\omega Y_{\ell m}^*(r) Y_{\ell' m'}(r) K_{\nu,\alpha}(r) \quad (I.104)$$

avec les coefficients $K_{\nu,\alpha}(r)$ donnés par :

$$K_{v,\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha) = \sum_m C_{v,m}^\alpha Y_{\ell m}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha) \quad (\text{I.105})$$

soit

$$\int d^2\omega Y_{\ell m}^*(\mathbf{r}) Y_{\ell' m'}(\mathbf{r}) = C_{v,m-m'}^\alpha G_{\ell\ell'\nu,mm'(m-m')} \quad (\text{I.106})$$

où les coefficients $G_{\ell\ell'\nu,mm'm''}$ ont pour expression :

$$G_{\ell\ell'\nu,mm'm''} = \int d^2r Y_{\ell m}^*(\mathbf{r}) Y_{\ell' m'}(\mathbf{r}) Y_{\ell'' m''}(\mathbf{r}) \quad (\text{I.107})$$

Ces coefficients sont différents de zéro, seulement si $m = m' + m''$ et si ℓ, ℓ' et ℓ'' vérifient l'inégalité $\ell' - \ell'' \leq \ell \leq \ell' + \ell''$.

En outre, il est important de choisir soigneusement le cutoff du moment angulaire pour les fonctions augmentées. La meilleure solution pour le développement du potentiel est de choisir la plus petite valeur possible du cutoff de l'énergie cinétique (Fig. I.5).

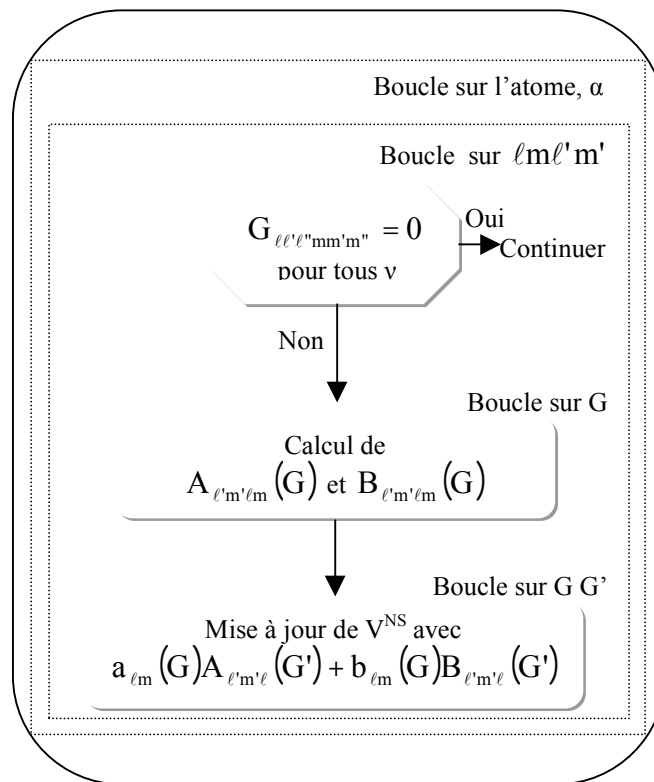


Figure (I.5) : Calcul de la contribution non-sphérique à l'hamiltonien

I.3.8. Traitement des effets de spin-orbite

Le terme de spin-orbite (négligé dans l'approximation relativiste) est important pour le calcul de la structure de bandes et des propriétés électroniques des matériaux qui contiennent des éléments lourds ou les substances magnétiques.

Les éléments de la matrice de spin-orbite à l'intérieur d'une sphère peuvent être calculés, à priori, comme suit :

$$\begin{aligned}
 \langle \varphi_G^\sigma | H^{SO} | \varphi_{G'}^{\sigma'} \rangle &= \sum_{\ell m \ell' m'} [A_{\ell m}^*(G) A_{\ell' m'}(G') \langle U_{\ell m}^\sigma | H^{SO} | U_{\ell' m'}^{\sigma'} \rangle \\
 &\quad B_{\ell m}^*(G) A_{\ell' m'}(G') \langle \dot{U}_{\ell m}^\sigma | H^{SO} | U_{\ell' m'}^{\sigma'} \rangle + \\
 &\quad A_{\ell m}^*(G) B_{\ell' m'}(G') \langle U_{\ell m}^\sigma | H^{SO} | \dot{U}_{\ell' m'}^{\sigma'} \rangle + \\
 &\quad B_{\ell m}^*(G) B_{\ell' m'}(G') \langle \dot{U}_{\ell m}^\sigma | H^{SO} | \dot{U}_{\ell' m'}^{\sigma'} \rangle
 \end{aligned} \tag{I.108}$$

soit

$$\langle U_{\ell m}^\sigma | H^{SO} | U_{\ell' m'}^{\sigma'} \rangle = 4\pi \delta_{\ell \ell'} (\chi_\sigma^+ Y_{\ell m}^* \sigma \cdot L Y_{\ell' m'} \chi_{\sigma'}) \int dr P_\ell P_{\ell'} \left(\frac{1}{2Mc} \right)^2 \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \tag{I.109}$$

où P_ℓ est la partie la plus importante de la fonction radiale U_ℓ et V la partie sphérique du potentiel.

I.3.9. Amélioration de la méthode FP-LAPW

Le but de la méthode FP-LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [12]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir les énergies E_l au voisinage du centre des bandes. Cependant, ce n'est pas toujours possible et il existe de nombreux matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie : Par exemple, les matériaux avec des orbitales 4f [47, 48] et les éléments des métaux de transition [49, 50, 51]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est un état intermédiaire entre l'état de valence et l'état de cœur.

Il existe deux moyens pour traiter cette situation :

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

I.3.9.1. Les fenêtres d'énergie multiple

La technique la plus utilisée pour traiter le problème du semi-cœur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtres dont chacune correspond à une énergie E_l [48, 44]. Cette procédure de traitement est illustrée dans la figure (I.6).

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

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

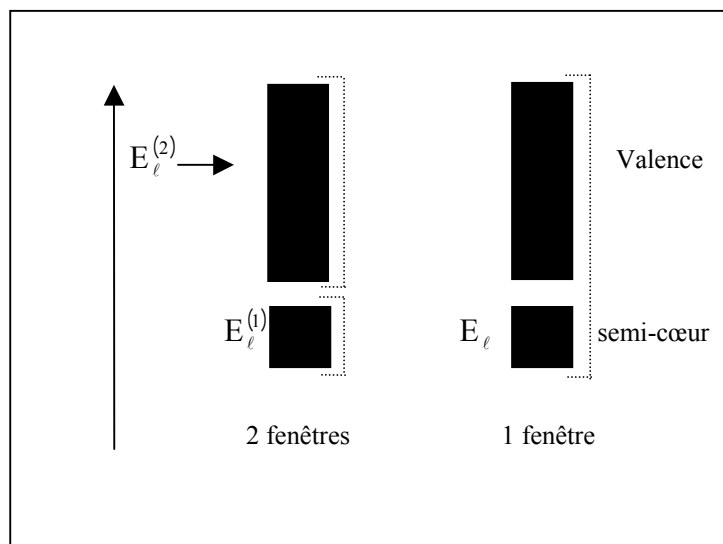


Figure (I.6) : Exemple de fenêtres avec un état semi-cœur

I.3.9.2. Le développement en orbitales locales

Le développement de la méthode LAPW consiste en une modification des orbitales locales de sa base afin d'éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres. L'idée principale est de traiter toutes les bandes avec une seule fenêtre d'énergie en particulierisant l'état de semi-cœur. Plusieurs propositions ont été faites par Takeda [32], Smrcka [52], Petru [53] et Schanghnessy [54]. Récemment Singh [55] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions.

$$\phi_{\ell m} = [A_{\ell m} U_{\ell}(\mathbf{r}, E_{1,\ell}) + B_{\ell m} \dot{U}_{\ell}(\mathbf{r}, E_{1,\ell}) + C_{\ell m} U_{\ell}(\mathbf{r}, E_{2,\ell})] Y_{\ell m}(\mathbf{r}) \quad (\text{I.110})$$

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

I.3.10. Densité de charge de valence

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

$$\sum_{nk} |\psi_{n,k}(\mathbf{r})|^2 d\Omega \quad (\text{I.111})$$

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

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

$$\rho(\mathbf{r}) = 2e \sum_{n,k} |\psi_{n,k}(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{I.112})$$

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

La densité de charge est calculée dans différentes directions et plans cristallographiques. Dans le cas des matériaux $A^N B^{N-8}$ qui cristallisent généralement dans une structure de type zinc blende (Figure I.7), la densité de charge est mieux représentée :

- Soit, suivant la direction $\langle 111 \rangle$ (profil) où la densité de charge totale $\rho_n(\mathbf{r})$ est représentée en fonction de la distance x . C'est suivant cette direction que nous pouvons observer le mieux le comportement de la densité de charge dans la région de la liaison entre les deux atomes.

Figure (I.7) : *Structure cristalline d'un semiconducteur de type zinc blende.*

- Soit selon le plan (1-10) qui contient les deux atomes dans des cellules adjacentes (Figure I.8). Dans la représentation de la densité de charge en schémas de contours, on peut étudier sa variation selon une projection dans un plan qui permet de représenter une liaison complète passant par les deux atomes logés dans une même cellule.

Suivant ces deux directions, nous aurons le maximum d'informations sur la nature de la liaison et les états de valence.

Figure (I.8) : Présentation de trois cellules primitives (la plus petite unité pour la structure cfc) montrant les positions des atomes A et B, le plan (1-10) ainsi que la direction $\langle 111 \rangle$.

La densité de charge de valence calculée par la méthode LAPW présente deux composantes [56] :

1. La densité de charge interstitielle, développée en ondes planes, donnée par :

$$\rho(r) = \sum_{kj} W(k, j) \sum_{GG'} \phi_{G',k,j}^* \phi_{G,k,j} e^{i(G-G')r} \quad (I.113)$$

où le vecteur r est limité aux régions interstitielles, les $\phi_{G,k,j}$ étant les coefficients du vecteur propre de la j^{me} bande et $W(k, j)$ représentant le poids associé au point k .

2. Une densité de charge située dans la sphère, donnée par :

$$\begin{aligned} \rho(r) = \sum_v \rho_v(r) K_v(r) = \sum_{kj} W(k, j) \sum_{G\ell m} \sum_{G'\ell' m'} \{ & a_{\ell m}^*(G) a_{\ell' m'}(G') U_{\ell}(r) U_{\ell'}(r) \\ & + b_{\ell m}^*(G) a_{\ell' m'}(G') \dot{U}_{\ell}(r) \dot{U}_{\ell'}(r) + a_{\ell m}^*(G) b_{\ell' m'}(G') U_{\ell}(r) \dot{U}_{\ell'}(r) \\ & + b_{\ell m}^*(G) b_{\ell' m'}(G') \dot{U}_{\ell}(r) \dot{U}_{\ell'}(r) \} Y_{\ell m}^*(r) Y_{\ell' m'}(r) \end{aligned} \quad (I.114)$$

$$\text{avec } A_{\ell m} = \sum_G C_G a_{\ell m}(G) \text{ et } B_{\ell m} = \sum_G C_G b_{\ell m}(G)$$

La sommation sur k doit être faite dans toute la zone de Brillouin.

La densité de charge dans les sphères est déterminée dans les mailles radiales à l'aide des coefficients harmoniques du réseau. Les densités de charge à l'intérieur des sphères sont construites à partir des vecteurs propres des bandes de la première zone de Brillouin.

I.4. Ionicité

Les concepts empiriques, comme l'électronégativité et l'ionicité, sont d'une grande importance pour l'étude et la compréhension des propriétés de base des molécules et des solides. Cependant, l'un des problèmes posé pour évaluer l'ionicité d'une liaison est la difficulté de transformer un concept qualitatif ou verbal en une formule mathématique contenant des grandeurs physiques mesurables. Pour résoudre ce problème, plusieurs méthodes ont vu le jour [58-66], et chacune d'elles comprend une part d'arbitraire.

On a évidemment, par définition, la relation :

$$f_c + f_i = 1 \quad (I.115)$$

où f_i est la fraction du caractère ionique ou hétéropolaire de la liaison, et f_c la fraction de son caractère covalent ou homopolaire.

Dans un cristal élémentaire comme le silicium Si, nous devons avoir $f_c = 1$ et $f_i = 0$.

Afin d'évaluer f_i , beaucoup de méthodes ont été proposées, utilisant soit les orbitales atomiques (Coulson [67]), soit des enthalpies (Pauling [68]), soit la nature des gaps (Phillips).

I.4.1. Modèle de Phillips

Phillips [69], en 1973, a introduit un modèle diélectrique de la liaison chimique dans les cristaux $A^N B^{8-N}$, à partir des deux paramètres : les gaps homopolaire (E_h) et hétéropolaire (C).

Le gap total associé à la liaison cristalline est alors de la forme :

$$E_g = E_h + iC \quad (\text{I.116})$$

et le facteur d'ionicité est évalué par l'expression :

$$f_i = \left(\frac{C^2}{E_g^2} \right) \quad (\text{I.117})$$

Plus tard, en 1987 Christensen et al. [70] ont développé une approche de l'ionicité semblable à celle de Phillips, utilisant des calculs auto-cohérents dans le cadre de l'approximation de la densité locale.

I.4.2. Modèle de Gracia et Cohen

Garcia et Cohen (1993) [71], quant à eux, ont utilisé pour leur évaluation de l'ionicité la symétrie de la densité de charge dans les semiconducteurs. Ils suggèrent la décomposition de celle-ci en une partie symétrique ρ_s et une partie antisymétrique ρ_A .

$$\rho_s = 1/2[\rho(r) + \rho(-r)] \quad (\text{I.118})$$

et

$$\rho_A = 1/2[\rho(r) - \rho(-r)] \quad (\text{I.119})$$

Le facteur d'ionicité est alors défini par :

$$f_i = \sqrt{\frac{S_A}{S_S}} \quad (\text{I.120})$$

où

$$S_S = \frac{1}{\sigma_\sigma} \int \rho_S^2(r) dr \quad (\text{I.121})$$

et

$$S_A = \frac{1}{\sigma_\sigma} \int \rho_A^2(r) dr \quad (\text{I.122})$$

l'intégration est prise sur tout le volume de la maille élémentaire.

La valeur de f_i pour un même composé, est différente selon la méthode utilisée pour les calculs. (Christensen et al. [70], Gracia et Kohen et Phillips[69]).

I.4.3. Modèle de Zaoui

Afin d'évaluer, f_i , Zaoui [72] a récemment utilisé une représentation de l'ionicté basée sur la densité de charge de valence totale. Le facteur d'ionicté étant évalué de la façon suivante :

$$f_i = \left(\frac{S_A}{S_A + \lambda S_C} \right)^\lambda$$

où S_A est l'aire de la densité de charge du côté de l'anion, S_C l'aire de la densité de charge du côté du cation, et λ un paramètre qui sépare les éléments fortement ioniques de ceux qui le sont moins. Ainsi $\lambda = -1$ pour les composés IV-IV et III-V, et $\lambda = +1$ pour les composés II-VI et I-VII.

Références

- [1] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. **87**, 457 (1927).
- [2] D.R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. **24**, 89 (1928).
- [3] V. Fock, Z. Phys. **61**, 126(1930) ; **62**, 795 (1930).
- [4] F. Bloch, Z. Phys. **52**, 555(1928).
- [5] N. F. Mott, H. Jones, «*The Theory of Metals and Alloys*», (Oxford University press, London 1936).
- [6] J.C. Slater, «*Quantum Theory of Molecules and Solids*», V2, Ch. 8 (1965).
- [7] C. Herring, Phys. Rev. **57**, 1169 (1940).
- [8] J.C. Slater, Phys. Rev. **51**, 846 (1937).
- [9] J. Korryng, Physica **13**, 392 (1947).
- [10] W. Kohn, N. Rostoker, Phys. Rev. **94**, 1111 (1954).
- [11] F.S. Ham, B. Segall, Phys. Rev. **124**, 1786 (1961).
- [12] O.K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).
- [13] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [14] W. Kohn L.J. Sham, Phys. Rev. **140**, B1133 (1965).
- [15] A. Zunger and A.J. Freeman, Phys. Rev. B **15**, 5049 (1977)
- [16] V.L. Moruzzi, J.F. Janak and A.R. Williams, «*calculated electronic properties of metals*», pergamon, New York (1978).
- [17] S. Lundqvist, and N.H. March, «*Theory of the inhomogenous electron gas*», Plenum, New York, (1983).
- [18] J. Callaway and N.H. March, Solid State Physics, **38**, 135 (1984).
- [19] R.M. Dreizler and J. Provincia, «*density functional methods in physics*», Plenum, New York, (1985).
- [20] R.G. Parr and W. Yang, «*Density functional theory of atoms and molecules*», Oxford University Press, New York, (1989).
- [21] L. Hedin and B.I. Lundqvist, J. Phys. C **4**, 2064 (1971).
- [22] J.C. Slater, Phys. Rev. **81**, 385 (1951) ;
J.C. Slater, Phys. Rev. **165**, 655 (1968).
- [23] R. Gaspar, Acta Phys. Hung. **3**, 263 (1954).

- [24] U. Von Barth and L. Hedin, *J. Phys. C* **5**, 1629 (1972).
- [25] C. Langreth and J.P. Perdew, *Phys. Rev. B* **21**, 5469 (1980).
- [26] C. Langreth and M.J. Mehl, *Phys. Rev. B* **28**, 1809 (1983).
- [27] A.D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
- [28] J.P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [29] J.C. Slater, *Advances in Quantum Chemistry* **1**, 35 (1964).
- [30] T.L. Loucks, « *The Augmented Plane Wave Method* », Benjamin, New York (1967).
- [31] D.D. Koelling and G.O. Arbman, *J. Phys. F* **5**, 2041 (1975).
- [32] T. Takeda and J. Kubler, *J. Phys. F* **5**, 661 (1979).
- [33] D. Singh, *Phys. Rev. B* **43**, 6388 (1991).
- [34] S. Goedecker, *Phys. Rev. B* **47**, 9881 (1993).
- [35] D.D. Koelling and B.N. Harmon, *J. Phys. C* **10**, 3107 (1977).
- [36] F. Rosicky, P. Weinberg and F. Mark, *J. Phys. B* **9**, 2971 (1976).
- [37] J.H. Wood and A.M. Boring, *Phys. Rev. B* **18**, 2701 (1978).
- [38] T. Takeda, *J. Phys. F* **9**, 815 (1979).
- [39] A.H. MacDonald, W.E. Pickett and D.D. Koelling, *J. Phys. C* **13**, 2675 (1980).
- [40] D.R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 662 (1979).
- [41] M. Weinert, *J. Math. Phys.* **22**, 2433 (1981).
- [42] R.C. Singleton, *IEEE Trans. Audio Electroacoust.* **AU-17**, 93 (1969).
- [43] A.D. McLaren, *Math. Comp.* **17**, 361 (1963).
- [44] L.F. Mattheiss and D.R. Hamann, *Phys. Rev. B* **33**, 823 (1986).
- [45] E. Wigner, *Phys. Rev.* **46**, 1002 (1934).
- [46] W. Kohn, *Phys. Rev.* **74**, 1763 (1948).
- [47] D.J. Singh, *Phys. Rev. B* **44**, 7451 (1991).
- [48] S. Goedecker and K. Maschke, *Phys. Rev. B* **42**, 8858 (1990).
- [49] D.J. Singh and H. Krakauer, *Phys. Rev. B* **43**, 1441 (1991).
- [50] P. Blaha, D.J. Singh, P.I. Sorantin and K. Schwarz, *Phys. Rev. B* **46**, 1321 (1992).
- [51] D.J. Singh, K. Schwarz and P. Blaha, *Phys. Rev. B* **46**, 5849 (1992).
- [52] L. Smrcka, *Czech. J. Phys. B* **34**, 694 (1984).
- [53] J. Petru and L. Smrcka, *Czech. J. Phys. B* **35**, 62 (1985).
- [54] D.J. Shaughnessy, G.R. Evans and M.I. Drby, *J. Phys. F* **14**, 1671 (1987).
- [55] D.J. Singh, *Phys. Rev. B* **43**, 6388 (1991).
- [56] D.J. Singh, « *Planewaves, pseudopotentials and the LAPW method* » Kluwer Academic, Washinton (1994).

- [57] T.L. Louks « *The Augmented-Plane-Wave Method* », Benjamin, New York (1967).
- [58] J.C. Phillips and J.A. Van Vachten, Phys. Rev. B **2**, 2147 (1970).
- [59] J.C. Phillips, Rev. Mod. Phys. **42**, 317 (1970).
- [60] W.A. Harrison, Phys. Rev. **B10**, 767 (1974).
- [61] W.A. Harrison and S. Ciraci, Phys. Rev. **B10**, 1516 (1974).
- [62] S. P. Kowalsczyk, L. Ley, F.R. McFeely and D.A. Shirley, J. Chem **61**, 2850 (1974).
- [63] D.R. Penn, Phys. Rev. **128**, 2093 (1962).
- [64] P.J. Stiles, Sol. Stat. Com. **11**, 1063 (1972).
- [65] D. Shiferl, Phys. Rev. **B10**, 3316 (1974).
- [66] K. Unger and H. Neuman, Phys. Stat. Sol. B **64**, 117 (1974).
- [67] C.A. Coulson, L.B. Redei and D. Stocker, Proc. R. Soc. London **270**, 352 (1962).
- [68] L. Pauling, « *The nature of chemical bond* », Ithaca, N.Y. (1939).
- [69] J.C. Phillips, « *Bond and bands in semiconductors* », Academic press, New York and London (1973).
- [70] N.E. Christensen, S. Satpathy and Z. pawlowska, Phys. Rev. B **36**, 1032 (1987).
- [71] A. Garcia and M.L. Cohen, Phys. Rev. B **47**, 4215 (1993).
- [72] A. Zaoui, M. Ferhat, B. Khelifa, J.P. Dufour and H. Aourag, Phys. Stat. Sol (b) **185**, 163 (1994).
- [73] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert and A.J. Freeman, Phys. Rev B **24**, 864 (1981).