



Modélisation du champ électrique interne d'un solide:application à la détermination des propriétés dérivées de la polarisation. Calcul du spectre de phonon.

Pierre Labeguerie

► To cite this version:

Pierre Labeguerie. Modélisation du champ électrique interne d'un solide:application à la détermination des propriétés dérivées de la polarisation. Calcul du spectre de phonon.. Matériaux. Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2005. Français. NNT : . tel-00264922

HAL Id: tel-00264922

<https://theses.hal.science/tel-00264922>

Submitted on 18 Mar 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**UNIVERSITE DE PAU ET DES PAYS DE
L'ADOUR**

Ecole doctorale : des sciences exactes et de leurs applications

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Discipline : *Physico-Chimie de la matière condensée*

présentée et soutenue publiquement par

Pierre LABEGUERIE

le 20 octobre 2005

**Modélisation du champ électrique interne d'un solide:
application à la détermination des propriétés dérivées de la
polarisation. Calcul du spectre de phonon.**

JURY :

Après avis de :

M. CATTI Michele	Professeur Université de Milan II (Italie)	Rapporteur
M. RAYEZ Jean-Claude	Professeur Université de Bordeaux 1	Rapporteur

Devant la commission d'examen formée par :

M. BROWN Ross	Directeur de recherches (CNRS) Université de Pau et des Pays de l'Adour	Examineur
M. DARGELOS Alain	Professeur Université de Pau et des Pays de l'Adour	Examineur
M. PISANI Cesare	Professeur Université de Turin (Italie)	Examineur
M. MERAWA Mohammadou	Professeur Université de Pau et des Pays de l'Adour	Directeur de thèse

Résumé de la thèse

Modélisation du champ électrique interne d'un solide : application à la détermination des propriétés dérivées de la polarisation. Calcul du spectre de phonons

L'objectif de cette thèse est la modélisation du champ électrique interne dans les solides cristallins et l'étude des propriétés qui lui sont dérivées (polarisation spontanée, piézoélectricité, charges dynamiques de Born,...). L'effet de la contrainte imposée aux différents systèmes pour le calcul des constantes piézoélectriques, a été utilisé pour la détermination du jeu complet des constantes élastiques de la plupart des systèmes considérés dans ce mémoire. L'analyse du comportement dynamique par l'étude du spectre de phonons au centre de la zone de Brillouin d'une part, et le calcul spécifique des fréquences anharmoniques de vibration du groupement hydroxyle d'hydroxydes alcalins ou alcalino-terreux, d'autre part, complète ce travail.

De nos jours, les méthodes de type *ab initio* se révèlent de plus en plus comme étant un outil de choix pour interpréter à l'échelle microscopique les observations expérimentales et guider efficacement le choix des expérimentateurs. La modélisation *ab initio* des propriétés dérivées de la polarisation grâce à la théorie dite « moderne » de la polarisation due à King-Smith, Vanderbilt et Resta¹, utilisant de façon explicite la théorie de la phase de Berry, permet à présent d'évaluer des propriétés telles que la piézoélectricité et la polarisation spontanée. L'un des premiers objectifs de ma thèse est l'étude de ce type de propriétés sur un matériau isotype du quartz : le phosphate d'aluminium AlPO_4 (berlinite). En effet, la recherche de nouveaux matériaux visant à dépasser les limites du quartz, notamment comme générateur d'ultrasons ou encore des matériaux acousto-électronique pour la réalisation de certains filtres électroniques à grande largeur de bande, a récemment connu un regain d'intérêt. L'une des pistes explorée est celle des matériaux à structure cristalline identique au quartz, mais dans lequel le silicium est substitué par d'autres atomes, comme par exemple l'atome d'aluminium pour la berlinite. Pour la première fois à notre connaissance, une étude systématique au niveau *ab initio* permettant de déterminer les conditions optimales pour l'évaluation des propriétés élastiques, piézoélectriques et spectroscopiques a été réalisée pour ce système. De plus, la berlinite constituant la forme dense de zéolithes telles que $\text{AlPO}_4\text{-5}$ (AFI), les études tant structurale que spectroscopique menées pour ce composé, constitue un préliminaire intéressant dans l'optique d'une étude en cours effectuée en collaboration avec Ross BROWN, Directeur de recherche dans notre Laboratoire, en utilisant aussi bien les méthodes *ab initio* que celles issues de la dynamique moléculaire.

Nous nous sommes ensuite focalisés sur les matériaux semi-conducteurs ferroélectriques, tels que les nitrures d'éléments III (AlN , GaN , InN). Ces nitrures, ainsi que leurs alliages, sont des semi-conducteurs remarquables qui présentent des performances exceptionnelles lorsqu'ils sont utilisés dans des dispositifs optoélectroniques. Avant d'aborder l'étude des hétéro-structures et des d'alliages du type $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, prévu dans notre laboratoire, un certain nombre d'études fondamentales concernant les composés non dopés étaient indispensables, afin d'établir de façon claire les conditions optimales permettant une meilleure prédiction des propriétés dérivées de la polarisation.

¹ R. D. King-Smith et D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 47,16551 (1993) ; R. Resta, Europhys. Lett. 22, 133 (1993).

Une deuxième partie de ma thèse se rapporte à l'étude des propriétés structurales, électroniques, élastiques, et spectroscopiques d'une famille de composés appartenant à la famille des matlockites (MFCl, M=Ca, Sr, Ba). En effet, ce type de composés, lorsqu'ils sont dopés, sont susceptibles d'avoir des applications dans le domaine de l'imagerie des rayons X. L'approche *ab initio* utilisée dans ce mémoire pour la détermination des propriétés élastiques et pour le calcul du spectre de phonons au centre de la zone de Brillouin constitue la première tentative d'évaluation de ce type de propriétés pour ces systèmes.

Enfin, l'approximation harmonique utilisée jusqu'à présent pour le calcul du spectre de phonons au centre de la zone de Brillouin s'avérant insuffisante pour le calcul précis de ce type fréquence, je me suis également intéressé au calcul des fréquences de vibration anharmoniques du groupement hydroxyle dans des hydroxydes alcalin et alcalino-terreux. Une analyse détaillée des conditions d'étude et en particulier du rôle joué par les opérateurs Hamiltoniens, selon que l'hydroxyde en question possède ou non des liaisons de type hydrogène, a été effectuée.

Tous les calculs *ab initio* ont été effectués en utilisant la version de développement du programme périodique CRYSTAL, mis gracieusement à ma disposition par le Professeur Roberto DOVESI (Université de Turin, Italie), avec lequel j'ai activement collaboré.

Publications relatives à la thèse

Travaux déjà publiés :

[1] *The structural, electronic and vibrational properties of LiOH and NaOH: an ab initio study*
Mérava, M.; **Labèguerie, P.**; Ugliengo, P.; Doll, K.; Dovesi, R. *Chemical Physics Letters* **2004**, 387(4-6), 453-459.

[2] *Infrared Spectra of Hydrogen-Bonded Ionic Crystals: Ab Initio Study of Mg(OH)₂ and β-Ba(OH)₂*
Ugliengo, P.; Pascale, F.; Mérava, M.; **Labèguerie, P.**; Tosoni, S.; Dovesi, R. *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, 108(36), 13632-13637.

[3] *Phonon vibrational frequencies and elastic properties of solide SrFCl. An ab initio study*
Labèguerie, P.; Pascale, F.; Mérava, M.; Zicovich-Wilson, C.; Makhouki, N.; Dovesi, R. *European Physical Journal B* **2005**, 43, 453 – 461.

Travaux en cours :

- (1) *Spontaneous polarization, piezoelectric and elastic constants of III-IV nitrides semi-conductors ;*
- (2) *Ab initio calculation of Raman and Infrared vibrational frequencies of CaFCl ;*
- (3) *Zone-center Raman and Infrared spectra of berlinite: an ab initio investigation ;*
- (4) *Determination of the piezoelectric and elastic constants of quartz type α-AlPO₄.*

Abstract

Modelling internal electric fields in solids : applications to polarisation related properties. Phonon spectrum simulation.

This thesis deals with modeling internal electric field in solids and the study of related properties (spontaneous polarisation, piezoelectricity, dynamical Born charges,...). For most of the studied compounds, the strain applied for the determination of piezoelectric constants is also used for the calculation of the full set of elastic constants. Analysis of the dynamical behaviour via the phonon spectrum at the center of the Brillouin zone simulation and calculation of the OH stretching mode anharmonicity of some alkali and alkali-earth metals hydroxides complete this work.

Nowadays, *ab initio* methods are helpful for a microscopic scale interpretation of experimental observations and may even bridge gaps in or lead to correction of experimental data. *Ab initio* modeling of polarisation related properties with the « modern » polarisation theory of King-Smith, Vanderbilt and Resta¹, using the Berry phase approach, allows one to evaluate such properties as piezoelectricity and spontaneous polarisation.

One of the first goals of my thesis is the study of that kind of properties on a quartz isotype material, namely, the berlinite aluminophosphate AlPO_4 . Indeed, research of new compounds going forward quartz limitation, as ultrasonic generator or acousto-electronic materials for the realisation of some electronic filter with large band gap, has recently been boosted. One of the possibilities is the same quartz crystalline structure compounds in which silicon is substituted, by aluminium in berlinite for exemple. To our knowledge, this is the first *ab initio* study that determinates the optimal conditions to evaluate elastic, piezoelectric and vibrational properties. Moreover, berlinite being the compact form of some zeolithes like $\text{AlPO}_4\cdot 5$ (AFI), the structural as well as the vibrational analysis, constitute an interesting first approach for the current study of $\text{AlPO}_4\cdot 5$. This work has been done in collaboration with Ross BROWN, research director in our laboratory, by using *ab initio* as well as molecular dynamics methods.

We also focus on ferroelectric semiconductor materials, such as nitrides semiconductor compounds. Those nitrides, as well as their alloys, are remarkable semiconductors when used in optoelectronic features. Before the provided study of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ type heterostructures or alloys, some basic analysis were necessary, in order to clearly establish the optimal conditions in order to better predict the polarisation related properties.

The second part of my thesis deals with the structural, electronic, elastic, and spectroscopic properties of a technologically important family of materials : the matlockites (MFCl , $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$). Indeed, those materials, when doped, can be used for X-ray imaging. The *ab initio* approach used in this work to compute elastic properties and calculate the phonon spectrum at the center of the Brillouin zone constitutes the first attempt to evaluate this type of properties for those systems.

Last but not least, the harmonic assumption used for the calculation of the phonon spectrum at the center of the Brillouin zone being no longer sufficient to compute those frequencies with accuracy, the calculation of the OH stretching mode anharmonicity of some alkali and alkali-earth metals hydroxides complete this work. A detailed analysis of the conditions of this study, the influence of the different Hamiltonians used, as well as the presence of hydrogen bonds, is also made.

All *ab initio* calculations were made using the development version of the periodic CRYSTAL program, graciously placed at my disposal by Professor Roberto DOVESI (University of Torino, Italy) with whom I have actively collaborated.

¹ R. D. King-Smith et D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 47,16551 (1993) ; R. Resta, Europhys. Lett. 22, 133 (1993).

Publications related to this thesis

Works already published:

[1] *The structural, electronic and vibrational properties of LiOH and NaOH: an ab initio study*
Mérawa,M.; **Labèguerie,P.**; Ugliengo,P.; Doll,K.; Dovesi,R. *Chemical Physics Letters* **2004** ,
387(4-6), 453-459.

[2] *Infrared Spectra of Hydrogen-Bonded Ionic Crystals: Ab Initio Study of Mg(OH)₂ and β -Be(OH)₂*
Ugliengo,P.; Pascale,F.; Mérawa,M.; **Labèguerie,P.**; Tosoni,S.; Dovesi,R. *Journal of Physical Chemistry B* **2004** , 108(36), 13632-13637.

[3] *Phonon vibrational frequencies and elastic properties of solide SrFCl. An ab initio study*
Labèguerie,P.; Pascale,F.; Mérawa,M.; Zicovich–Wilson,C.; Makhouki,N.; Dovesi,R. *European Physical Journal B* **2005** , 43, 453 – 461.

Works in process:

- (1) *Spontaneous polarization, piezoelectric and elastic constants of III-IV nitrides semi-conductors ;*
- (2) *Ab initio calculation of Raman and Infrared vibrational frequencies of CaFCl ;*
- (3) *Zone-center Raman and Infrared spectra of berlinite: an ab initio investigation ;*
- (4) *Determination of the piezoelectric and elastic constants of quartz type α -AlPO₄.*

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au Laboratoire de Chimie Théorique et de Physico-Chimie Moléculaire (LCTPCM, UMR 5624) de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour.

Mes remerciements s'adressent tout d'abord au professeur Mohammadou Mérawa. Je lui adresse tout mon respect et ma profonde sympathie. Ses idées, ses conseils et surtout la confiance qu'il m'a témoignée m'ont permis de mener à bien ces recherches. Je remercie donc aussi bien le scientifique que l'homme.

Je tiens aussi à remercier le professeur Claude Pouchan pour m'avoir accueilli au sein du Laboratoire de Chimie Structurale.

Je suis très sensible à l'honneur que me font M. Michele Catti, professeur au Laboratoire de Chimie Théorique de l'Université de Turin (Italie), et M. Jean-Claude Rayez, professeur au Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire (UMR 5803) de l'Université de Bordeaux I, en acceptant d'être rapporteurs.

J'exprime ma profonde gratitude à M. Cesare Pisani, professeur au Laboratoire de Chimie Théorique de l'Université de Turin (Italie), pour avoir accepté de faire partie du jury de ma thèse.

De même, je remercie très vivement M. Ross Brown, directeur de recherche au CNRS, pour sa grande disponibilité et pour m'avoir donné le goût et l'envie de m'investir dans le monde de la recherche. Qu'il me soit permis de traduire ici toute ma reconnaissance pour l'honneur qu'il me fait de participer à ce jury.

Je voudrais exprimer ma profonde reconnaissance à M. Alain Dargelos, professeur émérite, pour avoir accepté de participer à ce jury.

Je remercie plus particulièrement M. Roberto Dovesi, professeur au Laboratoire de Chimie Théorique de l'Université de Turin (Italie). Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour ses conseils et pour toute l'aide qu'il m'a apportée. Ce fut un plaisir de collaborer avec lui.

Je tiens aussi à remercier Yves Noël, maître de conférence au laboratoire de Pétrologie, Modélisation des Processus et Matériaux de l'Université Pierre et Marie Curie à Paris, ainsi que Fabien Pascale, Ingénieur d'Étude en Informatique au Laboratoire de Cristallographie et de Modélisation des Matériaux Minéraux et Biologiques de l'Université de Nancy, pour leur disponibilité et pour toute l'aide qu'il m'ont apportée.

Je tiens aussi à remercier Patrice Bordat, maître de conférence au Laboratoire de Chimie Structurale, pour son apport lors de la rédaction de cette thèse.

Que Sylvie Blanc, chargée de recherche au CNRS, trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour sa gentillesse, ses conseils et les discussions que nous avons eues.

Je tiens à remercier tous les autres membres du Laboratoire de Chimie Structurale, qui ont contribué par leur gentillesse et leur sympathie à ma formation de chercheur à quel que niveau que se soit.

Que Didier, Emilie, Jean Paul, Naoual, Neil et Philippe trouvent ici l'expression de mon amitié sincère. Je leur souhaite de devenir la « star du rêve » (du rêve Jean-Paul, du rêve) au grand jeu de la vie.

Je tiens plus particulièrement à remercier Patricia Corno, Professeur ès triple saut à l'Université de la Bonne Humeur. Je lui souhaite plein de bonheur et de chance pour la suite.

Je remercie aussi Patxi Mora, grand historien, encyclopédie sur pattes (!?) et éleveur de six au dés à Bloodbowl. Je lui souhaite de la joie et du rire dans le futur, et j'espère que nous partagerons le verre de l'amitié, après la « générale » d'un certain derby.

Je remercie enfin mes parents, mon frère (Shevchenko !!!), ma sœur, Peter (allez Bordeaux) et Maëlle, ainsi que toute ma famille. Que l'espérance et la gratitude, la fierté et l'amour, les joints d'étanchéité de conduit d'évacuation de climatiseur de morgue d'Alphonse Robichu et les produits Armoirataga accompagnent vos journées.

Table des matières

CHAPITRE I : INTRODUCTION GENERALE	15
CHAPITRE II : CONCEPTS FONDAMENTAUX	21
I – RESEAU DIRECT ET RESEAU RECIPROQUE	23
II – METHODES DE CALCUL	26
II.1 – Résolution de l'équation de Schrödinger	28
II.2 – L'approximation de Born Oppenheimer	28
II.3 – La méthode Hartree-Fock	29
II.4 – Théorie HF du gaz homogène d'électrons	33
II.5 – Méthode HF dans les systèmes périodiques	34
II.6 – Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)	38
II.6.1 – Premier théorème de Hohenberg-Kohn	39
II.6.2 – Second théorème de Hohenberg-Kohn	41
II.6.3 – Equations de Kohn-Sham	42
II.7 – Différence entre les énergies de corrélation définies aux niveaux Hartree-Fock et Kohn-Sham	45
II.8 – Connexion adiabatique	46
II.9 – Le défaut de l'échange corrélation	48
II.10 – Différentes fonctionnelles utilisées	49
II.10.1 – L'approximation LDA	49
II.10.2 – L'approximation non-locale GGA	50
II.10.3 – La méthode hybride B3LYP	51
II.11 – Estimation de la corrélation dans l'approximation Kohn-Sham – Représentabilité d'un système à plusieurs particules par un déterminant de Slater	52
II.11.1 – Estimation effective de la corrélation dans l'approximation de Kohn Sham	52
II.11.2 – Représentabilité d'un système à plusieurs particules par un seul déterminant de Slater	53
II.12 – Détermination des orbitales de Kohn-Sham	54
II.13 – Energie d'échange corrélation	54

III – FONCTIONS DE BASE.....	56
BIBLIOGRAPHIE	63
 CHAPITRE III : PHASE DE BERRY ET POLARISATION MACROSCOPIQUE.....	 65
INTRODUCTION	67
A – PHASE DE BERRY.....	69
I – FONDAMENTAUX.....	69
I.1 – Phase géométrique discrète de (Pancharatnam)	69
I.2 – Phase géométrique de Berry	72
II – CALCUL DE LA PHASE DE BERRY	74
III – SOLIDES CRISTALLINS ET PHASE DE ZAK	75
B – THEORIE DITE « MODERNE » DE LA POLARISATION.....	78
I – POLARISATION MACROSCOPIQUE DANS LES MATERIAUX DIELECTRIQUES.....	78
II – LA POLARISATION COMME UNE PHASE DE BERRY	80
II.1 – Formulation de King-Smith et Vanderbilt	81
II.2 – Contribution de Resta.....	85
III – QUELQUES PROPRIETES DERIVEES DE LA POLARISATION	87
BIBLIOGRAPHIE	93

CHAPITRE IV : SPECTRE DES PHONONS	95
POSITION DU PROBLEME.....	97
I – DYNAMIQUE DU RESEAU CRISTALLIN :	
HYPOTHESES FONDAMENTALES.....	99
II – MODES NORMAUX D’UN RESEAU DE BRAVAIS	
MONOATOMIQUE A UNE DIMENSION	102
II.1 – Energie potentielle de la chaîne linéaire	102
II.2 – Modes propres de la chaîne linéaire.....	105
II.3 – Analyse des solutions.....	111
III – MODES NORMEAUX D’UN RESEAU DE BRAVAIS	
MONOATOMIQUE A 3 DIMENSIONS	112
III.1 – Détermination des modes normaux	113
III.2 – Discussion des solutions, résultats expérimentaux	115
IV – MODES NORMEAUX D’UN RESEAU DE BRAVAIS	
A UNE DIMENSION AVEC UNE BASE	116
V – QUANTIFICATION DES ONDES ELASTIQUES	121
V.I – L’oscillateur harmonique.....	121
V.II – Quantification des ondes élastiques. Notion de phonons	122
VI – THEORIE CLASSIQUE DU CRISTAL HARMONIQUE.....	124
VI.1 – Approximation adiabatique	124
VI.2 – Cas du cristal harmonique	126
VI.3 – Equations dynamiques	129
VI.4 – Cas des cristaux polaires.....	132
VII CALCUL DU SPECTRE DE PHONONS AU POINT Γ.....	134
BIBLIOGRAPHIE	137

CHAPITRE V : DETERMINATION DES CONSTANTES

ELASTIQUES ET PIEZOELECTRIQUES.....139

I – CONDITIONS GENERALES DE CALCUL.....141

I.1 – Fonction d’onde.....141

I.2 – Echantillonnage de la zone de Brillouin.....142

I.3 – Minimisation de l’énergie – Optimisation de la géométrie142

I.4 – Analyse de populations.....143

II – DETERMINATION DES CONSTANTES ELASTIQUES ET PIEZOELECTRIQUES145

II.1 – Application à la berlinite.....145

II.1.1 – Le choix de la berlinite.....145

II.1.2 – Considérations générales146

II.1.3 – Le tenseur élastique.....148

a) Définitions.....148

b) Différentes étapes du calcul des constantes élastiques.....157

II.1.4 – Le tenseur piézoélectrique.....161

a) Définitions.....161

b) Différentes étapes du calcul des constantes piézoélectriques161

c) Résultats de la berlinite162

II.2 Application aux nitrures semi-conducteurs.....170

II.2.1 – Position du problème.....170

II.2.2 – Analyse des résultats obtenus176

a) Paramètres structuraux176

b) Polarisation spontanée.....179

c) Constantes piézoélectriques et charges dynamiques.....180

II.3 – Application aux composés de la famille des matlockites :

CaFCl, SrFCl et BaFCl182

BIBLIOGRAPHIE187

CHAPITRE VI : CALCUL DU SPECTRE DE PHONONS	189
INTRODUCTION	191
I – APPLICATION AUX COMPOSES DE LA FAMILLE DES MATLOCKITES : CaFCl, SrFCl et BaFCl	193
II – APPLICATION A LA BERLINITE	202
III – APPLICATION AU CALCUL DES FREQUENCES DE VIBRATION ANHARMONIQUES DES GROUPEMENTS HYDROXYLES DES HYDROXYDES ALCALINS ET ALCALINO-TERREUX	207
III.1 – Position du problème	207
III.2 – Cas des hydroxydes alcalins, LiOH et NaOH.....	208
<i>III.2.1 – Données structurales et électroniques</i>	208
<i>III.2.2 – Fréquences</i>	210
III.3 – Cas des hydroxydes alcalino-terreux, Mg(OH) ₂ et β-Be(OH) ₂	212
<i>III.3.1 – Géométries de Mg(OH)₂ et de β-Be(OH)₂</i>	212
<i>III.3.2 – Fréquences de vibration OH</i>	215
<i>III.3.3 – Effets de la deutération sur le couplage entre les modes OH de la même famille</i>	221
<i>III.3.4 – Conclusion</i>	222
BIBLIOGRAPHIE	223
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	225
ANNEXES	231
Annexe A : Liste des tableaux	233
Annexe B : Liste des figures.....	237
Annexe C : Les 51 modes actifs de la berlinite	241
Annexe D : Bases atomiques	245
Annexe E : Géométries optimisées	257

CHAPITRE I :

INTRODUCTION

Les progrès importants et très rapides de l'informatique ont stimulé pendant ces dernières décennies le développement de modèles mathématiques visant à décrire les processus physiques et/ou chimiques rencontrés dans la nature. Cependant, compte tenu des nombreux paramètres qui interviennent dans la description de ces processus, la validité de la modélisation est intimement liée à l'approximation quantique (nature de l'opérateur adopté, nature de la fonction d'onde, etc.), et aux algorithmes informatiques choisis.

La chimie théorique, et plus précisément la chimie quantique, a pour but la modélisation des systèmes moléculaires. L'objectif est de comprendre et prévoir les propriétés de la matière à l'échelle macroscopique, à partir de la simulation du comportement de ses constituants à l'échelle microscopique. A cette échelle, les ingrédients essentiels sont les électrons et les noyaux. Ces derniers, pour une gamme d'applications liées à la chimie, peuvent être considérés comme des particules classiques alors que la nature quantique des électrons est essentielle pour la compréhension notamment de la réactivité chimique.

Si on considère les positions respectives des noyaux obtenues après une optimisation de la géométrie dans une approximation quantique donnée, l'état d'équilibre d'un système moléculaire constitué d'un assemblage de noyaux et d'électrons est déterminé par la résolution de l'équation de Schrödinger stationnaire pour la fonction d'onde électronique. La détermination de cette structure électronique d'équilibre pour des systèmes de plus en plus complexes constitue un véritable défi pour la simulation numérique. La dimension de l'espace de configuration d'un système moléculaire, même de taille réduite et comportant par exemple une dizaine d'atomes, peut très vite atteindre plusieurs centaines. Pourtant, le couplage entre la simulation numérique et l'expérience est aujourd'hui fondamental pour compléter l'analyse de l'observation expérimentale, car il fournit des moyens supplémentaires d'interprétation des données. Dans certains cas, la modélisation peut constituer une bonne alternative à l'expérimentation en laboratoire, quand cette dernière est difficile, voire impossible.

Tout au long de ma thèse j'ai eu l'opportunité d'avoir à ma disposition, la version de développement du programme CRYSTAL, mis au point par le groupe de chimie théorique de l'Université de Turin (Italie). La détermination de l'état fondamental électronique du système par la résolution de l'équation de Schrödinger stationnaire est le problème central de la modélisation en chimie quantique moléculaire, et constitue l'une des préoccupations principales de tout code de simulation numérique comme le logiciel CRYSTAL. Dans la pratique, on fait appel à des simplifications du problème de Schrödinger qui prennent toutes plus ou moins la forme d'un

problème de minimisation, où la fonctionnelle d'énergie est dérivée de façon spécifique suivant les applications en vue pour « approcher » l'énergie réelle. Actuellement, l'un des objectifs principaux des codes de simulations est celui de pouvoir aborder avec le maximum de précision l'étude des systèmes à nombre important d'électrons afin de traiter des domaines comme celui des matériaux. Dans cette optique, la donnée déterminante est la complexité algorithmique du problème. Dans le cas des matériaux, elle est particulièrement grande et parfois presque prohibitive. En outre, pour la phase solide, cristalline considérée tout au long de ma thèse, la répétition périodique du motif cristallin est prise en compte. Le paramètre clef étant le « vecteur d'onde » $\vec{k}$, l'une des simplifications majeures consistera à ne considérer la résolution du problème que pour des vecteurs d'onde $\vec{k}$ pertinents.

Au-delà de la phase à laquelle le système moléculaire appartient, celui-ci peut subir des perturbations d'origines diverses : application d'une contrainte mécanique, effet des champs électriques, magnétiques, ... La simulation de la réponse du matériau à ces perturbations sera par exemple un moyen de déterminer les propriétés telles que : l'élasticité, la piézoélectricité, la polarisabilité, ... D'une façon générale, les techniques mathématiques et numériques employées dans les logiciels de simulation sont celles des méthodes de perturbation. Ainsi, en ce qui concerne la perturbation par un champ électrique considérée dans ma thèse, pour des matériaux cristallins, il est possible de faire intervenir dans la simulation la façon dont les atomes constitutifs du réseau cristallin sont déplacés par le champ de déplacement macroscopique subi par le matériau et comment, en retour, le déplacement de ces atomes influe sur le champ de contraintes présent dans le matériau.

Pour répondre à une problématique nouvelle, liée à la volonté des chimistes d'étudier ce type de propriétés pour les matériaux, la chimie quantique est entrée, depuis une dizaine d'années dans une ère de mutation qui s'est traduite en premier lieu par une désaffection à l'égard de l'approche variationnelle au profit des méthodes de perturbations avec des approches *ab initio* de type MP2 et surtout, au profit des méthodes utilisant les équations de Kohn-Sham et connues sous le nom générique de Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT). D'une façon générale, ces méthodes de type DFT nécessitent beaucoup moins de ressources de mémoire et moins de puissance de calcul que les méthodes variationnelles. De plus, avec ces méthodes, l'utilisateur se trouve libéré du calcul a posteriori de l'énergie de corrélation électronique, thème récurrent de la problématique *ab initio* à l'origine de tous les « cas pathologiques ». L'énergie de corrélation n'a toutefois pas disparu, mais le problème a été évacué par l'introduction d'une fonctionnelle approchée définissant la distribution spatiale de cette énergie en fonction de la densité électronique et de son gradient. Du

point de vue technique, les équations de Kohn-Sham nécessitent le calcul d'un nombre relativement limité d'intégrales moléculaires et se résolvent de manière itérative, à l'instar des équations de Roothaan en méthodologie *ab initio*. Contrairement à l'approche *ab initio* de type MP2, l'énergie obtenue à la fin des itérations DFT représente l'énergie totale du système, toutes contributions comprises : cinétique, coulombienne, échange et corrélation. L'attrait d'une méthode itérative simple à mettre en œuvre, réputée peu coûteuse, justifiée aux yeux de la communauté des chimistes par la qualité d'ensemble de ses performances, explique donc le succès de la DFT. Au-delà de l'effet de mode actuel, sous-tendu par des succès incontestables et relayé par la mise à disposition de logiciels commerciaux d'excellente qualité et d'utilisation « conviviale », il convient de rester conscient des limites présentes de cette approche. Les perspectives offertes par la modélisation quantique *ab initio* ou DFT permettent d'envisager à court terme un traitement quantique homogène de systèmes complexes, susceptibles de comporter plusieurs centaines d'atomes, ou plus. Comme souvent, ces perspectives sont fortement dépendantes des avancées dans le domaine de l'algorithmique et l'accroissement des performances proprement informatiques (matériels, architectures, mémoires, langages).

Le logiciel CRYSTAL utilisé ici pour les systèmes cristallins, a la particularité de calculer également les propriétés des systèmes moléculaires, des propriétés de surfaces et celles des polymères. L'utilisation judicieuse des propriétés de symétrie et les techniques de programmations récentes implémentées dans ce programme (allocation dynamique de la mémoire, parallélisation, architecture nouvelle du code, etc.), en font un logiciel très performant permettant l'étude des systèmes de tailles de plus en plus importantes (zéolithes, molécules biologique, etc.). De nouvelles propriétés telles que les propriétés de polarisation ont été récemment implémentées dans la dernière version publique du code CRYSTAL03. En ce qui me concerne, j'ai essentiellement travaillé avec la version de développement, non publique, du programme qui permet aussi de calculer le spectre de phonons au centre de la zone de Brillouin. Pour un solide cristallin, le point de départ de toute étude en utilisant le programme CRYSTAL, est l'introduction de la géométrie expérimentale du système considéré dans le fichier de données. Comme préalable à tout calcul de propriétés particulières du cristal, selon l'approximation quantique choisie, une optimisation de la géométrie est indispensable. La version de développement du programme permet actuellement l'optimisation simultanée des paramètres de maille et des coordonnées internes. Nous avons utilisé ce logiciel essentiellement pour deux types de calculs. Tout d'abord, nous avons procédé à la modélisation des propriétés dérivées de la polarisation (piézoélectricité, polarisation spontanée, charges dynamiques) ainsi que les propriétés d'élasticité. Ensuite, pour la plupart des systèmes étudiés dans ma thèse, à partir des structures cristallisées parfaitement optimisées, nous avons calculé le spectre de phonons

au centre de la zone de Brillouin. Pour ce qui est des propriétés dérivées de la polarisation, nous nous sommes intéressés aux matériaux ferroélectriques.

En effet, depuis une quarantaine d'années, l'électronique a connu un essor important dans de nombreux domaines, tels que l'informatique, le secteur médical, la domotique ou encore l'automobile. Ces évolutions devant intervenir à moindre coût, des critères de plus en plus sévères sont donc imposés à toutes les fonctions classiques de l'électronique telles que les fonctions de filtrage, ou encore celles liées à la modulation des fréquences. Ainsi, de nouvelles solutions sont à envisager, et parmi elles, la recherche de nouveaux matériaux en est une des plus prometteuses. A la base de toutes les fonctions électroniques, les matériaux ferroélectriques offrent un large domaine d'investigations et font naître de nouvelles technologies. Ces matériaux, dont la particularité est d'avoir une permittivité diélectrique relative variable sous l'effet d'un champ électrique statique, permettent de réaliser des systèmes accordables en fréquence. Le développement récent des techniques de dépôts en couches minces a entraîné un regain d'intérêt pour ces matériaux. Dans le cadre de ma thèse, par le biais de la théorie dite « moderne » de la polarisation, pour des systèmes tels que la berlinite (AlPO_4) et les nitrures semi-conducteurs (AlN , GaN et InN), je me suis intéressé aux propriétés dérivées de la polarisation tels que la piézoélectricité, la polarisation spontanée, les charges dynamiques de Born. Pour la berlinite et une autre famille de composé (MFCl , $\text{M}=\text{Ca}$, Sr , Ba), d'un fort intérêt industriel dans le domaine de l'imagerie, j'ai également étudié les propriétés d'élasticité. Le calcul des fréquences de phonons qui constitue la deuxième partie de ma thèse, a été appliqué à la plupart des composés que j'ai étudiés. De façon spécifique, je me suis également intéressé aux calculs des fréquences anharmoniques du groupement hydroxyle des hydroxydes alcalins et alcalinoterreux. La performance des différents opérateurs Hamiltoniens Hartree-Fock et DFT, a été évaluée dans chaque cas.

Le travail présenté dans ce mémoire est structuré de la façon suivante : tout d'abord, au chapitre II, de façon très succincte, j'ai présenté les points se rapportant à l'état solide que j'ai jugés importants de rappeler, et les méthodes de calculs utilisées. Le chapitre III à caractère théorique, sans être exhaustif, revient sur les éléments clefs permettant de comprendre l'apport fondamental de la phase de Berry à l'édification de la théorie dite « moderne » de la polarisation due à King-Smith, Vanderbilt et Resta. Les méthodes et les approximations se rapportant à la théorie du spectre de phonons, font l'objet du chapitre IV. Le chapitre V présente les résultats des constantes élastiques et ceux des propriétés dérivées de la polarisation, obtenus pour la berlinite (AlPO_4), les composés appartenant à la famille des matlockites, puis les nitrures semi-conducteurs AlN , GaN et InN . Enfin, le chapitre VI est consacré à la présentation et l'analyse des résultats relatifs au calcul du spectre de phonons.

CHAPITRE II :

CONCEPTS FONDAMENTAUX

La majorité des phases solides de substances pures sont cristallines. L'état cristallin parfait est constitué d'un ensemble d'atomes, organisés suivant un ordre défini. Il est engendré par la répétition périodique d'atomes ou de groupements d'atomes (de même nature ou de natures différentes) suivant les trois directions de l'espace, non coplanaires. Ce groupe d'atomes permet, par translation uniquement, de générer la structure cristalline : il est appelé *motif* du cristal. Les extrémités des vecteurs définissant les translations dans tout l'espace constituent un ensemble de points, appelés *nœuds* du réseau périodique. Dans la réalité, il existe toujours des défauts, des accidents à la régularité infinie. Dans cette thèse, seul le cas du cristal parfait sera traité.

Avant de nous intéresser aux propriétés spécifiques concernant les systèmes à l'état cristallin que nous avons considérés tout au long de cette thèse, il nous paraît important de revenir sur certaines définitions et caractéristiques de ce type de systèmes. Il est important compte tenu de l'approche périodique considérée de bien mettre en évidence de façon claire, les relations générales existant entre le réseau direct et le réseau réciproque.

I - RESEAU DIRECT ET RESEAU RECIPROQUE

Soient $\vec{i}, \vec{j}$ et $\vec{k}$ les vecteurs unitaires définissant le référentiel cartésien et $\vec{a}_1, \vec{a}_2$ et $\vec{a}_3$ les vecteurs de base du réseau direct, on exprime les composantes cartésiennes des vecteurs $\vec{a}_i$ sous la forme:

$$\begin{cases} \vec{a}_1 = a_{1x} \vec{i} + a_{1y} \vec{j} + a_{1z} \vec{k} \\ \vec{a}_2 = a_{2x} \vec{i} + a_{2y} \vec{j} + a_{2z} \vec{k} \\ \vec{a}_3 = a_{3x} \vec{i} + a_{3y} \vec{j} + a_{3z} \vec{k} \end{cases} \quad (\text{II.1})$$

La matrice A des composantes de ces vecteurs de base étant:

$$A = \begin{pmatrix} a_{1x} & a_{1y} & a_{1z} \\ a_{2x} & a_{2y} & a_{2z} \\ a_{3x} & a_{3y} & a_{3z} \end{pmatrix} \quad (\text{II.2})$$

Les vecteurs de translation du réseau réciproque notés $\vec{b}_1, \vec{b}_2$ et $\vec{b}_3$, sont définis de façon à vérifier la relation :

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = a_{ix} b_{jx} + a_{iy} b_{jy} + a_{iz} b_{jz} = 2\pi \delta_{ij} \quad (\text{II.3})$$

Les vecteurs $\vec{b}_i$ peuvent être écrits en fonction de leurs composantes cartésiennes de la façon suivante :

$$\begin{cases} \vec{b}_1 = b_{1x}\vec{i} + b_{1y}\vec{j} + b_{1z}\vec{k} \\ \vec{b}_2 = b_{2x}\vec{i} + b_{2y}\vec{j} + b_{2z}\vec{k} \\ \vec{b}_3 = b_{3x}\vec{i} + b_{3y}\vec{j} + b_{3z}\vec{k} \end{cases} \quad (\text{II.4})$$

et l'on note B la matrice des composantes des vecteurs du réseau réciproque:

$$B = \begin{pmatrix} b_{1x} & b_{1y} & b_{1z} \\ b_{2x} & b_{2y} & b_{2z} \\ b_{3x} & b_{3y} & b_{3z} \end{pmatrix} \quad (\text{II.5})$$

Par définition, la zone de Brillouin est la maille de Wigner-Seitz (cf. figure II.1) dans le réseau réciproque.

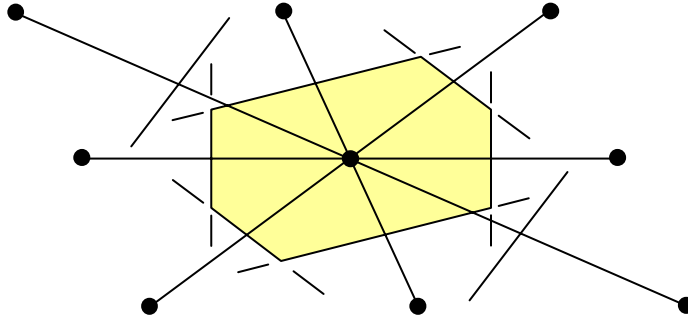


Figure II.1: construction de la maille de Wigner-Seitz : a) On trace toutes les directions d'un nœud avec tous ses voisins b) On en déduit les plans médiateurs correspondant à ces directions c) Le plus petit volume enfermé par ces plans est la maille de WIGNER-SEITZ

Le volume de la cellule dans le réseau réciproque coïncide avec le volume de la Zone de Brillouin (BZ). Ce volume est noté V_{BZ} et est donné indifféremment par les produits :

$$V_{BZ} = (\vec{b}_1 \times \vec{b}_2) \cdot \vec{b}_3 = (\vec{b}_3 \times \vec{b}_1) \cdot \vec{b}_2 = (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3) \cdot \vec{b}_1 \quad (\text{II.6})$$

ou aussi :

$$V_{BZ} = |\vec{b}_1 \times \vec{b}_2| |\vec{k} \cdot \vec{b}_3| = |\vec{b}_3 \times \vec{b}_1| |\vec{j} \cdot \vec{b}_2| = |\vec{b}_2 \times \vec{b}_3| |\vec{i} \cdot \vec{b}_1| \quad (\text{II.7})$$

que l'on simplifie par :

$$V_{BZ} = \frac{2\pi}{a_3} |\vec{b}_1 \times \vec{b}_2| = \frac{2\pi}{a_2} |\vec{b}_3 \times \vec{b}_1| = \frac{2\pi}{a_1} |\vec{b}_2 \times \vec{b}_3| \quad (\text{II.8})$$

En utilisant l'équation II.3, on définit alors Ω comme le volume de la cellule dans le réseau direct :

$$V_{BZ} = \frac{(2\pi)^3}{\Omega} \quad (\text{II.9})$$

Le vecteur de translation général de l'espace direct est noté $\vec{g}$ et est défini par :

$$\vec{g} = g_1 \vec{a}_1 + g_2 \vec{a}_2 + g_3 \vec{a}_3 \quad (\text{II.10})$$

où les coefficients g_i sont des nombres entiers. De même, le vecteur de translation général de l'espace réciproque, noté $\vec{K}$, est défini comme :

$$\vec{K} = K_1 \vec{b}_1 + K_2 \vec{b}_2 + K_3 \vec{b}_3 \quad (\text{II.11})$$

où les coefficients K_i sont des entiers. En utilisant la relation II.3, on a :

$$\vec{g} \cdot \vec{K} = 2n\pi \quad (\text{II.12})$$

où n est un nombre entier. La relation II.12 donne :

$$\exp(i\vec{g} \cdot \vec{K}) = 1 \quad (\text{II.13})$$

Le vecteur général $\vec{k}$ de l'espace réciproque peut être exprimé en fonction de ses projections k_1, k_2, k_3 le long des vecteurs du réseau réciproque comme :

$$\vec{k} = k_1 \vec{b}_1 + k_2 \vec{b}_2 + k_3 \vec{b}_3 \quad (\text{II.14})$$

En général, les termes k_i ne sont pas entiers.

On note ensuite $\Delta \vec{k}_i$ la variation de $\vec{k}$ le long de la direction $\vec{b}_i$ avec :

$$\Delta \vec{k}_i = \Delta k_i \vec{b}_i \quad (\text{II.15})$$

On introduit alors l'opérateur gradient ∇_k , opérateur différentiel de l'espace réciproque, il vient :

$$\nabla_k = u_1 \frac{\partial}{\partial k_1} + u_2 \frac{\partial}{\partial k_2} + u_3 \frac{\partial}{\partial k_3} \quad (\text{II.16})$$

les composantes étant exprimées dans la base des vecteurs du réseau réciproque.

II - METHODES DE CALCUL

Dès la fin des années 1920, on pouvait commencer à appréhender les édifices moléculaires de l'intérieur, c'est-à-dire à en connaître, en quelque sorte, l'anatomie et la physiologie. Ce fut l'avènement de la chimie quantique. Celle-ci peut être vue comme la théorie quantique de la structure électronique des atomes et des molécules. Elle a généré diverses approches allant des méthodes semi-empiriques, qui s'appuient partiellement sur des paramètres déduits de l'expérience, comme CNDO ou INDO, aux méthodes dites *ab initio*, c'est-à-dire ne requérant aucune connaissance préalable de quelques données expérimentales que ce soient [1]. A partir de 1951, avec le développement des calculateurs, la chimie quantique *ab initio* a rendu possible l'étude des systèmes de plus en plus complexes. Le couplage de plus en plus bénéfique entre l'informatique et la chimie quantique, a généré des logiciels performants, dont certains dédiés de façon spécifique à l'étude des propriétés des systèmes en phases condensées.

La première partie de ma thèse présente et illustre les méthodes que nous avons utilisées pour l'étude *ab initio* quantique des propriétés physiques et chimiques des systèmes cristallins. Ces méthodes sont à mi-chemin entre celles couramment employées en chimie moléculaire et celles traditionnellement employées par le physicien du solide. En effet, en physique du solide, comme d'ailleurs en physique atomique et moléculaire, l'état fondamental d'un système donné, caractérisé par une fonction d'état Ψ_0 , l'énergie E_0 et la densité électronique ρ_0 , joue un rôle très important. En outre, la description de l'état fondamental, tant au niveau électronique que structural, est un préalable indispensable à la compréhension et la détermination des propriétés physiques et chimiques qui lui sont associées.

Les potentiels modèles comme ceux dues à Keating [2] et Tersoff [3] sont dérivés des propriétés du cristal. Ils ont l'avantage de pouvoir être utilisés afin de traiter un grand nombre de systèmes très rapidement, mais souffrent du fait que les potentiels ne soient pas toujours transférables: il ne décrivent pas les environnements atomiques qui diffèrent beaucoup de celui du cristal. Il est donc préférable quand la taille du système le permet, d'utiliser une approche de type *ab initio*. Dans ce cas, aucune donnée expérimentale n'est nécessaire comme paramètre initial.

L'approche originelle due à Hartree et Fock [4] utilise une fonction d'onde anti-symétrique construite sur des états mono-électroniques pour modéliser un système pluri-électronique. Cependant, cette approche a le désavantage de ne pas prendre en compte la corrélation électronique, indispensable pour reproduire de façon viable, certaines propriétés chimiques et physiques. Bien que des efforts importants y aient été consacrés ces dernières années [5-7], les méthodes d'interaction de configurations qui corrigent la non prise en compte de la corrélation électronique par la méthode de Hartree et Fock, sont plus encore d'actualité pour des systèmes atomiques et moléculaires, que pour des systèmes à l'état solide. Pour ce type de systèmes, Hohenberg et Kohn [8], et Kohn et Sham [9] ont formulé une approche originale basée sur l'exploitation des propriétés dérivées de la densité électronique de l'état fondamental: la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT). Dans cette approche, la difficulté essentielle est celle de l'évaluation de l'énergie d'échange et de corrélation. Plusieurs approximations permettant d'évaluer cette énergie existent dans la littérature. La performance de ces approximations varie non seulement avec la nature des systèmes considérés, mais également avec le type de propriétés étudiées.

Une grande variété de modèles et d'approximations est utilisée dans la communauté scientifique afin de décrire les systèmes à plusieurs corps. Dans ce chapitre, je commencerai par décrire le problème relatif à la résolution de l'équation de Schrödinger, puis je continuerai en détaillant un certain nombre de méthodes utilisées afin de la résoudre. Je présenterai alors l'approximation de Born-Oppenheimer, avant d'aborder la théorie Hartree-Fock de façon générale, puis en particulier dans le cas du gaz homogène d'électrons et dans le cas de systèmes périodiques. Enfin, je terminerai par la description de la théorie de la fonctionnelle de la densité ainsi que les différentes approximations utilisées généralement pour le calcul de l'énergie d'échange et de corrélation.

II.1 - Résolution de l'équation de Schrödinger

Fondamentalement, nous voulons résoudre l'équation de Schrödinger à plusieurs corps pour un ensemble d'atomes dans une configuration donnée, c'est-à-dire :

$$H\Psi_i = E\Psi_i \quad (\text{II.17})$$

où $\hat{H}$ est le Hamiltonien à plusieurs corps, et Ψ_i la fonction d'onde correspondant au $i^{\text{ème}}$ état d'énergie E_i . En général, Ψ_i est une fonction du spin de l'électron et de ces coordonnées ainsi que des positions des noyaux. La résolution exacte de l'équation (II.17) n'est possible que dans le cas de l'atome d'hydrogène. Le Hamiltonien du système s'exprime comme la somme d'une contribution cinétique et potentielle et on a :

$$\begin{aligned} H &= T_N + T_e + V_{eN} + V_{ee} + V_{NN} \\ &= -\frac{1}{2} \sum_K \frac{\Delta_K}{M_K} - \frac{1}{2} \sum_j \Delta_j - \sum_i \sum_K \frac{Z_K}{r_{iK}} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_K \sum_{L>K} \frac{Z_K Z_L}{R_{KL}} \end{aligned} \quad (\text{II.18})$$

où (K,L) et (i,j) sont respectivement les indices relatifs aux noyaux et aux électrons, Z_K la charge nucléaire du noyau K, r_{ij} la distance entre l'électron i et l'électron j , r_{iK} la distance noyau électron et R_{KL} la distance noyau-noyau.

II.2 - L'approximation de Born-Oppenheimer

On suppose qu'en raison de la masse disproportionnée des noyaux par rapport à celle d'un électron (1836 fois plus importante), les mouvements des noyaux ne font que moduler la fonction d'onde électronique. On a donc :

$$\Psi_{\text{totale}}(\vec{r}, \vec{R}) = \chi(\vec{R}) \Psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{II.19})$$

$\chi(\vec{R})$ est une amplitude qui dépend des positions R des noyaux, et $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ est une solution de l'équation

$$\{T_e + V_{e-e} + V_{e-N} + V_{N-N} - E\} \Psi(\vec{r}) = 0. \quad (\text{II.20})$$

En remplaçant l'équation II.19 dans l'équation II.18, en combinant avec l'équation II.17, en multipliant de part et d'autre par $\Psi^*(\vec{r}, \vec{R})$, et en intégrant sur $\vec{r}$ (coordonnées électroniques), on obtient :

$$\{T_e + V_{e-e} + V_{e-N} + V_{N-N} - E\}\Psi(\vec{r}) = 0. \quad (\text{II.21})$$

$$\{T_N(\vec{R}) + E(\vec{R}) + W(\vec{R}) - E_T\}\chi(\vec{R}) = \sum_a \int \Psi^*(\vec{r}, \vec{R}) \frac{1}{M_a} \nabla_a \Psi(\vec{r}, \vec{R}) \nabla_a \chi(\vec{R}) d\vec{r} \quad (\text{II.22})$$

la somme portant sur les noyaux. La partie gauche est simplement l'équation de Schrödinger pour les noyaux se déplaçant dans un potentiel $E+W$ où :

$$W(\vec{R}) = -\sum_a \frac{1}{2M_a} \int \Psi^*(\vec{r}, \vec{R}) \nabla_a^2 \Psi(\vec{r}, \vec{R}) d\vec{r} \quad (\text{II.23})$$

est dû aux mouvements des électrons avec les noyaux. $W(\vec{R})$ est faible et négligeable. La partie droite de l'équation II.22 est nulle si $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ est réelle et correspond à un état fondamental non dégénéré. Dans le cas contraire, ce terme est une perturbation faible mais il peut être important dans le cas d'un état fondamental dégénéré. Il peut conduire à une perte de symétrie comme dans le cas d'une distorsion de Jahn-Teller [10]. Si la partie droite est négligée, alors les mouvements des ions et des électrons sont découplés. Les noyaux étant fixes, il convient de parler de *limite athermique*. Cet état correspond à une température nulle et à une énergie de point zéro nulle. Le terme $E(\vec{R})$ représente l'énergie potentielle moyenne des ions pour l'état $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$, et le minimum de E représente alors l'état fondamental du système.

II.3 - La Méthode Hartree-Fock

Une des façons de construire la fonction d'onde d'un système à plusieurs corps, $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$, est d'utiliser un simple déterminant de Slater de N orbitales¹ de spin à 1 électron :

$$\Psi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det|\psi_\mu(\vec{r})|, \quad \psi_\mu(\vec{r}) = \Psi(\vec{r}) \chi_\alpha(\vec{s}) \quad (\text{II.24})$$

¹ La forme de la fonction d'onde assure l'antisymétrie de l'échange de particule requise par le principe d'exclusion de Pauli.

$\chi_\alpha(\vec{s})$ est une fonction de spin vérifiant la relation :

$$\sum_{\vec{s}} \chi_\alpha^*(\vec{s}) \chi_\beta(\vec{s}) = \delta_{\alpha\beta} \quad (\text{II.25})$$

la sommation étant sur les spins α et β , et les orbitales satisfaisant :

$$\int \psi_i^*(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}) d\vec{r} = \delta_{ij} \quad (\text{II.26})$$

Dans chaque cas, δ est le symbole de Kronecker standard. L'énergie moyenne d'une telle fonction d'onde déterminantale est, selon la notation de Dirac, $\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$. On peut montrer [11] qu'elle est donnée par :

$$E = \sum_{\lambda} \langle \lambda | T + V_{e-N} + V_{N-N} | \lambda \rangle + \frac{1}{2} \sum_{\lambda, \mu} \{ \langle \lambda \mu | V_{e-e} | \lambda \mu \rangle \} \quad (\text{II.27})$$

où les sommations portent sur les orbitales de spin occupées. Il faut souligner que la seconde somme implique des intégrales à « quatre centres ». L'équation II.27 peut aussi être écrite :

$$E = -\frac{1}{2} \sum_{\lambda, \vec{s}} \int \Psi_\lambda^*(\vec{r}, \vec{s}) \nabla^2 \Psi_\lambda(\vec{r}, \vec{s}) d\vec{r} + \int n(\vec{r}) V_{e-N} d\vec{r} + E_H + E_X + E_{N-N} \quad (\text{II.28})$$

où les énergies d'Hartree, d'échange et ion-ion (E_H , E_X , E_{N-N}) et la densité électronique ρ ont été introduites :

$$E_H = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (\text{II.29})$$

$$E_X = -\frac{1}{2} \sum_{\lambda \mu} \sum_{\vec{s}_1 \vec{s}_2} \int \Psi_\lambda^*(\vec{r}_1) \Psi_\mu^*(\vec{r}_2) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \Psi_\mu(\vec{r}_1) \Psi_\lambda(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (\text{II.30})$$

$$E_{N-N} = \frac{1}{2} \sum_{a \neq b} \frac{Z_a Z_b}{|\vec{R}_a - \vec{R}_b|} \quad (\text{II.31})$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\lambda, \vec{s}} |\Psi_{\lambda(\vec{r}, \vec{s})}|^2 \quad (\text{II.32})$$

L'énergie totale (pour un ensemble donné de noyaux), E , est alors minimisée selon ψ_λ orthonormée en introduisant les multiplicateurs de Lagrange $E_{\lambda\mu}$, afin d'obtenir les équations Hartree-Fock pour chaque orbitale λ :

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{e-N}(\vec{r}) + V^H(\vec{r}) + V_\lambda^X - E_\lambda \right\} \psi_\lambda(\vec{r}) = \sum_{\mu \neq \lambda} E_{\lambda\mu} \psi_\mu(\vec{r}) \quad (\text{II.33})$$

où

$$V^H(\vec{r})\chi_\lambda(\vec{r}) = \frac{\partial E_H}{\partial \psi_\lambda^*} = \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\psi_\lambda(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} d\vec{r}_1 \quad (\text{II.34})$$

$$V_\lambda^X(\vec{r})\psi_\lambda(\vec{r}) = \frac{\partial E_X}{\partial \psi_\lambda^*} = - \sum_{\mu s_1} \int \psi_\mu^*(\vec{r}_1)\psi_\lambda(\vec{r}_1) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} \psi_\mu(\vec{r}) d\vec{r}_1 \quad (\text{II.35})$$

sont respectivement les potentiels d'Hartree et d'échange, et l'expression d'échange implique une sommation sur les orbitales occupées μ dont le spin est le même que celles de λ . Ensuite, on réalise une transformation unitaire du déterminant de Slater afin de diagonaliser $E_{\lambda\mu}$ en réduisant la partie droite de l'équation II.33 à zéro. L'énergie totale peut alors être déterminée en multipliant les équations HF (II.33) par $\psi_\lambda^*(\vec{r})$, en intégrant sur $\vec{r}$ et sommant sur λ et $\vec{s}$, pour donner :

$$\begin{aligned} & - \sum_{\lambda, \vec{s}} \int \psi_\lambda^*(\vec{r}) \frac{1}{2} \nabla^2 \psi_\lambda(\vec{r}) d\vec{r} + \sum_{\lambda, \vec{s}} \int \psi_\lambda^*(\vec{r}) V_{e-i}(\vec{r}) \psi_\lambda(\vec{r}) d\vec{r} + \\ & + \sum_{\lambda, \vec{s}} \int \psi_\lambda^*(\vec{r}) V^H(\vec{r}) \psi_\lambda(\vec{r}) d\vec{r} + \sum_{\lambda, \vec{s}} \int \psi_\lambda^*(\vec{r}) V_\lambda^X(\vec{r}) \psi_\lambda(\vec{r}) d\vec{r} - \sum_{\lambda, \vec{s}} E_\lambda = 0 \end{aligned} \quad (\text{II.36})$$

Ainsi, les premiers et seconds termes sont respectivement l'énergie cinétique associée aux électrons et l'énergie d'interaction noyaux-électrons. Les termes impliquant les potentiels d'Hartree et d'échange sont simplement le double des énergies d'Hartree et d'échange respectivement. On a alors :

$$T_e + E_{e-N} + 2E_H + 2E_X - \sum_{\lambda} E_\lambda = 0 \quad (\text{II.37})$$

L'énergie totale est déterminée en supprimant les doubles additions et en ajoutant le terme d'énergie noyau-noyau :

$$E_{\text{totale}} = \sum_{\lambda} E_\lambda - E_H - E_X + E_{N-N} \quad (\text{II.38})$$

En pratique, les équations HF sont résolues de façon auto-cohérente en réalisant une estimation initiale raisonnable de l'ensemble de $\psi_\lambda(\vec{r})$ et en calculant les potentiels d'Hartree et d'échange. Les étapes du calcul SCF (*Self Consistent Field*, champ auto-cohérent) sont alors les suivantes :

- à partir d'un ensemble d'orbitales moléculaires d'essai $\{\Psi^k\}^0$, obtenues souvent par la méthode de Hückel généralisée, on bâtit la fonction totale Φ (déterminant de Slater) avec laquelle on calcule l'énergie moyenne E_0 du système dans l'état décrit par les fonctions $\{\Psi^k\}^0$. Ceci implique le calcul d'intégrales mono et bi-électroniques appelées intégrales de Coulomb (fonctions de spin différentes) et intégrales d'échange (fonctions de spin identiques) auxquelles sont associées respectivement une énergie coulombienne et une énergie d'échange.
- Ensuite, on utilise une méthode variationnelle c'est-à-dire que l'on cherche un nouvel ensemble d'OM $\{\Psi^k\}^1$ qui minimise l'énergie du système. Ce calcul se traduit par la diagonalisation d'un opérateur $\hat{F}$ appelé opérateur de Fock qui s'exprime en fonction des $\{\Psi^k\}^0$. On résout donc l'équation de Fock aux valeurs propres :

$$\hat{F}^0 \Psi = \varepsilon^0 \Psi \quad (\text{II.39})$$

- Le fait que le calcul des solutions qui minimisent l'énergie nécessite la connaissance d'une solution (même approximative) rend nécessaire l'emploi d'une procédure itérative auto-cohérente, d'où le nom de la méthode. Les solutions de cette équation constituent un nouvel ensemble de fonctions $\{\Psi^k\}^1$ correspondant à l'énergie moyenne E_1 .
- Le processus est alors répété jusqu'à ce que deux ensembles d'OM successifs $\{\Psi^k\}^{n-1}$ et $\{\Psi^k\}^n$ et/ou deux énergies successives E_{n-1} et E_n diffèrent d'une quantité inférieure à un seuil donné (souvent entre 10^{-6} et 10^{-8} hartree pour les énergies). Le processus de minimisation est strictement équivalent à résoudre un ensemble couplé d'équations de Schrödinger à un seul corps.

A chaque orbitale moléculaire Ψ^k de la solution est associée une énergie ε_k qui représente approximativement l'énergie d'ionisation de l'électron décrit par cette fonction.

En utilisant les méthodes HF, on arrive à un bon accord pour les structures et les modes vibrationnels pour de petites molécules. Cependant un certain nombre d'intégrales à « quatre centres » sont nécessaires pour l'énergie d'échange. Cela conduit à un effort calculatoire important pour des systèmes cristallins.

II.4 - Théorie HF du gaz homogène d'électrons

Nous avons vu précédemment que la théorie HF peut être appliquée avec plus d'efficacité à des systèmes simples. Un exemple de tel système est le gaz homogène d'électrons, où les ions forment un environnement uniforme. Une des solutions à l'équation II.33 prend alors la forme d'un ensemble d'ondes planes de la forme :

$$\Psi_{\lambda}(\vec{r}, \vec{s}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \chi_{\alpha}(\vec{s}) \quad (\text{II.40})$$

où λ caractérise le vecteur d'onde $\vec{k}$ et le spin α , et Ω est le volume de la maille unitaire primitive.

La densité électronique étant uniforme, E_H et E_{N-N} annulent exactement E_{e-N} afin de donner les niveaux d'énergie suivants :

$$E_{\lambda} = E_{\vec{k}, \alpha} = \frac{1}{2} k^2 + V_{\vec{k}}^x \quad (\text{II.41})$$

En écrivant $\eta = k/k_f$ ($\vec{k}_f$ représentant le vecteur d'onde délimitant la surface de fermi), la densité électronique étant donnée par $\rho = \frac{1}{3\pi^2} k_f^3$, le potentiel d'échange s'écrit alors :

$$V_{\vec{k}}^x = -4 \left(\frac{3\rho}{8\pi} \right)^{\frac{1}{3}} F(\eta) \quad (\text{II.42})$$

$$F(\eta) = \frac{1}{2} + \frac{1-\eta^2}{4\eta} \ln \left(\frac{1+\eta}{1-\eta} \right) \quad (\text{II.43})$$

La densité d'états étant donnée par :

$$N(E) = \frac{4\pi k^2}{8\pi^3} \frac{1}{|\nabla E_{\vec{k}}|} \quad (\text{II.44})$$

La singularité de la dérivation de $V_{\vec{k}}^x$ lorsque $\eta \rightarrow 1$ conduit à une densité d'états nulle lorsque k tend vers k_F , ce qui est incorrect, et qui est dû à l'absence de la prise en compte de la corrélation électronique dans les calculs.

II.5 - Méthode HF dans les systèmes périodiques

La méthode *ab initio* HF utilisée dans cette thèse est basée sur une approche périodique extension de la méthode Hartree-Fock moléculaire de systèmes périodiques à translation infinie, et construite à partir de fonction de base localisée sur l'atome. Nous allons brièvement décrire les particularités de cette approche périodique par rapport au cas moléculaire. Dans le cas moléculaire, la méthode Hartree-Fock consiste à construire une base constituée d'un nombre fini de fonctions. La matrice F , représentant l'opérateur de Fock ($\hat{F}(r)$), est construite dans cette base, ainsi que la matrice de recouvrement S . L'équation aux valeurs propres de Roothaan-Hartree-Fock est alors:

$$FA = SAE \quad (\text{II.45})$$

où A est la matrice des vecteurs propres et E la matrice diagonale des valeurs propres. Les colonnes de la matrice A contiennent les coefficients qui définissent les OM comme des combinaisons linéaires des fonctions de base. La fonction d'onde multiélectronique dans l'approximation monodéterminantale étant construite à partir de $\frac{n}{2}$ OM de plus basse énergie, n représentant le nombre d'électrons de la molécule.

Dans le cas du cristal périodique tridimensionnel infini, la symétrie de translation multiplie à l'infini les fonctions de base de la cellule élémentaire, donnant lieu à une base globale étendue à tout le cristal et constituée d'un nombre infini de fonctions. Dans ce cas, l'équation II.45 n'est plus applicable de manière pratique, la matrice résultante serait de dimension infinie. Pour s'affranchir de la dimension infinie de la matrice résultante on procède comme indiqué ci-après.

L'ensemble fini de fonctions de base localisées sur les atomes de la cellule élémentaire est noté $\{\varphi_i^0(\vec{r})\}$ où $\vec{r}$ est le vecteur position et l'exposant 0 indique la cellule élémentaire. Soit $\vec{g}$ le vecteur de translation général du réseau direct, si l'on désigne par $\{\varphi_i^{\vec{g}}(\vec{r})\}$ l'ensemble des fonctions obtenues par translation des fonctions de la cellule élémentaire, on obtient :

$$\varphi_i^{\vec{g}}(\vec{r}) = \varphi_i^0(\vec{r} - \vec{g}) \quad (\text{II.46})$$

On construit alors une fonction de Bloch (BF), notée $\Phi_i(\vec{r}, \vec{k})$, à partir de chaque fonction de la cellule élémentaire et de toutes ses translatées, selon la relation :

$$\Phi_i(\vec{r}, \vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{g}} \varphi_i^{\vec{g}}(\vec{r}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{g}) \quad (\text{II.47})$$

où $\vec{k}$ représente le vecteur général du réseau réciproque et la sommation est étendue à toutes les cellules du cristal, dont le nombre est N . Pour un cristal idéal $N = \infty$. Je détaillerai les caractéristiques des fonctions de Bloch dans le paragraphe III. On utilise alors la propriété selon laquelle tout opérateur totalement symétrique (opérateur de Fock), peut être représenté dans la base des fonctions de Bloch, par une matrice diagonale en blocs, dans laquelle chaque bloc est relatif à un seul point $\vec{k}$. Le problème de la résolution de l'équation de Roothaan-Hartree-Fock pour un système infini avec une symétrie translationnelle se traduit ainsi, lorsqu'on utilise une base de fonctions de Bloch :

$$F(\vec{k}) A(\vec{k}) = S(\vec{k}) A(\vec{k}) E(\vec{k}) \quad (\text{II.48})$$

où :

- $F(\vec{k})$ est la matrice de Fock, dont chaque élément est défini par :

$$F(\vec{k})_{m,n} = \sum_{\vec{g}} F_{m,n}^{\vec{g}} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{g}) \quad (\text{II.49})$$

et $F_{m,n}^{\vec{g}}$ est donnée par

$$F_{m,n}^{\vec{g}} = \iint \int_{-\infty}^{+\infty} dt \varphi_m^0(\vec{r}) \hat{F}(\vec{r}) \varphi_n^{\vec{g}}(\vec{r}) \quad (\text{II.50})$$

- $S(\vec{k})$ est la matrice de recouvrement, dans laquelle chaque élément s'écrit :

$$S_{m,n}(\vec{k}) = \sum_{\vec{g}} S_{m,n}^{\vec{g}} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{g}) \quad (\text{II.51})$$

$S_{m,n}^{\vec{g}}$ étant donné par :

$$S_{m,n}^{\vec{g}}(\vec{k}) = \iiint_{-\infty}^{+\infty} d\vec{r} \varphi_m^0(\vec{r}) \varphi_n^{\vec{g}}(\vec{r}) \quad (\text{II.52})$$

- $E(\vec{k})$ étant la matrice diagonale des valeurs propres, notées $\epsilon_i(\vec{k})$
- $A(\vec{k})$ est la matrice des vecteurs propres, l'élément général étant noté $\alpha_{m,n}(\vec{k})$. Les colonnes de la matrice $A(\vec{k})$ contenant les coefficients définissent l'orbitale cristalline CO $\{\Psi_i(\vec{r}, \vec{k})\}$ suivant la relation :

$$\Psi_i(\vec{r}, \vec{k}) = \sum_m \alpha_{m,i}(\vec{k}) \Phi_m(\vec{r}, \vec{k}) \quad (\text{II.53})$$

A partir des vecteurs propres, on construit aussi la matrice densité $P(\vec{k})$ dans l'espace réciproque k comme :

$$P_{m,n}(\vec{k}) = 2 \sum_i [\alpha_{m,i}(\vec{k})]^* \alpha_{n,i}(\vec{k}) \theta[\epsilon_F - \epsilon_i(\vec{k})] \quad (\text{II.54})$$

où la sommation se fait sur toutes les colonnes de la matrice $A(\vec{k})$, θ est la fonction de pondération (Heavyside), ϵ_F l'énergie de Fermi et $\epsilon_i(\vec{k})$ l'^{ème} valeur propre de la matrice $E(\vec{k})$. Ainsi, la matrice densité $P(\vec{k})$ dans l'espace direct, notée $P_{m,n}^{\vec{g}}$ est donnée par:

$$P_{m,n}^{\vec{g}} = \frac{1}{V_{BZ}} \int_{BZ} d\vec{k} P_{m,n}(\vec{k}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{g}) \quad (\text{II.55})$$

où l'intégrale s'étend sur toute la zone de Brillouin de volume V_{BZ} .

L'équation II.48 se résout par la méthode SCF pour chaque point $\vec{k}$ de la première zone de Brillouin. Ainsi, on réduit le problème de la résolution d'une équation du type de l'équation II.45 dans laquelle apparaît des matrices de dimensions infinies avec un nombre infini de pas, à la résolution d'une équation telle que la II.48 dans laquelle la matrice est de dimension égale au nombre de fonctions de base de la cellule élémentaire. Une technique de calcul appropriée permet alors de limiter l'exploration de la première zone de Brillouin à un nombre limité de points k judicieusement choisis.

On déduit alors une propriété de symétrie importante utile par la suite, indiquant que la symétrie du vecteur propre de l'équation II.48 $\vec{k} \rightarrow -\vec{k}$, on a dans le cas d'une fonction de base réelle l'expression suivante :

$$\alpha_{m,n}(-\vec{k}) = [\alpha_{m,n}(\vec{k})]^* \quad (\text{II.56})$$

Pour démontrer l'expression précédente, il faut d'abord prendre le complexe conjugué des deux membres de l'équation II.49, on obtient alors (en supposant $F_{m,n}^{\vec{g}}$ réelle) :

$$[F_{m,n}(\vec{k})]^* = \left[\sum_{\vec{g}} F_{m,n}^{\vec{g}} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{g}) \right]^* = \sum_{\vec{g}} F_{m,n}^{\vec{g}} \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{g}) = F_{m,n}(-\vec{k}) \quad (\text{II.57})$$

De même, l'équation II.51 conduit à :

$$[S_{m,n}(\vec{k})]^* = \left[\sum_{\vec{g}} S_{m,n}^{\vec{g}} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{g}) \right]^* = \sum_{\vec{g}} S_{m,n}^{\vec{g}} \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{g}) = S_{m,n}(-\vec{k}) \quad (\text{II.58})$$

Si l'on prend alors le complexe conjugué des deux membres de l'équation II.48 :

$$[F(\vec{k})]^* [A(\vec{k})]^* = [S(\vec{k})]^* [A(\vec{k})]^* [E(\vec{k})]^* \quad (\text{II.59})$$

A l'aide des relations II.57 et II.58 et le caractère intrinsèquement réel des valeurs propres, on peut alors écrire :

$$F(-\vec{k}) [A(\vec{k})]^* = S(-\vec{k}) [A(\vec{k})]^* E(\vec{k}) \quad (\text{II.60})$$

En changeant le signe de $\vec{k}$ dans l'équation II.48, on obtient :

$$F(-\vec{k})A(-\vec{k}) = S(-\vec{k})A(-\vec{k})E(-\vec{k}) \quad (\text{II.61})$$

La comparaison entre les deux équations fournit directement le résultat de l'équation II.56. On en déduit alors que les valeurs propres des points $\vec{k}$ et $-\vec{k}$ sont égales. Une autre propriété des vecteurs propres est qu'ils sont invariants par translation dans l'espace réciproque. Soit $\vec{K}$ un vecteur translateur du réseau réciproque:

$$\alpha_{m,n}(\vec{k} + \vec{K}) = \alpha_{m,n}(\vec{k}) \quad (\text{II.62})$$

Cette propriété découle directement de l'invariance de translation des matrices $F(\vec{k})$ et $S(\vec{k})$, qui se déduit des équations II.49 et II.51 en utilisant la relation II.13 entre les vecteurs de translation des réseaux direct et réciproque.

II.6 - Théorie de la fonctionnelle de la densité

Nous avons vu précédemment que la non prise en compte de la corrélation électronique par la méthode HF était un obstacle pour des bonnes prédictions des propriétés chimiques et physiques des systèmes de grande taille. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) qui a obtenu beaucoup de succès ces dix dernières années, apporte une réponse adéquate par un traitement *ab initio* de ce type de systèmes. Le point clef de la méthode étant l'utilisation judicieuse de la densité électronique comme variable fondamentale [8,9], en se servant de la corrélation directe entre cette densité électronique $\rho(\vec{r}_1)$ et la fonction d'onde de l'état fondamental non dégénéré et non polarisé $\Psi(\vec{r})$:

$$\rho(\vec{r}_1) = \sum_{\mu} \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_{\mu}) |\Psi(\vec{r})|^2 d\vec{r} \quad (\text{II.63})$$

Cette expression découle du résultat selon lequel il existe une relation directe entre le potentiel externe V_{e-N} et la densité électronique de l'état fondamental. Les fondements de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ont été posés en 1964 par Hohenberg et Khon.

II.6.1 - Premier théorème de Hohenberg-Khon

Toute quantité observable d'un système quantique stationnaire est déterminée par la seule densité l'électronique de l'état fondamental.

En d'autres termes, le but de la DFT n'est pas d'obtenir une bonne approximation sur la fonction d'onde de l'état fondamental du système, mais plutôt de chercher l'énergie du système comme une fonctionnelle de la densité, sans se préoccuper de la fonction d'onde. Le fait de démontrer que toutes les observables d'un système à plusieurs électrons sont fonctionnelles unique de la densité électronique est à la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Considérons un système non relativiste à N électrons dans l'approximation de Born-Oppenheimer. Soit à résoudre l'équation de Schrödinger (ES):

$$\hat{H}\Psi(x_1, x_2 \dots) = E\Psi(x_1, x_2 \dots) \quad (\text{II.64})$$

On rappelle que le Hamiltonien $\hat{H}$ de l'équation de Schrödinger est la somme de l'opérateur énergie cinétique $\hat{T}$, de l'opérateur énergie potentielle d'interaction noyau-électron $\hat{V}_{e-N}$ et de l'opérateur énergie potentielle d'interaction électron-électron $\hat{V}_{ee}$. Les x_i de l'équation (II.64) représentent les variables d'espace $\vec{r}_i$ et de spin $\vec{s}_i$ des électrons.

Ainsi,

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{e-N} + \hat{V}_{ee} \quad (\text{II.65})$$

avec

$$\hat{T} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\nabla_i^2}{2} \right) \quad (\text{II.66})$$

$$\hat{V}_{e-N} = \sum_{i=1}^N v_{e-N}(\vec{r}_i) = -\sum_{i=1}^N \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \quad (\text{II.67})$$

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i < j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{II.68})$$

Dans le théorème de Hohenberg-Kohn, la relation entre la densité électronique ρ :

$$\rho(\vec{r}_1) = \sum_{\vec{s}_1=\uparrow\downarrow} N \int |\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)|^2 dx_2 dx_N \quad (\text{II.69})$$

et le potentiel externe V_{e-N}

$$\hat{V}_{e-N} \xrightarrow{\text{Eq.(1)}} \Psi \xrightarrow{\text{Eq.(6)}} \rho \quad (\text{II.70})$$

est démontrée. Chaque $\hat{V}_{e-N}$ est relié à une fonction d'onde Ψ par l'équation de Schrödinger et la densité ρ correspondante peut être déterminée en intégrant le carré de la fonction d'onde (II.69).

La démonstration de la relation inverse c'est-à-dire que ρ détermine $\hat{V}_{e-N}$:

$$\hat{V}_{e-N} \xleftarrow{(i)} \Psi \xleftarrow{(ii)} \rho \quad (\text{II.71})$$

est réalisée en deux étapes.

- (i) Soient V_{e-N} et V'_{e-N} deux potentiels différents par plus d'une constante C , ils ne conduisent pas à la même fonction d'onde Ψ .
- (ii) Si l'état fondamental Ψ de H et Ψ' de H' sont différentes, ils ne peuvent conduire à la même densité ρ . Pour un état fondamental non dégénéré, il vient :

$$(\hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{e-N})|\Psi\rangle = E_0|\Psi\rangle \quad (\text{II.72})$$

$$(\hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}'_{e-N})|\Psi'\rangle = E'_0|\Psi'\rangle \quad (\text{II.73})$$

Si l'on suppose que $\Psi = \Psi'$, on obtient :

$$(\hat{V}_{e-N} - \hat{V}'_{e-N})|\Psi\rangle = (E_0 - E'_0)|\Psi\rangle \quad (\text{II.74})$$

qui conduit immédiatement à $\hat{V}_{e-N} = \hat{V}'_{e-N} + C$, en contradiction avec l'hypothèse faite en (i).

En utilisant le théorème variationnel dans le cas de (ii) on démontre que si $\Psi \neq \Psi'$ cela implique $\rho(\vec{r}) \neq \rho'(\vec{r})$:

$$\begin{aligned} E_0 = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle &< \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H} + \hat{V}_{e-N} - \hat{V}'_{e-N} | \Psi' \rangle \\ &= E'_0 + \int \rho(\vec{r}) [v_{e-N}(\vec{r}) - v'_{e-N}(\vec{r})] d\vec{r} \end{aligned} \quad (\text{II.75})$$

De même :

$$\begin{aligned} E'_0 = \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle &< \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{H} + \hat{V}'_{e-N} - \hat{V}_{e-N} | \Psi \rangle \\ &= E_0 + \int \rho(\vec{r}) [v'_{e-N}(\vec{r}) - v_{e-N}(\vec{r})] d\vec{r} \end{aligned} \quad (\text{II.76})$$

Si l'on suppose $\rho(\vec{r}) = \rho'(\vec{r})$, la combinaison des équations II.75 et II.76 conduit à la contradiction suivante :

$$E_0 + E'_0 < E_0 + E'_0 \quad (\text{II.77})$$

Ainsi, les relations entre $\hat{V}_{e-N}$, Ψ et ρ sont bijectives :

$$\hat{V}_{e-N} \leftrightarrow \Psi \leftrightarrow \rho \quad (\text{II.78})$$

Par conséquent, la relation $\Psi \rightarrow \rho$ étant bijective, chaque observable $\hat{O}$ du système est une fonctionnelle unique de la densité :

$$\langle \Psi[\rho] | \hat{O} | \Psi[\rho] \rangle = O[\rho] \quad (\text{II.79})$$

II.6.2 - Second théorème de Hohenberg-Kohn

La densité électronique exacte de l'état fondamental d'un système dans un potentiel externe donné peut être obtenue par la minimisation de la fonctionnelle énergie.

La conséquence directe de l'équation II.78 est que la relation $\rho \rightarrow \hat{V}_{e-N}$ implique que ρ détermine le potentiel externe et ainsi le Hamiltonien total.

De plus, le premier théorème de Hohenberg-Kohn indique que pour la fonctionnelle énergie d'un système dans un potentiel externe donné $v_0(\vec{r})$:

$$E_{v_0}[\rho] = \langle \Psi[\rho] | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_0 | \Psi[\rho] \rangle \quad (\text{II.80})$$

La densité exacte de l'état fondamental peut être obtenue par minimisation de $E_{v_0}[\rho]$:

$$E_0 = \min_{\rho} E_{v_0}[\rho] \quad (\text{II.81})$$

La partie de la fonctionnelle énergie qui n'est pas liée au potentiel externe, $F_{HK}[\rho]$ est une fonctionnelle densité universelle.

$$E_{HK}[\rho] = E_{v_0}[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int v_0(\vec{r})\rho_0(\vec{r})d\vec{r} \quad (\text{II.82})$$

avec :

$$F_{HK}[\rho] = \langle \Psi[\rho] | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi[\rho] \rangle \quad (\text{II.83})$$

Le théorème de HK ne comporte pas de schéma pratique permettant une modélisation. Il ne dit pas comment relier $\rho \rightarrow \Psi$ en pratique, il définit de façon formelle ce qu'est F_{HK} . Ce n'est qu'en 1965 que Kohn et Sham [9] ont fourni une formulation modélisable différente de ce théorème.

II.6.3 - Equations de Kohn-Sham (KS)

La densité électronique de l'état fondamental d'un système de particules en interaction peut être calculée comme la densité électronique de l'état fondamental d'un système auxiliaire sans interaction.

Autrement dit, l'hypothèse centrale du schéma de KS est que, pour chaque système à interaction avec un potentiel externe $v_0(\vec{r})$, il existe un potentiel local $v_{s,0}(\vec{r})$ (potentiel de KS) de façon à ce que la densité du système sans interaction $\rho_s(\vec{r})$ soit égale à la densité du système interagissant $\rho(\vec{r})$.

Ainsi, ce potentiel de Kohn-Sham $v_{s,0}(\vec{r})$ doit être unique selon le premier théorème de HK ($v_s(\vec{r}) \leftrightarrow \Psi_s(\vec{r}) \leftrightarrow \rho_s(\vec{r})$), c'est-à-dire qu'il est l'unique fonctionnelle de la densité $v_s[\rho](\vec{r})$.

L'équation de Schrödinger pour un tel système sans interaction électronique ($V_{ee} = 0$) dans un potentiel externe $v_{s,0}$ s'écrit :

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} + v_{s,0}(\vec{r}) \right) \varphi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \varphi(\vec{r}) \quad (\text{II.84})$$

et la densité d'un tel système est déterminée par les N énergies orbitales les plus basses

$$\rho_s(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.85})$$

L'énergie cinétique de ce système non interactif de KS est donné par :

$$T_s[\rho] = \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i | -\frac{\nabla^2}{2} | \varphi_i \rangle \quad (\text{II.86})$$

Afin d'arriver à une expression utile du potentiel de KS $v_{s,0}(\vec{r})$, l'expression de l'énergie totale du système interactif s'écrit :

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int v_0(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc}[\rho] \quad (\text{II.87})$$

en introduisant une fonctionnelle énergie d'échange corrélation $E_{xc}[\rho]$ de la forme :

$$E_{xc}[\rho] = F_{HK}[\rho] - T_s[\rho] - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \quad (\text{II.88})$$

La théorie de Hohenberg-Khon indique que la fonctionnelle de l'énergie $E[\rho]$ est stationnaire pour de petites variations $\delta\rho(\vec{r})$ autour de la densité exacte $\rho_0(\vec{r})$.

$$\left. \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \right|_{\rho=\rho_0} = 0 \quad (\text{II.89})$$

Ce qui conduit à :

$$\left. \frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \right|_{\rho=\rho_0} = -v_0(\vec{r}) \quad (\text{II.90})$$

De la même manière, pour le système sans interaction on obtient :

$$\left. \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \right|_{\rho=\rho_0} = -v_{s,0}(\vec{r}) \quad (\text{II.91})$$

En dérivant l'équation II.88 par $\rho(\vec{r})$, il vient :

$$v_{s,0}(\vec{r}) = v_0(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II.92})$$

que l'on écrit généralement sous la forme :

$$v_{s,0}(\vec{r}) = v_0(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) \quad (\text{II.93})$$

on obtient alors par l'équation II.84 :

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + v_0(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\vec{r})} \right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.94})$$

Ainsi, le potentiel d'échange corrélation est donné par :

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II.95})$$

Le potentiel de KS dépendant de la densité, les équations II.93 et II.94 doivent être résolues de manière auto-cohérente. De plus, une fois qu'une approximation sur l' E_{xc} a été faite, les équations de Kohn-Sham indiquent une façon de calculer la densité électronique et, à partir de celle-ci, l'énergie du système par exemple, et par suite toutes les propriétés dérivées de l'énergie totale du système.

II.7 - Différence entre les énergies de corrélation définies au niveau Hartree-Fock et au niveau Kohn-Sham

L'équation II.95 montre que $v_{xc}(\vec{r})$ est un potentiel d'échange-corrélation à une seule variable (locale) tandis que l'échange HF est à deux variables $E_H(\vec{r}, \vec{r}')$ (non locales). Dans ce cas, si on ne prend en compte que les termes d'échange dans la définition de l'énergie totale du système, qui est alors :

$$E[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_x[\rho] \quad (\text{II.96})$$

où $J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}'$, sur la base du principe variationnel appliqué à un système de N fermions représentés par un déterminant de Slater $|\Psi\rangle$, Lieb [12] a démontré que l'énergie calculée avec le potentiel à une seule variable est supérieure à l'énergie calculée avec le potentiel à deux variables soit :

$$E \geq E^{\text{HF}} \geq E_0 \quad (\text{II.97})$$

Comme E_0 est l'énergie réelle pour les deux approches KS et HF, que les énergies T_s et J sont égales dans les deux cas et que l'énergie d'échange est une valeur négative, cela implique que l'énergie d'échange KS E_x^{KS} est nécessairement plus petite (en valeur absolue) que l'énergie d'échange HF E_x^{HF} :

$$|E_x^{\text{KS}}| \leq |E_x^{\text{HF}}| \quad (\text{II.98})$$

Ceci implique que l'énergie de corrélation KS (elle aussi négative) est plus grande (en valeur absolue) que l'énergie de corrélation HF [13,14] :

$$|E_c^{\text{KS}}| \geq |E_c^{\text{HF}}| \quad (\text{II.99})$$

L'énergie de corrélation KS est composée de deux termes, un terme d'énergie cinétique et un terme d'énergie de répulsion électronique :

$$E_c^{\text{KS}} = T_c^{\text{KS}} + W_c^{\text{KS}} \quad (\text{II.100})$$

En revanche, au niveau HF, ρ^{HF} est une densité électronique formée d'électrons totalement indépendants. Ce n'est pas le cas en DFT où la corrélation est *de facto* incluse dans le modèle.

Posons $\Delta\rho = \rho_0 - \rho_{\text{HF}}$. L'énergie de corrélation à ajouter à l'énergie HF est, dans ce cas,

$$\begin{aligned} E_c^{\text{HF}} &= E_0 - E^{\text{HF}} \\ &= T_0 - T^{\text{HF}} + \int \Delta\rho V_{\text{Ne}} d^3\vec{r} + \int \frac{\Delta\rho(i)\rho(j)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d^3\vec{r}_i d^3\vec{r}_j + \frac{1}{2} \int \frac{\Delta\rho(i)\rho(j)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d^3\vec{r}_i d^3\vec{r}_j + W_{\text{xc}} - W_x^{\text{HF}} \\ &= T_c^{\text{HF}} + \Delta V_{\text{Ne},c}^{\text{HF}} + \Delta W_{\text{Coulomb},c}^{\text{HF}} + W_c^{\text{HF}} \end{aligned} \quad (\text{II.101})$$

avec :

- T_c^{HF} : contribution de la corrélation à l'énergie cinétique provenant de la modification de la densité en passant du point de vue HF au point de vue exact
- $\Delta V_{\text{Ne},c}^{\text{HF}}$: contribution de la corrélation à l'énergie d'interaction coulombienne noyau-électron
- $\Delta W_{\text{Coulomb},c}^{\text{HF}} + W_c^{\text{HF}}$: contribution de la corrélation à l'énergie d'interaction électronique.

Les termes T_c^{HF} et W_c^{HF} sont différents des termes T_c^{KS} et W_c^{KS} .

On peut encore exprimer ces différences entre les définitions de corrélation par les relations suivantes :

$$\begin{aligned} E_{\text{xc}}^{\text{KS}} &= T_c^{\text{KS}} + W_{\text{xc}}^{\text{KS}} \\ E_{\text{xc}}^{\text{HF}} &= T_c^{\text{HF}} + W_{\text{xc}}^{\text{HF}} + \Delta V_{\text{Ne},c}^{\text{HF}} + \Delta W_{\text{Coulomb},c}^{\text{HF}} \end{aligned} \quad (\text{II.102})$$

Avant de revenir sur les différentes estimations de la fonctionnelle universelle $\hat{F}_{\text{HK}}$, le concept de connexion adiabatique entre le système KS et le système exact sera préalablement décrit.

II.8 - Connexion adiabatique

C'est un concept clef de la DFT [15-18]. On suppose non seulement que la densité électronique est la même dans le cas du système réel et du système décrit par l'hamiltonien KS, mais aussi qu'il existe un chemin continu entre eux. Ce concept peut être brièvement décrit de la manière suivante : il existe une constante de couplage λ qui lie les deux systèmes sus-cités.

Cette constante peut être définie par l'équation de Schrödinger :

$$\left[\hat{T} + \lambda \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{e-N} \right] \Psi_\lambda \rangle = E_\lambda \Psi_\lambda \rangle \quad (\text{II.103})$$

La densité est supposée la même pour chaque valeur de λ . $\lambda = 1$ correspond au cas du système réel (système de particules totalement interagissantes) et $\lambda = 0$ est le système de KS (système de particules totalement indépendantes). On définit ainsi :

$$F_1[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (\text{II.104})$$

et
$$F_0[\rho] = T_s[\rho] \quad (\text{II.105})$$

L'énergie d'échange–corrélacion a alors la forme :

$$\begin{aligned} E_{xc}[\rho] &= F_1[\rho] - F_0[\rho] - J[\rho] \\ &= \int_0^1 d\lambda \frac{\partial F_\lambda[\rho]}{\partial \lambda} - J[\rho] \end{aligned} \quad (\text{II.106})$$

Considérant le théorème de Hellman-Feynman :

$$\frac{\partial F_\lambda[\rho]}{\partial \lambda} = \langle \hat{V}_{ee} \rangle_\lambda \quad (\text{II.107})$$

on obtient la formule de connexion adiabatique pour $E_{xc}[\rho]$:

$$E_{xc}[\rho] = \int_0^1 d\lambda \left(\langle \hat{V}_{ee} \rangle - J \right) \quad (\text{II.108})$$

On peut ainsi passer de façon continue du système de particules liées au système de particules indépendantes.

II.9 - Le défaut de l'échange - corrélation

En chimie quantique, la probabilité conditionnelle d'avoir un électron à la position $\vec{r}_2$, sachant qu'il existe un électron à la position $\vec{r}_1$ n'est pas égale à $\rho_\phi(\vec{r}_1)$ (densité électronique en $\vec{r}_1$) mais s'écrit :

$$P_i(\vec{r}_2|\vec{r}_1) = \frac{\rho_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \rho_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{\rho_i(\vec{r}_1)} = 2 \frac{\rho_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{\rho_i(\vec{r}_1)} \quad (\text{II.109})$$

Le défaut d'échange corrélation est défini comme le déficit électronique en $\vec{r}_2$ due à la présence d'un autre électron en $\vec{r}_1$:

$$\rho_\phi^{\text{xc}}(\vec{r}_2, \vec{r}_1) = P_\phi(\vec{r}_2|\vec{r}_1) - \rho_\phi(\vec{r}_2) \quad (\text{II.110})$$

Le nom d'échange corrélation vient du déficit correspondant d'un électron lorsque l'on intègre sur tout l'espace :

$$\int \rho_\phi^{\text{xc}}(\vec{r}_2|\vec{r}_1) d\vec{r}_2 = -1 \quad (\text{II.111})$$

Le défaut d'échange corrélation est associé à une probabilité conditionnelle. Ce n'est pas un phénomène purement quantique et un tel concept existe déjà pour des particules classiques sans interaction (Fermi-Amaldi). La forme et l'étendue de $\rho_\phi^{\text{xc}}(\vec{r}_2, \vec{r}_1)$ sont cependant très dépendantes de la nature quantique des particules et de leurs interactions.

L'énergie d'interaction électronique peut alors être décomposée comme suit :

$$E_{\text{ee}} = E_{\text{H}}[\phi] + E_{\text{xc}}[\phi] \quad (\text{II.112})$$

où $E_{\text{H}}[\phi]$ représente l'énergie d'Hartree et correspond à l'énergie d'interaction électronique si la présence d'un électron en $\vec{r}_2$ était indépendante de la présence d'un électron en r_1 , le terme $E_{\text{xc}}[\phi]$ représente l'énergie d'échange corrélation du système à plusieurs corps (différente de l'énergie d'échange corrélation en DFT), et contient l'écart à E_{H} associé à l'existence du défaut d'échange corrélation.

Il n'existe pas d'expression exacte connue pour celui-ci, donc en pratique, on adapte plusieurs formes d'approximation, la plus connue de ces approximations étant l'Approximation de la Densité Locale (LDA).

Maintenant que ce point est décrit, nous allons revenir sur les différentes fonctionnelles utilisées dans ce travail pour estimer la fonctionnelle $F[\rho]$.

II.10 - Différentes fonctionnelles utilisées

La difficulté d'appréhender $E_{xc}[\rho]$ vient de son caractère universel. Aussi, pour en donner une forme analytique, les chercheurs essaient de l'extraire de systèmes que l'on sait résoudre exactement. Pour cela, on décompose la fonctionnelle en une somme de termes que l'on sait calculer et que l'on cherche à déterminer, soit:

$$E_{xc} = E_x + E_c \quad (\text{II.113})$$

la somme d'une fonctionnelle d'échange et de corrélation. Il est utile de préciser que cette décomposition est, dans une large mesure, artificielle. Par exemple, dans le cas des fonctionnelles de type gradient (GGA) définies dans la suite de cette section, les fonctionnelles d'échange contiennent une partie de la corrélation traditionnelle, c'est-à-dire au sens post-HF [19,20]. Il faut donc en principe prendre la fonctionnelle de corrélation adaptée à la fonctionnelle d'échange utilisée.

Deux approximations sont utilisées pour estimer cette fonctionnelle universelle :

- l'approximation locale : Local Density Approximation (LDA)
- l'approximation non locale : Generalised Gradient Approximation (GGA).

II.10.1 - L'approximation LDA

Lors de cette approche, on considère qu'un système électronique inhomogène peut être considéré comme localement homogène (autour des noyaux) et être ainsi ramené au traitement d'un gaz d'électrons homogène (cas des métaux) de densité $\rho(\vec{r})$.

La fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$ est alors décrite par la relation suivante :

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (\text{II.114})$$

avec ϵ_{xc} la densité d'énergie d'échange corrélation électronique, abusivement appelée énergie d'échange corrélation monoélectronique. Dans ce cas, la forme de l'énergie d'échange est exactement connue :

$$\epsilon_x[\rho] = -\frac{3}{4\pi} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \rho^{\frac{4}{3}} \quad (\text{II.115})$$

On ne connaît pas de solution exacte pour l'énergie de corrélation du gaz uniforme mais on connaît des approximations pour les faibles et les hautes densités électroniques. Pour un système à spin polarisé, on utilise les mêmes hypothèses en se servant de la densité de l'énergie d'échange-corrélation du gaz à spin polarisé, $\epsilon_{xc}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow})$. On appelle cette approximation l'Approximation de densité à spin local (LSDA) et l'implémentation de cette méthode à la DFT est souvent appelée Théorie de la Fonctionnelle de la Densité à Spin Local (LSDFT).

Cette approximation donne de bons résultats sur les systèmes ayant une densité électronique qui varie faiblement dans l'espace. Par contre, elle possède un mauvais comportement asymptotique qui entraîne une mauvaise description des systèmes ioniques et une description erronée des dissociations.

II.10.2 – L'approximation non-locale GGA

Pour permettre de décrire avec plus de précision les milieux inhomogènes, il était nécessaire de passer au-delà de l'approximation du gaz d'électrons homogène. Pour cela, les fonctionnelles dites non-locales ont une dépendance en ρ et en $\nabla(\rho(\vec{r}))$ (d'où le nom « Generalized Gradient Approximation »). D'une façon générale, elles peuvent être décrites par la relation suivante :

$$E_{xc}[\rho, \nabla(\rho(\vec{r}))] = \int f(\rho(\vec{r}), \nabla(\rho(\vec{r}))) d\vec{r} \quad (\text{II.116})$$

Dans ce travail, nous avons utilisé plusieurs types de fonctionnelles non-locales :

- la fonctionnelle d'échange-corrélation PWGGA (Perdrew Wang GGA) [21-23],
- la fonctionnelle d'échange Becke [24] et de corrélation LYP (Lee, Yang, Parr) [25],
- la fonctionnelle optimisée sur et pour corriger les calculs HF (donc totalement non locale) Colle-Salvetti [26, 27].

Cette approche améliore la description de certains systèmes (comme les systèmes ioniques) par rapport à la LDA, mais conserve toujours un mauvais comportement asymptotique [28].

II.11.3 – La méthode hybride B3LYP

Il existe cependant des méthodes mixtes, dans lesquelles l'énergie d'échange du calcul HF est utilisée. Ces méthodes font souvent intervenir des paramètres empiriques dans l'expression de l'hamiltonien, de sorte que certains leur dénie le qualificatif de *ab initio*. Parmi ces méthodes mixtes, la méthode B3LYP est très utilisée par les chimistes. B3LYP signifie que l'énergie d'échange est calculée par la méthode de Becke à trois paramètres et la corrélation par la méthode de Lee, Yang et Parr.

L'objectif des méthodes utilisant des fonctionnelles hybrides est de mélanger les énergies d'échanges calculées de manière exacte comme dans la méthode HF avec celles obtenues par des méthodes de la DFT afin d'obtenir le meilleur résultat dans la description du système.

Ainsi, un exemple d'expression de l'énergie d'échange corrélation dans la méthode B3LYP peut s'écrire :

$$E_{xc} = a_0 E_x^{SCF} + (1 - a_0) E_x^{HF} + a_x E_x^{Becke88} + (1 - a_c) E_c^{VWN} + a_c E_c^{LYP} \quad (II.117)$$

avec E_x^{SCF} l'énergie d'échange obtenue par la méthode SCF, E_x^{HF} l'énergie d'échange déterminée au niveau HF, $E_x^{Becke88}$ l'énergie d'échange obtenue à l'aide de la méthode de Becke [24], E_x^{VWN} l'énergie de corrélation calculée en utilisant la méthode de Vosko, Wilk et Nusair [29] à partir de leur fonctionnelle III et E_x^{LYP} l'énergie de corrélation obtenue par la méthode de Lee, Yang et Parr [25].

Les trois coefficients a_0 , a_x et a_c sont les trois paramètres de Becke dont les valeurs ont été déterminées en ajustant 56 énergies d'atomisation, 42 potentiels d'ionisation, 8 affinités protoniques et 10 énergies atomiques de la première période de la classification périodique, à partir d'un ensemble de molécules appelé G1. Les valeurs ainsi obtenues sont $a_0 = 0.80$, $a_x = 0.72$ et $a_c = 0.81$.

En comparant les résultats obtenus par les deux méthodes (HF et LDA, GGA et/ou B3LYP), on peut alors déterminer l'effet de la prise en compte de la corrélation électronique dans les méthodes DFT.

De nombreuses autres fonctionnelles ont depuis été développées (il semblerait que celle conçue récemment par l'équipe du professeur Handy soit la plus aboutie [30-32]. Cependant, ce sont toujours des approximations de la réalité et il semble que la façon d'appréhender cette fonctionnelle universelle $F[\rho]$ donnera encore lieu à de nombreux travaux. Mais ces différentes approches ne sont pas sans conséquence sur la validité de l'estimation de la corrélation. D'autres questions se posent sur la représentabilité d'un système de N particules interagissantes par un seul déterminant de Slater. Ceci est le sujet de la section suivante.

II.11 - Estimation effective de la corrélation dans l'approximation Kohn - Sham – Représentabilité d'un système à plusieurs particules par un déterminant de Slater

II.11.1 – Estimation effective de la corrélation dans l'approximation de Kohn-Sham

Nous avons vu précédemment que, dans le cas idéal du modèle KS, la définition de l'énergie correspondait à la formule II.100 :

$$E_c^{KS} = T_c^{KS} + W_c^{KS} \quad (\text{II.118})$$

Or, les fonctionnelles actuellement utilisées ne sont que des approximations de la fonctionnelle universelle. Donc les énergies de corrélation estimées grâce aux différentes fonctionnelles utilisées dans ce travail, E_c^{fonc} , dépendent des approximations faites sur la détermination de la fonctionnelle d'échange-corrélation et surtout de la définition que l'on a de la corrélation.

Aussi, si l'on prend comme définition de la corrélation celle de la chimie quantique « traditionnelle » (c'est-à-dire $E_c = E_0 - E_{\text{HF}}$) et que l'on fait un parallèle avec l'équation II.101, on peut envisager que :

$$E_c^{\text{fonc}} = \pm T_c^{\text{fonc}} \pm \Delta V_{e-N,c}^{\text{fonc}} \pm \Delta W_{\text{Coulomb},c}^{\text{fonc}} \pm W_c^{\text{fonc}} \quad (\text{II.119})$$

Bien sûr, comme l'approximation HF néglige totalement la corrélation, il faut s'attendre à ce que les termes T_c^{HF} , $\Delta V_{e-N,c}^{HF}$ et $\Delta W_{Coulomb,c}^{HF}$ de l'équation II.101 soient en valeur absolue plus importants que leurs homologues KS de l'équation II.119 ci-dessus (des estimations des termes HF sont données pour différentes molécules dans la référence [14]).

Une autre question se pose quand à la représentabilité d'un système tel qu'un solide par une fonction d'onde décrite seulement par un déterminant de Slater.

II.11.2 - Représentabilité d'un système à plusieurs particules par un seul déterminant de Slater

Cette réflexion, qui a fait l'objet de plusieurs articles [12, 14, 33-37] et est encore au centre d'une « polémique », peut être résumée de la façon suivante :

Théoriquement, si on possédait la fonctionnelle universelle, on pourrait décrire, d'après les théorèmes de Hohenberg-Kohn-Sham, la densité électronique à partir de n'importe quel type de fonction d'onde et notamment un monodéterminant de Slater. Dans ce cas, la densité électronique vérifierait la relation :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.120})$$

Or, dans la pratique, les différentes fonctionnelles utilisées ne sont que des approximations de la fonctionnelle universelle. Aussi, certains effets sont mal reproduits notamment lorsqu'un phénomène fait intervenir des changements dans les configurations spin-orbitales comme dans le cas des dissociations. Plusieurs travaux ont montré qu'il faut tenir compte de ce type de changements [36, 38-40] et que le seul moyen de les reproduire est l'emploi d'une combinaison de déterminants de Slater. La fonction d'onde conduit à une expression de la densité électronique de la forme :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n v_i^* v_j \Psi_i^*(\vec{r}) \Psi_j(\vec{r}) \quad (\text{II.121})$$

L'exemple de la dissociation de H_2 , mieux rendue par un calcul MCSCF [41], est caractéristique. Pour pallier à ce défaut, des méthodes sont développées pour compléter les calculs DFT par une Interaction de Configuration [42,43]. Le problème de ces méthodes vient du fait qu'il est difficile de cerner au niveau de l'IC l'équivalent de la contribution à l'énergie de corrélation de la DFT.

II.12 - Détermination des orbitales de Kohn-Sham

Les orbitales de Kohn-Sham sont déterminées en minimisant l'énergie totale, E , en fonction de ρ_s , avec la contrainte que le spin total et le nombre d'électrons soient conservés.

En appliquant alors le principe variationnel, on arrive aux équations de Kohn-Sham :

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{\vec{r}_{i\alpha}} + V^H(\vec{r}) + V_{s\lambda}^{xc}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) - E_{\lambda} \right\} \psi_{\lambda}(\vec{r}) = 0 \quad (\text{II.122})$$

$$\sum_s \int |\psi_{\lambda}(\vec{r})|^2 d\vec{r} = 1$$

où :

$$V_s^{xc} = \frac{d(\rho \in_{xc})}{d\rho_s} \quad (\text{II.123})$$

Ces ensembles d'équations (pour chaque état de spin) peuvent être résolus afin d'obtenir les niveaux de KS, E_{λ} , et les fonctions d'onde de KS. A l'inverse de la méthode HF, les fonctions d'ondes obtenues ne sont pas strictement celles appartenant à des états à un électron, et les valeurs propres sous LSDFT ne sont pas les énergies d'ionisation comme dans le cas de la théorie HF (théorème de Koopman), mais sont plutôt reliées à des énergies de quasi-particules. Il est possible d'améliorer la DFT à l'aide, par exemple, de la théorie de GW^2 qui prévoit des énergies de quasi-particules de façon correcte [44].

II.13 - Energie d'échange corrélation

Dans une approche similaire à celle adoptée au calcul de l'énergie d'Hartree, l'énergie d'échange corrélation est remplacée en utilisant la densité de charge approchée $\tilde{\rho}$:

$$E_{xc} = \int \epsilon_{xc}(\tilde{\rho}_{\uparrow}, \tilde{\rho}_{\downarrow}) \tilde{\rho} d\vec{r} \quad (\text{II.124})$$

Là encore, $\tilde{\rho}$ est une extension de fonctions de base :

$$\tilde{\rho}_s(\vec{r}) = \sum_k d_{k,s} h_k(\vec{r}) \quad (\text{II.125})$$

² Une discussion complète de la théorie de GW ne concerne pas cette thèse, mais le cadre dans lequel l'approximation GW est formulée, est celui d'une extension perturbative des fonctions à une particule de Green $G(p, w)$. Cf. par exemple la réf. [45].

où les $h_k(\vec{r})$ sont de simples gaussiennes, et les $d_{k,s}$ sont déterminés en minimisant :

$$\int \{\rho_s(\vec{r}) - \tilde{\rho}_s(\vec{r})\}^2 d\vec{r} \quad (\text{II.126})$$

Par différence par rapport à $d_{k,s}$ on obtient les équations :

$$\begin{aligned} \sum_l H_{kl} d_{l,s} &= \sum_{ij} u_{ijk} b_{ij,s}, \\ H_{kl} &= \int h_k(\vec{r}) h_l(\vec{r}) d\vec{r} \\ u_{ijk} &= \int \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_i) \phi_j(\vec{r} - \vec{R}_j) h_k(\vec{r}) d\vec{r} \end{aligned} \quad (\text{II.127})$$

Une fois que les coefficients sont déterminés, on injecte l'extension de la base dans l'expression de E_{xc} pour obtenir (dans le cas de spin non polarisé) :

$$\tilde{E}_{xc} = \sum_k d_k \int h_k(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\tilde{\rho}) d\vec{r} \quad (\text{II.128})$$

Les h_k ayant été choisis comme des fonctions gaussiennes, cette valeur est simplement proportionnelle à la valeur moyenne de la densité d'échange-corrélation avec de telles fonctions, $\langle \epsilon_{xc}(\tilde{\rho}) \rangle_k$. Alors ϵ_{xc} varie lentement avec la densité, et l'on peut approcher $\langle \epsilon_{xc}(\tilde{\rho}) \rangle_k$ par $\epsilon_{xc}(\langle \tilde{\rho} \rangle_k)$, ce qui équivaut à remplacer la densité d'échange exacte en un point par la valeur de la densité moyenne pour un gaz homogène $\langle \tilde{\rho} \rangle_k$. Cette approximation peut être améliorée par l'utilisation d'une meilleure expression de la densité d'échange-corrélation :

$$\epsilon_{xc}(\rho) \approx A \rho^s \quad (\text{II.129})$$

($s=0.30917$) conduisant à une expression de $\tilde{E}_{xc}$:

$$\tilde{E}_{xc} = \sum_k d_k \epsilon_k \quad (\text{II.130})$$

où

$$\epsilon_k = I_k \epsilon_{xc}(\langle \tilde{\rho} \rangle_k) e^{f_k} \quad (\text{II.131})$$

$$f_k = \frac{1}{2}s(s-1)\ln\left(\frac{\langle\tilde{\rho}^2\rangle_k}{\langle\tilde{\rho}\rangle_k^2}\right) \quad (\text{II.132})$$

$$I_k = \int h_k(\vec{r})d\vec{r} \quad (\text{II.133})$$

Toutes les intégrales de cette expression peuvent être calculées de manière analytique. Cette théorie a été étendue au système à spin polarisé [46].

La véritable E_{xc} s'écrit :

$$\tilde{E}_{xc}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) = \sum_{i,s} A_i \int \rho_s^{p_i+1} \rho_{1-s}^{q_i} d\vec{r}, \quad (\text{II.134})$$

on remplace encore ρ par $\tilde{\rho}$ bien que dans ce cas la densité soit à spin polarisé :

$$\tilde{E}_{xc} = \sum_{k,s} d_{k,s} \in_{k,s}, \in_{k,s} = \sum_i A_i I_k \langle \tilde{\rho}_s^{p_i+1} \tilde{\rho}_{1-s}^{q_i} \rangle_k \quad (\text{II.135})$$

L'énergie d'échange-corrélation à spin polarisé est alors évaluée par interpolation entre les valeurs entières de :

$$f(p,q) = \frac{1}{2}p(p-1)f(2,0) + \frac{1}{2}q(q-1)f(0,2) + pqf(1,1), \quad (\text{II.136})$$

qui sont connues. Ici f est définit par :

$$f(p,q) = \ln\left(\frac{\langle \tilde{\rho}_s^p \tilde{\rho}_{1-s}^q \rangle_k}{\langle \tilde{\rho}_s \rangle_k^p \langle \tilde{\rho}_{1-s} \rangle_k^q}\right). \quad (\text{II.137})$$

III - FONCTIONS DE BASE

Dans le paragraphe précédent, on a parlé d'un ensemble général de fonctions de base localisées $\{\varphi_i^0(\vec{r})\}$, sans expliciter la nature de ces fonctions. D'un point de vue purement mathématique, l'expression analytique de la fonction de base, non seulement conditionne la justesse du résultat, mais est aussi importante, par exemple, pour déterminer la vitesse de convergence en série infinie et donc la détermination du critère de troncature. De plus, d'un point de vue physico-chimique, on attribue aussi à la fonction de base une valeur supplémentaire.

On choisit comme fonctions de base $\{\phi_i^0(\vec{r})\}$ les orbitales atomiques (OA) des atomes appartenant à la cellule élémentaire.

Les orbitales atomiques, fonctions des coordonnées de position $\vec{r}$ et centrées sur l'origine, sont notées $\chi_l^m(\vec{r})$, où l'indice l représente le nombre quantique angulaire orbitale et m représente le nombre quantique angulaire magnétique. Les orbitales atomiques sont constituées de combinaisons linéaires contractées de fonctions orbitales de type gaussiennes (Gaussian Type Orbitals, GTO), notées $\gamma_{nlm}(\vec{r})$:

$$\chi_l^m(\vec{r}) = \sum_n c_{nl} \gamma_{nlm}(\vec{r}) \quad (\text{II.138})$$

Il faut noter que les coefficients c_{nl} de la contraction ne dépendent pas du nombre quantique m, ce qui signifie, par exemple, que les trois fonctions p_x , p_y , p_z sont caractérisées par le même ensemble des coefficients c_{nl} . Les coefficients c_{nl} sont déterminés de façon à ce chaque OA soit normalisée à 1 :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d\vec{r} [\chi_l^m(\vec{r})]^* \chi_l^m(\vec{r}) = 1 \quad (\text{II.139})$$

Les GTO sont données par le produit d'un coefficient de normalisation, d'une fonction harmonique sphérique solide et d'une exponentielle :

$$\gamma_{nlm} = N_l^m(\alpha_{nl}) \chi_l^m(\vec{r}) \exp(-\alpha_{nl} r^2) \quad (\text{II.140})$$

Il est à noter que les termes α_{nl} , comme les coefficients c_{nl} , ne dépendent pas de m. Les coefficients de normalisation $N_l^m(\alpha_{nl})$ garantissant la normalisation à 1 de chaque gaussienne :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d\vec{r} [\gamma_{nlm}(\vec{r})]^* \gamma_{nlm}(\vec{r}) = 1 \quad (\text{II.141})$$

et sont données par l'expression :

$$N_l^m(\alpha_{nl}) = \left(\frac{(2 - \delta_{m0})(l - |m|)!}{(l + |m|)!} \right)^{1/2} \left(\frac{(\alpha_{nl})^l 2^{2l} (2l + 1)}{(2l + 1)!!} \right)^{1/2} \left(\frac{2\alpha_{nl}}{\pi} \right)^{3/4} \quad (\text{II.142})$$

L'harmonique sphérique solide précédente est définie à travers la relation de recouvrement, ou comme solution de l'équation différentielle appropriée. En développant, on obtient la définition suivante :

$$\chi_l^m(\vec{r}) = \sum_{t,u,v}^{(t+u+v=l)} D_l^m(t,u,v) x^t y^u z^v \quad (\text{II.143})$$

Les coefficients $D_l^m(t,u,v)$ étant générés automatiquement en utilisant la relation de recouvrement. A l'aide des relations II.138, II.140 et II.143 les orbitales atomiques peuvent être exprimées selon la relation :

$$\chi_l^m(\vec{r}) = \sum_n c_{nl} N_l^m(\alpha_{nl}) \sum_{t,u,v}^{(t+u+v=l)} D_l^m(t+u+v) x^t y^u z^v \exp(-\alpha_{nl} k^2) \quad (\text{II.144})$$

Quand il n'est pas strictement nécessaire d'expliciter les indices l et m , les OAs sont notées à l'aide d'une lettre grecque : on écrit par exemple $\chi_\mu(\vec{r})$ pour $\chi_l^m(\vec{r})$. Les coordonnées de l'orbitale atomique μ , par rapport à l'origine de la cellule à laquelle elle appartient, sont données par le vecteur réticulaire $\vec{g}$ qui caractérise la cellule. L'orbitale atomique μ de la cellule $\vec{g}$ en position $\vec{s}_\mu$ est donnée par :

$$\chi_\mu^g(\vec{r}) \equiv \chi_l^m(\vec{r} - \vec{s}_\mu - \vec{g}) \quad (\text{II.145})$$

A chaque orbitale atomique peut être associée une fonction de Bloch (BF) correspondante. Les BF's sont notées $\Phi_\mu(\vec{r}, \vec{k})$ et sont données par la somme sur toutes les N cellules du produit de l'orbitale atomique et d'une exponentielle qui introduit la dépendance au point $\vec{k}$ du réseau réciproque :

$$\Phi_\mu(\vec{r}, \vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_g \exp(i\vec{k} \cdot \vec{g}) \chi_\mu(\vec{r} - \vec{s}_\mu - \vec{g}) \quad (\text{II.146})$$

si on translate une BF par un vecteur du réseau quelconque $\vec{g}'$, elle reste identique à un facteur près :

$$\Phi_\mu(\vec{r} + \vec{g}', \vec{k}) = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{g}') \Phi_\mu(\vec{r}, \vec{k}) \quad (\text{II.147})$$

On démontre alors à l'aide de l'équation II.146, en remplaçant $\vec{r}$ par $\vec{r} + \vec{g}'$:

$$\Phi_{\mu}(\vec{r} + \vec{g}', \vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{g}} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{g}) \chi_{\mu}(\vec{r} + \vec{g}' - \vec{s}_{\mu} - \vec{g}) \quad (\text{II.148})$$

On remplace $\vec{g} - \vec{g}'$ par $\vec{g}''$. La sommation sur $\vec{g}$ est étendue à toutes les cellules et s'exprime également comme une sommation sur $\vec{g}''$:

$$\begin{aligned} \Phi_{\mu}(\vec{r} + \vec{g}', \vec{k}) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{g}''} \exp[i\vec{k} \cdot (\vec{g}' + \vec{g}'')] \chi_{\mu}(\vec{r} - \vec{s}_{\mu} - \vec{g}'') \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{g}') \sum_{\vec{g}''} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{g}'') \chi_{\mu}(\vec{r} - \vec{s}_{\mu} - \vec{g}'') \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{g}') \Phi_{\mu}(\vec{r}, \vec{k}) \end{aligned} \quad (\text{II.149})$$

On démontre ainsi la propriété énoncée à l'équation II.147. Si en revanche on translate une BF par un vecteur quelconque du réseau réciproque, noté $\vec{K}$, la fonction ne varie pas :

$$\Phi_{\mu}(\vec{r}, \vec{k} + \vec{K}) = \Phi_{\mu}(\vec{r}, \vec{k}) \quad (\text{II.150})$$

Ce qui découle de la relation II.146 et de la relation II.13 entre les vecteurs des réseaux direct et réciproque. Une autre propriété des fonctions de Bloch est la symétrie $\vec{k} \rightarrow -\vec{k}$ exprimée dans l'égalité suivante :

$$\Phi_{\mu}(\vec{r}, -\vec{k}) = [\Phi_{\mu}(\vec{r}, \vec{k})]^* \quad (\text{II.151})$$

Prenons en effet, le complexe conjugué des deux membres de l'équation II.146 et en se rappelant que les OA sont des fonctions réelles, on obtient :

$$\begin{aligned} [\Phi_{\mu}(\vec{r}, \vec{k})]^* &= \left[\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{g}} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{g}) \chi_{\mu}(\vec{r} - \vec{s}_{\mu} - \vec{g}) \right]^* \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{g}} [\exp(i\vec{k} \cdot \vec{g})]^* \chi_{\mu}(\vec{r} - \vec{s}_{\mu} - \vec{g}) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{g}} \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{g}) \chi_{\mu}(\vec{r} - \vec{s}_{\mu} - \vec{g}) = \Phi_{\mu}(\vec{r}, -\vec{k}) \end{aligned} \quad (\text{II.152})$$

Les orbitales canoniques dans un point donné k sont notés $\psi_v(\vec{r}, \vec{k})$ sont construites comme des combinaisons linéaires de BF en ce point :

$$\psi_v(\vec{r}, \vec{k}) = \sum_{\mu} \alpha_{\mu,v}(\vec{k}) \Phi_{\mu}(\vec{r}, \vec{k}) \quad (\text{II.153})$$

Les coefficients de la combinaison linéaire sont tirés des colonnes de la matrice $A(\vec{k})$ des vecteurs propres du point $\vec{k}$ étudié ; l'indice v indiquant le niveau énergétique. Les orbitales cristallines bénéficient des mêmes propriétés de translation que les BFs, autant dans le réseau direct :

$$\psi_v(\vec{r} + \vec{g}', \vec{k}) = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{g}') \psi_v(\vec{r}, \vec{k}) \quad (\text{II.154})$$

que dans le réseau réciproque :

$$\psi_{\mu}(\vec{r}, \vec{k} + \vec{K}) = \psi_{\mu}(\vec{r}, \vec{k}) \quad (\text{II.155})$$

comme on peut le déduire de la relation II.62. On démontre alors qu'il existe aussi la symétrie $\vec{k} \rightarrow -\vec{k}$

$$\psi_{\mu}(\vec{r}, -\vec{k}) = [\psi_v(\vec{r}, \vec{k})]^* \quad (\text{II.156})$$

En effet, si l'on prend le complexe conjugué des deux membres de l'équation II.153, on obtient :

$$[\psi_v(\vec{r}, \vec{k})]^* = \left[\sum_{\mu} \alpha_{\mu,v}(\vec{k}) \Phi_{\mu}(\vec{r}, \vec{k}) \right]^* = \sum_{\mu} [\alpha_{\mu,v}(\vec{k})]^* [\Phi_{\mu}(\vec{r}, \vec{k})]^* \quad (\text{II.157})$$

En utilisant le résultat de l'équation II.56 et de l'équation II.151, on a :

$$[\psi_v(\vec{r}, \vec{k})]^* = \sum_{\mu} \alpha_{\mu,v}(-\vec{k}) \Phi_{\mu}(\vec{r}, -\vec{k}) = \psi_v(\vec{r}, -\vec{k}) \quad (\text{II.158})$$

dont la dernière relation se déduit de l'équation II.153 en changeant le signe de $\vec{k}$. Dans la suite nous avons utilisé aussi la fonction $u_v(\vec{r}, \vec{k})$, définie par :

$$u_v(\vec{r}, \vec{k}) = \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}) \psi_v(\vec{r}, \vec{k}) \quad (\text{II.159})$$

Les fonctions $u_v(\vec{r}, \vec{k})$ possèdent la propriété d'être périodique dans toutes les cellules.

En effet,

$$\begin{aligned} u_v(\vec{r} + \vec{g}', \vec{k}) &= \exp[-i\vec{k} \cdot (\vec{r} + \vec{g}')] \psi_v(\vec{r} + \vec{g}', \vec{k}) \\ &= \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}) \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{g}') \psi_v(\vec{r} + \vec{g}', \vec{k}) \end{aligned} \quad (\text{II.160})$$

en utilisant la relation II.154 on obtient :

$$u_v(\vec{r} + \vec{g}', \vec{k}) = \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}) \psi_v(\vec{r}, \vec{k}) = u_v(\vec{r}, \vec{k}) \quad (\text{II.161})$$

On démontre alors que les fonctions $u_v(\vec{r}, \vec{k})$ possèdent la symétrie $\vec{k} \rightarrow -\vec{k}$

$$u_v(\vec{r}, -\vec{k}) = [u_v(\vec{r}, \vec{k})]^* \quad (\text{II.162})$$

En effet, en changeant le signe de $\vec{k}$ dans l'équation II.159 et en utilisant l'équation II.156, on a :

$$\begin{aligned} u_v(\vec{r}, -\vec{k}) &= \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \psi_v(\vec{r}, -\vec{k}) = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) [\psi_v(\vec{r}, \vec{k})]^* \\ &= [\exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r})]^* [\psi_v(\vec{r}, \vec{k})]^* = [\exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}) \psi_v(\vec{r}, \vec{k})]^* \\ &= [u_v(\vec{r}, \vec{k})]^* \end{aligned} \quad (\text{II.163})$$

En remplaçant l'équation II.153 dans l'équation II.159, on obtient les fonctions $u_v(\vec{r}, \vec{k})$ exprimées en termes de fonctions de Bloch $\Phi_\mu(\vec{r}, \vec{k})$:

$$u_v(\vec{r}, \vec{k}) = \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}) \sum_{\mu} \alpha_{\mu,v}(\vec{k}) \Phi_\mu(\vec{r}, \vec{k}) \quad (\text{II.164})$$

En remplaçant par l'équation II.146, on exprime les fonctions $u_v(\vec{r}, \vec{k})$ en fonction de OAs :

$$u_v(\vec{r}, \vec{k}) = \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}) \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mu} \alpha_{\mu,v}(\vec{k}) \sum_{\vec{g}} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{g}) \chi_{\mu}(\vec{r} - \vec{s}_{\mu} - \vec{g}) \quad (\text{II.165})$$

Il faut noter que la sommation sur μ s'applique à toutes les OAs de la cellule alors que la sommation sur $\vec{g}$ couvre toutes cellules du cristal. L'équation II.165 est utilisée par la suite.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Rivail, J. L. ; *Eléments de Chimie Quantique*, Interéditions CNRS, 1989
- [2] Keating, P. N. ; *Phys. Rev.* **145**, 637, 1966
- [3] Tersoff, J. ; *Phys. Rev. B* **56**, 632, 1986
- [4] Une revue sur la théorie HF et ses dérivées peut être trouvée dans « *Many Body Theory of solids* » de Inkson, J. C. ; Plenum Press, New York, 1984
- [5] Pisani, C., Busso, M., Capecchi, G., Casassa, S., Dovesi, R., Maschio, L., Zicovich-Wilson, C., Schütz, M.; *J. Chem. Phys.* **122**, 1, 2005
- [6] S. Goedecker, *Handbook of numerical analysis, Special Volume: Computational Chemistry*, édité par Ph. G. Ciarlet et C. Le Bris (Nort Holland, New York) *Chap. 6*, 2003
- [7] Fulde, P.; *Adv. Phys.* **51**, 909, 2002
- [8] Hohenberg, P., Kohn, W. ; *Phys. Rev. B* **136**, 864, 1964
- [9] Kohn, W., Sham, L. S.; *Phys. Rev. A* **145**, 637, 1966
- [10] Stoneham, A. M.; *Defects in solids*, Oxford university Press, Londres, 1975
- [11] Slater, J. C.; *Quantum Theory of Atomic structure*, Vol. 2, Mc Graw Hill, NY, 1960
- [12] Lieb, H. E. ; *Phys. Rev. Letters* **46**, 457, 1981
- [13] Sahni, V., Levy, M.; *Phys. Rev. B* **33**, 3869, 1986
- [14] Baerends, E. J., Gritsenko, O. V.; *J. Phys. Chem. A* **101**, 30, 5383, 1998
- [15] Gunnarson, O., Lundquist, B. I.; *Phys. Rev. B* **13**, 4274, 1976
- [16] Langreth, D. C., Perdrew, J. P.; *Phys. Rev. B* **15**, 2887, 1977
- [17] Harris, J. ; *Phys. Rev. A* **29**, 1648, 1984
- [18] Nagy, Á. ; *Phys. Reports* **298**, 1, 1998
- [19] Gritsenko, O. V., Schipper, P. R. T., Baerends, E. J.; *J. Chem. Phys.* **107**, 5007, 1997
- [20] Schipper, P. R. T., Gritsenko, O. V., Baerends, E. J.; *Phys. Rev. A* **57**, 1729, 1998
- [21] Perdrew, J. P., Wang, Y. ; *Phys. Rev. B* **33**, 8800, 1986
- [22] Perdrew, J. P., Wang, Y. ; *Phys. Rev. B* **40**, 3399, 1989
- [23] Perdrew, J. P., Wang, Y. ; *Phys. Rev. B* **45**, 13244, 1995
- [24] Becke, A. D. ; *Phys. Rev. A* **38**, 3098, 1988
- [25] Lee, C., Yang, W., Parr, R.G.; *Phys. Rev. B* **37**, 785, 1966
- [26] Colle, K., Salvetti, O.; *Theoret. Chim. Acta* **37**, 329, 1975

- [27] Colle, K., Salvetti, O.; *Theoret. Chim. Acta* **53**, 55, 1979
- [28] Neumann, R., Nobes, R. H., Handy, N.C. ; *Mol. Phys.* **87**, 1, 1996
- [29] Vosko, S. H., Wilk, L., Nusair, M. ; *M. Canadian J. Phys.* **58**, 1200, 1980
- [30] Tozer, D. J., Handy, N. C.; *J. Chem. Phys.* **108**, 2545, 1998
- [31] Tozer, D. J., Handy, N. C.; *J. Phys. Chem. A* **94**, 707, 1998
- [32] Tozer, D. J., Handy, N. C.; *J. Phys. Chem. A* **102**, 3162, 1998
- [33] Levy, M. ; *Phys. Rev. A* **26**, 1200, 1982
- [34] English, H, English, R. ; *Phys. Stat. Sol.* **123**, 711, 1983
- [35] English, H, English, R. ; *Phys. Stat. Sol.* **124**, 373, 1983
- [36] Savin, A. ; *Recent developments and applications of modern density functional theory: on degeneracy, near degeneracy and density functional theory*, J. M. Seminario, Elsevier, 1996
- [37] Moscardó, F., Pérez-Jiménez A. J., Sancho-García, J. C., San-Fabián, E.; *Chem. Phys. Letters* **288**, 418, 1998
- [38] Moscardó, F., San-Fabián, E. ; *Phys. Rev. A* **44**, 1549, 1991
- [39] Becke, A. D., Savin, A., Stoll, H., ; *Theoret. Chim. Acta* **91**, 147, 1995
- [40] Perdrew, J. P., Savin, A., Burke, K. ; *Phys. Rev. A* **51**, 4531, 1995
- [41] Szabo, A., Ostlund, N. S., ; *Modern Quantum Chemistry*, Mc Graw Hill, New York, 1993
- [42] Savin, A. ; *Int. J. Quantum Chem.* **S22**, 59, 1988
- [43] Malcom, O. J. N., Mc Dowall, J. ; *Chem. Phys. Letters* **282**, 121, 1998
- [44] Delsole, R., Reining, L., Godby, R. W. ; *Phys. Rev. B* **49**, 8024, 1992
- [45] Hedin, L. ; *Phys. Rev.* **139**, A796, 1965
- [46] Lister, G. M. S., Jones, R, *unpublished* 1988

CHAPITRE III :

PHASE DE BERRY ET POLARISATION MACROSCOPIQUE

INTRODUCTION

La polarisation macroscopique est un concept fondamental de la physique de la matière à partir duquel un grand nombre de phénomènes physiques sont décrits. Pendant longtemps elle a été traitée au travers de modèles simplifiés du style « Clausius – Mossotti », modèles inadaptés à l'étude d'un cristal infini.

En effet, le moment dipolaire d'un système fini quelconque à N électrons à l'état fondamental est une quantité bien définie. Soit Ψ la fonction d'onde décrivant le système et $\rho(\vec{r})$ la densité électronique correspondante, par définition, la contribution électronique au dipôle est donnée par :

$$\langle \mathbf{R} \rangle = \int \vec{r} \cdot \rho(\vec{r}) d\mathbf{r} = \langle \Psi | \hat{\mathbf{R}} | \Psi \rangle, \quad (\text{III.1})$$

où $\hat{\mathbf{R}} = \sum_{i=1}^N \vec{r}_i$. Ce résultat qui semble trivial est une conséquence directe du fait que la fonction d'onde de l'état fondamental d'un système fini à N électrons est de carré sommable et tend vers zéro exponentiellement. Par contre, si l'on considère maintenant un solide macroscopique, la quantité correspondante est la polarisation macroscopique. Idéalement elle est définie comme le dipôle d'un échantillon macroscopique, divisé par son volume. Le problème est que, lorsque l'on utilise l'éq. III.1, l'intégrale est dominée par les phénomènes ayant lieu à la surface de l'échantillon: la connaissance de la distribution électronique dans le cristal n'est pas suffisante pour déterminer le dipôle de manière rigoureuse. Ce résultat peut sembler paradoxal, puisque dans la limite thermodynamique, la polarisation macroscopique doit être une variable intensive, insensible aux effets de surface. La polarisation macroscopique dans le solide doit être déterminée par ce qui se passe dans le cristal. C'est en particulier le cas du modèle de dipôles discrets et bien séparés, de Clausius-Mossotti. Mais les systèmes diélectriques réels sont très différents de ce modèle extrême. La distribution électronique de valence est continue, souvent très délocalisée (particulièrement dans les systèmes diélectriques covalents). La plupart des modèles tentent d'exprimer la polarisation d'un cristal périodique en fonction du moment dipolaire d'une maille unitaire ou quelque chose s'en approchant [1,2]. Ces définitions sont controversées [3], car la polarisation macroscopique du cristal est une observable physique *complètement indépendante* de la distribution de charge périodique du matériau diélectrique cristallin polarisé.

Dans la physique de la matière condensée, le moyen standard de s'affranchir des effets de surface indésirables (effets de bords) est d'adopter les conditions aux limites périodiques par exemple celles de Born-von Karman (BvK). Malheureusement, l'adoption de ces conditions aux limites périodiques ne résout pas le problème de la polarisation. En fait, le dipôle ne peut pas être évalué comme à l'équation III.1 lorsque la fonction d'onde obéit aux conditions aux limites périodiques de BvK: les intégrales sont mal définies en raison de la nature infinie de l'opérateur position. C'est pourquoi le problème de la modélisation de la polarisation macroscopique fut un défi important durant de nombreuses années. Il est maintenant bien établi que la polarisation macroscopique est une manifestation de la phase de Berry [4-6]. Le lien entre la phase de Berry et les effets observables, en particulier la polarisation macroscopique n'a été mis en évidence de façon claire que récemment (1992-1994), après l'avènement de la « théorie moderne » de la polarisation due à King-Smith, Vanderbilt [7,8] et Resta [9]. La phase de Berry est un ingrédient essentiel de toute cette théorie.

Dans ce chapitre je définirai la phase de Berry ainsi que le formalisme et les grandeurs qui découlent de son étude. J'appliquerai alors cette théorie au cas de la polarisation macroscopique d'un cristal, avant de poursuivre par l'étude d'une des propriétés dérivées de la polarisation : la piézoélectricité, la polarisation spontanée et les charges dynamiques de Born.

A - PHASE DE BERRY

La phase de Berry, du nom de l'auteur Michael Berry [10] est synonyme de la phase géométrique en mécanique quantique, bien que des phases analogues existent dans d'autres domaines [11]. Berry s'est rendu compte d'un phénomène très général, conduisant à des effets observables dans plusieurs domaines de la physique. Quelques manifestations de ce que nous appelons maintenant phase de Berry étaient connues (et comprises) auparavant : l'effet Aharonov-Bohm (AB) depuis 1959 [12], et l'effet AB moléculaire du même nom depuis plus longtemps encore. Depuis 1983, de nombreuses publications ont traité de la théorie des phases quantiques géométriques et de leurs applications dans différents domaines. La phase de Berry est omniprésente dans la physique d'aujourd'hui : c'est pour cela qu'elle peut parfois se rapporter à des concepts très différents. Dans ce qui va suivre, je me concentrerai sur les phases quantiques géométriques de systèmes à plusieurs électrons et sur leurs effets observables, et leurs applications. Volontairement, la physique des phénomènes est mise en évidence, peut-être au détriment de la rigueur mathématique; en limitant les termes techniques que l'on peut retrouver dans les revues spécialisées. Même en se limitant aux manifestations observables de la phase de Berry dans les systèmes à plusieurs électrons, il existe plusieurs domaines et phénomènes où la phase de Berry joue un rôle important.

I - FONDAMENTAUX

I.1 - Phase géométrique discrète (de Pancharatnam)

Le concept de phase géométrique est apparu en 1956 dans un article écrit par un jeune physicien indien S. Pancharatnam [4,13], qui fut à l'époque largement ignoré dans le monde occidental. Cet article concernait les phases de faisceaux lumineux mais l'idée de base peut être appliquée avec quasiment peu de changements aux états quantiques de phases d'autres systèmes physiques. Le fait essentiel du travail de Pancharatnam est de considérer des changements de phases discrètes, en désaccord avec les travaux les plus récents, où des changements de phases continues sont utilisées généralement. Plusieurs raisons (qui seront développées par la suite) nous amèneront à considérer l'approche discrète de la phase géométrique comme fondamentale. Nous utiliserons les approches discrètes de Pancharatnam et de Bargmann comme points de départ dans le développement qui va suivre.

Soit un Hamiltonien quantique quelconque dépendant d'un paramètre ξ et la fonction d'onde $|\psi(\xi)\rangle$ caractérisant l'état de ce système. L'équation de Schrödinger correspondante est donnée par:

$$H(\xi)|\psi(\xi)\rangle = E(\xi)|\psi(\xi)\rangle \quad (\text{III.2})$$

où le paramètre ξ est défini dans un domaine approprié: une variable réelle à deux dimensions a été choisie pour illustrer la fig. III.1. On considère pour l'instant le cas général, sans spécifier quel système quantique est décrit par cet Hamiltonien, ni indiquer quelle est la signification physique du paramètre ξ .

Les vecteurs d'état $|\psi(\xi)\rangle$ sont supposés être tous dans le même espace de Hilbert: les fonctions d'ondes obéissant par conséquent aux mêmes conditions limites indépendantes de ξ . Nous supposerons de plus que l'état fondamental $|\psi_0(\xi)\rangle$ n'est pas dégénéré quelque soit la valeur de ξ ; l'indice 0 étant omis dans tout le texte, pour ne pas surcharger les notations.

Nous commencerons par définir la *différence de phase* entre les états propres à deux points ξ différents de la manière la plus classique :

$$e^{-i\Delta\phi_{12}} = \frac{\langle\psi(\xi_1)|\psi(\xi_2)\rangle}{|\langle\psi(\xi_1)|\psi(\xi_2)\rangle|}; \quad (\text{III.3})$$

$$\Delta\phi_{12} = -\text{Im} \log \langle\psi(\xi_1)|\psi(\xi_2)\rangle \quad (\text{III.4})$$

Quel que soit le choix des deux états, les eqs. (III.3) et (III.4) fournissent un $\Delta\phi_{12}$ unique modulo 2π , excepté dans le cas très particulier où les états sont orthogonaux. Cependant, il est clair qu'un tel $\Delta\phi_{12}$, bien qu'étant parfaitement défini, n'a *aucune* signification physique. En mécanique quantique, les fonctions propres sont connues à une phase arbitraire constante près: le choix de cette phase est un choix de jauge. Un simple changement de jauge à ξ_1 et/ou à ξ_2 donnera à $\Delta\phi_{12}$ une valeur arbitraire.

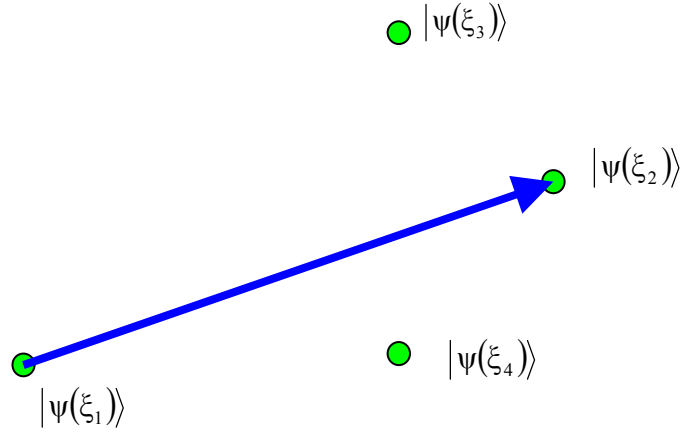


Figure III.1 : Quatre vecteurs d'état, à des valeurs différentes du paramètres ξ . $\Delta\phi_{12}$, comme défini dans le texte, est la différence de phase entre les vecteurs d'états situés aux deux points reliés par la flèche.

Nous continuons maintenant en choisissant un nombre fini de points ξ , et la différence de phase totale le long d'un chemin fermé qui les joint dans un certain ordre, comme le montre la figure III.2 :

$$\begin{aligned} \gamma &= \Delta\phi_{12} + \Delta\phi_{23} + \Delta\phi_{34} + \Delta\phi_{41} \\ &= -\text{Im} \log \langle \psi(\xi_1) | \psi(\xi_2) \rangle \langle \psi(\xi_2) | \psi(\xi_3) \rangle \langle \psi(\xi_3) | \psi(\xi_4) \rangle \langle \psi(\xi_4) | \psi(\xi_1) \rangle \end{aligned} \quad (\text{III.5})$$

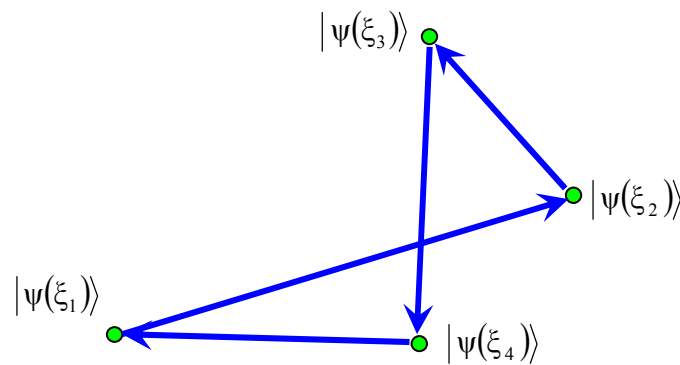


Figure III.2 Un chemin fermé dans l'espace paramétré.

Cette fois, toutes les jauges ou phases arbitraires s'annulent deux à deux, la phase totale γ étant devenue une quantité invariante de jauge.

Le raisonnement précédent très simple conduit à un résultat d'une très grande importance physique : en fait, une quantité invariante de jauge est potentiellement une observable physique.

Nous sommes habitués à considérer tout effet observable en mécanique quantique comme la valeur propre (ou la valeur attendue) d'un opérateur Hamiltonien: ici nous aurons affaire à une observable de nature différente.

I.2 - Phase géométrique de Berry

Nous allons maintenant définir la phase de Berry continue la plus employée comme un cas limite en partant du cas discret considéré plus haut. Supposons que nous ayons un parcours fermé régulier C dans le domaine paramétré, comme dans la figure III.3, et que nous la parcourions à l'aide de points lui appartenant. En utilisant l'équation (III.3), la différence de phase entre deux points successifs s'écrit :

$$e^{-i\Delta\varphi_{12}} = \frac{\langle \psi(\xi) | \psi(\xi + \Delta\xi) \rangle}{|\langle \psi(\xi) | \psi(\xi + \Delta\xi) \rangle|} \quad (\text{III.6})$$

Si nous supposons que la jauge est choisi de telle sorte que la phase varie de manière *différentielle* le long du chemin, alors à partir de l'équation (III.6), on obtient :

$$-i\Delta\varphi \approx \langle \psi(\xi) | \nabla_{\xi} \psi(\xi) \rangle \cdot \Delta\xi \quad (\text{III.7})$$

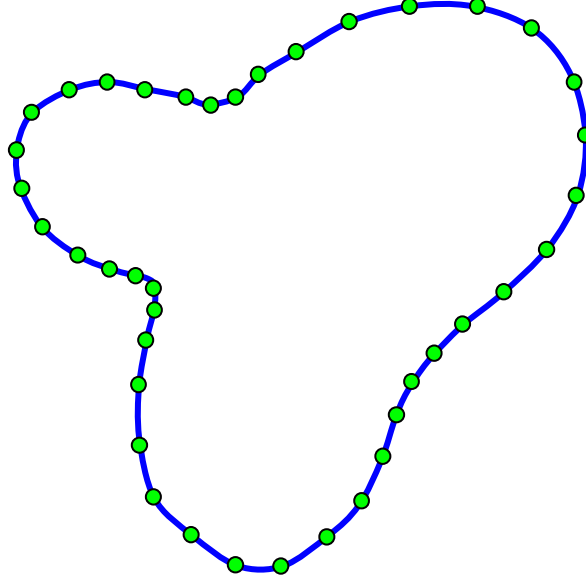


Figure III.3 : Une courbe fermée dans l'espace paramétré, et les points parcourus

Dans le cas limite où les points sont nombreux et rapprochés sur le parcours fermé, la différence de phase totale γ définie auparavant converge vers une intégrale :

$$\gamma = \sum_{s=1}^M \Delta\varphi_{s,s+1} \rightarrow \oint_C d\varphi \quad (\text{III.8})$$

où le différentiel linéaire $d\varphi$ s'écrit :

$$d\varphi = i \langle \psi(\xi) | \nabla_{\xi} \psi(\xi) \rangle d\xi \quad (\text{III.9})$$

Les vecteurs d'état étant supposés normalisés quel que soit ξ , le différentiel linéaire est un *réel*. La phase de Berry γ est donc définie comme l'intégrale fermée sur C du différentiel linéaire $d\varphi$, définie dans un certain domaine paramétré par l'équation (III.9), et qui sera appelée connexion de Berry dans ce qui suit. Lorsqu'un γ est trop important, la forme différentielle ne peut évidemment pas être appliquée. Puisqu'il n'y a pas d'ambiguïté ici, nous appellerons aussi connexion de Berry au vecteur de champ réel $i \langle \psi(\xi) | \nabla_{\xi} \psi(\xi) \rangle$, défini dans le domaine paramétré et qui n'est pas conservateur (excepté dans des cas triviaux). Comme dans le cas discret souligné précédemment, γ est une quantité invariante de jauge et est ainsi potentiellement une observable.

II - CALCUL DE LA PHASE DE BERRY

On peut montrer qu'une implémentation directe de la théorie de la perturbation ne peut pas conduire à une phase de Berry. L'approche discrète du paragraphe I.1, en revanche, est l'outil pratique utilisé lors de la modélisation. Les phases de Berry dans la matière condensée sont évaluées de manière routinière de la façon suivante :

$$\gamma = \sum_{s=1}^M \Delta \varphi_{s,s+1} = \text{Im} \log \prod_{s=1}^M \langle \psi(\xi_s) | \psi(\xi_{s+1}) \rangle \quad (\text{III.10})$$

dans la limite où M est grand. Cette expression, en sus de son utilité, est aussi importante en tant que principe. La formulation discrète est plus générale que la formulation continue (plus commune [11]), puisqu'elle *ne suppose pas* une quelconque régularité de la phase le long du chemin. En fait, suivant cette approche discrète, on a une phase γ limitante bien définie même si la phase de $|\psi(\xi + \Delta\xi)\rangle$ est autorisée à varier de façon discontinue pour $\Delta\xi \rightarrow 0$. La possibilité de différentiation de la phase locale n'est plus nécessaire pour définir une phase de Berry le long d'un chemin continu.

Un comportement pathologique de la phase locale a une incidence sur les travaux numériques, et se manifeste lors de la modélisation pratique. Supposons que l'état $|\psi(\xi)\rangle$ soit obtenu par une diagonalisation numérique d'une base finie. Alors, la phase à chaque point ξ est choisie – essentiellement au hasard – par la routine de diagonalisation, et ne possède aucune régularité lorsque l'ensemble devient de plus en plus dense. Néanmoins, la phase γ définie à l'équation (III.10) converge vers une valeur significative.

Le rôle de la théorie de la perturbation peut être rétabli si, plutôt que de définir γ comme l'intégrale bouclée de la connexion, elle est décrite comme l'intégrale de surface de la courbure. En fait, cette dernière quantité, étant invariante de jauge, peut être exprimée sans dommage au travers de la théorie de la perturbation, à l'aide de la jauge de transport parallèle non présentée ici. On peut alors écrire l'équation

$$Y_{\alpha\beta}(\xi) = -2 \text{Im} \sum_{n \neq 0} \frac{\langle \psi_0(\xi) | \partial H(\xi) / \partial \xi_\alpha | \psi_n(\xi) \rangle \langle \psi_n(\xi) | \partial H(\xi) / \partial \xi_\beta | \psi_0(\xi) \rangle}{[E_0(\xi) - E_n(\xi)]^2}. \quad (\text{III.11})$$

Cette expression pourrait être implémentée, bien que son intérêt calculatoire soit très limité : cela requiert de calculer tout les états excités à chaque ξ .

L'expression à l'équation III.11 montre que la courbure est singulière pour des valeurs de ξ où l'état fondamental est dégénéré avec le premier état excité. Cette observation a d'importantes conséquences, en particulier dans les cas où la fonction d'onde peut être réelle. Dans ce cas, la phase de Berry sur une courbe C peut prendre la valeur $\gamma = \pi$ seulement si C encercle ces points dégénérés. Il en découle que si ξ est un paramètre à d dimensions, la quantité de points singuliers de la courbure doit être au moins à $d - 2$ dimensions afin d'assurer une connectivité multiple, et ainsi conduire à une phase de Berry non triviale. En revanche, dans les cas où la fonction d'onde doit être complexe, il n'est pas nécessaire d'avoir des singularités pour obtenir des phases de Berry non triviales.

III - SOLIDES CRISTALLINS ET PHASE DE ZAK

Dans ce paragraphe, je traiterai le cas des systèmes électroniques cristallins (ou, plus généralement, condensés). Les conditions aux limites choisie pour résoudre l'équation de Schrödinger pour la matière condensée sont celles de Born Von Karman (BvK): le système n'a pas de surface, et toutes les propriétés sont par définition celles du cristal. Ces conditions aux limites reviennent à choisir spécifiquement l'espace de Hilbert auquel appartiennent les fonctions d'onde, et sont à l'origine de l'apparition de phases de Berry en physique des phases condensées.

Considérons le cas d'électrons indépendants d'un système cristallin. En raison de la périodicité et des conditions aux limites de BvK, les orbitales prennent la forme d'orbitales de Bloch :

$$\psi_{\vec{n}\vec{k}}(\vec{r} + \vec{\tau}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{\tau}} \psi_{\vec{n}\vec{k}}(\vec{r}) \quad (\text{III.12})$$

où $\vec{\tau}$ représente une translation dans la maille et $\vec{k}$ est une variable continue dans la limite thermodynamique dans l'espace réciproque. Les orbitales de Bloch sont solutions d'une équation de Schrödinger à champ moyen (Hartree-Fock [14] ou Kohn-Sham [15]) :

$$\left[\frac{1}{2m} p^2 + V(\vec{r}) \right] \psi_{\vec{n}\vec{k}}(\vec{r}) = \epsilon_n(\vec{k}) \psi_{\vec{n}\vec{k}}(\vec{r}) \quad (\text{III.13})$$

où, pour des raisons de simplicité, on suppose le potentiel *local*.

Il n'y a cependant pas de complication majeure en utilisant un potentiel non local, nécessaire pour les calculs avec des pseudopotentiels [16], ou pour traiter l'échange de Fock [14,17]. Il faut noter que l'on utilise un Hamiltonien indépendant de $\vec{k}$ à l'équation III.13, mais des conditions aux limites dépendant de $\vec{k}$ (quasi périodique dans la maille élémentaire) à l'équation III.12.

Les fonctions de Bloch peuvent être réécrites comme :

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad (\text{III.14})$$

où u obéit à des conditions aux limites *périodiques* dans la maille élémentaire :

$$u_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{\tau}) = u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad (\text{III.15})$$

L'équation de Schrödinger prend alors la forme :

$$\left[\frac{1}{2m} (\vec{p} + \hbar\vec{k})^2 + V(\vec{r}) \right] u_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \varepsilon_n(\vec{k}) u_{n\vec{k}}(\vec{r}). \quad (\text{III.16})$$

Tout ceci permet de souligner le double rôle des conditions aux limites pour une telle transformation. En passant des équations III.12 et III.13 aux équations III.15 et III.16 on utilise un Hamiltonien dépendant de $\vec{k}$ avec des conditions aux limites indépendantes de $\vec{k}$ afin de résoudre le problème aux valeurs propres. C'est le cas typique pour lequel il est nécessaire d'étudier l'apparition possible d'une phase géométrique: le Hamiltonien dépend d'un paramètre, tandis que les vecteurs propres se situent tous dans le même espace de Hilbert (puisqu'ils obéissent à des conditions aux limites indépendante au paramètre). *On identifie donc le paramètre ξ au vecteur de Bloch $\vec{k}$.*

D'après la formulation générale, la connexion de Berry de la $n^{\text{ième}}$ bande est :

$$\vec{\chi}(\vec{k}) = i \langle u_{n\vec{k}} | \nabla_{\vec{k}} u_{n\vec{k}} \rangle \quad (\text{III.17})$$

la courbure correspondante s'écrivant:

$$Y_{\alpha\beta}(\vec{k}) = \frac{\partial}{\partial q_\alpha} \chi_\beta(\vec{k}) - \frac{\partial}{\partial q_\beta} \chi_\alpha(\vec{k}) = -2\text{Im} \left\langle \frac{\partial}{\partial k_\alpha} u_{n\vec{k}} \left| \frac{\partial}{\partial k_\beta} u_{n\vec{k}} \right. \right\rangle \quad (\text{III.18})$$

Ce tenseur antisymétrique peut être écrit sous forme vectorielle :

$$\Omega_{\alpha}(\vec{k}) = \frac{1}{2} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} Y_{\beta\gamma}(\vec{k}) = -\epsilon_{\alpha\beta\gamma} \operatorname{Im} \left\langle \frac{\partial}{\partial k_{\beta}} u_{n\vec{k}} \left| \frac{\partial}{\partial k_{\gamma}} u_{n\vec{k}} \right. \right\rangle \quad (\text{III.19})$$

ou avec une notation plus compacte :

$$\Omega(\vec{k}) = -\operatorname{Im} \langle \nabla_{\vec{k}} u_{n\vec{k}} | \times | \nabla_{\vec{k}} u_{n\vec{k}} \rangle = i \langle \nabla_{\vec{k}} u_{n\vec{k}} | \times | \nabla_{\vec{k}} u_{n\vec{k}} \rangle \quad (\text{III.20})$$

La courbure est invariante de jauge et ainsi, correspond en principe à une observable physique.

B - THEORIE DITE « MODERNE » DE LA POLARISATION

I - POLARISATION MACROSCOPIQUE DANS LES MATERIAUX DIELECTRIQUES

Comme je l'ai rappelé précédemment, le moment dipolaire de n'importe quel système fini à N électrons dans son état fondamental est une quantité bien définie. Si l'on considère maintenant un solide macroscopique, la quantité correspondante est la polarisation macroscopique, qui est un concept essentiel dans toutes les descriptions phénoménologiques des diélectriques [18]: cette quantité est idéalement définie comme le dipôle d'un échantillon macroscopique, divisé par son volume. Le problème est que, quand on utilise l'équation :

$$\langle \mathbf{R} \rangle = \int \mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \langle \Psi | \hat{\mathbf{R}} | \Psi \rangle \quad (\text{III.21})$$

où $\hat{\mathbf{R}} = \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i$, l'intégrale est dominée par ce qui se passe à la surface de l'échantillon: la connaissance de la distribution électronique interne du cristal est insuffisante pour pouvoir déterminer le dipôle de façon précise. Cela semble paradoxal, puisque à la limite thermodynamique, la variation de la polarisation doit être une grandeur intensive, insensible aux effets de surface.

La variation de la polarisation macroscopique dans le cristal doit être déterminée par ce qui « se passe » dans le cristal même. C'est le cas si l'on suppose un modèle de dipôles discrets et bien séparés, à la Clausius-Mossotti. Cependant, les véritables diélectriques sont très différents de ce modèle extrême. La distribution électronique des orbitales de valence est continue, et souvent très délocalisée (particulièrement dans les diélectriques covalents). Dans la littérature spécialisée, on a souvent expliqué la polarisation d'un cristal périodique au travers du moment dipolaire d'une cellule unité [1,2]. Ces définitions sont controversées et souvent présentées comme incorrectes [3]. En effet, la polarisation macroscopique du cristal est une observable complètement indépendante de la distribution périodique des charges du diélectrique cristallin polarisé.

Expérimentalement, la polarisation absolue d'un cristal dans un état donné n'a jamais été mesurée comme une propriété du cristal, indépendamment de la terminaison de l'échantillon. A l'inverse, des propriétés dérivées de la polarisation du cristal sont par définition des variations de la polarisation selon une perturbation donnée. C'est en particulier le cas de la pyroélectricité, la piézoélectricité, des charges effectives (pour les réseaux dynamiques) et de la polarisation spontanée. Nous illustrons le concept principal dans le cas de l'effet piézoélectrique : deux illustrations possibles de celui-ci sont schématiquement représentées à la figure III.4.

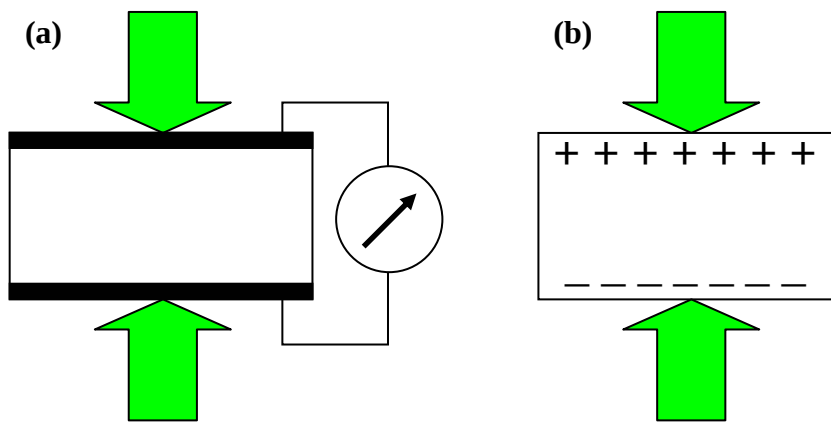


Figure III.4 : Deux illustrations de l'effet piézoélectrique : **(a)** L'échantillon dans un petit condensateur, et le courant est mesuré. **(b)** L'échantillon est isolé

Dans **(a)** le cristal est soumis à une contrainte de manière uniaxiale (le long d'un axe piézoélectrique) tout en étant contenu dans un condensateur ; dans **(b)** l'échantillon est soumis à une contrainte tout en restant isolé. Si l'on se place dans le cas **(a)**, on note que le phénomène se manifeste comme un courant traversant l'échantillon, tandis que rien de particulier ne se passe en surface. Ainsi le courant qui parcourt le fil électrique est la quantité actuellement mesurée expérimentalement. Dans le cadre de la théorie moderne de la polarisation, la phase de la fonction d'onde apporte des informations relatives au courant circulant dans le cristal, il n'est donc pas surprenant qu'une phase invariante de jauge intervienne dans la description théorique de la polarisation électronique.

La figure III.4 (a) aide aussi à bien comprendre l'origine de la phase de Berry. Le système quantique est en interaction avec un dispositif externe et soumis à celui-ci. Nous pouvons étudier ce système quantique comme s'il était isolé. L'interaction « avec le reste de l'Univers » entraîne une phase non triviale qui est observable (article de Berry [4]). Ainsi, cette phase de Berry mesure convenablement la polarisation piézoélectrique. Cet état de fait doit être opposé à la figure III.4 (b), où le système quantique est isolé et où il ne peut y avoir de phase de Berry: la polarisation peut être évaluée à partir du module de la fonction d'onde, comme à l'équation III.21. Le point marquant étant que l'effet apparaît comme un phénomène de surface, alors que la polarisation piézoélectrique doit être une quantité intensive du cristal.

II - LA POLARISATION COMME UNE PHASE DE BERRY

Comme nous l'avons déjà souligné plus haut, la voie classique pour se débarrasser des effets de surface indésirables est d'adopter des conditions limites périodiques de type BvK. Cela rend l'équation III.21 inadaptée, les intégrales étant mal définies en raison de la nature illimitée de l'opérateur position. C'est pour cela que le calcul de la polarisation macroscopique fut un énorme défi à relever pour la théorie de la structure électronique, et ce pendant de nombreuses années [3]. L'avancée majeur eut lieu en 1992, lorsque le problème fut approché essentiellement du point de vue de la fig. III.4 (a). Une définition basée sur les fonctions d'ondes, et non sur les charges, fut proposée [19]. Cette définition qui avait une limite thermodynamique bien définie, pouvait être utilisée sans difficultés. Dans les mois qui suivirent, une théorie dite « moderne de la polarisation macroscopique » basée sur la phase de Berry dans les diélectriques cristallins fut complètement établie grâce au travail de King-Smith, Vanderbilt et Resta [7,9,20]. La présentation qui est faite ici est basée sur les dernières avancées en la matière.

L'intérêt essentiel de cette approche réside dans le fait que, lorsque l'hamiltonien électronique varie de manière adiabatique, la différence de phase totale est corrélée au courant électrique traversant l'échantillon. Si l'on se réfère à l'exemple de la figure III.4 (a), c'est exactement ce dont on a besoin pour définir la polarisation macroscopique.

Toutes les différentes versions de la théorie, y compris celle présentée ici, concernent les phénomènes où la polarisation macroscopique est induite par une source autre qu'un champ électrique. La théorie moderne, basée sur la phase de Berry, ne concerne que le cas de la **polarisation induite à champ nul**, comme par exemple la piézoélectricité directe, les charges

effectives pour les réseaux dynamiques, et la polarisation spontanée. Dans le cadre de cette thèse, nous ne nous intéressons pas au problème de l'évaluation des constantes diélectriques. Différentes approches non basées sur la phase de Berry peuvent être utilisées, comme la théorie bien établie de la réponse linéaire [21-27], ou d'autres plus innovantes basées sur les fonctions localisées non présentées ici.

II.1 - Formulation de King-Smith et Vanderbilt

Le point de départ de la formulation de King-Smith et Vanderbilt (KSV) est de considérer la variation de polarisation ΔP qui se manifeste lors d'une transformation adiabatique. En effet, comme nous l'avons déjà vu, expérimentalement, la variation de polarisation électrique dans les solides peut être induite par de nombreux moyens, comme par exemple l'application d'une contrainte (piézoélectricité) ou l'effet de la variation de la température (pyroélectricité).

Soit la variation de polarisation électronique par unité de volume d'un cristal induite par une transformation adiabatique du potentiel de Kohn-Sham auto-cohérent. Une variable arbitraire pouvant prendre les valeurs 0 et 1 pour les valeurs initiale et finale du potentiel respectivement, est utilisée comme paramètre de la transformation adiabatique du potentiel. KSV ont développé un formalisme applicable aux calculs de ΔP , lorsque le champ électrique E est nul, et dans le cas où on s'intéresse à un matériau isolant. La variation de la polarisation en fonction du paramètre λ est donnée par la relation:

$$\frac{\partial P_\alpha}{\partial \lambda} = -\frac{ifq_e\hbar}{N\Omega m_e} \sum_{\vec{k}} \sum_{n=1}^M \sum_{m=M+1}^{\infty} \frac{\langle \psi_{kn}^{(\lambda)} | \hat{p}_\alpha | \psi_{km}^{(\lambda)} \rangle \langle \psi_{km}^{(\lambda)} | \partial V_{KS}^{(\lambda)} / \partial \lambda | \psi_{kn}^{(\lambda)} \rangle}{(\epsilon_{kn}^{(\lambda)} - \epsilon_{km}^{(\lambda)})^2} + c.c. \quad (III.22)$$

avec α est une direction cartésienne, m_e et q_e respectivement la masse et la charge de l'électron, N le nombre de maille unitaire dans le cristal, Ω le volume de la maille unitaire.

Le nombre d'états occupés dans la bande de valence est représenté par f (dans les systèmes à dégénérescence de spin $f = 2$), M le nombre de bandes occupées, $\hat{p}$ est l'opérateur moment, et $V_{KS}^{(\lambda)}$ est le potentiel de Kohn-Sham.

Une variante de l'équation (III.22) a également été donnée par Resta [19] qui propose que la variation totale de polarisation par unité de volume entre l'état du système caractérisé par $\lambda=0$ et $\lambda=1$, ΔP , soit déterminée par :

$$\Delta P = \int_0^1 \left(\frac{\partial P}{\partial \lambda} \right) d\lambda \quad (\text{III.23})$$

Physiquement, ΔP se rapporte au courant de polarisation parcourant le solide. Il est surprenant que la variation de polarisation puisse être déterminée sans décrire de façon explicite comment se termine le cristal. L'un des points central de la formulation de KSV est d'avoir montré que la variation de la polarisation est une propriété intrinsèque du cristal. En introduisant un ensemble de fonctions périodiques, $u_{\vec{k}n}^{(\lambda)}$, avec un choix de phase tel que les $u_{\vec{k}n}^{(\lambda)}$ soit analytiques en $\vec{k}$ et en λ , les éléments matriciels de l'équation (III.22) peuvent être réécrits de la manière suivante:

$$\langle \psi_{\vec{k}n}^{(\lambda)} | \hat{p}_\alpha | \psi_{\vec{k}m}^{(\lambda)} \rangle = \frac{m_e}{\hbar} \langle u_{\vec{k}n}^{(\lambda)} | \frac{\partial}{\partial k_\alpha}, \hat{H}_{\vec{k}}^{(\lambda)} | u_{\vec{k}m}^{(\lambda)} \rangle \quad (\text{III.24})$$

et

$$\langle \psi_{\vec{k}n}^{(\lambda)} | \frac{\partial V_{KS}^{(\lambda)}}{\partial \lambda} | \psi_{\vec{k}m}^{(\lambda)} \rangle = \langle u_{\vec{k}n}^{(\lambda)} | \frac{\partial}{\partial \lambda}, \hat{H}_{\vec{k}}^{(\lambda)} | u_{\vec{k}m}^{(\lambda)} \rangle \quad (\text{III.25})$$

où $\hat{H}_{\vec{k}}^{(\lambda)}$ est le Hamiltonien périodique :

$$\hat{H}_{\vec{k}}^{(\lambda)} = \left(\frac{1}{2m_e} \right) (-i\hbar \nabla + \hbar \vec{k})^2 + V_{KS}^{(\lambda)}(\vec{r}) \quad (\text{III.26})$$

En substituant les équations (III.24) et (III.25) dans l'équation (III.22), il est possible de montrer par analogie avec la référence [28] :

$$\Delta P_\alpha = - \left(\frac{ifq_e}{8\pi^3} \right) \sum_{n=1}^M \int_{BZ} d\vec{k} \int_0^1 \left[\left\langle \frac{\partial u_{\vec{k}n}^{(\lambda)}}{\partial k_\alpha} \middle| \frac{\partial u_{\vec{k}n}^{(\lambda)}}{\partial \lambda} \right\rangle - \left\langle \frac{\partial u_{\vec{k}n}^{(\lambda)}}{\partial \lambda} \middle| \frac{\partial u_{\vec{k}n}^{(\lambda)}}{\partial k_\alpha} \right\rangle \right] d\lambda \quad (\text{III.27})$$

où l'intégrale sur $\vec{k}$ s'étend sur n'importe quelle maille primitive de l'espace réciproque.

On peut montrer que pour un système à une dimension de période a , le théorème de Stokes permet d'écrire la variation de polarisation par unité de longueur comme:

$$\Delta P = -\frac{f q_e}{2\pi} \sum_{n=1}^M \left[i \oint_C \sum_{j=1}^2 d\vec{\tau}_j \left\langle u_{\vec{k}n}^{(\lambda)} \left| \frac{\partial}{\partial \vec{\tau}_j} \right| u_{\vec{k}n}^{(\lambda)} \right\rangle \right] \quad (\text{III.28})$$

où $\vec{\tau}$ est un vecteur à deux composantes (λ, k) et le chemin d'intégration C est le long de la boucle de l'espace τ $(0, \pi/a) \rightarrow (1, \pi/a) \rightarrow (1, -\pi/a) \rightarrow (0, -\pi/a) \rightarrow (0, \pi/a)$.

La quantité entre crochets peut être définie comme la variation de la phase de Berry pour une évolution adiabatique de la fonction d'onde périodique le long du chemin C . Le contour de l'intégrale de l'éq. (III.28) est quantifiée dans le cas spécifique où le potentiel est le même en $\lambda = 1$ et $\lambda = 0$ (conditions de BVK). Dans ces conditions, la quantité entre crochets mesure la variation de la phase de la fonction d'onde en tous les points de l'espace réel lorsque (λ, k) est situé autour de C . Les parties périodiques de la fonction d'onde peuvent alors être choisies afin d'être analytiques en λ et k , le changement de phase devant être un multiple de 2π . On en conclut alors que la polarisation par unité de longueur d'un système à une dimension peut uniquement varier par un multiple entier de $f q_e$ lors d'une transformation adiabatique du Hamiltonien pour lequel $V_{KS}^{(0)} = V_{KS}^{(1)}$. Ce résultat est généralisable à un système à trois dimensions.

En effet, la signification physique de l'équation (III.27) peut être plus explicite si on utilise une jauge où les fonctions d'ondes sont périodiques dans l'espace réciproque, i.e., $\psi_{\vec{k},n}^{(\lambda)}(\vec{r}) = \psi_{\vec{k}+\vec{G},n}^{(\lambda)}(\vec{r})$ pour tous les vecteurs de la maille réciproque $\vec{G}$.

Par rapport aux fonctions périodiques, dans une telle jauge, on a :

$$u_{\vec{k},n}^{(\lambda)}(\vec{r}) = e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k}+\vec{G},n}^{(\lambda)}(\vec{r}) \quad (\text{III.29})$$

On remarque que la condition de jauge de l'équation (III.29) ne définit pas uniquement la phase des fonctions d'onde.

En intégrant par parties l'équation (III.27) on obtient :

$$\Delta P_\alpha = \frac{ifq_e}{8\pi^3} \sum_{n=1}^M \int_{BZ} \left\{ \left[\left\langle u_{\vec{k}n}^{(\lambda)} \left| \frac{\partial}{\partial k_\alpha} \right| u_{\vec{k}n}^{(\lambda)} \right\rangle \right]_0^1 - \int_0^1 \frac{\partial}{\partial k_\alpha} \left\langle u_{\vec{k}n}^{(\lambda)} \left| \frac{\partial}{\partial \lambda} \right| u_{\vec{k}n}^{(\lambda)} \right\rangle d\lambda \right\} d\vec{k} \quad (III.30)$$

Avec ce choix de jauge, $\left\langle u_{\vec{k}n}^{(\lambda)} \left| \frac{\partial}{\partial \lambda} \right| u_{\vec{k}n}^{(\lambda)} \right\rangle$ est périodique en $\vec{k}$.

Le gradient de cette quantité intégrée sur la zone de Brillouin (BZ) est alors nul, la contribution du second terme de l'équation (III.30) est donc nulle. Pour la jauge périodique, on arrive ainsi à la conclusion :

$$\Delta P = P^{(1)} - P^{(0)} \quad (III.31)$$

où

$$P_\alpha^{(\lambda)} = \frac{ifq_e}{8\pi^3} \sum_{n=1}^M \int_{BZ} \left\langle u_{\vec{k}n}^{(\lambda)} \left| \frac{\partial}{\partial k_\alpha} \right| u_{\vec{k}n}^{(\lambda)} \right\rangle d\vec{k} \quad (III.32)$$

L'intégrale de la partie droite de l'équation (III.32) est étroitement liée à la phase de Berry d'une bande n , quantité récemment introduite par Zak et al. [5,29].

En reprenant le cas où le Hamiltonien en $\lambda = 0$ et $\lambda = 1$ est le même, $u_{\vec{k}n}^{(0)}(\vec{r})$ et $u_{\vec{k}n}^{(1)}(\vec{r})$ peuvent différer au plus d'un facteur de phase, de sorte que :

$$u_{\vec{k}n}^{(1)}(\vec{r}) = e^{i\theta_{\vec{k}n}} u_{\vec{k}n}^{(0)}(\vec{r}). \quad (III.33)$$

Dans cette limite, l'équation (III.31) se réduit en :

$$\Delta P_\alpha = - \left(\frac{fq_e}{8\pi^3} \right) \sum_{n=1}^M \int_{BZ} \frac{\partial \theta_{\vec{k}n}}{\partial k_\alpha} d\vec{k} \quad (III.34)$$

Avec ce choix de jauge périodique, $e^{i\theta_{\vec{k}n}}$ doit être périodique en $\vec{k}$.

Dans ces circonstances, la forme la plus générale de l'angle de phase est $\theta_{\vec{k}n} = \beta_{\vec{k}n} + \vec{k} \cdot \vec{R}_n$, où $\beta_{\vec{k}n}$ est périodique en $\vec{k}$.

On doit alors en conclure que :

$$\Delta P = \left(\frac{f q_e}{\Omega} \right) \sum_{n=1}^M \vec{R}_n . \quad (\text{III.35})$$

La variation de polarisation par unité de volume pour des chemins pour lesquels le Hamiltonien revient à lui-même est ainsi quantifiée par unités de $(f q_e / \Omega) \vec{R}$. Un cas simple à considérer est l'amplitude de ΔP pour des chemins de la forme $V_{KS}^{(\lambda)}(\vec{r}) = V_{KS}^{(0)}(\vec{r} - \lambda \vec{R})$, ce qui correspond physiquement à une translation du cristal. Dans ce cas, on peut vérifier par un calcul explicite que l'équation (III.31) conduit à $\Delta P = (f q_e / \Omega) M \vec{R}$, ce qui est attendu pour les états physiques.

Les équations (III.31) et (III.35), montrent le résultat remarquable obtenu par King-Smith et Vanderbilt, à savoir que ΔP dans les cristaux peut être principalement déterminé, avec un facteur de $(f q_e / \Omega) \vec{R}$, à partir de la connaissance des fonctions d'onde de Kohn-Sham des bandes de valence pour $\lambda = 0$ et $\lambda = 1$. En pratique, le facteur arbitraire $(f q_e / \Omega) \vec{R}$ peut souvent être éliminé, car on s'intéresse généralement aux variations de polarisation pour lesquelles $|\Delta P| \ll |(f q_e / \Omega) \vec{R}|$ où $\vec{R}_1$ est le plus petit vecteur de maille de l'espace réel non nul. En d'autres cas, toutes les incertitudes introduites par ce facteur pourront toujours être éliminées en divisant la variation du Hamiltonien par un certain nombre de sous intervalles.

II.2 - Contribution de Resta

Nous avons vu que c'est la différence de phase totale qui apparaît comme le paramètre majeur permettant de définir la polarisation électronique macroscopique. Nous avons également déjà souligné que plusieurs définitions de la polarisation macroscopique existent dans la littérature, certaines controversées, soit à cause de leur caractère non général, soit parce qu'elles ne conduisent pas à des quantités mesurables dans la pratique, ou même encore parce qu'elles dépendent du modèle utilisé.

Une définition alternative proposée par Resta [9], consiste à considérer un échantillon fini de matière et à définir la polarisation P comme le moment dipolaire par unité de volume.

$$P = \frac{1}{V} \left[-e \sum_l Z_l \vec{R}_l + \int \vec{r} \rho(\vec{r}) d\vec{r} \right] \quad (\text{III.36})$$

avec e : charge électronique

V : volume de l'échantillon

l : sommation sur tous les sites ioniques

$-eZ_l$: charges ioniques moyennes

$\rho(r)$: densité de charge électronique

Une telle définition de la polarisation conduit à une quantité qui dépendra de la troncature et de la forme de l'échantillon, et ne sera pas par conséquent une propriété intrinsèque du cristal. Cependant, dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, en représentant la différence de polarisation comme la somme des contributions nucléaire et électronique:

$$\Delta P = \Delta P_{\text{nucl}} + \Delta P_{\text{el}} \quad (\text{III.37})$$

chacun de ces deux termes pris séparément dépend du choix de l'origine dans la maille cristalline, mais la somme des deux termes est une observable du cristal.

Resta [9] a montré que la contribution électronique de ΔP peut s'exprimer comme une intégrale dépendant du temps et fonction du courant macroscopique $J_{\text{el}}(t)$ transporté par le système électronique.

$$\Delta P_{\text{el}} = \int_0^{\Delta t} dt J_{\text{el}}(t) \quad (\text{III.38})$$

Ce résultat fondamental de la théorie moderne de la polarisation électronique peut s'exprimer par :

$$J_{\text{el}}(t) = \frac{e}{2\pi} \gamma \quad (\text{III.39})$$

avec J_{el} , le flux du courant macroscopique à travers l'échantillon, et la phase de Berry γ est évaluée en utilisant les vecteurs d'onde instantanés adiabatiques.

Le résultat intégré étant :

$$\Delta P_{el} = \frac{e}{2\pi} [\gamma(\Delta t) - \gamma(0)] \quad (III.40)$$

Ce résultat est géométrique en nature, dans ce sens qu'il dépend uniquement de l'état final (1) et de l'état initial (0) du cristal et non des évolutions à des temps intermédiaires.

III - QUELQUES PROPRIETES DERIVEES DE LA POLARISATION

Dans la nature, certains solides cristallins possèdent des propriétés électriques dues à la présence, l'apparition ou la variation d'un dipôle électrique macroscopique. De nombreux facteurs tant internes qu'externes au cristal, peuvent être à l'origine de ses propriétés électriques : changement de phase en fonction de la température, défauts de structure ou substitutions, pression ou tension mécanique externe appliquée.

Afin que la présence d'un dipôle électrique macroscopique soit possible, il est nécessaire mais pas suffisant que certaines conditions de symétrie soient remplies. Si un cristal possède un centre d'inversion, il ne peut y avoir de dipôle électrique induit et encore moins de dipôle permanent. Parmi les trente deux groupes de symétrie classique, douze possèdent un centre d'inversion et ne peuvent donner lieu à la création d'un phénomène électrique dans le cristal. Les cristaux appartenant aux vingt classes non centrosymétriques restantes peuvent par contre posséder un dipôle électrique et dans ce cas aussi, la symétrie déterminera si le cristal possède ou non une direction privilégiée pouvant générer un dipôle, ou s'il en existe plusieurs.

D'une façon générale, le phénomène électrique le plus courant se divise en trois catégories:

- **Piézoélectricité :** L'effet piézoélectrique fut découvert en 1880 par Pierre et Jacques Curie sur des cristaux de quartz. Cet effet traduit la capacité qu'ont certains matériaux :
 - de générer une tension électrique lorsqu'on les déforme
 - de se déformer lorsqu'on leur applique une tension électrique

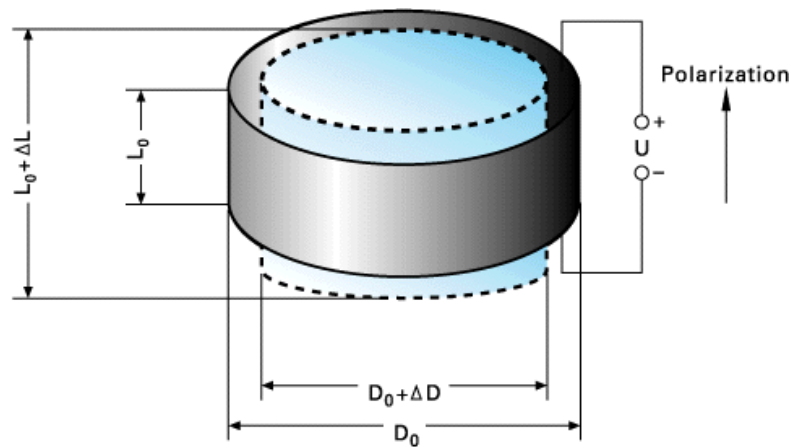


Figure III.5 : Effet piézoélectrique

- **Pyroélectricité** : Certains cristaux présentent une polarisation électrique proportionnelle à leur température. Ainsi, en absorbant un flux de rayonnement, le cristal pyroélectrique va s'échauffer et ainsi sa polarisation va se modifier entraînant une variation de tension détectable.
- **Ferroélectricité** : Les matériaux ferroélectriques ont la particularité de présenter des dépendances très fortes de leurs propriétés électriques, mécaniques et optiques avec un champ électrique. Ils offrent des permittivités diélectriques très élevées et sont de ce fait très employés dans les condensateurs. Leurs propriétés sont aussi étroitement dépendantes de la température et la ferroélectricité est en général définie sur un certain intervalle de température. Il peut être intéressant pour ce qui va suivre, de définir les trois notions caractéristiques des matériaux ferroélectriques: la polarisation spontanée, le cycle d'hystérésis et la température de Curie (T_c).

- *la polarisation spontanée*: D'une manière générale, un cristal possédant une polarisation spontanée est composé d'ions positifs et négatifs. Dans un certain intervalle de température ces ions sont à leur position d'équilibre, et le barycentre des charges positives ne coïncide pas avec celui des charges négatives (voir figure III.6 dans le cas de GaN, structure de type wurtzite). Il apparaît dès lors dans le cristal une polarisation macroscopique en l'absence de toute contrainte externe : polarisation spontanée, $\vec{P}_{sp}$.

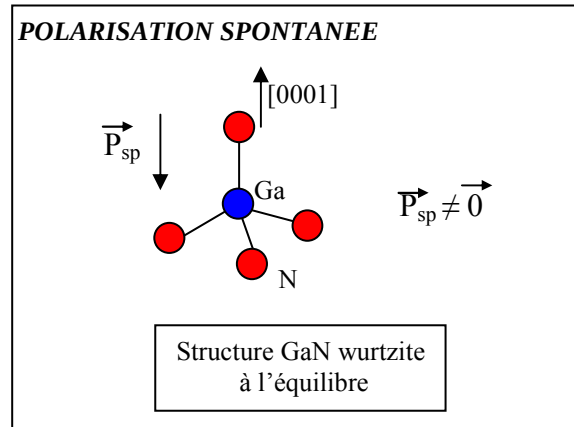


Figure III.6 : Polarisation spontanée dans le cas de GaN wurtzite

Les matériaux ferroélectriques ne possèdent pas tous les mêmes caractéristiques mais ils possèdent individuellement un comportement caractéristique. Les propriétés dépendent fortement de la structure cristalline du matériau, l'axe de polarisation spontanée est en général l'un des axes cristallographiques du matériau.

- *Le cycle d'hystérésis* : Ce cycle représente la variation de la polarisation $\vec{P}$ en fonction du champ électrique E . Le schéma général d'une boucle d'hystérésis est représenté sur la figure ci-après :

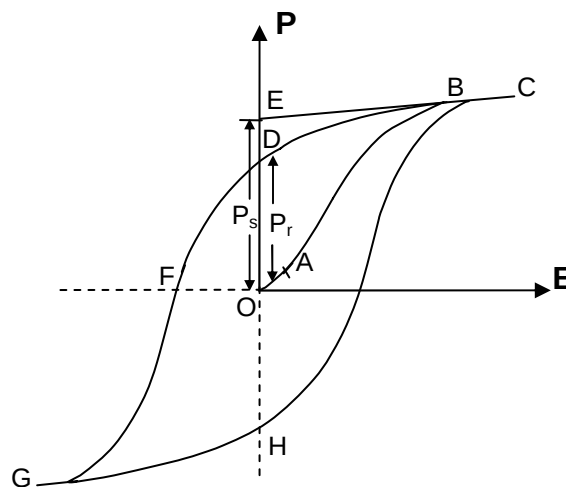


Figure III.7 : Cycle d'hystérésis $P=f(E)$ d'un matériau ferroélectrique

L'application d'un faible champ électrique entraîne une relation quasi-linéaire des deux variables E et P comme nous pouvons le constater sur le segment OA. Cela peut s'expliquer par le fait qu'un faible champ ne permet pas de réorienter tous les domaines ferroélectriques du cristal. Bien entendu, plus le champ augmente, plus le nombre de domaines orientés dans la même direction que le champ augmente, et plus la polarisation croît (segment AB) jusqu'à ce que tous les domaines soient alignés avec le champ (segment BC). C'est le stade de saturation pour lequel le cristal est monodomaine. Lorsque le champ décroît, la polarisation diminue mais ne s'annule pas (point D), même lorsque le champ s'annule. Le cristal conserve une polarisation appelée polarisation rémanente : P_r . La polarisation peut s'annuler lorsque le champ E appliqué dans la direction opposée, atteint une certaine valeur (point F) appelée « champ coercitif ». Comme précédemment, une augmentation du champ dans le sens opposé va entraîner un nouvel alignement des domaines et le cycle d'hystérésis est bouclé en renversant le champ E une fois de plus.

- *La température de Curie*: La dernière caractéristique des matériaux ferroélectrique évoquée va permettre de mieux comprendre l'étroite relation liant ces matériaux à la température. La ferroélectricité est définie sur un certain intervalle de température dont la borne supérieure est appelée « température de Curie » T_C . Au-dessus de cette température le cristal est dit paraélectrique, en dessous, il est ferroélectrique. Le caractère ferroélectrique d'un cristal se traduit au niveau microstructural par une légère distorsion de la structure paraélectrique (aux hautes températures) non polaire de manière à obtenir une phase polaire de plus basse symétrie aux basses températures. La transition de phase s'accompagne donc de changement de distances interatomiques et/ou des angles entre plans cristallins. Une des conséquences de cette transition de phases est que, aux alentours de la température de Curie, les caractéristiques des cristaux ferroélectriques montrent des anomalies comme par exemple une valeur de permittivité diélectrique relative anormalement très élevée.

Chaque phase ferroélectrique présente donc, en l'absence de perturbation externe, deux géométries différentes, dont l'analyse structurale révèle qu'elles sont énantiomorphes et caractérisées ainsi par une valeur opposée à la polarisation spontanée et à la polarisation permanente.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Kittel, C.; *Introduction to Solid State Physics*, 7^{ème} éd., Wiley, New York, 1996
- [2] Ashcroft, N. W., Mermin, N. D.; *Solid State Physics*, 7^{ème} éd., Saunders, Philadelphia, 1976
- [3] Martin, R. M.; *Phys. Rev. B* **9**, 1998, 1974
- [4] Berry, M.V.; *J. Mod .Optics* **34**, 1401, 1987, reprinted dans *Geometric Phases in Physics*, edited by A.Shapere et F. Wilczek (World Scientific, Singapoure) p. 7, 1989
- [5] Zak, J.; *Phys. Rev. Letters* **62**, 2747, 1989
- [6] Jackiw, R.; *Int. J. Mod. Phys. B*, **3**, 285, 1988
- [7] King-Smith, R.D., Vanderbilt, D.; *Phys. Rev. B* **47**, 1651, 1992
- [8] Vanderbilt, D., King-Smith, R.D.; *Phys. Rev. B* **48**, 4442, 1993
- [9] Resta, R.; *Rev. Mod. Phys.* **66**, 899, 1994
- [10] Berry, M. V.; *Proc. Roy. Soc. Lond. A.* **392**, 45, 1984
- [11] *Geometric phases in Physics*, edited by A. Shapere et F. Wilczek (World Scientific, Singapoure) 1989
- [12] Aharonov, Y., Bohm, D.; *Phys. Rev.* **115**, 485, 1959, reprinted dans *Geometric Phases in Physics*, edited by A.Shapere et F. Wilczek (World Scientific, Singapoure) p. 104, 1989
- [13] Pancharatnam, S.; *Proc. Indian Acad. Sci. A* **44**, 247, 1956, reprinted dans *Geometric Phases in Physics*, edited by A.Shapere et F. Wilczek (World Scientific, Singapoure) p. 67, 1989
- [14] Pisani, C., Dovesi, R., Roetti, C.; *Hartree-Fock ab initio treatment of crystallines systems*, Lecture notes in Chemistry, Vol. 48, (Springer, Berlin) 1988
- [15] *Theory of the Inhomogeneous electron gas*, edited by S. Lundqvist et N. H. March, (Plenum, New York) 1983
- [16] Pickett, W. E.; *Computer Phys. reports* **9**, 115, 1989
- [17] Mc Weeny, R.; *Methods of Molecular Quantum Mechanics*, seconde édition (Academic, Londres) 1992
- [18] Landau, L. D., Lifshitz, E.; *Electrodynamics of Continous Media*, (Pergamon Press, Oxford) 1984
- [19] Resta, R.; *Ferroelectrics* **136**, 51, 1992
- [20] Resta, R.; *Ferroelectrics* **22**, 133, 1993

- [21] Resta, R.; *Quantum Mechanical Ab Initio Calculation of the Properties of Crystalline Materials*, Lecture notes in Chemistry, vol. 67 édité par C. Pisani (Springer, Berlin) 1996
- [22] Adler, S. L.; *Phys Rev.* **126**, 413, 1962
- [23] Wiser, N.; *Phys. Rev.* **129**, 62, 1963
- [24] Baroni, S., Resta, R.; *Phys. Rev. B* **33**, 7017, 1986
- [25] Baroni, S., Giannozzi, P., Testa, A.; *Phys. Rev. Letters* **58**, 1861, 1987
- [26] Giannozzi, P., de Gironcoli, S., Pavone, P., Baroni, S. ; *Phys. Rev. B* **43**, 7231, 1991
- [27] Gonze, X., Allan, D. C., Teter, M. P.; *Phys. Rev. Letters* **68**, 3603, 1992
- [28] Thouless, D. J., Kohmoto M., Nightingale, M. P., den Nijs, M.; *Phys. Rev. Lett.* **49**, 405, 1982
- [29] Michel, L., Zak, J.; *Europhys. Letters* **18**, 239, 1992

CHAPITRE IV :

SPECTRE DE PHONONS

POSITION DU PROBLEME

La possibilité qu'ont les atomes ou les ions d'un cristal de se déplacer autour de leur position d'équilibre est un élément qui doit être pris en compte dans la description d'un solide. En effet, une grande variété de leurs propriétés physiques dépend du comportement dynamique du réseau cristallin comme par exemple:

- la réponse du cristal lors de l'interaction avec une radiation (diffusion IR ou Raman, diffraction par neutrons, etc.);
- la diffusion de l'énergie dans le solide (conductivité thermique, propagation des ondes acoustiques) ;
- la variation du temps de relaxation τ en fonction de la température (d'où la dépendance en température du spectre optique) ;
- les phénomènes liés à l'interaction phonon - électron tels que la résistivité des métaux, la supraconductivité et la dépendance en température du spectre optique ;
- la détermination des chaleurs spécifiques à des températures basses (contribution des électrons négligeable);
- etc.

Les oscillations des atomes du cristal autour de leurs positions d'équilibre impliquent que, même au zéro absolu, il existe un mouvement résiduel caractérisé par une énergie du point zéro non nulle. Par analogie avec une onde lumineuse, on définit alors un *phonon* comme le quantum ou la plus petite quantité d'énergie que peut posséder un mode de vibration cristalline ($\hbar\omega$).

Dans ce chapitre, je commencerai par présenter les hypothèses fondamentales qui permettent de comprendre le procédé généralement utilisé pour le calcul du spectre des phonons, puis, en considérant un réseau de Bravais monoatomique à une, puis à trois dimensions, on s'intéressera au calcul des modes normaux. Je traiterai de façon explicite, le cas du calcul des modes normaux d'un réseau à une dimension. On reviendra alors de façon plus précise sur la définition de la notion de phonon. Je définirai la matrice dynamique dans le cas de la théorie du cristal harmonique. Le cas particulier du calcul du spectre de phonons des cristaux ioniques qui nous intéresse dans cette thèse sera abordé de façon détaillée dans ce chapitre.

I - DYNAMIQUE DU RESEAU CRISTALLIN: HYPOTHESES FONDAMENTALES

Comme point de départ, nous considérons une maille élémentaire d'un cristal parfait, n'étant soumis à aucune vibration. Le réseau de Bravais correspondant est constitué de tous les points décrits par les vecteurs $\vec{R}$ tel que :

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

où $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ sont les vecteurs primitifs aille élémentaire et $n_i \in \mathbb{Z}$. La position $\vec{r}_j$ d'un atome j à sa position d'équilibre dans la cellule primitive spécifiée par $\vec{R}$ est donnée par:

$$\vec{r}_j(\vec{R}) = \vec{R} + \vec{d}_j \quad (\text{IV.2})$$

La position de l'atome j soumis à des vibrations est donnée par :

$$\vec{r}_j(\vec{R}) = \vec{R} + \vec{d}_j + \vec{u}_j(\vec{R}) \quad (\text{IV.3})$$

où $\vec{u}_j(\vec{R})$ représente le déplacement de l'atome j par rapport à la position d'équilibre. L'hypothèse de l'amplitude de déplacement $\vec{u}(\vec{R})$ faible sera admise dans tout ce qui va suivre, ceci permettant de considérer l'approximation harmonique. On précise cependant qu'une telle approche exclut l'étude de certaines propriétés comme par exemple, la diffusion d'un ion dans un cristal ou le comportement des solides à des températures proches de leur point de fusion. De la même façon, certaines propriétés, telles que la dilatation thermique et la conductibilité thermique, ne peuvent s'expliquer qu'en introduisant des termes anharmoniques.

Considérons, un cristal dans une base monoatomique, dans lequel on peut décrire l'énergie potentielle d'interaction entre les ions comme une somme d'interactions de paires. Soit $\phi(\vec{x})$ le potentiel d'interaction entre 2 ions séparés par le vecteur $\vec{x}$. Ce potentiel ne dépend que de la position relative des ions. En tenant compte des vibrations, on a :

$$\vec{x} = \vec{R} - \vec{R}' + \vec{u}(\vec{R}) - \vec{u}(\vec{R}') \quad (\text{IV.4})$$

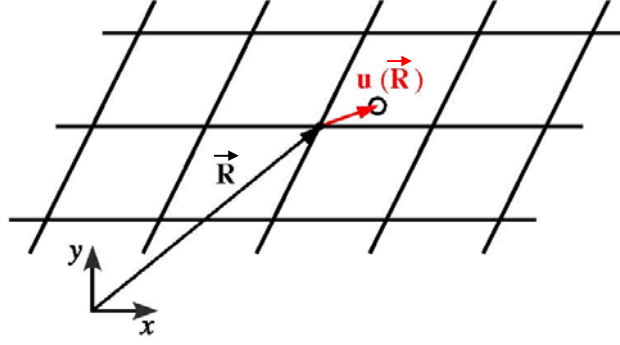


Fig. IV.1 – Réseau de Bravais et vecteur de déplacement $\vec{u}(\vec{R})$ pour une base monoatomique.

L'énergie potentielle totale s'écrit donc :

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\vec{R}, \vec{R}' \\ \vec{R} \neq \vec{R}'}} \phi[\vec{R} - \vec{R}' + \vec{u}(\vec{R}) - \vec{u}(\vec{R}')] \quad (\text{IV.5})$$

Dans l'hypothèse où les déplacements $\vec{u}(\vec{R})$ sont faibles, on peut développer $\phi(\vec{x})$ autour de $(\vec{R} - \vec{R}')$, et on obtient (avec $\alpha, \beta = x, y, z$) :

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\vec{R}, \vec{R}' \\ \vec{R} \neq \vec{R}'}} \left\{ \phi(\vec{R} - \vec{R}') + \sum_{\alpha} [u_{\alpha}(\vec{R}) - u_{\alpha}(\vec{R}')] \left. \frac{\partial \phi}{\partial x_{\alpha}} \right|_{\vec{R} - \vec{R}'} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} [u_{\alpha}(\vec{R}) - u_{\alpha}(\vec{R}')] [u_{\beta}(\vec{R}) - u_{\beta}(\vec{R}')] \left. \frac{\partial^2 \phi}{\partial x_{\alpha} \partial x_{\beta}} \right|_{\vec{R} - \vec{R}'} + \dots \right\} \quad (\text{IV.6})$$

Le premier terme de l'équation (IV.6) correspond au potentiel sans tenir compte des vibrations (réseau statique), il s'écrit :

$$U_{\text{stat}} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\vec{R}, \vec{R}' \\ \vec{R} \neq \vec{R}'}} \phi(\vec{R} - \vec{R}') = \frac{N}{2} \sum_{\vec{R} \neq 0} \phi(\vec{R}) \quad (\text{IV.7})$$

Le terme linéaire de (IV.6) s'annule, le coefficient de $u_{\alpha}(\vec{R})$ correspondant à la somme des forces qui s'exercent sur l'ion R à l'équilibre.

On a :

$$\frac{1}{2} \sum_{\vec{R}'} \frac{\partial \phi}{\partial \mathbf{x}_\alpha} \bigg|_{\vec{R}-\vec{R}'} = \frac{\partial U_{\text{stat}}}{\partial \mathbf{R}_\alpha} = 0 \quad (\text{IV.8})$$

L'approximation harmonique revient à négliger dans le développement (IV.6) tous les termes d'ordre supérieur à deux. Il vient :

$$U = U_{\text{stat}} + U_{\text{harm}} \quad (\text{IV.9})$$

avec

$$U_{\text{harm}} = \frac{1}{4} \sum_{\substack{\vec{R}, \vec{R}' \\ \vec{R} \neq \vec{R}'}} \sum_{\alpha, \beta} \left[u_\alpha(\vec{R}) - u_\alpha(\vec{R}') \right] \phi_{\alpha\beta}(\vec{R} - \vec{R}') \left[u_\beta(\vec{R}) - u_\beta(\vec{R}') \right] \quad (\text{IV.10})$$

où

$$\phi_{\alpha\beta}(\mathbf{x}) = \frac{\partial^2 \phi}{\partial \mathbf{x}_\alpha \partial \mathbf{x}_\beta} \quad (\text{IV.11})$$

Le potentiel harmonique peut alors s'écrire :

$$U_{\text{harm}} = \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}, \vec{R}'} \sum_{\alpha, \beta} u_\alpha(\vec{R}) D_{\alpha\beta}(\vec{R} - \vec{R}') u_\beta(\vec{R}') \quad (\text{IV.12})$$

On peut vérifier que (IV.10) s'exprime sous la forme générale (IV.12) si :

$$D_{\alpha\beta}(\vec{R} - \vec{R}') = \delta_{\vec{R}, \vec{R}'} \sum_{\vec{R}''} \phi_{\alpha\beta}(\vec{R} - \vec{R}'') - \phi_{\alpha\beta}(\vec{R} - \vec{R}') \quad (\text{IV.13})$$

Dans le cas général, et en particulier dans le cas des métaux, le potentiel ne peut pas être représenté comme une somme d'interaction de paires, et il faut partir de la forme générale (IV.12). Dans le cas des cristaux covalents et dans le cas des métaux, il faut explicitement tenir compte de l'effet des électrons de valence sur le potentiel d'interaction entre les ions. Pour déterminer cet effet, on fait l'approximation adiabatique.

Elle repose sur le fait que les vitesses électroniques sont de l'ordre de la vitesse de Fermi ($v_F \sim 10^8$ cm/sec) et que la vitesse thermique (quadratique moyenne) des ions est plus faible :

$$v_{\text{ion}} \sqrt{\frac{3k_B T}{M}} \cong 10^5 \text{ cm/sec} \quad (\text{IV.14})$$

On peut alors admettre que les électrons suivent instantanément le mouvement des ions. Ceci est équivalent à dire que les électrons se trouvent toujours dans l'état fondamental correspondant à la configuration ionique considérée.

II - MODES NORMAUX D'UN RESEAU DE BRAVAIS MONOATOMIQUE A UNE DIMENSION

Nous verrons par la suite que pour déterminer précisément les fréquences des phonons, il est essentiel de décrire quantiquement les vibrations du réseau. Cependant, les résultats obtenus dans le cadre d'une description classique, en particulier la décomposition en modes normaux des vibrations, peut être transposée au cas quantique. C'est la raison pour laquelle nous nous attachons dans ce paragraphe et les deux paragraphes suivants, à considérer classiquement les vibrations du réseau. La description quantique et rigoureuse sera également présentée dans ce chapitre. De plus, pour fixer les idées nous choisissons le cas simple d'une chaîne linéaire d'atomes, tous identiques, équidistants à l'équilibre. Ce cas correspond aussi à la description des variations (longitudinales ou transverses) associées à une onde élastique se propageant selon l'une des directions principales [100], [110] ou [111] d'un cristal cubique, car dans ces cas des plans entiers d'atomes se déplacent en phase.

II.1 - Energie potentielle de la chaîne linéaire

Considérons un ensemble d'ions, de masse M , séparés à l'équilibre par une distance a , de telle sorte que le vecteur $\vec{R}$ du réseau de Bravais est donné par $R = na$ (voir figure IV.2).

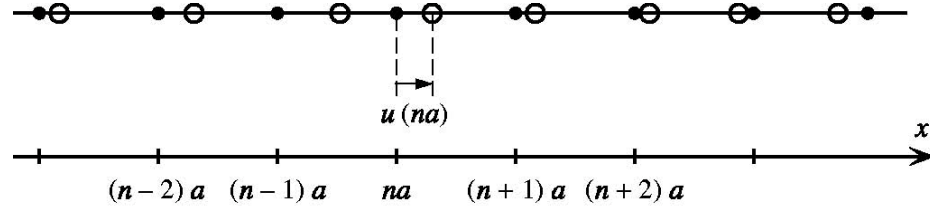


Fig. IV.2 – Chaîne linéaire, ● correspond à la position des ions à l'équilibre, ○ à leur position en tenant compte des vibrations.

Le potentiel de paire donné par l'équation (IV.10) s'écrit, en notant $\bar{u}(na) = \bar{u}_n$:

$$U_{\text{harm}} = \frac{1}{4} \sum_{n,n'} (\bar{u}_n - \bar{u}_{n'})^2 \phi_{xx}(na - n'a) \quad (\text{IV.15})$$

En introduisant la notation,

$$C_{n,n'} = \phi_{xx}(na - n'a) \quad (\text{IV.16})$$

on peut récrire l'équation (IV.15) :

$$U_{\text{harm}} = \frac{1}{4} \sum_{n,n'} C_{n,n'} (\bar{u}_n - \bar{u}_{n'})^2 \quad (\text{IV.17})$$

La symétrie d'inversion du réseau de Bravais, permet d'écrire:

$$C_{n,n'} = \phi_{xx}(na - n'a) = \phi_{xx}(n'a - na) = C_{n',n} \quad (\text{IV.18})$$

Dans le cas particulier où l'on ne tient compte que des interactions entre plus proches voisins, les seuls coefficients non nuls sont tels que $n - n' = \pm 1$, et on notera:

$$C_{n,n+1} = C_{n,n-1} = C \quad (\text{IV.19})$$

Lorsque le nombre d'atomes N de la chaîne est fini, il est indispensable de préciser quelles sont les conditions aux limites. Lorsque N est grand et que l'on ne s'intéresse pas à ce qui se passe aux extrémités de la chaîne, on peut choisir les conditions aux limites les plus simples du point de vue mathématique.

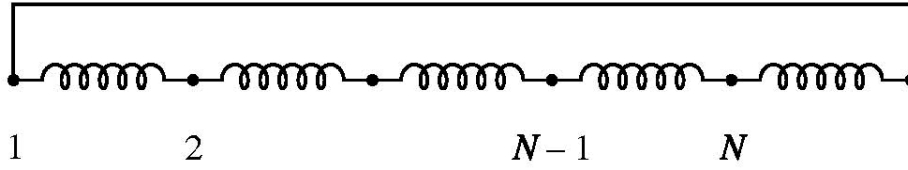


Fig. IV.3 – Les conditions de bord de Born von Karman sont représentées par le trait continu, on peut également imaginer une fermeture circulaire de la chaîne.

Comme dans le cas des conditions de bord pour les électrons, nous choisissons les conditions aux limites périodiques de Born von Karman. Cela revient à admettre que les atomes $n = 1$ et $n = N$ de la chaîne sont reliés par un ressort de constante C via une barre rigide de masse nulle.

C'est-à-dire que:

$$\vec{u}_{N+1} = \vec{u}_1 \quad (\text{IV.20})$$

Avec les relations (IV.19) et (IV.20), l'énergie potentielle s'écrit dans ce cas,

$$U_{\text{harm}} = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^N C (\vec{u}_{n+1} - \vec{u}_n)^2 \quad (\text{IV.21})$$

Le potentiel harmonique de la chaîne linéaire est donné d'une façon générale par l'équation (IV.12), on peut l'exprimer de la manière suivante:

$$U_{\text{harm}} = \frac{1}{2} \sum_{n,n'} \vec{u}_n D_{n,n'} \vec{u}_{n'} \quad ; \quad n, n' = 1, 2, \dots, N \quad (\text{IV.22})$$

où $D_{n,n'}$ est la matrice dynamique.

En introduisant les vecteurs $\vec{u}$ et $\vec{u}^t$ (transposé de $\vec{u}$), on peut écrire le potentiel harmonique sous une forme matricielle telle que:

$$\vec{u} = \begin{bmatrix} u_1 \\ u_2 \\ \vdots \\ u_N \end{bmatrix} \quad \vec{u} \in \mathbb{R}^N \quad (\text{IV.23})$$

$$U(\vec{u}) = \frac{1}{2} \vec{u}^t D \vec{u} \quad (\text{IV.24})$$

II.2 - Les modes propres de la chaîne linéaire

Pour déterminer l'évolution en fonction du temps des déplacements $\vec{u}_n(t)$ de chaque atome, il faut résoudre les équations de mouvement de la chaîne. Dans l'approximation des plus proches voisins considérée précédemment, le Hamiltonien s'écrit :

$$H(\vec{p}, \vec{u}) = \sum_{n=1}^N \frac{\vec{p}_n^2}{2m} + \frac{C}{2} \sum_{n=1}^N (\vec{u}_{n+1} - \vec{u}_n)^2 \quad (\text{IV.25})$$

Les équations de Hamilton s'écrivent :

$$\begin{cases} \dot{\vec{u}}_n &= \frac{\partial H}{\partial \vec{p}_n} &= \frac{\vec{p}_n}{m} \\ \dot{\vec{p}}_n &= -\frac{\partial H}{\partial \vec{u}_n} &= -C [(\vec{u}_n - \vec{u}_{n-1}) - (\vec{u}_{n+1} - \vec{u}_n)] \\ & &= -C (-\vec{u}_{n-1} + 2\vec{u}_n - \vec{u}_{n+1}) \end{cases} \quad (\text{IV.26})$$

L'équation de mouvement de la chaîne linéaire est donnée par:

$$\ddot{\vec{u}}_n = -\frac{C}{m} (-\vec{u}_{n-1} + 2\vec{u}_n - \vec{u}_{n+1}) \quad (\text{IV.27})$$

où $n = 1, \dots, N$. C'est l'équation que l'on obtiendrait en admettant que chaque ion est relié à ses voisins par un ressort de constante de raideur C .

Dans le cas général à une dimension où H est donné par :

$$H(\tilde{p}, \tilde{u}) = \frac{1}{2m} \tilde{p}^t \cdot \tilde{p} + \frac{1}{2} \tilde{u}^t \tilde{D} \tilde{u} \quad (\text{IV.28})$$

les équations de Hamilton conduisent à l'équation de mouvement :

$$m\ddot{\tilde{u}} = \tilde{D}\tilde{u} \quad (\text{IV.29})$$

La résolution du problème dynamique consistera alors à rechercher les solutions non triviales de (IV.27) ou (IV.29). Ce problème se ramène à la résolution d'un système de N équations différentielles linéaires à coefficients constants. Ces équations ne sont pas indépendantes, physiquement elles correspondent à un ensemble d'oscillateurs harmoniques couplés les uns aux autres.

Pour simplifier formellement le problème nous cherchons une transformation qui modifie les N équations couplées (IV.29) en N équations à variables séparées du type oscillateur harmonique. La décomposition en modes propres et la forme de la dépendance spatiale des $\tilde{u}_n(t)$ sont une conséquence directe de la symétrie de translation de la chaîne linéaire.

En effet, pour trouver les modes propres, il faut étendre l'action de la matrice dynamique D et de la matrice de translation T de l'ensemble réel $\mathbf{R}^N$ à l'ensemble complexe $\mathbf{C}^N$ où T est défini en notation matricielle par :

$$T(\vec{R}_j) u = u' \quad \text{avec} \quad u'_n = u_{n+j} \quad (\text{IV.30})$$

D'autre part, la relation de commutation, $[D, T] = 0$, permet de choisir une base orthonormée de $\mathbf{C}^N$ (munie du produit scalaire usuel) formée des valeurs propres de D et T .

Nous noterons Q_v les N vecteurs propres de cette base,

$$Q^v = \begin{bmatrix} Q_1^v \\ Q_2^v \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ Q_N^v \end{bmatrix} \quad v = 0, 1, \dots, N-1 \quad (\text{IV.31})$$

ainsi que : $DQ^v = d_v Q^v \quad (\text{IV.32})$

$$TQ^v = z_v Q^v \quad (\text{IV.33})$$

où d_v et z_v sont les valeurs propres.

Les relations issues des conditions de Born von Karman :

$$T^N = I \quad \text{et} \quad T^t = T^{-1} \quad (\text{IV.34})$$

impliquent que T est unitaire et que $z_v^N = 1$. Ainsi :

$$z_v = \exp\left(\frac{2i\pi v}{N}\right) \quad v = 0, \dots, N-1 \quad (\text{IV.35})$$

D'autre part, la définition (IV.30) de la matrice T et (IV.32) impliquent que,

$$z_v Q_n^v = Q_{n+1}^v \rightarrow Q_n^v = (z_v)^n Q_N^v \quad (\text{IV.36})$$

On a donc :

$$Q^v = \begin{bmatrix} z_v \\ z_v^2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ z_v^N \end{bmatrix} Q_N^v \quad (\text{IV.37})$$

Les relations d'orthonormalisation :

$$(Q^v)^+ Q^{v'} = \delta_{vv'} \quad (\text{IV.38})$$

entraînent

$$Q_N^v = \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (\text{IV.39})$$

De même que la relation de fermeture,

$$\sum_v Q^v (Q^v)^+ = I \quad (\text{IV.40})$$

Les valeurs propres d_v de la matrice D sont données par :

$$(Q^v)^+ D Q^v = d_v \quad (\text{IV.41})$$

en tenant compte de IV.32 et IV.40, on montre que (théorème spectral),

$$D = \sum_v d_v Q^v (Q^v)^+ \quad (\text{IV.42})$$

Le déplacement $\vec{u}_n(t)$ de l'atome n peut être exprimé en fonction des vecteurs de base $\vec{Q}_n^v$

$$u_n(t) = \sum_v a_v(t) \vec{Q}_n^v + \text{c.c.} \quad (\text{IV.43})$$

ou sous forme matricielle :

$$u(t) = \sum_v a_v(t) Q^v + \text{c.c.} \quad (\text{IV.44})$$

en introduisant IV.43 dans l'équation de mouvement IV.26, nous pouvons écrire pour chaque indice v ($v = 0, \dots, N-1$),

$$m \ddot{a}_v(t) = -d_v a_v(t) \quad (\text{IV.45})$$

soit :

$$a_v(t) = a_v \exp(-i\omega_v t) \quad (\text{IV.46})$$

où

$$\omega_v = \sqrt{d_v / m} \quad (\text{IV.47})$$

Finalement en remplaçant Q_n^v par son expression IV.37 et en introduisant le vecteur d'onde $\vec{k}_v$, noté k_v :

$$k_v = \frac{2\pi v}{a.N} \quad v = 0, \dots, N-1 \quad (\text{IV.48})$$

$$\bar{u}_n(t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_v a_v \exp[i(k_v n a - \omega_v t)] + \text{c.c.} \quad (\text{IV.49})$$

Pour l'indice $v = 0$ les déplacements $\bar{u}_n(t)$ de chaque atome sont identiques, le mode $v = 0$ correspond donc à un déplacement en bloc de toute la chaîne, ce n'est pas un mode vibratoire du cristal. La relation (IV.49) indique que le déplacement $\bar{u}_n(t)$ d'un atome n autour de sa position d'équilibre peut être décomposé en une somme de $(N - 1)$ modes propres collectifs s'étendant à l'ensemble du cristal. En d'autres termes, les N équations couplées IV.29 peuvent être transformées en N équations à variables séparées du type oscillateur harmonique. Il est intéressant de noter que pour chaque mode propre $v \neq 0$

$$\sum_{n=1}^N \bar{u}_n(t) = \frac{1}{\sqrt{N}} a_v \exp(-i\omega_v t) \sum_{n=1}^N \exp(ik_v n a) = 0 \quad (\text{IV.50})$$

De même :

$$\sum_{n=1}^N p_n(t) = m \sum_{n=1}^N \dot{\bar{u}}_n(t) = 0 \quad (\text{IV.51})$$

Ce qui permet de conclure que la quantité de mouvement associée à chaque mode propre $v \neq 0$ est nulle. Ce résultat reste valable à trois dimensions.

Dans ce qui suit nous suivons une démarche plus simple: en admettant la décomposition (IV.49) de $\bar{u}_n(t)$, nous déterminons ω_v en remplaçant les modes propres $\bar{u}_n(t)$ dans l'équation de mouvement (IV.27). Il vient pour un mode propre v :

$$\omega_v^2 = 2 \frac{C}{m} (1 - \cos k_v a) = \frac{4C}{m} \sin^2 \frac{k_v a}{2} \quad (\text{IV.52})$$

Soit :

$$\omega_v = \pm 2 \sqrt{\frac{C}{m}} \left| \sin \frac{k_v a}{2} \right| \quad (\text{IV.53})$$

On remarque que si on ajoute ou soustrait $2\pi/a$ aux k_v donnés en (IV.48) le déplacement $\bar{u}_n(t)$ n'est pas modifié. Nous choisirons dans ce qui suit les N valeurs de k_v comprises entre $-\pi/a$ et π/a , qui correspondent pour une chaîne linéaire aux valeurs de k comprises dans la première zone de Brillouin. D'autre part, la solution pour $\omega_v(k_v)$ avec le signe $+$ est équivalente à la solution avec le signe $-$ et la valeur k_v opposée. On admet donc que k_v peut prendre les valeurs positives et négatives comprises entre $-\pi/a$ et π/a et que ω_v est toujours positif, sans diminuer le nombre de solutions.

En résumé, il y a N valeurs k_v non équivalentes, chacune avec une fréquence unique donnée par :

$$\omega_v = 2 \sqrt{\frac{C}{m}} \left| \sin \frac{k_v a}{2} \right| \quad (\text{IV.54})$$

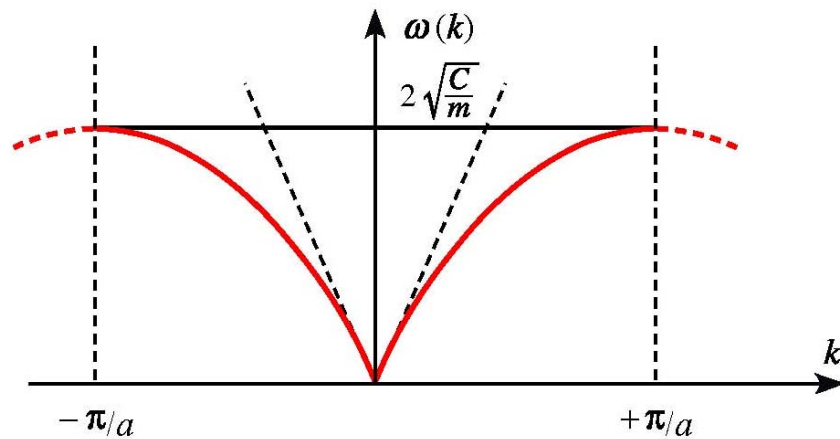


Fig. IV.4 : Courbe de dispersion pour une chaîne linéaire en tenant compte uniquement d'interactions entre des plus proches voisins. La ligne en pointillés correspondrait à un milieu continu ($a \rightarrow 0$).

Notons que dans un schéma de zone étendue, on aurait des valeurs de k hors de la première zone de Brillouin. Elles se ramènent à des valeurs dans la première zone de Brillouin en leur soustrayant un nombre entier de $2\pi/a$, sans modification de la fréquence car $\omega(k) = \omega(k \pm n2\pi/a)$. De façon générale, on peut toujours se ramener à la première zone de Brillouin en translatant le vecteur d'onde k d'un vecteur $\vec{K}$ du réseau réciproque, sans modifier la fréquence. Pour compléter la description de la décomposition en modes propres, notons que le Hamiltonien (IV.28) se décompose en une somme d'hamiltonien type oscillateur harmonique de fréquence ω_v .

$$H = \sum_v H_v(p_v, u_v) = \sum_v \left(\frac{p_v^2}{2m} + \frac{m}{2} \omega_v^2 u_v^2 \right) \quad (IV.55)$$

Cette décomposition forme la base du passage d'une description de type classique à une description de type quantique.

II.3 - Analyse des solutions

La relation $\omega = \omega(k)$ porte le nom de courbe de dispersion. Lorsque k est faible par rapport à π/a , ω est linéaire en k :

$$\omega = a \sqrt{\frac{C}{m}} |k| \quad (IV.56)$$

Ce comportement correspond à celui d'une onde élastique se propageant dans un milieu continu, la vitesse de phase et la vitesse de groupe sont égales. L'une des caractéristiques des ondes se propageant dans un milieu discret, est que la relation linéaire entre ω et k disparaît lorsque $\lambda \sim a$. La courbe de dispersion devient de plus en plus plate et la vitesse de groupe $v_g = d\omega/dk$ diminue lorsque k augmente. A la limite de la première zone de Brillouin elle s'annule, l'onde ne se propage plus. Dans ce cas $\vec{u}_n(t)$ devient,

$$\vec{u}_n(t) = u \exp(-i\omega t) \underbrace{\exp(in\pi)}_{(-1)^n} + \text{c.c.} \quad (IV.57)$$

qui correspond à une onde stationnaire. Des atomes successifs vibrent dans des directions opposées (cf figure IV.5).



Fig. IV.5 – Vibration u_n des atomes dans le cas où $k = \pm\pi/a$.

Dans le cas où l'on tient compte des interactions au-delà des proches voisins, le comportement général de $\omega(k)$ ne change pas : $\omega(k)$ varie linéairement pour de faibles valeurs de k par rapport à π/a , $\partial\omega/\partial k$ s'annule en $k = \pm\pi/a$.

III - MODES NORMAUX D'UN RESEAU DE BRAVAIS MONOATOMIQUE A 3 DIMENSIONS

Considérons maintenant un potentiel harmonique général, à 3 dimensions, du type (IV.12) soit (afin de pas surcharger les notations, les vecteurs $\vec{u}$, $\vec{R}$ et $\vec{k}$ sont notés u , R et k)

$$U_{\text{harm}} = \frac{1}{2} \sum_{R, R'} \sum_{\alpha, \beta} u_{\alpha}(R) D_{\alpha\beta}(R - R') u_{\beta}(R'); \quad \alpha, \beta = x, y, z \quad (\text{IV.58})$$

que l'on peut écrire sous forme matricielle (matrice 3×3),

$$U_{\text{harm}} = \frac{1}{2} \sum_{R, R'} u(R) D(R - R') u(R') \quad (\text{IV.59})$$

On peut montrer que les matrices $D(R - R')$ obéissent à des propriétés de symétrie, soit :

$$D_{\alpha\beta}(R - R') = D_{\beta\alpha}(R' - R) \quad (\text{IV.60})$$

$$D_{\alpha\beta}(R - R') = D_{\alpha\beta}(R' - R) \quad (\text{IV.61})$$

$$\sum_R D_{\alpha\beta}(R) = 0 \quad (\text{IV.62})$$

III.1 - Détermination des modes normaux

Il s'agira cette fois de résoudre $3N$ équations de mouvement (une équation pour chacune des 3 composantes des déplacements $u_\alpha(\mathbf{R})$ des N ions formant le réseau).

$$m\ddot{u}_\alpha(\mathbf{R}) = -\frac{\partial U_{\text{harm}}}{\partial u_\alpha(\mathbf{R})} = -\sum_{\mathbf{R}',\beta} D_{\alpha\beta}(\mathbf{R}-\mathbf{R}')u_\beta(\mathbf{R}') \quad (\text{IV.63})$$

Comme dans le cas à une dimension, nous choisissons des conditions de bord périodiques de Born von Karman, soit

$$u(\mathbf{R} + N_i \mathbf{a}_i) = u(\mathbf{R}) \quad (\text{IV.64})$$

pour chacun des vecteurs primitifs $\mathbf{a}_i$ du réseau de Bravais, où N_i est le nombre d'atomes dans la direction $\mathbf{a}_i$, le nombre total N étant égal à $N_1 \times N_2 \times N_3$. De la même façon que pour un système à une dimension, nous écrivons que les déplacements $u_\alpha(\mathbf{R})$ peuvent être décomposés en une somme de modes normaux :

$$u_\alpha(\mathbf{R}) \sim \sum_{\mathbf{v}} \mathbf{a}_\alpha(\mathbf{v}) \varepsilon_\alpha(\mathbf{k}_\mathbf{v}) \exp[i\mathbf{k}_\mathbf{v} \cdot \mathbf{R} - i\omega(\mathbf{k}_\mathbf{v})t] + \text{c.c.} \quad (\text{IV.65})$$

où ε est un vecteur, qu'il faut déterminer, et qui indique la direction dans laquelle les ions se déplacent. La condition (IV.64) implique que :

$$\exp(i\mathbf{k}_\mathbf{v} \cdot N_i \mathbf{a}_i) = 1 ; \quad i = 1, 2, 3 \quad (\text{IV.66})$$

avec $\mathbf{k}_\mathbf{v}$ de la forme:

$$\mathbf{k}_\mathbf{v} = \sum_{i=1}^3 \frac{v_i}{N_i} \mathbf{b}_i ; \quad v_i = 0, 1, \dots, N_i - 1 \quad (\text{IV.67})$$

Il y a $N = N_1 \times N_2 \times N_3$ valeurs $\mathbf{k}_\mathbf{v}$ distinctes et l'on choisit de représenter les courbes de dispersion $\omega(\mathbf{k}_\mathbf{v})$ dans la première zone de Brillouin.

En substituant un terme de (IV.65) dans les équations de mouvement (IV.63) on trouve une équation aux valeurs propres :

$$m\omega^2(\mathbf{k})\varepsilon_\alpha(\mathbf{k}) = \sum_\beta D_{\alpha\beta}(\mathbf{k})\varepsilon_\beta(\mathbf{k}) \quad (\text{IV.68})$$

ou sous forme matricielle :

$$m\omega^2(\mathbf{k})\underline{\varepsilon}(\mathbf{k}) = \underline{D}(\mathbf{k})\underline{\varepsilon}(\mathbf{k}) \quad (\text{IV.69})$$

où la matrice dynamique $D_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ est définie par :

$$D_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} D_{\alpha\beta}(\mathbf{R}) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}) \quad (\text{IV.70})$$

En utilisant les relations de symétrie (IV.61) et (IV.62) on montre que

$$D_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = -2 \sum_{\mathbf{R}} D_{\alpha\beta}(\mathbf{R}) \sin^2\left(\frac{1}{2} \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}\right) \quad (\text{IV.71})$$

Ce qui démontre que $D(\mathbf{k})$ est une matrice réelle et paire en $\mathbf{k}$. Ceci implique que l'équation (IV.69) possède 3 vecteurs propres $\varepsilon_s(\mathbf{k})$ ($s = 1, 2, 3$) orthogonaux que l'on peut normaliser,

$$\varepsilon_s(\mathbf{k}) \cdot \varepsilon_{s'}(\mathbf{k}) = \delta_{s,s'} \quad (\text{IV.72})$$

A chaque vecteur propre $\varepsilon_s(\mathbf{k}_v)$ correspond une fréquence propre $\omega_s(\mathbf{k}_v)$. On a donc finalement,

$$u_\alpha(\mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{3N}} \sum_v \sum_{s=1}^3 a_{v,s} \varepsilon_{v,s}(\mathbf{k}_v) \exp[i\mathbf{k}_v \cdot \mathbf{R} - i\omega_s(\mathbf{k}_v)t] + \text{c.c.} \quad (\text{IV.73})$$

On en conclut que dans un réseau de Bravais monoatomique il existe $3N$ modes propres donnés par (IV.73). En effet, il existe pour chacune des N valeurs $\mathbf{k}_v$ dans une cellule primitive, trois directions ε_s de polarisation.

III.2 - Discussion des solutions, résultats expérimentaux

Nous avons montré à une dimension que, pour de faibles valeurs de k , la fréquence $\omega(k)$ varie linéairement avec k . Ce comportement, qui reste valable à 3 dimensions, est lié au fait que pour k faible, la matrice $D_{\alpha\beta}(k)$ de l'équation (IV.71) est proportionnelle à $(k.R)^2$. A 3 dimensions, il est important d'examiner non seulement le comportement des modes $\omega_s(k)$ mais aussi l'orientation du vecteur de polarisation $\epsilon_s(k)$. Dans un milieu isotrope, on peut toujours choisir les directions de polarisation, pour une valeur k donnée, de telle sorte qu'une direction (mode longitudinal) soit parallèle à k et deux directions (modes transverses) soient perpendiculaires à k . Dans un cristal anisotrope, la situation peut être plus complexe. Cependant elle se simplifie si k est orienté selon l'un des axes de symétrie du cristal. Si, par exemple, k est situé selon un axe de symétrie de rotation d'ordre 3, 4 ou 6, la situation est équivalente à celle du milieu isotrope. En guise d'exemple, nous donnons dans la Fig. IV.6 les courbes de dispersion pour un composé comme l'aluminium et pour des valeurs de k orientés selon les axes $[111]$ et $[200]$. On remarque que, dans ce cas aussi, comme à une dimension, la vitesse de groupe est nulle aux bords de la première zone de Brillouin, et que les deux modes transversaux sont dégénérés.

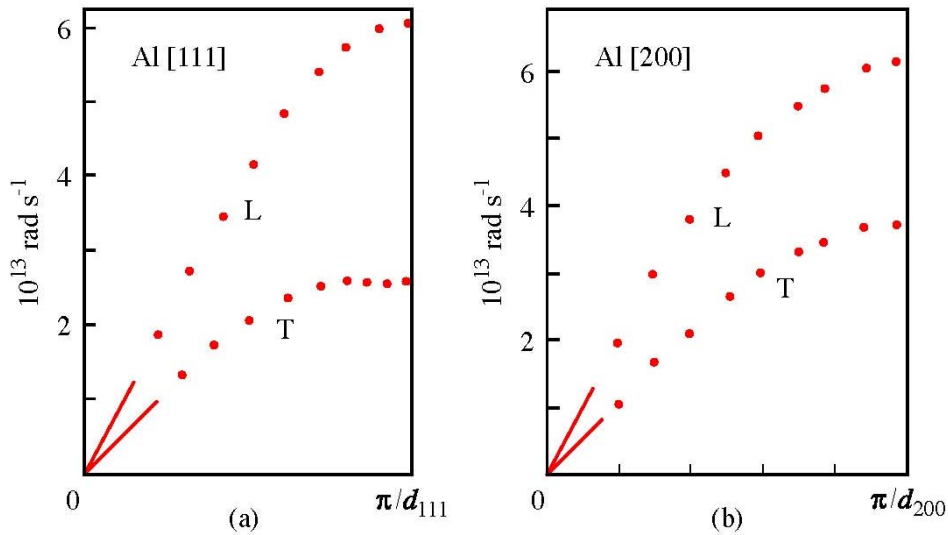


Fig. IV.6 – Courbes de dispersion de Al pour des valeurs k selon $[111]$ (a) et $[200]$ (b). Les deux modes transversaux sont dégénérés.

IV - MODES NORMAUX D'UN RESEAU A UNE DIMENSION AVEC UNE BASE

Les relations de dispersion sont qualitativement différentes dans les cristaux qui possèdent deux ou plusieurs atomes dans une cellule primitive. C'est par exemple le cas de cristaux ioniques tels que NaCl, dont la base est formée de deux atomes différents, ou de cristaux tels que le diamant ou le germanium dont la base est formée de deux atomes identiques. Pour introduire cette nouvelle situation, nous prenons le cas d'un réseau de Bravais à une dimension, formé d'atomes identiques, mais ayant deux atomes par cellule primitive.

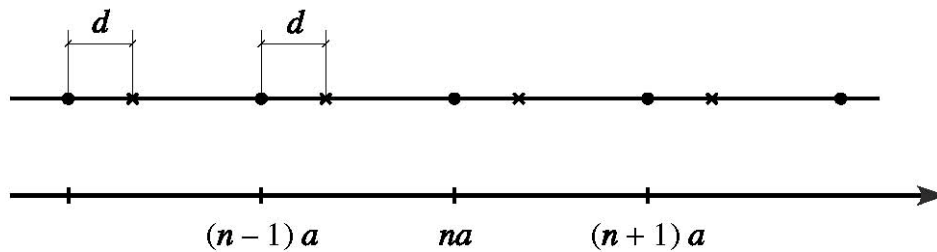


Fig. IV.7 – Chaîne linéaire à l'équilibre formée de 2 atomes par cellule primitive. Le paramètre du réseau de Bravais est a , d est la distance entre les 2 atomes de la base. Nous supposons $d \leq a/2$.

Pour simplifier les notations, les flèches sont omises sur les vecteurs, nous supposons que chaque atome n'interagit qu'avec ses plus proches voisins et nous notons K et G les constantes de force correspondant respectivement aux interactions entre les 2 atomes d'une même cellule (séparés par la distance d) et de 2 cellules voisines (séparés par $a - d$).

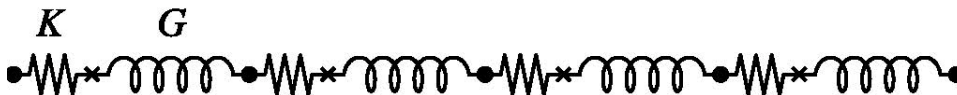


Fig. IV.8 : Constantes de forces K et G correspondant respectivement aux interactions entre les 2 atomes d'une même cellule et entre 2 atomes de cellules voisines.

On choisit des conditions de bord périodiques, correspondant à une chaîne fermée sur elle-même.

L'énergie potentielle harmonique s'écrit dans ce cas :

$$U_{\text{harm}} = \frac{K}{2} \sum_{n=1}^N (u_n - v_n)^2 + \frac{G}{2} \sum_{n=1}^N (u_n - v_{n-1})^2 \quad (\text{IV.74})$$

où u_n et v_n , sont respectivement les déplacements des ions qui oscillent autour du site na et $(na + d)$, en accord avec l'hypothèse $d \leq a/2$, $K \geq G$. Les équations de mouvement s'écrivent,

$$m\ddot{u}_n = -\frac{\partial U_{\text{harm}}}{\partial u_n} = -K(u_n - v_n) - G(u_n - v_{n-1}) \quad (\text{IV.75})$$

$$m\ddot{v}_n = -\frac{\partial U_{\text{harm}}}{\partial v_n} = K(u_n - v_n) + G(u_{n+1} - v_n) \quad (\text{IV.76})$$

Nous cherchons à nouveau des solutions du type :

$$u_n = \sum_{v=0}^{N-1} a_v \exp(ik_v n a - i\omega_v t) + \text{c.c.} \quad (\text{IV.77})$$

$$v_n = \sum_{v=0}^{N-1} b_v \exp(ik_v n a - i\omega_v t) + \text{c.c.} \quad (\text{IV.78})$$

où a_v et b_v sont des constantes qui déterminent les amplitudes relatives de déplacements des deux atomes de la base. Les conditions de bord périodiques imposent que $\exp(ik_v N a) = 1$, soit que :

$$k_v = \frac{2\pi}{a} \frac{v}{N} \quad v = 0, 1, \dots, N-1 \quad (\text{IV.79})$$

Dans ce cas aussi, on choisit les valeurs de k_v comprises dans la première zone de Brillouin.

En remplaçant les expressions (IV.77 et IV.78) dans les équations de mouvement (IV.75 et IV.76), on obtient le système d'équations linéaires

$$[m\omega_v^2 - (K + G)]a_v + [K + G \exp(-ik_v a)]b_v = 0 \quad (\text{IV.80})$$

$$[K + G \exp(ik_v a)]a_v + [m\omega_v^2 - (K + G)]b_v = 0 \quad (\text{IV.81})$$

Les solutions non triviales correspondent aux fréquences propres $\omega_v(k)$ qui annulent le déterminant,

$$\omega_v^2 = \frac{K+G}{m} \pm \frac{1}{m} \sqrt{(K+G)^2 - 4KG \sin^2 \frac{k_v a}{2}} \quad (\text{IV.82})$$

avec

$$\frac{a_v}{b_v} = \mp \frac{K + G \exp(ik_v a)}{|K + G \exp(ik_v a)|} a \quad (\text{IV.83})$$

Ainsi pour chacune des N valeurs de k_v il y a 2 solutions, ce qui correspond à $2N$ modes normaux de vibration, en accord avec ce problème où l'on a deux ions dans chacune des N cellules primitives.

Les deux solutions $\omega_v(k)$ de (IV.82) sont les 2 branches de la relation de dispersion, elles sont représentées dans la Fig. IV.9.

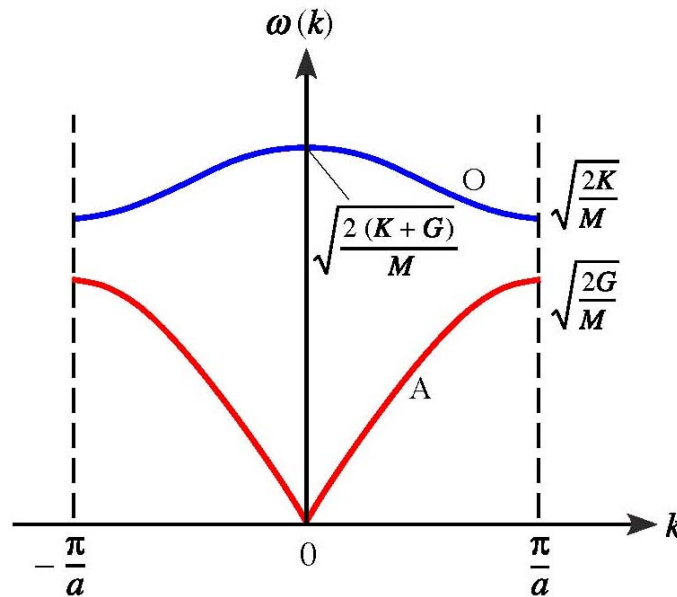


Fig. IV.9 – Relation de dispersion pour une chaîne linéaire diatomique. La branche inférieure est dite acoustique, la branche supérieure optique.

La branche inférieure, dite acoustique, a la même structure que celle obtenue dans le cas d'une base monoatomique. La relation entre ω et k est linéaire pour de faibles valeurs de k , sa vitesse de groupe s'annule en bord de zone. La branche supérieure est dite optique car les modes optiques dans les cristaux ioniques peuvent interagir avec les ondes électromagnétiques, ce qui détermine le

comportement optique de ces cristaux. Pour comprendre le comportement différent des modes optique et acoustique, étudions séparément les cas où $k \sim 0$ et $k \sim \pi/a$.

Cas où $k \ll \pi/a$:

Dans ce cas, les solutions (IV.82) sont données par :

$$\omega_+ \cong \sqrt{\frac{2(K+G)}{m}} - O(ka)^2 \quad (\text{IV.84})$$

$$\omega_- \cong \sqrt{\frac{(K+G)}{2m(K+G)}}(ka) \quad (\text{IV.85})$$

La solution ω_- correspond au mode acoustique. Elle est telle que $a_v = +b_v$, ce qui signifie que les deux ions d'une même cellule unitaire sont en phase. La solution ω_+ , qui correspond au mode optique, est telle que $a_v = -b_v$. Ainsi, pour le mode optique les deux ions d'une même cellule vibrent en opposition de phase, ce mouvement est schématisé ci-dessous.

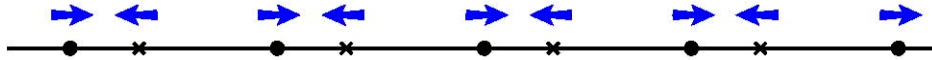


Fig. IV.10 – Mode optique de grande longueur d'onde dans une chaîne linéaire de base diatomique.

Cas où $k = \pi/a$:

Dans ce cas, les pulsations ω sont données par :

$$\omega_+ = \sqrt{\frac{2K}{m}} \quad \omega_- = \sqrt{\frac{2G}{m}} \quad (\text{IV.86})$$

correspondant respectivement à $a_v = -b_v$ et $a_v = +b_v$.

Dans le cas $k = \pi/a$, les mouvements dans 2 cellules voisines sont en opposition de phase [$\exp(ik_v a) = (-1)^n$], et les mouvements des atomes correspondants sont décrits à la Fig. IV.11.

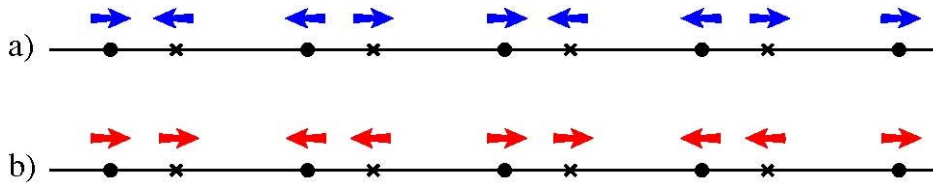


Fig. IV.11 – Mode optique (a) et acoustique (b) avec $k = \pi/a$ pour une chaîne linéaire de base diatomique.

Dans chaque cas, seul un type de distance (d ou $a - d$) est modifiée, ce qui explique que les fréquences dépendent uniquement de K ou G .

Pour résumer on peut dire que : dans le cas acoustique les ions d'une cellule primitive se déplacent essentiellement en phase, la dynamique est dominée par l'interaction entre les cellules ; dans le cas optique les ions d'une même cellule vibrent l'un par rapport à l'autre, la fréquence de vibration est élargie en une bande de fréquence par l'interaction entre les cellules. Il est aussi intéressant de remarquer qu'il existe une bande de fréquence, pour laquelle il n'y a aucun mode vibratoire, située entre les branches acoustique et optique.

A 3 dimensions, pour une cellule primitive avec une base de p atomes, il apparaît $3N$ modes acoustiques et $(3p - 3)N$ modes optiques de vibration. Le comportement qualitatif est le même que celui calculé à une dimension. A titre d'exemple nous donnons dans la Fig. IV.12 la relation de dispersion dans le cas d'un cristal de germanium.

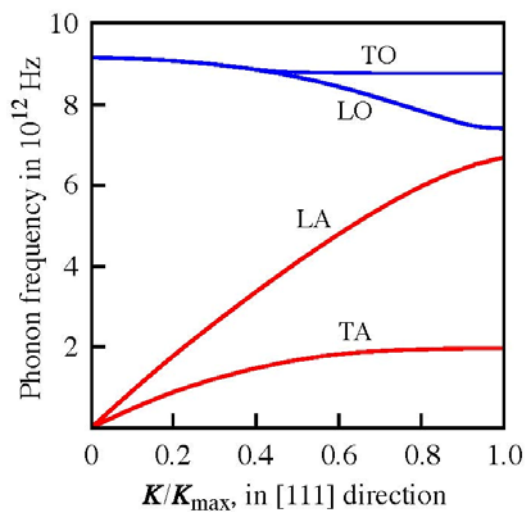


Fig. IV.12 – Relation de dispersion dans la direction $[111]$ d'un cristal de germanium à 80 K. Les 2 branches acoustiques transversales (TA) sont dégénérées, de même que les 2 branches optiques transversales (TO).

V - QUANTIFICATION DES ONDES ELASTIQUES

Dans un modèle classique, la chaleur spécifique d'un solide est une constante. L'expérience montre cependant qu'elle décroît à basse température. Ce comportement ne peut être interprété que si l'on introduit la quantification des vibrations se propageant dans un solide. Ce problème est très proche de celui de la quantification des niveaux d'énergie et des amplitudes de vibration d'un oscillateur harmonique. Nous rappelons quelques notions sur l'oscillateur harmonique dans le paragraphe ci-dessous, puis nous indiquerons que l'on peut aussi, du point de vue quantique, décomposer les vibrations d'un solide en une somme de modes propres, chaque mode étant régi par une équation de type oscillateur harmonique.

V.1 - L'oscillateur harmonique

L'exemple le plus simple d'un oscillateur est celui d'une particule de masse m se déplaçant dans un potentiel :

$$V(x) = \frac{1}{2} C x^2 \quad (\text{IV.87})$$

Mais, l'oscillateur harmonique intervient également dans l'étude du champ électromagnétique, qui est formellement équivalent à un ensemble d'oscillateurs indépendants. La quantification du champ est obtenue en quantifiant les oscillateurs associés aux divers modes propres de la cavité. En mécanique classique l'énergie de la particule est donnée par :

$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \quad (\text{IV.88})$$

où $\omega = \sqrt{C/m}$ est la fréquence propre d'oscillation. E est une constante du mouvement, qui peut prendre toutes les valeurs comprises entre 0 et l'infini. En mécanique quantique, les grandeurs classiques x et p sont remplacées par les observables $\hat{x}$ et $\hat{p}$, qui vérifient la relation de commutation :

$$[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar \quad (\text{IV.89})$$

L'opérateur Hamiltonien $\hat{H}$ du système s'écrit:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 \hat{x}^2 \quad (\text{IV.90})$$

et les fonctions propres de l'équation d'onde stationnaire sont solutions de :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \right] \psi(x) = E\psi(x) \quad (\text{IV.91})$$

L'équation aux valeurs propres (IV.91) peut être résolue à l'aide des opérateurs de création et d'annihilation. On peut montrer que les valeurs propres sont de la forme :

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega \quad (\text{IV.92})$$

avec $n = 0, 1, 2, \dots$. En mécanique quantique, les états d'énergie définie de l'oscillateur harmonique sont quantifiés et ne peuvent pas prendre n'importe quelle valeur. Remarquons d'autre part que l'énergie la plus basse possible n'est pas nulle, la fonction d'onde associée a aussi une certaine extension spatiale. Cette différence entre les résultats classique et quantique tire son origine des relations d'incertitude, qui interdisent de minimiser simultanément l'énergie cinétique et l'énergie potentielle. L'état fondamental correspond à un compromis dans lequel la somme de ces deux énergies est minimale. On dit que l'énergie $1/2\hbar\omega$ est l'énergie de point zéro de l'oscillateur harmonique.

V.2 - Quantification des ondes élastiques. La notion de phonons

Pour déterminer les niveaux d'énergie d'un cristal harmonique (avec une base monoatomique) formé de N ions, il faut déterminer les valeurs propres de l'hamiltonien quantique correspondant à l'hamiltonien classique (afin d'alléger les notations les $\wedge$ des opérateurs sont omis):

$$H = \frac{1}{2m} \sum_R p^2(R) + U_{\text{harm}} \quad (\text{IV.93})$$

où U_{harm} est donné par (IV.12).

On peut montrer, dans le cas d'une chaîne linéaire, que le Hamiltonien (IV.29) (qui est l'équivalent à une dimension de IV.93), peut être exprimé comme une somme de N Hamiltoniens découplés de type oscillateur harmonique. Chaque Hamiltonien est associé à un mode propre de vibration du cristal.

$$H|n_1, \dots, n_v, \dots, n_{N-1}\rangle = E|n_1, \dots, n_v, \dots, n_{N-1}\rangle \quad (\text{IV.94})$$

où

$$E = \sum_{v=1}^{N-1} \hbar \omega_v \left(n_v + \frac{1}{2} \right) \quad (\text{IV.95})$$

Ce résultat se généralise à 3 dimensions et l'on peut écrire (IV.93) sous la forme de 3 N Hamiltoniens correspondant à des oscillateurs harmoniques découplés, les fréquences de ces oscillateurs correspondant aux 3 N modes normaux classiques décrits au paragraphe 3.3. La contribution à l'énergie totale d'un mode normal particulier, de pulsation $\omega_s(k_v)$, ne peut prendre que l'ensemble discret de valeurs :

$$\left(n_{k_v,s} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_s(k_v) \quad (\text{IV.96})$$

où $n_{k_v,s}$, appelé nombre d'occupation du mode normal v,s , prend les valeurs 0,1,2,... L'énergie totale est la somme des énergies des modes normaux :

$$E = \sum_{k_v,s} \left(n_{k_v,s} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_s(k_v) \quad (\text{IV.97})$$

Nous avons décrit le résultat (IV.97) en terme de nombre d'occupation des modes normaux de vecteur d'onde k_v et d'indices s , où s caractérise la polarisation et la branche (acoustique ou optique) du mode normal considéré. En général, le langage des modes normaux est remplacé par une description de type corpusculaire, équivalente à la terminologie utilisée dans la description quantique du champ électromagnétique (E.M.). Dans cette théorie, les énergies des modes normaux de la radiation E.M. dans une cavité sont données par $(n+1/2) \hbar \omega$ où ω est la fréquence angulaire du mode. Dans ce cas, on ne parle pas du nombre d'occupation n du mode de fréquence ω , mais du nombre n de **phonons** de fréquence ω .

De la même manière, au lieu de parler du nombre d'occupation $n_{k_v,s}$ du mode normal de fréquence $\omega_s(k_v)$, on dit qu'il y a $n_{k_v,s}$ phonons de type s , de vecteur d'onde k_v , présents dans le cristal. Cette terminologie est particulièrement utile lorsqu'on examine les processus d'échange d'énergie entre modes normaux ou entre une onde E.M. et une vibration du réseau. Cependant, il faut bien réaliser qu'un phonon n'est pas une particule, on parle de quasi-particule, car il n'y a pas d'observable de position qui est délocalisé sur l'ensemble du cristal.

VI - THEORIE CLASSIQUE DU CRISTAL HARMONIQUE

VI.1 -Approximation adiabatique

L'état fondamental d'un système est décrit classiquement par l'équation de Schrödinger stationnaire :

$$H(\{r_i\}, \{R_\kappa\})\Psi(\{r_i\}, \{R_\kappa\}) = E\Psi(\{r_i\}, \{R_\kappa\}) \quad (IV.98)$$

où $\{r_i\}$ est l'ensemble des coordonnées des électrons, $i=1, \dots, N_e$, où N_e est le nombre d'électrons présents dans le système. $\{R_\kappa\}$ est l'ensemble des coordonnées des noyaux, $\kappa=1, \dots, N_i$, avec N_i le nombre de noyaux présents dans le système. Pour simplifier, nous désignerons dorénavant $\{r_i\}$ et $\{R_\kappa\}$ respectivement par r et R (même chose pour la notation des vecteurs). Le Hamiltonien global s'écrit :

$$H(r, R) = T_i(R) + U_{ii}(R) + T_e(r) + U_{ee}(r) + U_{ie}(r, R) \quad (IV.99)$$

où $T_i(R)$ et $U_{ii}(R)$ représentent les opérateurs d'énergie cinétique et d'énergie potentielle des ions, $T_e(R)$ et $U_{ee}(R)$ les opérateurs d'énergie cinétique et d'énergie potentielle des électrons et $U_{ie}(r,R)$ l'opérateur d'interaction électron-ion.

Ils sont définis respectivement par :

$$T_i(R) = - \sum_{\kappa} \frac{\hbar^2}{2M_{\kappa}} \nabla_{R_{\kappa}}^2 \quad (IV.100)$$

$$U_{ii}(R) = + \sum_{\kappa < \kappa'} \frac{Z_{\kappa} Z_{\kappa'} e^2}{|R_{\kappa} - R_{\kappa'}|} \quad (\text{IV.101})$$

$$T_e(r) = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_i}^2 \quad (\text{IV.102})$$

$$U_{ee}(r) = + \sum_{i < j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (\text{IV.103})$$

$$U_{ie}(r, R) = - \sum_{i, \kappa} \frac{Z_{\kappa} e^2}{|r_i - R_{\kappa}|} \quad (\text{IV.104})$$

L'approximation adiabatique consiste à considérer le terme cinétique des noyaux, $T_i(R)$, comme une perturbation :

$$H(r, R) = H_{BO}(r, R) + T_i(R) \quad (\text{IV.105})$$

Ainsi, le Hamiltonien de Born-Oppenheimer, H_{BO} , ne présente plus d'opérateur différentiel par rapport aux positions nucléaires. Par conséquent, ces dernières peuvent être considérées comme des variables classiques et non plus quantiques. Les positions nucléaires se comportent alors comme des paramètres. D'un point de vue physique, on considère que les électrons s'adaptent instantanément à la position des noyaux. Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, l'état fondamental du système est alors solution du problème aux valeurs propres :

$$H_{BO}(r, R)\phi(r, R) = E_{BO}(R)\phi(r, R) \quad (\text{IV.106})$$

VI.2 -Cas du cristal harmonique

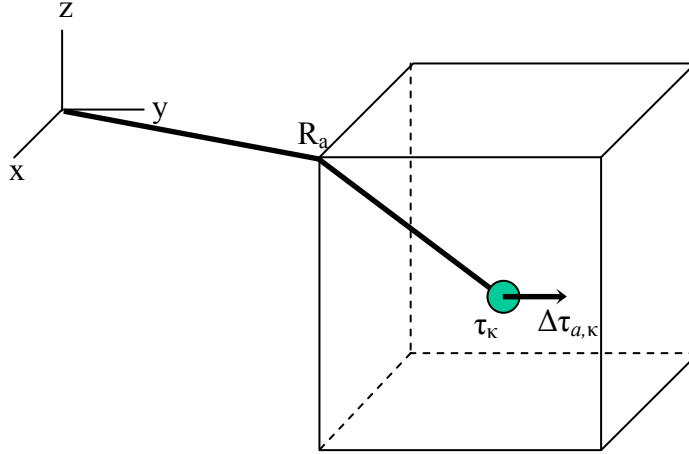


Fig. IV.13 : Chaque maille unitaire est repérée par un vecteur R_a , où $a = 1, 2, \dots, N$. Les atomes de la maille sont repérés par τ_k et leur déplacement par $\Delta\tau_k$ (κ variant de 1 à r)

Intéressons-nous maintenant au cas particulier d'un cristal, c'est-à-dire d'un solide périodique composé de N mailles élémentaires contenant r atomes par cellule unitaire. Alors, l'indice κ utilisé jusqu'à présent est remplacé par le couple (a, κ) . Ainsi, la position d'équilibre de l'atome κ dans la maille a est donnée par :

$$R_{a\kappa}^0 = R_a + \tau_\kappa \quad (\text{IV.107})$$

où $R_a = a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3$ est un vecteur de translation du réseau cristallin (les vecteurs x_i étant les vecteurs primitifs du réseau direct) et $\kappa = 1, 2, \dots, r$ désignant les atomes de la maille unitaire. Chaque atome peut se déplacer de sa position d'équilibre d'une quantité $\Delta\tau_{a,\kappa}$ (dépendant à la fois de κ et de a) de sorte que sa position instantanée est donnée par :

$$\begin{aligned} R_{a,\kappa} &= R_a + \tau_\kappa + \Delta\tau_{a,\kappa} \\ &= R_{a,\kappa}^0 + \Delta\tau_{a,\kappa} \end{aligned} \quad (\text{IV.108})$$

Pour calculer les phonons, c'est-à-dire les fréquences propres de vibration, nous ferons l'hypothèse d'un cristal périodique infini. En d'autres termes, nous négligerons les effets de surface. Un problème survient cependant : une infinité de valeurs seront nécessaires à la description des propriétés du cristal. Nous serons ainsi amené à imposer des conditions limites périodiques, nous permettant de traiter un cristal de volume fini répété de manière périodique.

Le problème n'est plus alors de résoudre une infinité d'équations du mouvement mais un ensemble de 3r équations homogènes dont les inconnues sont les vecteurs propres de polarisation $\eta_{\kappa,\alpha}$ (définis plus loin) et ce, pour un ensemble infini de vecteurs q de la première zone de Brillouin. En pratique, on doit se restreindre à un ensemble fini de vecteurs q . Cela correspond à imposer des conditions limites périodiques de Born von Karman, non plus sur un cristal infini mais sur un cristal fini:

$$\tau_{\kappa}(R_a + N_i x_i) = \tau_{\kappa}(R_a) \quad (\text{IV.109})$$

pour chacun des trois vecteurs primitifs x_i et où les N_i sont des nombres entiers satisfaisant la relation $N = N_1 N_2 N_3$, limitant de ce fait le nombre de vecteurs q permis dans la zone de Brillouin :

$$q = \frac{n_1}{N_1} b_1 + \frac{n_2}{N_2} b_2 + \frac{n_3}{N_3} b_3, \quad n_i \text{ entiers} \quad (\text{IV.110})$$

En pratique on se limite à $N_i = 2$ ou 3 . Nous avons vu que la dynamique du réseau était déterminée par l'énergie de Born-Oppenheimer $E_{BO}(\{R_{a,\kappa}\})$. Dorénavant, nous désignerons cette énergie par $E_{BO}(\{\Delta\tau_{a,\kappa}\})$ étant donné que les positions d'équilibre des atomes donnent une contribution constante à l'énergie et que nous ne nous intéressons qu'aux propriétés dynamiques qui ne font intervenir que les déplacements. Nous supposons les déplacements atomiques suffisamment faibles de manière à pouvoir utiliser l'approximation harmonique [1, 2]. En l'absence de champ électrique macroscopique, l'énergie de BO s'écrit :

$$E_{BO}^{\text{harm}}(\Delta\tau) = \sum_{\alpha\kappa} \left(\frac{\partial E_{BO}}{\partial \tau_{\kappa\alpha}} \right)_0 \Delta\tau_{\kappa\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{a,\kappa,\alpha} \sum_{b,\kappa',\beta} \left(\frac{\partial^2 E_{BO}}{\partial \tau_{a,\kappa,\alpha} \partial \tau_{b,\kappa',\beta}} \right)_0 \Delta\tau_{a,\kappa,\alpha} \Delta\tau_{b,\kappa',\beta} \quad (\text{IV.111})$$

où α et β sont des indices se rapportant aux trois directions de l'espace. Le terme du premier ordre est nul car nous nous sommes placés aux positions d'équilibre. La dérivée seconde est évaluée aux positions d'équilibre (indice 0). En reprenant les notations introduites précédemment, on définit alors :

$$C_{\kappa\alpha\kappa'\beta}(a, a') = \frac{\partial^2 E_{BO}}{\partial \tau_{a,\kappa,\alpha} \partial \tau_{a',\kappa',\beta}} \quad (\text{IV.112})$$

Ces coefficients sont appelés les constantes de force interatomiques (IFCs).

Ils représentent l'opposé de la force exercée dans la direction α sur un atome (a, κ) lorsque l'atome situé en (b, κ') est déplacé d'une distance unité $\Delta\tau_{b, \kappa', \beta}$ dans la direction β alors que tous les autres atomes restent à leur position d'équilibre. Les constantes de forces interatomiques $C_{\kappa\alpha\kappa'\beta}(a, b)$ possèdent certaines propriétés de symétrie utiles pour l'expression des équations de mouvements. Ces propriétés sont exposées ci-après :

- Une première propriété de symétrie est donnée par la définition même de $C_{\kappa\alpha\kappa'\beta}(a, b)$ (cf. éq. IV.112) :

$$C_{\kappa\alpha\kappa'\beta}(a, b) = C_{\kappa'\beta\kappa\alpha}(a, b) \quad (\text{IV.113})$$

car la valeur d'une dérivée partielle mixte est indépendante de l'ordre dans lequel les dérivées sont prises.

- Lors d'une translation globale de tout le cristal par un vecteur $\mathbf{v}$, l'énergie potentielle (éq. IV.111) ne doit pas varier :

$$E^{\text{harm}}(\Delta\tau) = \frac{1}{2} \sum_{a, \kappa, \alpha} \sum_{a', \beta, \kappa'} C_{\alpha, \beta}(a, \kappa, b, \kappa') v_{\alpha} v_{\beta} = 0, \forall \mathbf{v} \quad (\text{IV.114})$$

$\mathbf{v}$ étant un vecteur arbitraire, chaque coefficient le précédant doit être égal à zéro, ce qui nous conduit à la condition :

$$\sum_{a, \kappa, a', \kappa'} C_{\alpha, \beta}(a, \kappa, b, \kappa') = 0 \quad (\text{IV.115})$$

On peut cependant trouver une condition plus restrictive. En effet, la force appliquée sur chaque atome est également invariante sous une translation de tout le cristal, de sorte que :

$$-F_{a, \kappa, \alpha} = \frac{\partial E}{\partial \tau_{a, \kappa, \alpha}} = \sum_{b, \kappa', \beta} C_{a, \kappa, \alpha, b, \kappa', \beta} v_{\alpha} = \text{cte} \quad \forall \mathbf{v} \quad (\text{IV.116})$$

ce qui conduit à :

$$\sum_{b, \kappa'} C_{\alpha, \beta}(a, \kappa, b, \kappa') = 0 \quad (\text{IV.117})$$

Cette relation est connue sous le nom de « *acoustic sum rule* ». C'est elle en effet qui garantit une fréquence nulle des phonons acoustiques au point Γ (centre de zone).

- Une autre relation de symétrie importante est [1] :

$$C_{\alpha, \beta}(a, \kappa, b, \kappa') = C_{\alpha, \beta}(a - b, \kappa, 0, \kappa') = C_{\alpha, \beta}(0, \kappa, b - a, \kappa') \quad (\text{IV.118})$$

ce qui signifie que $C_{\alpha, \beta}(a, \kappa, b, \kappa')$ dépend seulement de a et b par leur différence (Fig. IV.14). Cette relation est déduite pour des raisons d'équivalences entre paires d'atomes.

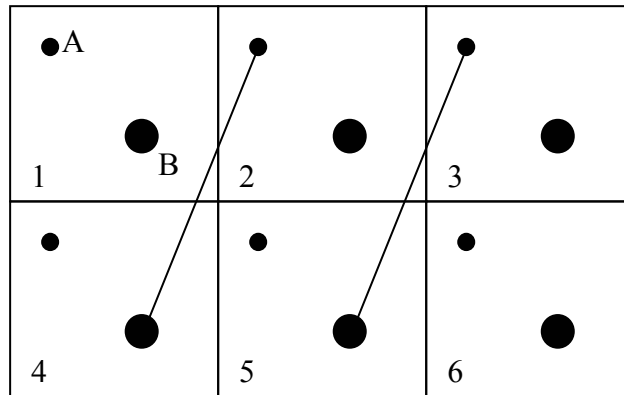


Fig. IV.14 : Exemple de cristal bidimensionnel avec deux atomes (A et B) par maille.

VI.3 -Equations dynamiques

La masse des noyaux est approximativement 10^4 fois plus élevée que la masse des électrons. Par conséquent, les effets quantiques ont une influence moins importante sur leur mouvement et nous allons les traiter dans la suite comme des particules classiques.

L'équation de mouvement pour un atome particulier, en l'absence de champ électrique externe, s'écrit alors :

$$M_{\kappa} \frac{\partial^2 (\Delta \tau_{a,\kappa,\alpha})}{\partial t^2} = - \frac{\partial E_{BO}}{\partial \tau_{a,\kappa,\alpha}} = - \sum_{b,\kappa',\beta} C_{\kappa\alpha,\kappa'\beta} (R_b - R_a) \Delta \tau_{b,\kappa',\beta} \quad (IV.119)$$

Pour les structures périodiques, l'équation (IV.119) admet une solution de la forme :

$$\Delta \tau_{a,\kappa,\alpha} = \eta_q^{(m)}(\kappa, \alpha) e^{i(q \cdot R_a - \omega_m(q)t)} \quad (IV.120)$$

où q est le vecteur d'onde de la première zone de Brillouin et m l'indice d'un mode particulier. Le vecteur $\eta_q^{(m)}$ s'appelle déplacement propre. En injectant cette relation dans l'équation (IV.119), on obtient :

$$M_{\kappa} \omega_m^2 \eta_q^{(m)}(\kappa', \beta)(\kappa, \alpha) = \sum_{\kappa',\beta} \eta_q^{(m)}(\kappa', \beta) \sum_b C_{\kappa\alpha,\kappa'\beta} (R_b - R_a) e^{iq \cdot (R_b - R_a)} \quad (IV.121)$$

Introduisons maintenant la matrice des constantes de forces interatomiques dans l'espace réciproque qui est la transformée de Fourier de (IV.112) :

$$\begin{aligned} \tilde{C}_{\kappa\alpha,\kappa'\beta} &= \sum_b C_{\kappa\alpha,\kappa'\beta} (R_b - R_a) e^{iq \cdot (R_b - R_a)} \\ &= \sum_b C_{\kappa\alpha,\kappa'\beta} (R_b) e^{iq \cdot R_b} \end{aligned} \quad (IV.122-IV.123)$$

Pour passer de la relation (IV.122) à la relation (IV.123), nous avons utilisé le fait que l'origine du système de coordonnées peut être choisie arbitrairement en tout nœud R du réseau.

L'équation de mouvement devient alors :

$$M_{\kappa} = \omega_m^2 \eta_q^{(m)}(\kappa, \alpha) = \sum_{\kappa',\beta} \eta_q^{(m)}(\kappa', \beta) \tilde{C}_{\kappa\alpha,\kappa'\beta}(q) \quad (IV.124)$$

Divisons les deux membres de (IV.124) par $\sqrt{M_{\kappa}}$ et introduisons les grandeurs :

$$\begin{cases} \gamma_q^{(m)}(\kappa, \alpha) = \sqrt{M_{\kappa}} \eta_q^{(m)}(\kappa, \alpha) \\ \tilde{D}_{\kappa\alpha, \kappa'\beta}(q) = \frac{\tilde{C}_{\kappa\alpha, \kappa'\beta}(q)}{\sqrt{M_{\kappa} M_{\kappa'}}} \end{cases} \quad (IV.125)$$

Avec ces notations, la relation (IV.125) prend la forme d'une équation aux valeurs propres pour chaque valeur du vecteur d'onde q :

$$\sum_{\kappa', \beta} \tilde{D}_{\kappa\alpha, \kappa'\beta}(q) \gamma_q^{(m)}(\kappa', \beta) = \omega_m^2(q) \gamma_q^{(m)}(\kappa, \alpha) \quad (IV.126)$$

La dimension du système est égale à $3r \times 3r$ où r est le nombre d'atomes dans la maille primitive. Pour chaque vecteur d'onde q , nous avons donc $3r$ fréquences propres $\omega_m(q)$ et $3r$ vecteurs propres $\gamma_q^{(m)}(\kappa', \beta)$ (le symbole m désigne un mode particulier). Pour ces derniers, on choisit en général la convention de normalisation :

$$\sum_{\kappa, \beta} (\gamma_q^{(m)}(\kappa, \beta))^2 = \sum_{\kappa, \beta} M_{\kappa} (\eta_q^{(m)}(\kappa, \beta))^2 = 1 \quad (IV.127)$$

A chaque valeur propre est associée un vecteur propre $\eta_{m\kappa}(q)$. A l'aide de l'équation (IV.120), nous pouvons leur associer les déplacements propres $\gamma_{m\kappa, \alpha} = M_{\kappa}^{-\frac{1}{2}} \eta_{m\kappa, \alpha}$ correspondant aux déplacements des atomes dans l'espace réel. De plus, on peut montrer que les $\omega_m^2(q)$ sont réels, ce qui implique que $\omega_m(q)$ est soit réel soit purement imaginaire. Une fréquence imaginaire correspond donc à $\omega_m^2(q) < 0$ et est donc la conséquence d'une courbure négative de la surface d'énergie. *Sur le plan pratique, un tel résultat représente en général la signature d'une mauvaise optimisation de la géométrie avant la procédure de calcul des fréquences.* En réalité, l'amplitude du déplacement est stabilisée par les anharmonicités.

La relation:

$$\omega = \omega_m(\{q\}), \quad m = 1, 2, \dots, 3r \quad (IV.128)$$

est appelée *relation de dispersion*.

Dans la suite de ce chapitre, nous allons utiliser l'expression « phonon » pour désigner les modes de vibration du cristal. Utilisée dans ce contexte, cette expression constitue plutôt un abus de langage : un phonon est une onde élastique quantifiée. Pour quantifier les modes de vibration d'un cristal, il faut utiliser l'approximation harmonique de l'énergie $E_{BO}(\{\Delta\tau\})$ (IV.111) comme potentiel dans une équation de Schrödinger et appliquer le formalisme de la deuxième quantification. On démontre alors que le solide cristallin est équivalent à un ensemble d'oscillateurs harmoniques dont les niveaux d'énergie sont quantifiés. Et en général, on utilise le terme phonon pour désigner le quantum de vibration d'un oscillateur particulier. Néanmoins, nous allons nous contenter ici de décrire les modes de vibration du cristal au niveau classique et utiliser ce terme pour faire appel à un mode particulier.

VI.4 - Cas des cristaux polaires

Dans ce qui précédait, nous avons fait l'hypothèse que le champ électrique macroscopique était nul. Ceci n'est pas nécessairement le cas pour certains systèmes et pour certains modes optiques de très grande longueur d'onde ($q \rightarrow 0$) [3,4]. En effet, un mode optique d'un composé polaire dont les déplacements sont de la forme :

$$\Re\{\eta_{\kappa\alpha} e^{iq \cdot r}\} \quad (IV.129)$$

va engendrer, par exemple pour un cristal cubique, un champ de polarisation auquel est associé un champ électrique et de déplacement macroscopique obéissant à :

$$\begin{pmatrix} D \\ \varepsilon \\ P \end{pmatrix} = \Re \begin{pmatrix} D_0 \\ \varepsilon_0 \\ P_0 \end{pmatrix} e^{iq \cdot r} \quad (IV.130)$$

Par conséquent, les équations du mouvement doivent être réécrites de manière à traiter le champ électrique.

La force agissant sur un atome 0_{κ} , due aux déplacements des atomes environnant prend la forme :

$$\begin{aligned} F_{0_{\kappa},\alpha} &= -\frac{\partial F_{BO}}{\partial \tau_{\kappa,\alpha}} \\ &= -\sum_{b,\kappa',\beta} C_{\kappa\alpha,\kappa'\beta} \Delta \tau_{b,\kappa',\beta} + \sum_{\beta} Z_{\kappa,\beta,\alpha}^* \varepsilon_{\beta} \end{aligned} \quad (IV.131)$$

Les équations du mouvement des ions deviennent :

$$M_{\kappa,\alpha} \frac{\partial^2 \Delta \tau_{a,\kappa,\alpha}}{\partial t^2} = -\sum_{b,\kappa',\beta} C_{\kappa\alpha,\kappa'\beta} \Delta \tau_{b,\kappa',\beta} + \sum_{\beta} Z_{\kappa,\beta,\alpha}^* \varepsilon_{\beta} \quad (IV.132)$$

Le champ électrique ε_{β} , orienté dans la direction q (direction par laquelle on approche le point $q = 0$) est d'amplitude inconnue. Cette amplitude peut être déterminée si l'on tient compte de la relation entre le champ de déplacement D et le champ macroscopique ε , ainsi que les équations de Maxwell, l'absence de charges libres et de champ magnétique. On a :

$$D_{\alpha} = \varepsilon_{\alpha} + 4\pi P_{\alpha} \quad (IV.133)$$

et les équations de Maxwell imposent :

$$\begin{aligned} \nabla \cdot D &\sim iq \cdot D = 0 \\ \nabla \times \varepsilon &\sim iq \times \varepsilon = 0 \end{aligned} \quad (IV.134)$$

D'autre part, le déplacement électrique est donné par :

$$D_{\alpha} = \frac{1}{\Omega_0} \sum_{b,\kappa',\beta} Z_{\kappa',\beta\alpha}^* \Delta \tau_{b,\kappa',\beta} + \sum_{\beta} \varepsilon_{\alpha,\beta}^{\infty} \varepsilon_{\beta} \text{ avec } \varepsilon_{\beta} = |\varepsilon| q_{\beta} \quad (IV.135)$$

Pour un mode transverse, $q \perp \varepsilon, D$, de sorte que la première équation de Maxwell ci-dessus est toujours satisfaite et la seconde impose $\varepsilon = 0$. En conséquence, l'éq. (IV.132) se réduit au cas que nous venons de considérer au paragraphe précédent. Pour un mode longitudinal, $q \parallel \varepsilon, D$ de sorte que $q \times \varepsilon = 0$ n'impose aucune restriction sur ε .

L'équation de Maxwell $\mathbf{q} \cdot \mathbf{D} = 0$ ou encore $\sum_{\alpha} q_{\alpha} D_{\alpha} = 0$ combinée à l'éq. (IV.135) fournit

l'amplitude du champ électrique associé aux phonons longitudinaux :

$$|\varepsilon| = -\frac{4\pi}{\Omega} \frac{\sum_{b,\kappa'} \sum_{\alpha',\beta} \Delta\tau_{b,\kappa',\beta} Z_{\kappa',\beta,\alpha'}^* q_{\alpha'}}{\sum_{\alpha',\beta'} q_{\alpha'} \epsilon_{\alpha',\beta'}^{\infty} q_{\beta'}} \quad (\text{IV.136})$$

De cette équation, il apparaît que le champ électrique associé aux phonons est engendré par le phonon lui-même et peut être calculé en fonction des charges effectives de Born et du tenseur diélectrique [5]. En introduisant ce résultat dans l'équation du mouvement éq. (IV.132), on obtient :

$$M_{\kappa,\alpha} \frac{\partial^2 \Delta\tau_{a,\kappa,\alpha}}{\partial t^2} = \sum_{b,\kappa',\beta} \Delta\tau_{b,\kappa',\beta} \left[C_{\kappa\alpha,\kappa'\beta}(0,b) + \frac{4\pi}{\Omega} \frac{\sum_{\beta'} Z_{\kappa,\beta',\alpha}^* q_{\beta'} \sum_{\alpha'} Z_{\kappa',\alpha'\beta}^* q_{\alpha'}}{\sum_{\alpha',\beta'} q_{\alpha'} \epsilon_{\alpha',\beta'}^{\infty} q_{\beta'}} \right] \quad (\text{IV.137})$$

Ainsi, pour les modes LO, la matrice des constantes de forces dans l'espace réel contient une contribution non analytique complémentaire de la forme :

$$\tilde{C}_{\kappa\alpha,\kappa\beta}^{\text{LO-TO}}(q \rightarrow 0) = \frac{4\pi}{\Omega} \frac{\sum_{\beta'} Z_{\kappa,\beta',\alpha}^* q_{\beta'} \sum_{\alpha'} Z_{\kappa',\alpha'\beta}^* q_{\alpha'}}{\sum_{\alpha',\beta'} q_{\alpha'} \epsilon_{\alpha',\beta'}^{\infty} q_{\beta'}} \quad (\text{IV.138})$$

C'est cette contribution qui est responsable du splitting LO-TO au voisinage du point Γ .

VII - CALCUL DU SPECTRE DE PHONONS AU POINT Γ

Dans tout ce qui va suivre, et quelque soit le système considéré, dans le cadre de cette thèse, nous avons calculé le spectre de phonons uniquement au centre de la zone de Brillouin (point Γ). Le spectre de dispersion entier est en cours d'implémentation dans le programme CRYSTAL. Il est par conséquent utile de préciser les propriétés de ce point.

Les caractéristiques du problème au point Γ ($\vec{q} = 0$) sont intéressantes et spécifiques par certains aspects :

- La matrice $W(\vec{q})$ qui est la matrice regroupant l'ensemble des valeurs propres $\omega_m(\vec{q})$ est plus simple à calculer au point Γ qu'aux autres points du réseau réciproque, toutes les opérations de symétrie étant présentes en ce point. Ce qui permet:
 - de réduire le nombre de calculs explicites de dérivées à un minimum ;
 - de factoriser la matrice $W(\Gamma) = W(0)$ avant la diagonalisation ;
 - d'éliminer les trois modes acoustiques.
- En effet, une propriété unique au point Γ , qui n'a pas d'équivalence dans la théorie des bandes, est que trois des modes ont une fréquence nulle, car ils correspondent aux translations pures du cristal entier. En fait, il est possible de les négliger (il est à noter que le fait d'imposer des conditions aux limites périodiques exclu la possibilité de décrire les modes rotationnels de l'ensemble du cristal) ;
- $W(0)$ possédant toute la symétrie ponctuelle du cristal, elle peut alors être factorisée selon les représentations irréductibles du groupe ponctuel correspondant ;
- Les modes du point Γ sont les seuls qui peuvent interagir avec les ondes électromagnétiques, permettant d'atteindre les spectres IR ou Raman;
- Un traitement spécifique est requis pour le calcul des fréquences en ce point pour les semi-conducteurs polaires et les isolants;
- A l'aide de l'approche en super maille, la résolution du problème au point Γ permet l'étude des vibrations aux autres points $\vec{q}$. Cependant, cet aspect n'ayant pas été abordé lors de ma thèse, il ne sera pas traité ici.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Weiss, G. H., Maradudin, A. A., Montroll, E. W., Ipatova, I. P.; *Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation*, Seconde édition, (Academic, New York), 1971
- [2] Ashcroft, N. W., Mermin, N. D.; *Solid State Physics*, 7^{ème} éd., Saunders, Philadelphia, 1976
- [3] Ph. Ghosez; *First principles study of the dielectric and dynamical properties of barium titanate*. Ph. D. Thesis, Université Catholique de Louvain, 1997
- [4] Lee, C., Gonze, X.; *Phys. Rev. B* **55**(16), 10355-10368, 1997
- [5] Dal Corso, A., Baroni, S., de Gironcoli, S., Giannozzi, P. ; *Rev. Mod. Phys.* **73**, 515, 2001

CHAPITRE V :

DETERMINATION DES CONSTANTES ELASTIQUES ET PIEZOELECTRIQUES

I - CONDITIONS GENERALES DE CALCUL

Avant de présenter les résultats et de les analyser, je souhaite dans un premier temps revenir sur les conditions générales de calcul et ce, quelle que soit la propriété étudiée et quel que soit le système considéré. Il est important de souligner que tout au long ma thèse, j'ai eu la chance de disposer de la version de développement du programme CRYSTAL03 [1], mis au point par le groupe de Chimie Théorique de l'Université de Turin. Ainsi, dans cette version de développement, nous avons abordé en avant première, l'étude de certaines propriétés non disponibles dans la dernière version publique du programme CRYSTAL03.

I.1 - Fonction d'onde

Les orbitales cristallines exprimées comme une combinaison linéaire de fonction de Bloch, sont évaluées dans le réseau réciproque. Chaque fonction de Bloch est construite à partir d'orbitales atomiques localisées (OA), qui sont des contractions (combinaison linéaire à coefficients constants) des orbitales gaussiennes. Chaque Gaussienne est le produit d'une fonction radiale et d'une fonction angulaire. Dans la plupart des cas, des bases d'orbitales atomiques prenant en compte tous les électrons du système ont été utilisées. Les orbitales les plus diffuses ont systématiquement été ré-optimisées. Généralement les bases atomiques de départ utilisées dans d'autres systèmes que ceux considérés dans ma thèse sont disponibles sur le site officiel du programme CRYSTAL (www.crystal.unito.fr).

Dans certains cas, afin de réduire le temps de calcul qui peut être très long pour certains systèmes, nous avons utilisé des bases avec des pseudopotentiels. Cette démarche qui consiste à séparer le traitement des électrons de cœur et ceux de valence, se justifie par le fait que les propriétés physiques et chimiques dépendent principalement du comportement des électrons de valence. On substitue alors aux électrons de cœur, un pseudopotentiel agissant sur un ensemble de pseudo fonctions d'onde. Le pseudopotentiel est construit afin que la pseudo fonction d'onde ne possède pas de nœud radial dans la région de cœur. De plus, la pseudo fonction d'onde ainsi que le potentiel correspondent aux véritables fonctions d'onde et potentiel, au-delà d'une certaine zone caractérisée par un rayon de coupure r_c . Enfin, le pseudopotentiel doit conserver les propriétés atomiques de l'élément considéré, comme les déplacements de phase de dispersion le long du cœur. Ces déplacements de phase étant en général dépendant de l'état du moment angulaire.

I.2 - Echantillonnage de la zone de Brillouin

Nous avons déjà vu que le théorème de Bloch implique théoriquement la prise en compte d'une infinité de points k dans la première zone de Brillouin. Concrètement, il est impossible de travailler dans ces conditions, on utilise alors un nombre fini de points k choisis de manière judicieuse dans l'espace réciproque: c'est le pavage de la zone de Brillouin. L'ensemble des points k « spéciaux » choisi pour échantillonner correctement la zone de Brillouin sont obtenus par la méthode de Monkhorst-Pack [2]

I.3 - Minimisation de l'énergie - optimisation de la géométrie

Par définition, un composé à l'équilibre possède l'énergie la plus basse. Une fois la base d'orbitales atomiques optimisée, le préalable à tout calcul de propriété est la détermination de cette énergie, et donc la configuration la plus stable d'un système dans un environnement donné. L'optimisation de la géométrie est donc indispensable. Il existe plusieurs techniques pour réaliser la procédure de minimisation de l'énergie, je ne mentionnerai que celle du gradient conjugué, implémenté dans le programme CRYSTAL.

En effet, les positions atomiques d'équilibre sont déterminées par le biais de l'algorithme modifié du gradient conjugué proposé par Schlegel [3]. Les gradients par rapport aux coordonnées atomiques sont évalués analytiquement [4-6]. L'optimisation des paramètres de maille, quant à elle, est effectuée en utilisant l'algorithme modifié de Polak-Ribière [7], où les gradients d'énergie sont cette fois évalués numériquement. Quatre critères de convergence, déterminés par les contraintes de l'algorithme et par l'usage, sont utilisés afin d'éviter une identification prématurée des minima énergétiques.

Pour que le logiciel estime qu'un minimum est atteint il faut que :

- la force maximale appliquée pour déplacer chaque atome soit inférieure à $0.00045 \text{ Hartree } \text{\AA}^{-1}$, ce qui peut être assimiler à une force nulle.
- L'écart type de la force appliquée pour déplacer chaque atome soit inférieur à $0.000300 \text{ Hartree } \text{\AA}^{-1}$, ce qui peut être assimiler à une valeur nulle.

- Le déplacement maximal d'un atome entre deux itérations soit inférieur à 0.001800 Å.
- L'écart type du déplacement des atomes entre deux itérations soit inférieur à 0.001200 Å.

Pour un système donné, le processus d'optimisation est répété de façon itérative jusqu'à satisfaction simultanément des critères d'optimisation imposés pour les coordonnées internes et les paramètres de maille. De ce fait, l'optimisation est réalisée quand la dérivée première de l'énergie par rapport au déplacement atomique est nulle. Les paramètres structuraux optimisés (positions atomique relatives, distances interatomiques, angles, ...) ainsi que l'énergie de la structure et les mouvements des atomes autour de leur position d'équilibre ne sont pas pris en compte. Tous les résultats présentés dans ce qui va suivre ont été réalisés à partir de structures optimisées. Pour un état optimisé, les dérivées secondes de l'énergie par rapport aux déplacements atomiques peuvent être calculées et par conséquent les spectres vibrationnels peuvent être prédits. L'existence d'au moins une fréquence de vibration imaginaire dans les spectres vibrationnels d'une structure montre que cette structure est instable par rapport au(x) vecteur(s) propre(s) décrit(s) par la (ou les) vibration(s) imaginaire(s).

I.4 - Analyse des populations

Un outil important d'étude de la structure électronique utilisé très souvent dans ma thèse est l'analyse des populations électroniques de Mulliken. Je présente également dans cette partie, une description succincte de cette méthode. L'analyse de population est basée sur une décomposition de la densité électronique en contributions atomiques, de façon à ce que des charges nominales puissent être attribuées à chaque atome. En valeur absolue, ces charges n'ont aucune signification physique, étant extrêmement sensibles au choix de la base utilisée dans le calcul. De plus, il n'existe pas de décomposition unique. Cependant, les tendances issues de l'analyse de population sont très utiles. La matrice de recouvrement $S(\vec{k})$ peut être définie de la manière suivante :

$$S_{\mu\nu}(\vec{k}) = \langle \phi_{\mu}(\vec{k}) | \phi_{\nu}(\vec{k}) \rangle \quad (V.1)$$

où $|\phi_{\mu}(\vec{k})\rangle$ est une orbitale localisée.

Ce recouvrement est calculé dans l'espace réciproque ; l'application d'un facteur de phase suffit pour évaluer des recouvrements entre orbitales sur différents sites atomiques. A partir de la matrice densité, $P_{\mu\nu}$, on peut alors déterminer les quantités suivantes :

- Charges orbitales :

$$a_{\mu} = \sum_{\nu} \sum_{\mathbf{g}} P_{\mu\nu}^{\mathbf{g}} S_{\mu\nu}^{\mathbf{g}} \quad (\text{V.2})$$

- Charges par couche :

$$s_l = \sum_{\mu \in l} a_{\mu} \quad (\text{V.3})$$

- Charges atomiques

$$q_A = \sum_{l \in A} s_l \quad (\text{V.4})$$

- Populations électroniques entre les atomes non équivalents de la maille unitaire A^0 et leurs premiers voisins de la maille $\mathbf{g}$.

$$b(A^0, B^0) = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} P_{\mu\nu}^{\mathbf{g}} S_{\mu\nu}^{\mathbf{g}} \quad (\text{V.5})$$

L'examen des charges de Mulliken permet en général d'analyser la nature des liaisons d'un système : une valeur positive de la population de recouvrement indique une liaison à caractère covalent, tandis qu'une valeur négative reflète le caractère ionique de la liaison. Bien sûr, dans une certaine mesure, l'analyse des charges de Mulliken permet aussi de déterminer si la liaison est forte ou pas.

II - DETERMINATION DES CONSTANTES ELASTIQUES ET PIEZOELECTRIQUES

Dans le cadre de la théorie de la polarisation présentée au Chapitre III, pour un matériau donné, il s'agit de calculer la polarisation induite dans le cristal sous l'effet de l'application d'une contrainte mécanique dans un régime linéaire. Ainsi, dans cette hypothèse, nous serons amenés à évaluer la réponse du matériau à l'effet d'une contrainte faible qui lui sera appliquée. Dans ce contexte, en plus des constantes piézoélectriques, nous pouvons également calculer le jeu complet des constantes élastiques. De ce fait, en même temps que nous présenterons les bases de la simulation de l'effet d'une contrainte sur un matériau donné, nous illustrerons les différentes étapes du calcul des constantes piézoélectriques et élastiques, par les résultats obtenus dans le cas particulier de la berlinite. Nous détaillerons également, les résultats piézoélectriques obtenus pour une famille de composés appartenant aux semi-conducteurs du groupe III-IV, à structure de type wurtzite (AlN, GaN, InN). En ce qui concerne les constantes élastiques, les résultats obtenus pour un ensemble de composés polaires appartenant à la famille des matlockites étudiée dans ma thèse seront également présentés et discutés dans la dernière partie de ce chapitre. A notre connaissance, pour la berlinite et les matériaux de la famille des matlockites, ce travail constitue la première tentative d'évaluation de ces constantes au niveau *ab initio*.

II.1- Application à la berlinite

II.1.1 - Le choix de la berlinite

La recherche en matériaux piézoélectriques appliqués aux filtres hautes fréquences et aux capteurs de précision a conduit la recherche tant fondamentale qu'appliquée à prospecter du côté de nouveaux matériaux visant à dépasser les limites du quartz. En effet, le quartz est bien adapté au domaine de la stabilisation de fréquence des oscillateurs, mais n'est pas utilisable comme générateur d'ultrasons (couplage électromécanique trop faible), ni même comme matériau acousto-électronique pour la réalisation de certains filtres électroniques à grande largeur de bande, indispensables aux télécommunications portables. Une piste explorée dès les années 1970 est celle des matériaux isotypes du quartz, c'est-à-dire des matériaux de structure cristalline identique mais dans lesquels on a substitué le silicium par d'autres atomes dans le réseau.

L'un des premiers matériaux étudié fut la berlinite ou phosphate d'aluminium AlPO_4 . Sur le plan des débouchés technologiques, la berlinite n'a pas eu le succès escompté et a plutôt servi à défricher le terrain pour ouvrir quelques années plus tard la voie au phosphate de gallium GaPO_4 . Nous nous sommes intéressés à la berlinite pour deux raisons essentielles. Il s'agit d'abord de voir dans quelle mesure pour ce système prototype, l'approche développée précédemment permet d'évaluer des constantes piézoélectriques et élastiques au niveau *ab initio*, et d'apporter un éclairage théorique rigoureux à la dispersion pour le moins très grande des différentes valeurs expérimentales disponibles pour ce système dans la littérature. Ensuite, dans l'optique d'interpréter dans un proche avenir des mesures de détection de molécules individuelles d'oxazines dans l' AlPO_4 -5 (AFI), comprendre le comportement de la forme dense: la berlinite, nous paraît être un préalable indispensable. De ce fait, nous avons entrepris des calculs périodiques *ab initio* au niveau HF et B3LYP.

II.1.2 - Considérations générales

Dans le programme CRYSTAL que j'ai utilisé tout au long de ma thèse, du moins en ce qui concerne les calculs effectués au niveau *ab initio*, l'effet de la contrainte est défini de la façon suivante:

- Les axes cartésiens sont maintenus et ne subissent aucune transformation,
- Les composantes cartésiennes d'un vecteur $\vec{r}$ donné sont quant à elles transformées comme suit :

$$|\vec{r}'\rangle = (\mathbf{I} + \epsilon) |\vec{r}\rangle \quad (\text{V.6})$$

où ϵ est le tenseur des contraintes. Si A désigne la matrice des composantes cartésiennes des trois vecteurs de base, $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ et $\vec{a}_3$:

$$A = (|\vec{a}_1\rangle, |\vec{a}_2\rangle, |\vec{a}_3\rangle) \quad (\text{V.7})$$

Sous l'effet de la contrainte, on définit la matrice « contractée » A' telle que :

$$A' = (\mathbf{I} + \epsilon)A \quad (\text{V.8})$$

Le tenseur $[\epsilon]$ peut être décomposé en deux parties :

- Une partie antisymétrique, $[\omega]$, correspondant à une rotation pure

$$\omega_{ij} = \frac{1}{2}(\epsilon_{ij} - \epsilon_{ji}) \quad (\text{V.9})$$

- Une partie symétrique, $[\varepsilon]$ correspondant à une contrainte pure, sans composante rotationnelle

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2}(\epsilon_{ij} + \epsilon_{ji}) \quad (\text{V.10})$$

Ainsi, si l'on ne s'intéresse qu'à la partie de contrainte pure de la transformation, on peut définir le tenseur de contrainte pure :

$$\epsilon = \begin{bmatrix} \epsilon_{11} & \frac{1}{2}(\epsilon_{12} + \epsilon_{21}) & \frac{1}{2}(\epsilon_{13} + \epsilon_{31}) \\ \frac{1}{2}(\epsilon_{12} + \epsilon_{21}) & \epsilon_{22} & \frac{1}{2}(\epsilon_{23} + \epsilon_{32}) \\ \frac{1}{2}(\epsilon_{13} + \epsilon_{31}) & \frac{1}{2}(\epsilon_{23} + \epsilon_{32}) & \epsilon_{33} \end{bmatrix} \quad (\text{V.11})$$

Six composantes seulement de la matrice symétrique étant indépendantes, une notation plus compacte, à un seul indice peut être adoptée. Ainsi, selon la notation de Voigt :

$$\begin{aligned} \epsilon_1 &= \epsilon_{11} & \epsilon_4 &= \epsilon_{32} + \epsilon_{23} \\ \epsilon_2 &= \epsilon_{22} & \epsilon_5 &= \epsilon_{13} + \epsilon_{31} \\ \epsilon_3 &= \epsilon_{33} & \epsilon_6 &= \epsilon_{12} + \epsilon_{21} \end{aligned} \quad (\text{V.12})$$

Dans cette convention, le tenseur de contrainte devient :

$$\begin{bmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & \epsilon_{13} \\ \epsilon_{21} & \epsilon_{22} & \epsilon_{23} \\ \epsilon_{31} & \epsilon_{23} & \epsilon_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \epsilon_1 & \frac{1}{2}\epsilon_6 & \frac{1}{2}\epsilon_5 \\ \frac{1}{2}\epsilon_6 & \epsilon_2 & \frac{1}{2}\epsilon_4 \\ \frac{1}{2}\epsilon_5 & \frac{1}{2}\epsilon_4 & \epsilon_3 \end{bmatrix} \quad (\text{V.13})$$

et peut s'exprimer sous la forme d'un vecteur :

$$\epsilon = \begin{bmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \\ \epsilon_3 \\ \epsilon_4 \\ \epsilon_5 \\ \epsilon_6 \end{bmatrix} \quad (\text{V.14})$$

II.1.3 - Le tenseur élastique

a) Définitions

Par définition, les constantes élastiques sont les dérivées secondes de l'énergie par rapport aux composantes des contraintes :

$$c_{klmn} = 1/V \cdot \left. \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_{kl} \partial \epsilon_{mn}} \right|_0 \quad (\text{V.15})$$

V étant le volume de la maille élémentaire et [c] est un tenseur d'ordre 4 avec $3 \times 3 \times 3 \times 3 = 81$ éléments (appelés constantes élastiques). Comme nous l'avons vu précédemment, la contrainte ϵ peut s'exprimer à l'aide d'un indice simple ($i = 1$ à 6), selon la notation de Voigt. Les constantes élastiques deviennent alors :

$$c_{ij} = 1/V \cdot \left. \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_i \partial \epsilon_j} \right|_0 \quad (\text{V.16})$$

avec i et $j = 1, 6$.

A partir de cette définition, on voit que la matrice est symétrique, le tenseur élastique a donc au maximum 21 éléments indépendants.

D'une façon générale, un développement en série de Taylor de l'énergie de la maille au second ordre en fonction des composantes de contrainte conduit à :

$$E(\epsilon) = E(0) + \sum_i \frac{\partial E}{\partial \epsilon_i} \bigg|_0 \epsilon_i + 1/2 \sum_{i,j} \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_i \partial \epsilon_j} \bigg|_0 \epsilon_i \epsilon_j \quad (V.17)$$

avec $E(0)$ l'énergie de la configuration d'équilibre, les dérivées premières sont nulles. A partir de l'équation (V.16), les constantes élastiques peuvent alors être obtenues en étudiant la variation de l'énergie en fonction de la contrainte. Sous l'effet de la déformation, il faut tenir compte de la possible baisse de symétrie, entraînant le passage du groupe ponctuel de départ vers un sous-groupe ponctuel de plus basse symétrie. Dans ce cas, sauf s'ils occupent des positions cristallographiques spéciales, il faudra prendre en compte la relaxation des atomes après chaque déformation.

Nous avons considéré la berlinite dans sa structure hexagonale (groupe d'espace $P3_121$) comme premier exemple permettant d'illustrer le calcul des constantes élastiques et piézoélectriques. Pour ce système, une première étape d'optimisation de la géométrie a été effectuée.

Les résultats obtenus figurent dans le tableau suivant.

Berlinite	HF	B3LYP	Exp. ^a
a (Å)	4.9255 (<1)	4.8966 (<1)	4.9423
c (Å)	10.9100 (<1)	10.9047 (<1)	10.9446
x _{Al}	0.4584	0.4606	0.4665
x _P	0.4658	0.4593	0.4669
x _{O1}	0.4174	0.4131	0.4161
y _{O1}	0.2947	0.3047	0.2922
z _{O1}	0.3974	0.3928	0.3976
x _{O2}	0.4167	0.4111	0.4153
y _{O2}	0.2595	0.2707	0.2579
z _{O2}	0.8289	0.8781	0.8835

Tableau V.1 : Paramètres de maille et coordonnées fractionnaires à l'équilibre de la berlinite calculés et expérimentaux. L'écart avec l'expérience en pourcentage est donné entre parenthèses. ^a : réf [8]

Au niveau B3LYP, les paramètres de maille optimisés sont:

$$a = 4.8966 \text{ \AA} \quad c = 10.9047 \text{ \AA}$$

Les trois vecteurs de maille du réseau direct sont $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ et $\vec{a}_3$; α , β et γ étant les angles entre $\vec{a}_2$ et $\vec{a}_3$, $\vec{a}_1$ et $\vec{a}_3$, et $\vec{a}_1$ et $\vec{a}_2$ respectivement. Selon la convention adoptée dans le programme CRYSTAL les orientations de $\vec{a}_1$ et $\vec{a}_2$ sont données à la figure V.1. Les composantes cartésiennes y sont reportées. La matrice A est donnée à droite.

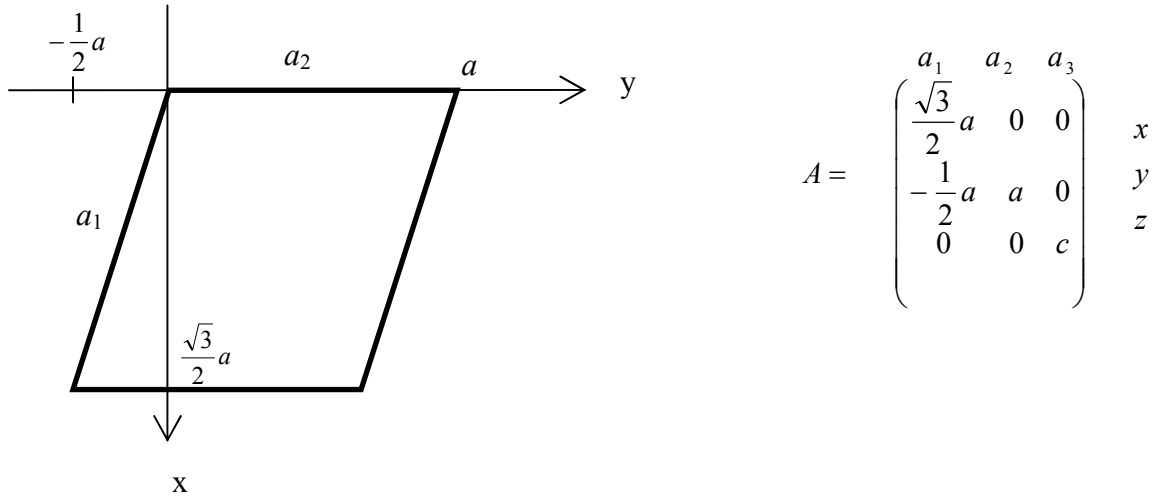


Figure. V.1: plan (xy) de la maille hexagonale de la berlinite selon la convention adoptée dans CRYSTAL.

Pour commencer, appliquons la contrainte suivante à la maille élémentaire de la berlinite (correspondant à une compression de la maille selon l'axe z):

$$\epsilon = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \delta \end{bmatrix} \quad (\text{V.18})$$

La matrice A modifiée par la contrainte devient la matrice A' :

$$A' = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 + \delta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{3}}{2}a & 0 & 0 \\ -\frac{1}{2}a & a & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{3}}{2}a & 0 & 0 \\ -\frac{1}{2}a & a & 0 \\ 0 & 0 & (1 + \delta)c \end{pmatrix} \quad (\text{V.19})$$

Un second exemple peut être :

$$\epsilon = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \delta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (\text{V.20})$$

$$A' = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ \delta & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{3}}{2}a & 0 & 0 \\ -\frac{1}{2}a & a & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{3}}{2}a & 0 & 0 \\ \left(\frac{\sqrt{3}}{2}\delta - \frac{1}{2}\right)a & a & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix} \quad (\text{V.21})$$

Il vient à partir de A' que:

$$|\vec{a}'_2| = a, |\vec{a}'_3| = c, \alpha' = \beta' = 90^\circ. \quad (\text{V.22})$$

Pour $|\vec{a}'_1|$ et γ' on a :

$$|\vec{a}'_1| = a \sqrt{1 - \frac{\sqrt{3}}{2}\delta + \frac{3}{4}\delta^2} \quad \gamma' = \arccos \left(\frac{\vec{a}'_1 \cdot \vec{a}'_2}{|\vec{a}'_1| |\vec{a}'_2|} \right) = \arccos \left(\frac{\frac{\sqrt{3}}{2}\delta - \frac{1}{2}}{\sqrt{1 - \frac{\sqrt{3}}{2}\delta + \frac{3}{4}\delta^2}} \right) \quad (\text{V.23})$$

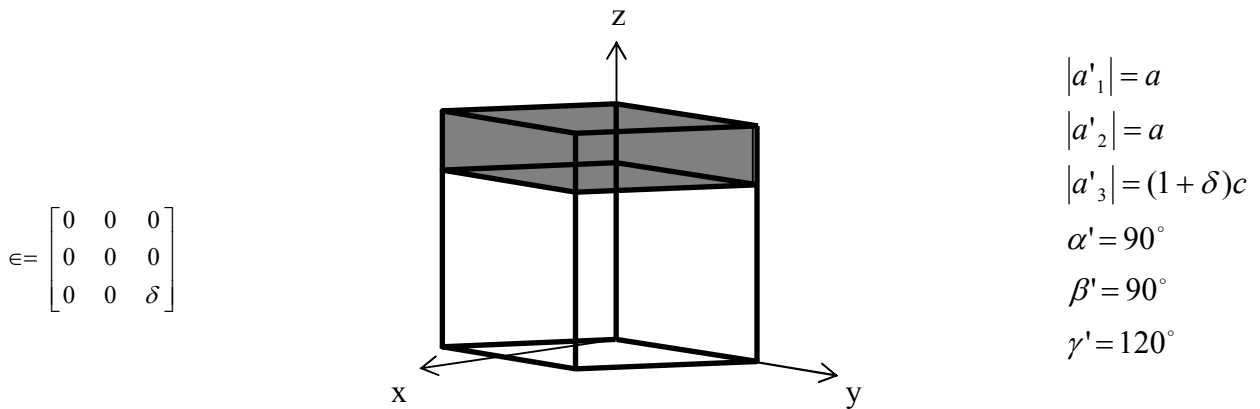


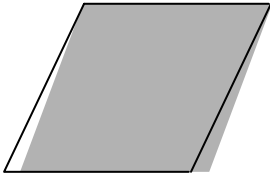
Figure V.2 : Déformation de la maille hexagonale de la berlinite, lorsque l'on applique la contrainte ϵ . Les mailles non contractées et contractées sont représentées en gris et en blanc respectivement. La variation de volume est aussi représentée en gris. Les nouveaux paramètres de maille sont reportés à droite.

Pour de faibles valeurs de δ , on peut négliger les termes au carré, et afin d'obtenir pour $|a'_1|$ et γ' (à l'aide d'un développement en série de Taylor) :

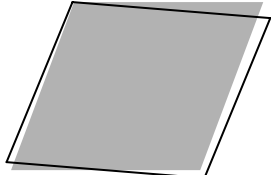
$$|a'_1| = a(1 - \delta\sqrt{3}/4) \text{ et } \gamma' = \frac{2\pi}{3} - \frac{3}{4}\delta \text{ ou } \gamma' = 120 - \frac{3\delta}{4} \times 180/\pi \text{ en degrés.} \quad (\text{V.24})$$

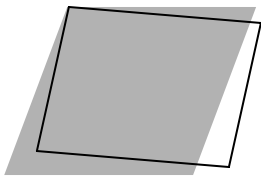
Ainsi, pour $\delta = 0.01$ par exemple, $\Delta|a_1| = -0.43\%$ et $\Delta\gamma = -0.36\%$.

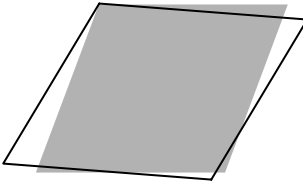
En résumé (les longueurs étant en Å, les angles en degrés ; les variations en pourcentage étant entre parenthèses) :

I)	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \delta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$		$a'_1=4.8755$	$a'_2=4.8966$	$a'_3=10.9047$
			(-0.43)	(0.00)	(0.00)
			$\alpha'=90.0$	$\beta'=90.0$	$\gamma'=119.57$
			(0.00)	(0.00)	(-0.36)

Considérons maintenant les effets des déformations **II**, **III** et **IV**, très liées à celle que nous venons de voir. On constate que, au premier ordre **II** a le même effet que **I**, et que **III** est simplement la superposition de **I** et **II** ; **IV** étant une rotation pure en première approximation, les vecteurs de translation et les angles correspondants ne changeant pas. Cela signifie que l'on peut utiliser **I**, **II** ou **III** alternativement ; leurs effets étant exactement les mêmes en première approximation. La différence d'énergie pour la déformation **IV** est nulle au premier ordre. Le choix entre **I**, **II** et **III** sera dicté par la suite par des considérations de symétrie.

II)	$\begin{bmatrix} 0 & \delta & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$		$a'_1=4.8755$	$a'_2=4.8966$	$a'_3=10.9047$
			(-0.43)	(0.00)	(0.00)
			$\alpha'=90$	$\beta'=90$	$\gamma'=119.57$
			(0.00)	(0.00)	(-0.36)

III)	$\begin{bmatrix} 0 & \delta & 0 \\ \delta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$		$a'_1=4.8545$	$a'_2=4.8966$	$a'_3=10.9047$
			(-0.86)	(0.00)	(0.00)
			$\alpha'=90$	$\beta'=90$	$\gamma'=119.14$
			(0.00)	(0.00)	(-0.72)

IV)	$\begin{bmatrix} 0 & \delta & 0 \\ -\delta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$		$a'_1=4.8966$	$a'_2=4.8966$	$a'_3=10.9047$
			(0.00)	(0.00)	(0.00)
			$\alpha'=90$	$\beta'=90$	$\gamma'=120$
			(0.00)	(0.00)	(0.00)

Afin d'illustrer le calcul du tenseur élastique, nous continuons toujours la présentation dans le cas particulier de la berlinite, pour lequel pour des raisons de symétrie discutées précédemment, il n'y aura que 6 composantes indépendantes à évaluer :

$$c_{11} = c_{22} ;$$

$$c_{14} = -c_{24} = c_{56} ;$$

$$c_{13} = c_{23} ;$$

$$c_{44} = c_{55} ;$$

$$c_{33} ;$$

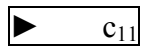
$$c_{12}$$

La constante c_{66} sera déduite à partir de deux composantes indépendantes c_{11} et c_{12} telle que $c_{66} = \frac{1}{2}(c_{11}-c_{12})$. Ce cas particulier ne se produit que pour des systèmes trigonaux et hexagonaux (cas de la berlinite).

De façon pratique, afin de définir le tenseur élastique complet, 6 contraintes différentes doivent être appliquées, les constantes c_{ij} pouvant être séparées en deux groupes :

- *Les termes diagonaux*, directement reliés à la dérivée seconde de l'énergie.
- *Les termes hors diagonaux*, obtenue à l'aide d'au moins deux contraintes.

Les termes diagonaux.



Le tenseur $[e]$ pour le calcul de c_{11} est :

$$e = \begin{bmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (V.25)$$

L'expression de l'énergie est :

$$\begin{aligned} E(\epsilon_1) &= E(0) + 1/2 \left. \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_1^2} \right|_0 \delta^2 + \dots \\ &= E(0) + 1/2 V c_{11} \delta^2 + \dots = a + b \delta^2 + \dots \end{aligned} \quad (V.26)$$

où a et b sont les coefficients d'un ajustement polynomial de E par rapport à δ (cf. exemples suivants). Ainsi (cf. équation (V.16))

$$c_{11} = 1/V \left. \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_1^2} \right|_0 = \frac{2b}{V} \quad (V.27)$$



Le tenseur $[e]$ pour le calcul de c_{33} est :

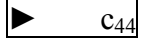
$$\epsilon = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \delta \end{bmatrix} \quad (V.28)$$

L'expression de l'énergie est :

$$E(\epsilon_3) = E(0) + 1/2 V c_{33} \delta^2 + \dots = a + b \delta^2 + \dots \quad (V.29)$$

alors

$$c_{33} = \frac{2b}{V} \quad (V.30)$$



Le tenseur $[\epsilon]$ pour le calcul de c_{44} (dans la notation de Voigt $\epsilon_4 = \epsilon_{23} + \epsilon_{32} = 2\delta$) est :

$$\epsilon = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \delta \\ 0 & \delta & 0 \end{bmatrix} \quad (\text{V.31})$$

L'expression de l'énergie est alors :

$$E(\epsilon_4) = E(0) + 1/2 V c_{44} (2\delta^2) + \dots = a + b\delta^2 + \dots \quad (\text{V.32})$$

et

$$c_{44} = \frac{b}{2V} \quad (\text{V.33})$$

Termes hors diagonaux



Le tenseur $[\epsilon]$ pour le calcul de c_{12} est :

$$\epsilon = \begin{bmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & \delta & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (\text{V.34})$$

L'expression de l'énergie est alors :

$$E(\epsilon_1, \epsilon_2) = E(0,0) + V(1/2 c_{11} + 1/2 c_{22} + 1/2 c_{12} + 1/2 c_{21})\delta^2 + \dots \quad (\text{V.35})$$

Puisque $c_{11}=c_{22}$ (et $c_{12}=c_{21}$ par définition), on aura

$$\begin{aligned} E(\epsilon_1, \epsilon_2) &= E(0,0) + V(c_{11} + c_{12})\delta^2 + \dots \\ &= a + b\delta^2 + \dots \end{aligned} \quad (\text{V.36})$$

on en déduit

$$(c_{11}+c_{12})=b/V \quad (\text{V.37})$$

▶ c_{13}

Le tenseur $[\epsilon]$ pour le calcul de c_{13} est :

$$\epsilon = \begin{bmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \delta \end{bmatrix} \quad (V.38)$$

L'expression de l'énergie est alors :

$$\begin{aligned} E(\epsilon_1, \epsilon_2) &= E(0,0) + V(1/2c_{11} + 1/2c_{33} + 1/2c_{13} + 1/2c_{31})\delta^2 + \dots \\ &= E(0,0) + V(1/2c_{11} + 1/2c_{33} + c_{13})\delta^2 + \dots \\ &= a + b\delta^2 + \dots \end{aligned} \quad (V.39)$$

$$\text{alors} \quad (1/2c_{11} + 1/2c_{33} + c_{13}) = b/V \quad (V.40)$$

▶ c_{14}

Le tenseur $[\epsilon]$ pour le calcul de c_{14} est :

$$\epsilon = \begin{bmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \delta \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (V.41)$$

L'expression de l'énergie est alors :

$$\begin{aligned} E(\epsilon_1, \epsilon_2) &= E(0,0) + V(1/2c_{11} + 1/2c_{44} + 1/2c_{14} + 1/2c_{41})\delta^2 + \dots \\ &= E(0,0) + V(1/2c_{11} + 1/2c_{44} + c_{14})\delta^2 + \dots \\ &= a + b\delta^2 + \dots \end{aligned} \quad (V.42)$$

$$\text{alors} \quad (1/2c_{11} + 1/2c_{44} + c_{14}) = b/V \quad (V.43)$$

b) Les différentes étapes du calcul des constantes élastiques

- L'énergie (E) est calculée pour plusieurs valeurs du paramètre δ (simulant l'amplitude de la contrainte).
- Une attention particulière est portée aux choix des paramètres imposant les conditions de calcul de l'énergie, afin de limiter au maximum les erreurs numériques lors du processus d'ajustement.
- La même géométrie de référence (non déformée) sera utilisée pour le calcul des intégrales, et ce pour chaque déformation.
- Comme indiqué plus haut, le groupe ponctuel lors de la déformation de la référence peut changer vers un groupe ponctuel de plus basse symétrie. Dans ce cas, une relaxation interne des atomes peut être alors nécessaire.

De façon pratique, si on prend l'exemple du calcul de la composante c_{33} , avant de discuter de la pertinence du nombre total de points nécessaire, pour évaluer justement une composante, nous avons considéré 15 points dans un intervalle $-0.02 < \delta < 0.02$. Le tableau de la figure V.3 donne les 15 énergies ajustées par des polynômes de degrés différents. La valeur de la constante $c_{33} = \frac{2}{V} \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon^2}$ est donnée au tableau V.2. Une zone de stabilité des résultats fonction du degré du polynôme utilisé pour l'ajustement et du nombre de points nécessaire peut alors être définie. D'une façon générale, on déduira de cette zone de stabilité une valeur moyenne de la constante élastique. Dans le cas présent de la composante c_{33} , à la vue des résultats du Tableau V.2, cette valeur est de 122.4.

P N	3	4	5	6	7
15	122.926515	122.521760	122.432687	122.431818	122.420083
13	122.904351	122.499380	122.429382	122.428251	122.404884
11	122.884069	122.428003	122.425700	122.425700	122.308906
9	122.871177	122.465655	122.380016	122.366768	121.997010

Tableau V.2 : valeurs du paramètre b en fonction du nombre de points N et de l'ordre du polynôme P.

δ	E
-0.0200	-2654.56086414
-0.0171	-2654.56123418
-0.0143	-2654.56154552
-0.0114	-2654.56179926
-0.0086	-2654.56199657
-0.0057	-2654.56213856
-0.0029	-2654.56222624
0.0000	-2654.56226047
0.0029	-2654.56224308
0.0057	-2654.56217451
0.0086	-2654.56202293
0.0114	-2654.56188845
0.0143	-2654.56167323
0.0171	-2654.56141117
0.0200	-2654.56110334

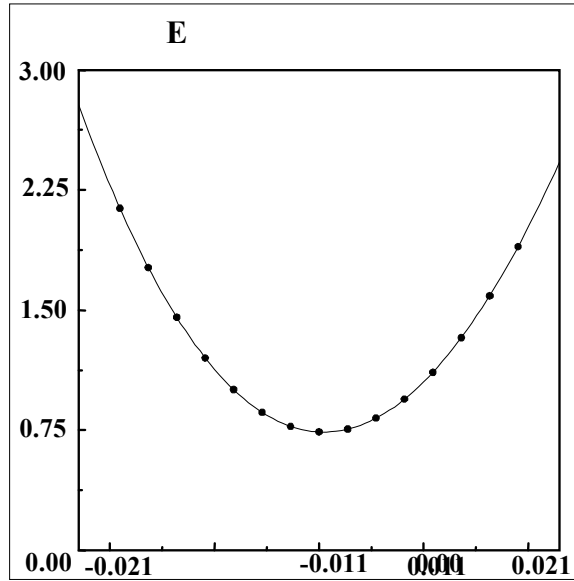


Figure V.3 : Energie, E (en hartree), pour les 15 valeurs δ , de la berlinite. Les données sont fournies à gauche ; la courbe est un polynôme d'ordre 3 ; l'échelle de l'énergie (en mhartree) a été déplacée de 2654.563 hartrees.

La procédure décrite ci-dessus a été répétée pour chacune des quatre déformations, afin d'obtenir le jeu complet des constantes élastiques de la berlinite figurant dans le Tableau V.3. Pour certaines déformations qui impliquent une baisse de symétrie, les coûts calculatoires sont évidemment beaucoup plus grands. A ce propos, nous donnons également dans le Tableau V.3, pour chaque déformation, le nombre d'opérateurs de symétrie, la valeur de la constante ajustée et la relation entre le paramètre b et les constantes élastiques.

ϵ	N	c_{ij}	
$\begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	2	87.9	$c_{11} = \frac{2b}{V}$
$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \delta \end{pmatrix}$	6	122.4	$c_{33} = \frac{2b}{V}$
$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \delta \\ 0 & \delta & 0 \end{pmatrix}$	1	43.3	$c_{44} = \frac{2b}{V}$
$\begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & \delta & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	6	27.1	$(c_{11} + c_{12}) = b/V$
$\begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \delta \end{pmatrix}$	2	30.4	$(1/2c_{11} + 1/2c_{33} + c_{13}) = b/V$
$\begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \delta \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	2	-11.2	$(1/2c_{11} + 1/2c_{44} + c_{14}) = b/V$

Tableau V.3 : Nombre d'opérateurs de symétrie, N, terme de second ordre, b, du fit de l'énergie et relation entre b et les constantes élastiques, pour les cinq contraintes considérées. Le volume d'équilibre, V, est de 226.4284 Å³.

Dans ce tableau, les unités adoptées pour le volume et l'énergie sont respectivement des Å³ et des Hartrees, les constantes obtenues étant exprimées en Gpa. Le tenseur élastique (symétrique) complet de la berlinite obtenu au niveau B3LYP (en Gpa) est donné par :

$$c = \begin{bmatrix} 87.9 & 27.1 & 30.4 & -11.2 & 0 & 0 \\ & 87.9 & 30.4 & 11.2 & 0 & 0 \\ & & 122.4 & 0 & 0 & 0 \\ & & & 43.3 & 0 & 0 \\ & & & & 43.3 & -11.2 \\ & & & & & 30.4 \end{bmatrix} \quad (V.44)$$

Pour des raisons de comparaison avec les résultats de la littérature, Il est souvent utile d'obtenir le tenseur du module élastique [s], qui est l'inverse de [c], tenseur des constantes élastiques :

$$cs = sc = I \quad (V.45)$$

Dans le cas présent on obtient (en pPa^{-1}):

$$s = \begin{bmatrix} 14.1 & -4.1 & -2.5 & 4.7 & 0 & 0 \\ & 14.1 & -2.5 & -4.7 & 0 & 0 \\ & & 9.4 & 0 & 0 & 0 \\ & & & 25.5 & 0 & 0 \\ & & & & 25.5 & 9.4 \\ & & & & & 36.4 \end{bmatrix} \quad (\text{V.46})$$

Les données de la littérature, très dispersées, sont données dans le Tableau V.4, en même temps que celles calculées dans le cadre de ma thèse au niveau B3LYP.

	B3LYP	Wang [9]	Chang [10]	Mason [11]	Sidek [12]	Bailey [13]	Magneron [14]
c_{11}	87.9	63.4	64.0	105.0	64.9	69.3	(71.7)
c_{12}	27.1	2.3	7.2	29.3	9.0	10.5	(13.3)
c_{13}	30.4	5.8	9.6	69.3	14.6	13.5	(19.4)
c_{14}	-11.2	-12.1	-12.4	-12.7	-12.7	-13.0	(-12.7)
c_{33}	122.4	55.8	85.8	133.5	87.1	88.6	91.1
c_{44}	43.3	43.1	43.2	23.1	43.1	43.0	(44.6)
c_{66}	30.4	30.6	28.4	37.9	27.9	29.4	(29.2)

Tableau V.4: Constantes élastiques de la berlinite pour l'Hamiltonien B3LYP.

Les résultats expérimentaux sont très souvent tributaires de la qualité de l'échantillon et des méthodes pratiques de détermination des constantes élastiques. Il ressort de l'analyse des résultats du Tableau V.4, une très grande dispersion des données expérimentales. Il est donc important d'avoir une méthode *ab initio* fiable, pouvant donner une estimation viable des valeurs théoriques attendues pour ce type de composés.

II.1.4- Le tenseur piézoélectrique

a) Définitions

Par définition, la polarisation fonction linéaire des constantes piézoélectriques e_{ikl} est donnée par l'équation:

$$P_i = \sum_{k,l} \epsilon_{kl} e_{ikl} \quad (V.47)$$

avec

$$e_{ikl} = \left. \frac{\partial P_i}{\partial \epsilon_{kl}} \right|_0 \quad (V.48)$$

où P est la polarisation selon l'axe cartésien i et la dérivée est évaluée pour une contrainte nulle. Nous avons vu précédemment qu'il était pratique d'exprimer les composantes de la contrainte e dans le cadre de la notation de Voigt, avec un seul indice ($j=1,6$). Dans cette optique, les constantes piézoélectriques peuvent s'exprimer de la façon suivante :

$$e_{ij} = \left. \frac{\partial P_i}{\partial \epsilon_j} \right|_0 \quad (V.49)$$

i variant de 1 à 3 et j de 1 à 6. Le tenseur piézoélectrique possède un maximum de $3 \times 6 = 18$ éléments indépendants. En raison de la symétrie du cristal, certains éléments du tenseur piézoélectrique de rang 3 sont nuls, ou interdépendants (comme discuté précédemment dans le cas du tenseur élastique).

b) Différentes étapes du calcul des constantes piézoélectriques

Dans le cadre de la théorie moderne de la polarisation, la polarisation est calculée à partir de la phase de Berry. Pour une transformation adiabatique, les constantes piézoélectriques sont données par:

$$e_{ij} = \frac{|e|}{2\pi V} \sum_m a_{im} \frac{d\varphi_m}{d\epsilon_j} \quad (V.50)$$

où V et a_{im} sont respectivement, le volume de la maille élémentaire non déformée et une composante selon l'axe cartésien i du vecteur du réseau direct $\vec{a}_m$.

Selon l'équation (V.50), les constantes piézoélectriques peuvent être obtenues en déterminant la phase comme une fonction des déformations des paramètres de maille. Les différentes étapes du calcul des constantes piézoélectriques peuvent être schématisées de la manière suivante :

- Les différentes déformations nécessaires pour obtenir le tenseur piézoélectrique total (un maximum de six contraintes), sont aussi nécessaires pour le tenseur élastique, le tenseur piézoélectrique peut ainsi être considéré comme un sous produit du tenseur élastique. Cette première étape peut être commune au calcul des deux tenseurs. Il faudra dans ce cas aussi tenir compte de la possible baisse de symétrie lorsque la maille est déformée. Selon les déformations de la maille, une relaxation interne des atomes peut être nécessaire.
- La phase de Berry est calculée pour chaque déformation. Cette phase n'a aucune signification physique. La différence de phase par rapport à une référence (la maille non déformée est utilisée en général) doit être calculée.
- Suivent ensuite les étapes d'ajustement, fonction du nombre total de points utilisés et du degré de polynôme.

c) Les résultats de la berlinite

Les propriétés de symétrie du tenseur piézoélectrique conduisent cette fois à deux constantes indépendantes :

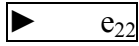
$$e_{22} = -e_{21} = -\frac{1}{2}e_{16} \quad \text{et} \quad e_{14} = -e_{25} \quad (\text{V.51})$$

Afin d'obtenir le tenseur piézoélectrique complet deux déformations sont nécessaires. Généralement dans la littérature, les constantes piézoélectriques de la berlinite sont notées e_{11} et e_{14} . La différence est due à la convention adoptée pour l'orientation des axes cartésiens par rapport aux vecteurs de la maille.

A l'aide des tables de correspondance de Nye [15], on retrouve :

Littérature	e_{11}	$\leftrightarrow$	$e_{22} = -e_{21} = \frac{1}{2}e_{16}$	CRYSTAL
Littérature	e_{14}	$\leftrightarrow$	$-e_{14} = e_{25}$	CRYSTAL

Considérant l'exemple de la berlinite, nous avons donc déterminé les constantes e_{22} (soit e_{11}) et e_{14} (soit $-e_{14}$).



Le tenseur $[\epsilon]$ pour le calcul de e_{22} est :

$$\epsilon_2 = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \delta & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (V.52)$$

En appliquant l'équation (V.50) ici on obtient :

$$e_{i2} = \frac{|e|}{2\pi V} \sum_m a_{im} \left. \frac{d\varphi_m}{d\epsilon_2} \right|_0 \quad (V.53)$$

ainsi

$$e_{22} = \frac{|e|}{2\pi V} \sum_m a_{2m} \left. \frac{d\varphi_m}{d\epsilon_2} \right|_0 \equiv \frac{|e|}{2\pi V} \sum_m a_{2m} \left. \frac{d\varphi_m}{d\delta} \right|_0 \quad (V.54)$$

où a_{2m} est la composante selon y du vecteur de maille $\vec{a}_m$. Comme nous l'avons déjà dit, dans notre cas la seconde ligne de la matrice A (contenant les composantes des trois vecteurs de translation) est $(-\frac{1}{2}a, a, 0)$.

Alors

$$e_{22} = \frac{|e|}{2\pi V} \left(-\frac{1}{2} a \frac{d\varphi_1}{d\delta} + a \frac{d\varphi_2}{d\delta} \right) \quad (V.55)$$

Il faut noter que chaque déformation ϵ_i permet de calculer trois phases $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ et trois constantes piézoélectriques e_{1i}, e_{2i} et e_{3i} . Dans le cas présent ($\epsilon_i \equiv \epsilon_2$), deux d'entre elles (e_{12} et e_{32}) sont nulles par symétrie ; on peut tout de même les calculer afin de vérifier qu'elles sont bien nulles, et estimer l'erreur numérique. En appliquant l'équation (V.53) on a :

$$e_{12} = \frac{|e|}{2\pi V} \sum_m a_{1m} \left. \frac{d\varphi_m}{d\epsilon_2} \right|_0 \quad (V.56)$$

et

$$e_{32} = \frac{|e|}{2\pi V} \sum_m a_{3m} \left. \frac{d\varphi_m}{d\epsilon_2} \right|_0 \quad (V.57)$$

Lorsque l'on utilise les éléments de la matrice A (voir précédemment), on obtient :

$$e_{12} = \frac{|e|}{2\pi V} \frac{\sqrt{3}}{2} a \frac{d\varphi_1}{d\delta} \quad (V.58)$$

et

$$e_{32} = \frac{|e|}{2\pi V} c \frac{d\varphi_3}{d\delta} \quad (V.59)$$

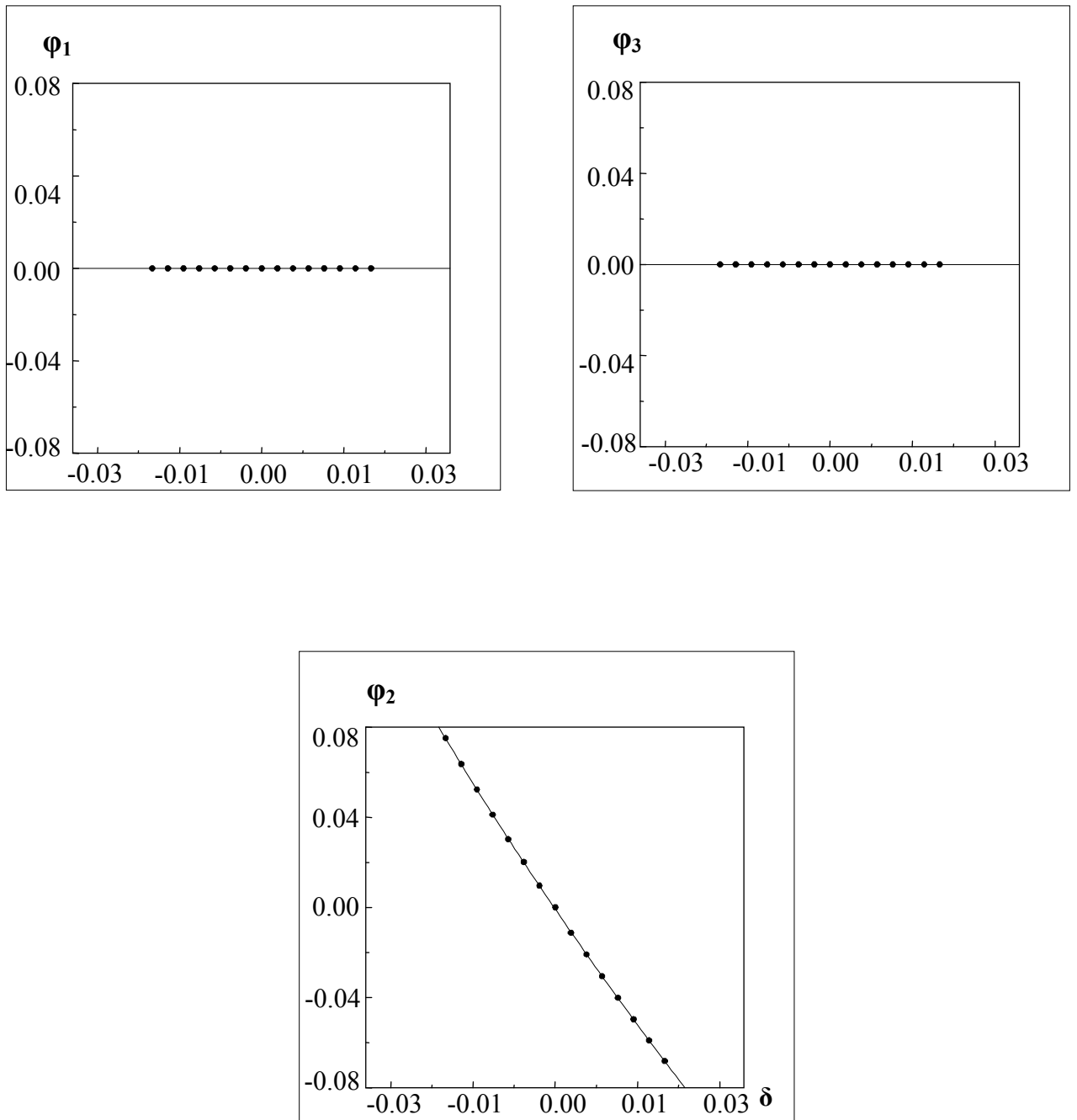


Figure V.4 : Différences de phase φ_1 , φ_2 et φ_3 par rapport à $\delta = 0$ en fonction de δ .

Le tableau V.5 donne les valeurs des différences de phase φ_1 , φ_2 et φ_3 par rapport à $\delta = 0$, le long des trois vecteur du réseau réciproque b_1 , b_2 et b_3 .

δ	φ_1	φ_2	φ_3
-0.0200	0.000000	0.075124	-0.000005
-0.0171	0.000000	0.063641	-0.000004
-0.0143	-0.000003	0.052378	-0.000007
-0.0114	0.000002	0.041132	-0.000007
-0.0086	-0.000003	0.030331	-0.000006
-0.0057	-0.000006	0.020261	-0.000006
-0.0029	-0.000002	0.009673	-0.000002
0.0000	0.000000	0.000000	0.000000
0.0029	-0.000001	-0.011224	-0.000002
0.0057	-0.000008	-0.020831	-0.000008
0.0086	-0.000007	-0.030532	-0.000003
0.0114	-0.000004	-0.040115	-0.000007
0.0143	-0.000007	-0.049669	-0.000003
0.0171	-0.000009	-0.059003	-0.000002
0.0200	-0.000013	-0.068199	-0.000003

Tableau V.5 : La phase, φ_i , selon les trois vecteurs du réseau réciproque b_i , pour les quinze valeurs de δ considérées.

A ce stade, on évalue par des méthodes d'ajustement $\left. \frac{d\varphi_i}{d\epsilon_j} \right|_0$ à $\delta = 0$.

Pour cet exemple précis, les dérivées de φ_1 et φ_3 par rapport à la contrainte sont nulles, comme le montre clairement la figure V.4. En fonction du nombre de points utilisés lors de l'ajustement et du degré du polynôme, on repère comme dans le cas des constantes élastiques une zone de stabilité de calculer la valeur moyenne de $\left. \frac{d\varphi_2}{d\delta} \right|_0$, comme nous l'avons vu précédemment.

La valeur moyenne calculée est :

$$\left. \frac{d\varphi_2}{d\delta} \right|_0 = -3.562 \quad (\text{V.60})$$

La constante piézoélectrique est alors obtenue à l'aide de l'équation (V.55) de la manière suivante :

$$\begin{aligned} e_{22} &= \frac{|e|}{2\pi V} \left(-\frac{1}{2} a \frac{d\varphi_1}{d\delta} + a \frac{d\varphi_2}{d\delta} \right) = \frac{|e|}{2\pi V} \left(-\frac{1}{2} a \times 0 + a \frac{d\varphi_2}{d\delta} \right) \\ &= 0.01126167 \cdot 10^{10} \times 4.8966 \cdot 10^{-10} \times (-3.562) \\ &= 0.196 \text{ C/m}^2 \end{aligned} \quad (\text{V.61})$$



Le tenseur $[\epsilon]$ pour le calcul de e_{14} est :

$$\epsilon = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \delta \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (\text{V.62})$$

Le tableau V.6 donne les valeurs des différences de phases φ_1 , φ_2 et φ_3 par rapport à $\delta = 0$; les phases en fonction des déformations δ sont représentées sur la figure V.5.

Voyons maintenant comment est réalisé le calcul de e_{14} ; selon l'équation (V.50) on a :

$$e_{14} = \frac{|e|}{2\pi V} \sum_m a_{1m} \frac{d\varphi_m}{d\epsilon_4} \bigg|_0 \equiv \frac{|e|}{2\pi V} \sum_m a_{1m} \frac{d\varphi_m}{d\delta} \bigg|_0 \quad (\text{V.63})$$

où a_{1m} est la composante selon x du vecteur de base $\vec{a}_m$. Comme indiqué précédemment, dans notre cas la première ligne de la matrice A (qui contient les composantes y des trois vecteurs de translation) est $(\sqrt{3}/2 a, 0, 0)$.

Ainsi

$$e_{14} = \frac{|e|}{2\pi V} \frac{\sqrt{3}}{2} a \frac{d\varphi_1}{d\delta} \quad (\text{V.64})$$

δ	φ_1	φ_2	φ_3
-0.0200	-0.019857	-0.008290	-0.000069
-0.0171	-0.017225	-0.007702	-0.000121
-0.0114	-0.011600	-0.005940	-0.000148
-0.0086	-0.008868	-0.004950	-0.000134
-0.0057	-0.005762	-0.003658	-0.000097
-0.0029	-0.002418	-0.001938	-0.000034
0.0000	0.000000	0.000000	0.000000
0.0029	0.002416	0.000482	0.000026
0.0057	0.005947	0.218000	0.000096
0.0114	0.011569	0.005639	0.000145
0.0143	0.014504	0.007596	0.000139
0.0171	0.017185	0.009568	0.000124
0.0200	0.019851	0.011552	0.000071

Tableau V.6 : La phase, φ_i , selon les trois vecteurs du réseau réciproque b_i , pour les 13 valeurs de δ considérées.

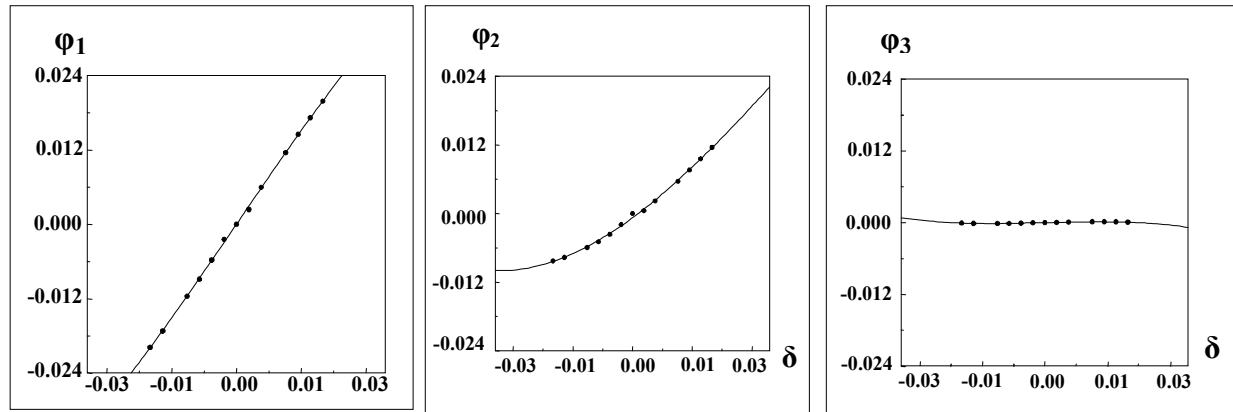


Figure V.5 : Différence de phase φ_1 , φ_2 , φ_3 par rapport à $\delta = 0$ en fonction de δ .

Les valeurs des dérivées des courbes de la figure V.6 à $\delta = 0$ sont :

$$\frac{d\varphi_1}{d\delta} = 0.996 \quad \text{et} \quad \frac{d\varphi_2}{d\delta} = 0.498 \quad (\text{V.65})$$

La dérivée de φ_3 est considérée comme nulle. La constante piézoélectrique est alors obtenue à partir de l'équation (V.64) de la manière suivante :

$$\begin{aligned} e_{14} &= \frac{|e|}{2\pi V} a \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{d\varphi_1}{d\delta} \\ &= 0.01126167 \cdot 10^{10} \times 4.8966 \cdot 10^{-10} \times \frac{0.996\sqrt{3}}{2} \\ &= 0.0476 \text{ C/m}^2 \end{aligned} \quad (\text{V.66})$$

Le tenseur piézoélectrique complet de la berlinite obtenu au niveau B3LYP est alors (en C/m²) :

$$e = \begin{bmatrix} -0.196 & 0.196 & 0 & 0.0476 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -0.0476 & 0.392 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (\text{V.67})$$

Il peut être intéressant de calculer la contribution à la piézoélectricité du cristal déformé, sans la relaxation automatique des atomes après chaque déformation. Nous montrerons plus tard dans le cas des nitrures semi-conducteurs étudiés dans cette thèse, comment une contribution de cette décomposition de la piézoélectricité totale est directement liée à la charge effective de Born pour les réseaux dynamiques. La procédure générale reste la même, les valeurs obtenues dans ce cas que l'on notera e_{11}^0 et e_{14}^0 sont représentées sur le Tableau V.7, ainsi que celles obtenues après relaxation des atomes et les valeurs expérimentales de la littérature.

	B3LYP	Exp. ⁹	Exp. ¹⁰	Exp. ¹¹
e_{11}	0.196	0.22	0.30	0.27
e_{14}	-0.048	-0.15	-0.13	-0.12
e_{11}^0	0.1515	—	—	—
e_{14}^0	0.0764	—	—	—

Tableau V.7: Comparaison entre les constantes piézoélectriques calculées et expérimentales (en C/m²).

II.2 - Application aux nitrures semi-conducteurs

II.2.1 - Position du problème

Comme autre exemple d'application des propriétés de polarisation, lors de ma thèse, et en vue de calculer les constantes piézoélectriques et la polarisation spontanée, je me suis également intéressé aux nitrures semi-conducteurs du groupe III-IV, AlN, GaN et InN.

En effet, les nitrures d'éléments III sont des semiconducteurs remarquables. En raison de leur capacité à couvrir entièrement le spectre visible ainsi que les ultraviolets A et B, ils sont à l'origine de la réalisation industrielle de diodes électroluminescentes (DELs) bleues et vertes de haute brillance, et de diodes laser (DLs) émettant à 0.4 μm . Les dispositifs optoélectroniques à base de nitrures présentent aujourd'hui des performances exceptionnelles, malgré une densité de dislocations très élevée ($>10^8 \text{ cm}^{-2}$) et des champs électriques intrinsèques gigantesques (plusieurs MV/cm) pouvant conduire à des effets Stark. La plus importante des propriétés de ce type de composés et de leurs alliages est sans conteste leur bande interdite directe qui varie de 1.9 eV pour InN, à 3.4 eV pour GaN, et atteint 6.2 eV pour AlN.

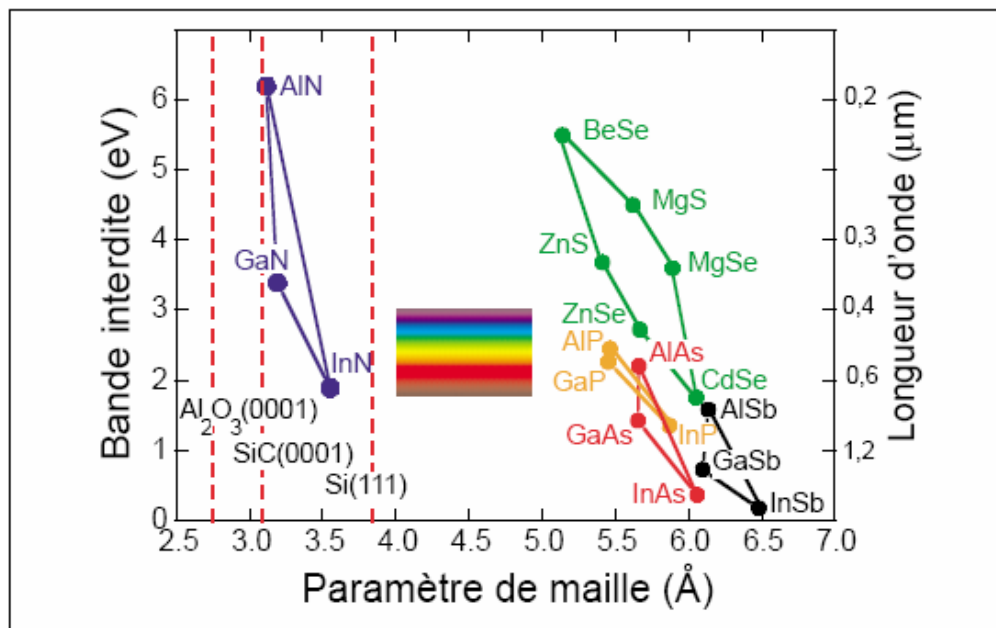


Figure V.6 : Propriétés optiques des nitrures d'éléments III par rapport aux autres composés.

Depuis une dizaine d'années, les nitrures d'éléments III ont suscité un regain d'intérêt après que l'un des verrous technologiques majeurs relatif à la procédure de dopage de ces composés, eut été levé. L'industrialisation de DELs bleues et vertes a alors été très rapide et a en fait précédé la compréhension fine des phénomènes physiques mis en jeu dans ces matériaux. *Aujourd'hui, l'un des objectifs majeurs de la recherche fondamentale sur les nitrures d'éléments III est d'identifier les paramètres clefs qui gouvernent l'émission de lumière dans les nanostructures utilisées comme couches actives des dispositifs électroluminescents.* L'une des problématiques récurrentes concerne les effets de polarisation liés à la structure hexagonale de ces matériaux qui cristallisent dans une structure de type wurtzite. L'une des spécificités des nitrures d'éléments III, comparés aux autres composés III-V tels que les arséniures (GaAs par exemple), est leur structure hexagonale de type wurtzite. Dans la maille cristalline hexagonale, les barycentres des charges positives et négatives ne coïncident pas toujours, créant ainsi un ensemble de dipôles orientés selon une même direction. Il apparaît dès lors dans le cristal une polarisation macroscopique en l'absence de toute contrainte externe, qui se rapporte comme nous l'avons vu dans le Chapitre III à la polarisation spontanée.

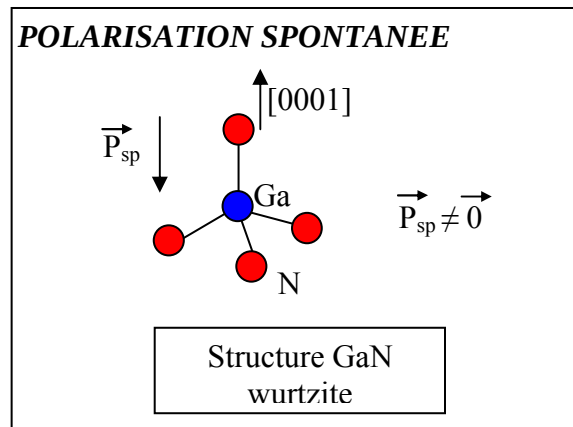


Figure V.7 : Polarisation spontanée dans GaN wurtzite.

Il est important de souligner que ce phénomène existe même dans le cas d'une structure hexagonale parfaite ($c/a = \sqrt{8/3}$). Nous rappelons qu'en revanche, il n'y a pas de polarisation spontanée dans les semi-conducteurs à phase cubique en raison de leur symétrie.

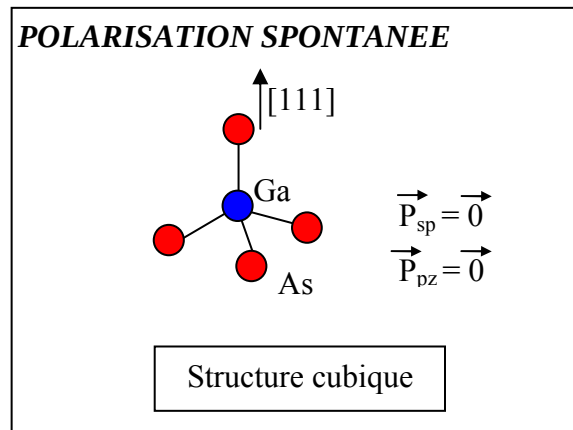


Figure V.8 : Absence de polarisation spontanée en raison de la symétrie.

Cependant, sous l'action d'une contrainte bi-axiale, par exemple dans le plan (111), la maille cristalline se déforme et brise la symétrie cubique. Il apparaît alors une polarisation dans le cristal, orientée selon l'axe polaire [111]. La manifestation d'un champ électrique sous l'action d'une contrainte est appelée piézoélectricité. Une polarisation piézoélectrique est aussi présente dans les semi-conducteurs à phase hexagonale lorsqu'une contrainte bi-axiale leur est appliquée. Dans un nitrure d'éléments III, la polarisation totale est la somme de la polarisation spontanée (structure d'équilibre) et de la polarisation piézoélectrique en présence d'une contrainte.

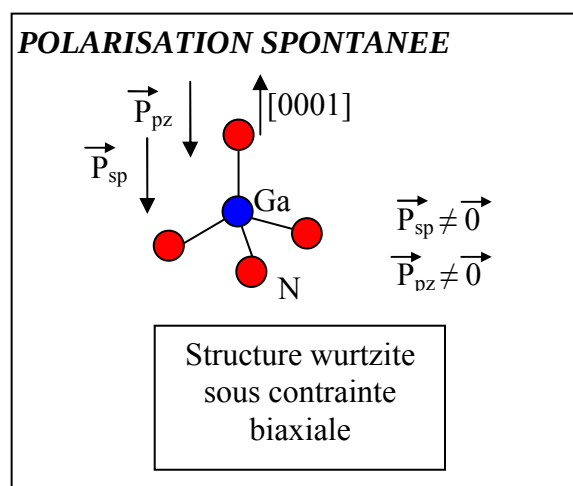


Figure V.9 : Polarisation d'une structure wurtzite sous une contrainte biaxiale.

D'une façon générale, la structure hexagonale de type wurtzite (figure V.10) est caractérisée par trois paramètres :

- le paramètre **a** définissant le côté de l'hexagone de base,
- la longueur **c** décrivant la hauteur de la maille,
- un paramètre interne **u** caractérisant la séparation cation - anion, la maille élémentaire contenant quatre atomes.

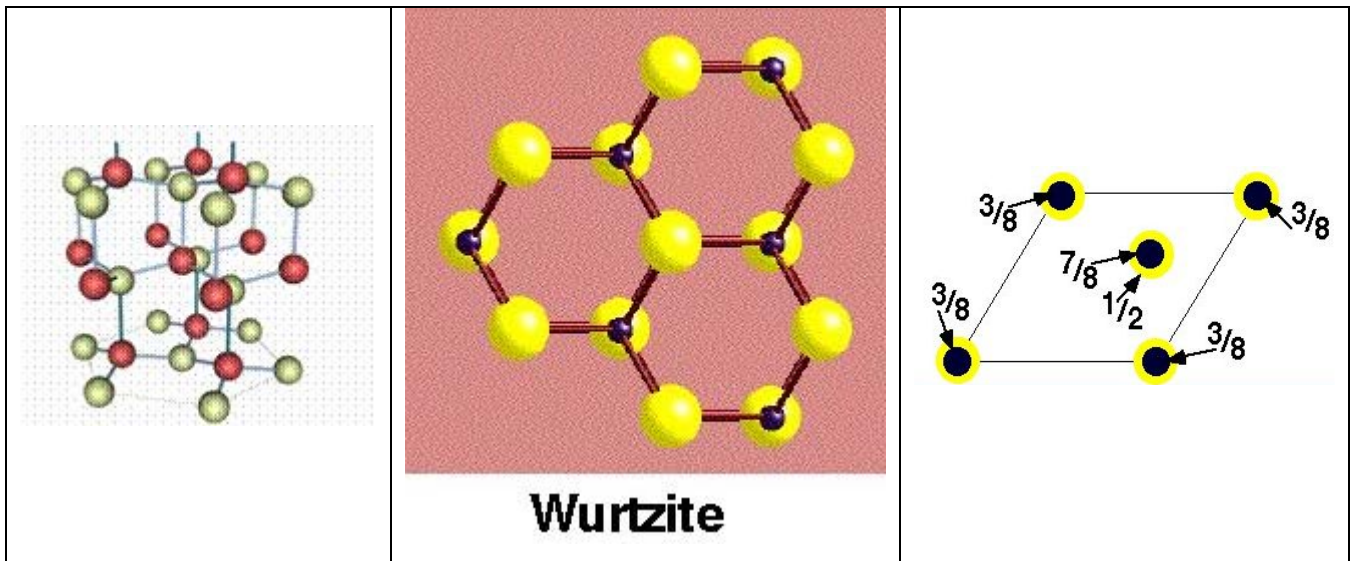


Figure V.10 : Structure de type wurtzite : les positions spéciales selon l'axe c ($3/8$, $7/8$ pour le cation et $1/2$ pour N) sont indiquées à droite.

La polarisation totale est la somme de la polarisation spontanée et de la polarisation piézoélectrique (tenseur possédant trois composantes indépendantes non nulles e_{33} , e_{31} et e_{51}). La dernière composante indépendante du tenseur piézoélectrique (e_{51}) qui décrit la polarisation induite, perpendiculaire à l'axe c , par une contrainte de cisaillement, n'a pas été étudiée ici car elle implique une large réduction de symétrie ainsi qu'une forte relaxation ionique. Ainsi les deux composantes considérées sont celles qui permettent de calculer les variations de la polarisation selon l'axe c (P_3) dues à des déformations de la maille selon l'axe c pour e_{33} et selon le plan de base pour e_{31} .

L'équation (2.10) se met alors sous la forme:

$$\delta P_3 = e_{33} \epsilon_3 + e_{31} (\epsilon_1 + \epsilon_2) \quad (V.68)$$

$$\text{avec} \quad \epsilon_3 = (c - c_0) / c_0 \quad \text{et} \quad \epsilon_{1,2} = (a - a_0) / a_0 \quad (V.69)$$

où ϵ_3 est la contrainte le long de l'axe $\mathbf{c}$, $\epsilon_{1,2}$ la contrainte dans le plan de base, e_{33} et e_{31} étant les composantes du tenseur piézoélectrique et $\mathbf{c}$ et $\mathbf{a}$ représentant les paramètres macroscopiques du réseau hors équilibre. Les valeurs des paramètres de la maille ont été obtenues en optimisant la structure wurtzite. L'équation précédente est une relation phénoménologique macroscopique. D'un point de vue microscopique, dans l'approximation de Born-Oppenheimer, une contrainte parallèle ou perpendiculaire à l'axe $\mathbf{c}$ produit un déplacement relatif des sous-réseaux anionique et cationique, caractérisé par le paramètre interne $\mathbf{u}$ dans la structure wurtzite. La variation de polarisation ΔP est alors due à l'effet du changement des paramètres macroscopiques $\mathbf{a}$ et $\mathbf{c}$ ainsi qu'à la variation du paramètre interne $\mathbf{u}$ associé. La composante e_{33} du tenseur piézoélectrique est alors exprimé en fonction de ces deux contributions:

$$e_{33} = \left. \frac{\partial P_3}{\partial \epsilon_3} \right|_{\mathbf{u}} + \left. \frac{\partial P_3}{\partial \mathbf{u}} \right|_{\epsilon_3} \frac{d\mathbf{u}}{d\epsilon_3} \quad (V.70)$$

$$= e_{33}^0 + \left. \frac{\partial P_3}{\partial \mathbf{u}} \right|_{\epsilon_3} \frac{d\mathbf{u}}{d\epsilon_3} \quad (V.71)$$

e_{33}^0 représente le terme dit « ion gelé » (clamped ion).

Il est relatif au changement macroscopique de la polarisation et exprime l'effet de la variation des paramètres structuraux macroscopiques à coordonnée interne $\mathbf{u}$ fixe. Le second terme de l'équation, relatif à la variation microscopique de la polarisation, exprime l'effet de la relaxation du paramètre $\mathbf{u}$ lorsque les paramètres macroscopiques $\mathbf{a}$ et $\mathbf{c}$ sont constants. Cette dernière contribution est reliée à la charge dynamique Z^* . En effet, dans le cas d'une molécule diatomique, la charge statique Z s'écrit:

$$Z(\mathbf{u}) = \frac{\mu(\mathbf{u})}{\mathbf{u}} \quad (V.72)$$

$\mu(u)$ étant le moment dipolaire de la molécule qui dépend du paramètre interne u . Par définition, la charge dynamique est donnée par:

$$Z^* = \frac{\partial \mu(u)}{\partial u} \quad (V.73)$$

d'où d'après la relation (V.72)
$$Z^* = \frac{\partial (Z(u) \cdot u)}{\partial u} \quad (V.74)$$

soit enfin
$$Z^* = Z(u) + u \frac{\partial Z(u)}{\partial u} \quad (V.75)$$

Dans le cas d'une chaîne de molécules linéaires, on observe un transfert de charge le long de la chaîne, entraînant une modification de la charge nette et l'apparition d'un courant électrique corrélé à un déplacement d'atomes impliquant une variation de la polarisation. Dans un solide périodique, la charge dynamique est le coefficient de proportionnalité entre la polarisation macroscopique et le déplacement des atomes. La détermination des charges effectives de Born requiert donc un concept dynamique. En ce qui nous concerne, à partir de la variation de la polarisation en fonction du paramètre u , Z^* est calculé par la relation:

$$Z^* = \frac{\sqrt{3} a_0^2}{4e} \left(\frac{\partial P_3}{\partial u} \right)_{\epsilon_3} \quad (V.76)$$

L'équation (V.70) s'écrit alors en fonction de Z^* :

$$e_{33} = e_{33}^0 + k Z^* \frac{du}{d\epsilon_3} \quad (V.77)$$

avec $k = \frac{4e}{a_0^2 \sqrt{3}}$.

De même pour la composante e_{31}

$$e_{31} = e_{31}^0 + kZ^* \frac{du}{d(\epsilon_1 + \epsilon_2)} \quad (V.78)$$

en posant

$$e_{31}^0 = \frac{\mathcal{P}_3}{\partial(\epsilon_1 + \epsilon_2)} \quad (V.79)$$

II.2.2 - Analyse des résultats obtenus

Les nitrures semi-conducteurs du fait de leurs diverses applications technologiques ont fait l'objet d'un certain nombre d'études théoriques. Cependant pour ces systèmes, l'influence de la base, des paramètres structuraux, de l'approche « calculatoire » et du rôle joué par les différents opérateurs Hamiltoniens Hartre-Fock, hybride et DFT, n'a pas été exploré de façon explicite. L'objectif fixé lors de cette étude consacrée aux nitrures AlN, GaN et InN, est de calculer les propriétés telles que la polarisation spontanée, les constantes piézoélectriques et les charges dynamiques de Born, en se focalisant sur le rôle joué sur ces propriétés par les paramètres structuraux et la performance des différents opérateurs Hamiltoniens.

a) Paramètres structuraux

Dans les conditions normales, AlN, GaN, et InN cristallisent dans une structure hexagonale de type wurtzite. Le groupe d'espace de cette structure est $P6_3mc$ et peut être définie comme un réseau hexagonal constitué de 4 atomes de base. Les résultats obtenus pour AlN, GaN et InN sont représentés dans les tableaux V.8, V.9 et V.10. Le paramètre u correspondant à la séparation fractionnelle de l'anion et du cation du sous-réseau le long de l'axe c sera pris en compte dans les tableaux par l'intermédiaire de la variable $\tau_1 = (u - u_{\text{idéal}}) \times 10^3$ qui mesure l'écart au paramètre structural idéal ($u_{\text{idéal}} = 0.375$).

Dans les mêmes tableaux figurent aussi les données expérimentales et les résultats théoriques de la littérature. Pour chaque système, afin d'évaluer la performance des différents Hamiltoniens HF et DFT, plusieurs opérateurs ont été utilisés.

	a_0	c_0	c_0/a_0	τ_1	P_{sp}
HF	3.106	4.970	1.6001	7.6	-0.079
PWGGA	3.136	4.995	1.5928	8.6	-0.086
B3LYP	3.127	4.995	1.5974	7.8	-0.079
LDA	3.092	4.965	1.6058	7.2	-0.075
BFV1 ^a (LDA)	3.077	4.981	1.6190	5.0	-0.081
BGF ^b (LDA)	3.080	4.950	1.6070	7.4	-0.103
WZ ^c (LDA)	3.112	4.982	1.6009	6.9	-0.094
BFV2 ^d (LDA)	3.070	4.911	1.6009	7.1	-0.099
BFV2 ^e (GGA)	3.108	4.983	1.6033	6.4	-0.090
Exp. ^f	3.1106	4.979	1.6008	7.1	—

Tableau V.8 : paramètres de maille calculés et expérimentaux et polarisation spontanée P_{sp} (C/m²) pour AlN. a_0 et c_0 en Å ; $\tau_1 = (u - u_{idéal}) \times 10^3$. Comparaison avec les calculs précédents en LDA (Bernardini, Fiorentini et Vanderbilt (BFV1, BFV2), Bechstedt, Großner et Furthmüller (BGF), Wei et Zunger (WZ)), et en GGA (Bernardini, Fiorentini et Vanderbilt (BFV2)). ^aréf. 16, ^bréf. 17, ^créf. 18, ^dréf. 19, ^eréf. 19, ^fréf. 20

D'une façon générale, et pour les trois composés, en ce qui concerne les paramètres de maille, nos valeurs Hartree-Fock sont en excellent accord avec les données expérimentales. Tous les paramètres de maille calculés diffèrent d'environ 2% des valeurs mesurées, exceptées les valeurs de c_0 (GaN) = 5.141 Å, et a_0 (InN) = 3.565 Å, qui elles sont à 9 et 8 % des valeurs mesurées. Conformément aux résultats généralement obtenus dans la littérature pour ce type de composés ioniques, la méthode DFT-LDA a tendance à sous-estimer les paramètres de maille par rapport aux valeurs expérimentales. Cependant, pour ce qui est du paramètre τ_1 , calculé au niveau LDA, nos valeurs de 7.2 (AlN) et 2.3 (GaN) sont en parfait accord avec les valeurs expérimentales de 7.1 (AlN) et 2.0 (GaN), bien que des écarts significatifs soient observés entre les valeurs de 7.6 (AlN) et 3.8 (GaN) évaluées par la méthode HF et les valeurs expérimentales. Dans le cas de AlN, les paramètres structuraux, ainsi que le paramètre τ_1 , sont en excellent accord avec les données expérimentales. La comparaison avec les résultats théoriques précédents issus de méthodes LDA et GGA de la DFT donne des résultats concordants.

	a_0	c_0	c_0/a_0	τ_1	P_{sp}
HF-AE	3.208	5.176	1.6135	4.0	-0.041
LDA-AE	3.168	5.097	1.6089	6.1	-0.060
HF-PS-LC	3.155	5.097	1.6155	4.6	-0.048
LDA-PS-LC	3.188	5.145	1.6139	4.3	-0.043
HF-PS-SC	3.183	5.141	1.6151	3.8	-0.040
LDA-PS-SC	3.116	5.068	1.6264	2.3	-0.023
PWGGA-PS-SC	3.176	5.154	1.6243	2.8	-0.028
BFV1 ^a (LDA)	3.196	5.221	1.6336	1.0	-0.029
BGF ^b (LDA)	3.150	5.138	1.6310	6.5	-0.080
WZ ^c (LDA)	3.189	5.185	1.6259	1.8	-0.032
BFV2 ^d (LDA)	3.131	5.104	1.6301	1.6	-0.032
BFV2 ^e (GGA)	3.197	5.210	1.6297	1.9	-0.034
Exp. ^f	3.1890	5.186	1.6263	2.0	—

Tableau V.9 : paramètres de maille calculés et expérimentaux et polarisation spontanée P_{sp} (C/m²) pour GaN. a_0 et c_0 en Å ; $\tau_1 = (u - u_{idéal}) \times 10^3$. AE, PS-SC et PS-LC pour calculs tous électrons, pseudopotentiels à cœur mince et pseudopotentiels à cœur large, respectivement. Les autres symboles sont définis au tableau V.8. ^aréf. 16, ^bréf. 17, ^créf. 18, ^dréf. 19, ^eréf. 19, ^fréf. 20

	a_0	c_0	c_0/a_0	τ_1	P_{sp}
HF	3.565	5.714	1.6028	5.8	-0.051
PWGGA	3.510	5.679	1.6179	4.4	-0.039
LDA	3.578	5.779	1.6151	4.1	-0.034
BFV1 ^a (LDA)	3.524	5.734	1.6270	2.0	-0.032
BGF ^b (LDA)	3.530	5.761	1.6320	3.0	-0.043
WZ ^c (LDA)	3.544	5.718	1.6134	4.0	-0.042
BFV2 ^d (LDA)	3.509	5.676	1.6175	3.6	-0.041
BFV2 ^e (GGA)	3.580	5.792	1.6180	3.7	-0.042
Exp. ^f	3.538	5.703	1.6119	—	—

Tableau V.10 : paramètres de maille calculés et expérimentaux et polarisation spontanée P_{sp} (C/m²) pour InN. a_0 et c_0 en Å ; $\tau_1 = (u - u_{idéal}) \times 10^3$. Mêmes symboles qu'au tableau V.8. ^aréf. 16, ^bréf. 17, ^créf. 18, ^dréf. 19, ^eréf. 19, ^fréf. 20

b) Polarisation spontanée

Pour chaque opérateur Hamiltonien, la polarisation spontanée (P_{sp}) calculée comme la différence de polarisation entre la structure optimisée et la structure idéale ($u=0.375$), a été déterminée. Les résultats obtenus ont montré combien cette quantité était sensible au paramètre structural interne (u dans la structure wurtzite). En outre, pour les niveaux d'approximations HF et LDA, l'écart à la valeur idéale de 3.8, 5.8 et 7.6 au niveau HF et 2.3, 4.4 et 7.2 au niveau LDA, correspondant à GaN, InN et AlN respectivement, est analogue à celle constatée pour la polarisation spontanée pour GaN, InN et AlN, à savoir : 0.023, 0.039 et 0.0075 au niveau HF et 0.040, 0.039 et 0.079 au niveau LDA. En outre, lorsque l'on compare nos valeurs HF et LDA pour les trois composés, de GaN à AlN, le paramètre d'écart à l'idéalité τ_1 est 1.65, 1.32 et 1.06 fois plus petit au niveau LDA qu'au niveau HF. On retrouve également cette tendance en comparant les polarisation spontanée LDA et HF pour GaN (1.74), InN (1.31) et AlN (1.05).

Dans le cas de AlN, où des calculs très précis, prenant en compte tous les électrons peuvent être réalisés afin de déterminer les effets des paramètres structuraux, ainsi que le choix de l'Hamiltonien utilisé, sur le calcul de la polarisation spontanée, deux stratégies différentes ont été considérées : (i) en utilisant les Hamiltoniens HF, B3LYP, PWGGA et LDA, la polarisation spontanée a été déterminée à la géométrie expérimentale, (ii) pour chaque Hamiltonien, la polarisation spontanée a été calculée pour chaque ensemble de paramètres structuraux optimisés. Les résultats correspondant sont regroupés au tableau V.11. Nous avons observé que, lorsque les paramètres structuraux expérimentaux sont utilisés ($a_0 = 3.1106 \text{ \AA}$, $c_0=4.979 \text{ \AA}$, $\epsilon_1=7.1$), les polarisations spontanées sont plutôt homogènes et pratiquement égales, malgré la nature différente des opérateurs Hamiltoniens HF et DFT. A l'inverse, l'utilisation des géométries optimisées conduit à des P_{sp} dépendantes du Hamiltonien. Ce résultat n'est pas surprenant, puisque la polarisation spontanée est grandement influencée par le paramètre structural interne u , qui lui aussi dépend du Hamiltonien. Ainsi, la polarisation spontanée est sensible au Hamiltonien aussi bien directement (selon la nature de l'Hamiltonien), qu'indirectement à travers l'effet conjugué du paramètre structural (une valeur différente pour u entraînant une polarisation spontanée différente). Au niveau LDA, notre valeur de la polarisation spontanée est entre 7 et 27 % plus petite que les résultats théoriques précédents obtenus par la méthode des pseudopotentiels utilisant des ondes planes.

c) Constantes piézoélectriques et charges dynamiques

Pour chaque Hamiltonien, la composante « ion gelé » de la piézoélectricité a été calculée. Pour une structure hexagonale de type wurtzite, on va donc suivre l'évolution de P_{sp} des deux composantes $e_{33}^{(0)}$ et $e_{31}^{(0)}$ en fonction de l'opérateur. Une autre série de calculs a été effectuée, pour les 4 Hamiltoniens mais cette fois avec à chaque fois la géométrie expérimentale. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau ci-dessous.

	HF			B3LYP			PWGGA			LDA		
	P_{eq}	$e_{33}^{(0)}$	$e_{31}^{(0)}$	P_{eq}	$e_{33}^{(0)}$	$e_{31}^{(0)}$	P_{eq}	$e_{33}^{(0)}$	$e_{31}^{(0)}$	P_{eq}	$e_{33}^{(0)}$	$e_{31}^{(0)}$
AlN Géom. Exp.	-0.074	-0.42	0.27	-0.072	-0.38	0.27	-0.072	-0.38	0.28	-0.073	-0.39	0.28
AlN Géom. Opt.	-0.079	-0.42	0.27	-0.079	-0.39	0.26	-0.086	-0.29	0.41	-0.075	-0.39	0.28

Tableau V.11 : Comparaison des polarisations spontanées et des constantes piézoélectriques de l'ion gelé calculées pour différents Hamiltoniens, à la géométrie d'équilibre, et en utilisant la géométrie d'équilibre de la réf. 20

On constate alors que si la géométrie expérimentale est utilisée, quel que soit l'opérateur, la composante « ion gelé » de la piézoélectricité paraît homogène malgré les différences méthodologiques fondamentales des méthodes de type DFT comparées à la méthode HF. D'un autre côté, les calculs effectués avec à chaque fois la géométrie optimisée, montre que ces composantes dépendent de l'opérateur Hamiltonien adopté.

Pour les trois systèmes considérés, les valeurs calculées de la polarisation spontanée, charges effectives de Born, et constantes piézoélectriques, pour différents Hamiltoniens sont présentées dans les tableaux V.12, V.13 et V.14 ci-après et comparées aux valeurs expérimentales disponibles. Quelque soit l'Hamiltonien considéré, des trois systèmes, AlN est celui qui possède la polarisation spontanée la plus importante. Comme indiqué précédemment, la charge effective est calculée à partir de la variation de la polarisation induite linéairement par un déplacement relatif des deux sous-réseaux anionique et cationique. On trouve que Z^* augmente de AlN vers InN, donnant ainsi une mesure qualitative de l'ionicté relative des trois nitrures.

		P_{sp}	Z^*	$\frac{du}{d\epsilon_3}$	$\frac{du}{d(\epsilon_1 + \epsilon_2)}$	$e_{33}^{(0)}$	$e_{31}^{(0)}$	e_{33}	e_{31}
AlN	HF	-0.079	-2.72	-0.166	0.071	-0.42	0.27	1.32	-0.47
	PWGGA	-0.086	-2.72	-0.188	0.083	-0.29	0.41	1.51	-0.56
	B3LYP	-0.079	-2.68	-0.169	0.072	-0.39	0.26	1.33	-0.47
	LDA	-0.075	-2.69	-0.184	0.102	-0.39	0.28	1.53	-0.79
	BFV1 (LDA)	-0.081	-2.70	-0.18	(0.090)	-0.47	0.36	1.46	-0.60
	BFV2 (GGA)	-0.090	-2.65	—	—	—	—	1.50	-0.53
	Exp.	—	—	—	—	—	—	1.55	-0.58

Tableau V.12 Comparaison entre les composantes piézoélectriques à l'aide du concept de la phase de Berry, les calculs précédents (BFV1, BFV2) et les données expérimentales de AlN. P_{sp} est la polarisation spontanée en C/m^2 . Z^* est la charge effective de Born (en eV), les autres quantités $\left(\frac{du}{d\epsilon_3}\right)$, $\frac{du}{d(\epsilon_1 + \epsilon_2)}$, $e_{33}^{(0)}$, $e_{31}^{(0)}$ étant les contributions aux constantes piézoélectriques (e_{33} , e_{31} en C/m^2) indiquées dans le texte. Les autres symboles sont ceux du tableau V.8. ^aréf. 16, ^bréf. 19, ^créf. 21

		P_{sp}	Z^*	$\frac{du}{d\epsilon_3}$	$\frac{du}{d(\epsilon_1 + \epsilon_2)}$	$e_{33}^{(0)}$	$e_{31}^{(0)}$	e_{33}	e_{31}
GaN	HF-PS	-0.040	-2.83	-0.159	0.073	-0.68	0.35	0.97	-0.40
	LDA-PS	-0.023	-2.71	-0.180	0.092	-0.75	0.38	1.11	-0.57
	PWGGA- PS	-0.028	-2.76	-0.170	0.082	-0.78	0.39	0.94	-0.45
	BFV1 (LDA)	-0.029	-2.72	-0.16	(0.096)	-0.84	0.45	0.73	-0.49
	BFV2 (GGA)	-0.034	-2.67	—	—	—	—	0.67	-0.34

Tableau V.13 : Comparaison entre les composantes piézoélectriques à l'aide du concept de la phase de Berry, les calculs précédents (BFV1, BFV2) et les données expérimentales de GaN. P_{sp} est la polarisation spontanée en C/m^2 . Z^* est la charge effective de Born (en eV), les autres quantités $\left(\frac{du}{d\epsilon_3}\right)$, $\frac{du}{d(\epsilon_1 + \epsilon_2)}$, $e_{33}^{(0)}$, $e_{31}^{(0)}$ étant les contributions aux constantes piézoélectriques (e_{33} , e_{31} en C/m^2) indiquées dans le texte. Les autres symboles sont ceux du tableau V.8. ^aréf. 16, ^bréf. 19, ^créf. 21

		P_{sp}	Z^*	$\frac{du}{d\epsilon_3}$	$\frac{du}{d(\epsilon_1 + \epsilon_2)}$	$e_{33}^{(0)}$	$e_{31}^{(0)}$	e_{33}	e_{31}
InN	HF	-0.051	-2.98	-0.209	0.096	-0.65	0.34	1.16	-0.49
	LDA	-0.039	-3.00	-0.222	0.111	-0.84	0.40	1.16	-0.59
	PWGGA- PS	-0.034	-2.94	-0.223	0.102	-0.62	0.42	1.28	-0.44
	BFV1 (LDA)	-0.032	-3.02	-0.20	(0.110)	-0.88	0.45	0.97	-0.57
	BFV2 (GGA)	-0.042	-3.10	—	—	—	—	0.81	-0.41

Tableau V.14: Comparaison entre les composantes piézoélectriques à l'aide du concept de la phase de Berry, les calculs précédents (BFV1, BFV2) et les données expérimentales de InN. P_{sp} est la polarisation spontanée en C/m^2 . Z^* est la charge effective de Born (en eV), les autres quantités $\left(\frac{du}{d\epsilon_3}\right), \frac{du}{d(\epsilon_1 + \epsilon_2)}, e_{33}^{(0)}, e_{31}^{(0)}$ étant les contributions aux constantes piézoélectriques (e_{33}, e_{31} en C/m^2) indiquées dans le texte. Les autres symboles sont ceux du tableau V.8. ^aréf. 16, ^bréf. 19, ^créf. 21

En ce qui concerne AlN, contrairement à la tendance générale où la méthode hybride B3LYP fournit des résultats proches de l'expérience, c'est la méthode DFT de type gradient (GGA) qui donne les meilleurs résultats des constantes piézoélectriques comparées à l'expérience. A notre connaissance, il n'existe pas dans la littérature des valeurs des composantes piézoélectriques expérimentales de GaN et InN. On peut espérer compte tenu des résultats obtenus pour AlN, que les résultats obtenus pour AlN et GaN sont de bonnes estimations de ces valeurs.

II.3 - Application aux composés de la famille des matlockites: CaFCl, SrFCl, BaFCl

Certains composés luminophores soumis à une irradiation par des rayons X sont capables de piéger des porteurs sur des défauts et d'enregistrer une image latente, qui peut ultérieurement être restituée en stimulant la luminescence du matériau par une source optique focalisée. L'image latente chimique du film photographique est ainsi remplacée par une image latente électronique d'un film réutilisable.

Dans le cadre de ma thèse, comme dernier exemple d'application de la modélisation des propriétés structurales, élastiques et de vibration par une méthode de type *ab initio*, je me suis également intéressé à ce type de matériaux susceptibles de trouver des applications en imagerie des Rayons X, plus particulièrement aux composés de la famille des matlockites (MFCl , $\text{M}=\text{Ca}$, Sr , Ba). A notre connaissance, cette étude constitue la première tentative d'évaluation de ces propriétés sur ce type de matériau au niveau *ab initio*.

La structure tétragonale de SrFCl est illustrée à la figure V.11.

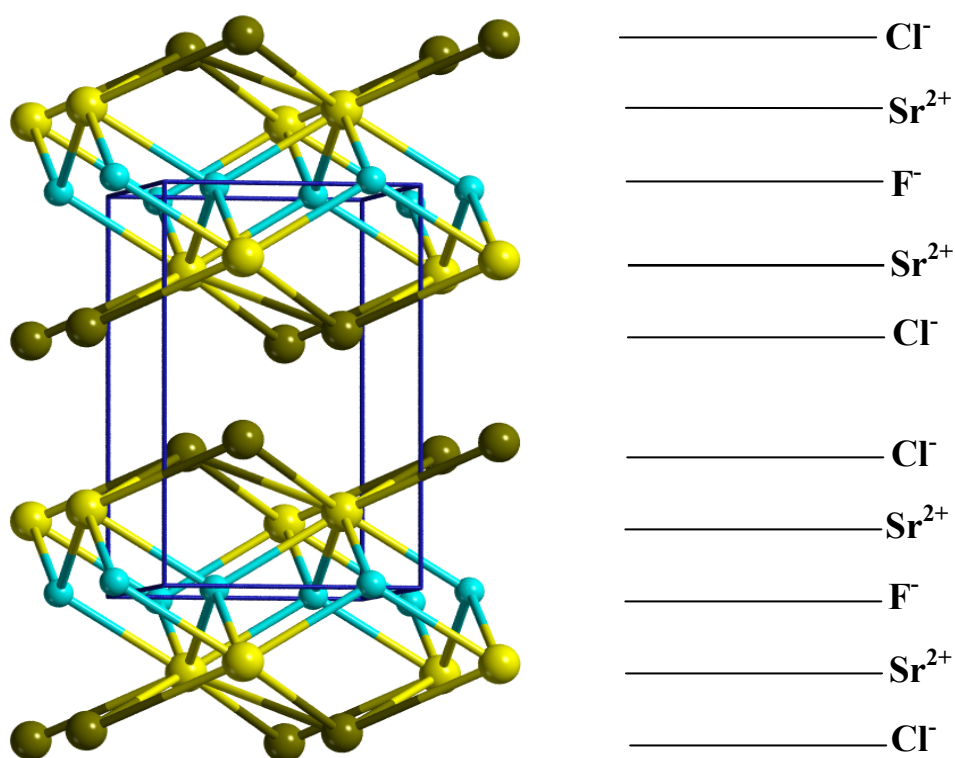


Figure V.11 : Structure tétragonale de SrFCl

La maille élémentaire contient deux unités moléculaires avec des plans d'ions identiques suivant l'ordre : $\text{F}^- - \text{Sr}^{2+} - \text{Cl}^- - \text{Cl}^- - \text{Sr}^{2+} - \text{F}^-$ perpendiculairement à l'axe c comme décrit à la figure V.11. Tous les atomes dans la maille sont à des positions spéciales. La coordinence de l'atome de strontium est de neuf : 4 ions F à 2.530 Å (résultat B3LYP), un Cl à 3.065 Å (résultat B3LYP), et quatre Cl à 3.153 Å (voir figure V.12).

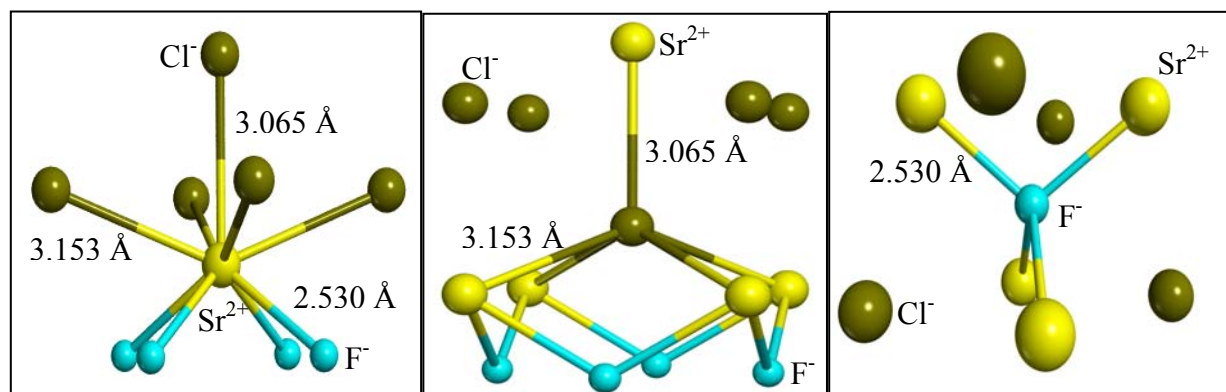


Figure V.12 : Coordination de chaque atome des composés MFX de la famille des matlockites (cas de SrFCl).

Les ions Cl sont liés à 5 atomes de strontium dans une configuration pyramidale à base carrée, tandis que les ions F sont entourés par 4 ions Sr. La structure en feuillet de ce composé est confirmée comme indiqué dans le Tableau V.15, par la distance importante séparant deux plans Cl adjacents (3.564 Å). On retrouve la même structure pour CaFCl et BaFCl.

Les données géométriques ont été optimisées avec les quatre opérateurs Hamiltoniens. Dans le tableau V.15, les résultats obtenus avec les Hamiltoniens HF et B3LYP pour CaFCl, et seulement avec B3LYP pour SrFCl et BaFCl sont reportés ainsi que les données expérimentales de la littérature [22,23].

	CaFCl			SrFCl		BaFCl	
	HF	B3LYP	Exp. ²²	B3LYP	Exp. ²³	B3LYP	Exp. ²²
a	3.942 (+1.2)	3.918 (<1)	3.894	4.188 (-1.5)	4.126	4.494 (+2.2)	4.394
c	7.068 (+3.7)	6.904 (+1.3)	6.818	6.988 (<1)	6.958	7.416 (+2.6)	7.225
z _M	0.1897	0.1941	0.1962	0.2033	0.2015	0.2035	0.2049
z _{Cl}	0.6480	0.6425	0.6432	0.6419	0.6489	0.6469	0.6472
M-F	2.384 (<1)	2.373 (<1)	2.362	2.530 (+1.4)	2.494	2.708 (+2.2)	2.649
M-Cl	3.015 (+1.8)	2.991 (<1)	2.963	3.065 (-1.1)	3.098	3.288 (+2.8)	3.196
F-F	2.788 (+1.2)	2.770 (<1)	2.754	2.961 (+1.5)	2.918	3.178 (+2.2)	3.106
F-Cl	3.174 (+1.9)	3.151 (+1.1)	3.116	3.263 (+2.0)	3.198	3.450 (+2.5)	3.365
Cl-Cl	3.485 (+3.2)	3.398 (<1)	3.376	3.564 (<1)	3.579	3.853 (+2.3)	3.765

Tableau V.15: Paramètres de maille à l'équilibre calculés et expérimentaux et distances interatomiques (en Å) pour chaque composé (M = Ca, Sr, Ba). L'écart avec l'expérience en pourcentage est donné entre parenthèse.

D'une façon générale, les Hamiltoniens B3LYP et PWGGA conduisent à des géométries en excellent accord avec l'expérience, tandis que HF tend à surestimer les distances inter-atomiques, et que LDA les sous-estime.

Les charges atomiques nettes de Mulliken (q) et les populations électroniques (b) sont représentées au tableau V.16. Les charges de Mulliken de Sr, F et Cl sont très proches des charges formelles, confirmant le caractère ionique de ce composé. Comme attendu, HF conduit à un caractère ionique plus marqué que B3LYP et PWGGA. Les populations électroniques sont extrêmement faibles (confirmant encore l'aspect ionique) dans tous les cas.

	CaFCl		SrFCl	BaFCl
	HF	B3LYP	B3LYP	B3LYP
$q(M)$	+1.8623	+1.761	+1.716	+1.875
$q(F)$	-0.999	-0.965	-0.949	-0.931
$q(Cl)$	-0.864	-0.795	-0.766	-0.944
$b(M-F)$	-0.009	-0.005	-0.022	-0.021
$b(M-Cl)$	+0.012	+0.016	+0.021	-0.003
$b(F-Cl)$	+0.003	+0.004	+0.002	-0.002

Tableau V.16: Charges atomiques nettes de Mulliken (q) et populations de liaison pour chaque composé ($M = Ca, Sr, Ba$). Données en $|e|$.

Les constantes élastiques de SrFCl et BaFCl pour lesquelles il existe des données expérimentales dans la littérature [24,25], calculées avec les quatre opérateurs sont reportées dans le tableau V.17. L'écart en pourcentage par rapport aux valeurs des refs. [24] et [25] est aussi donné. A la vue de ces résultats, il ressort clairement qu'à l'exception des constantes c_{33} , c_{12} au niveau PWGGA et c_{12} au niveau B3LYP, les valeurs obtenues avec les Hamiltoniens B3LYP, PWGGA et même HF sont en très bon accord avec l'expérience, le pourcentage d'erreur par rapport aux valeurs expérimentales étant inférieur à 6 %.

	SrFCl					BaFCl				
	HF	B3LYP	PWGGA	LDA	Exp. ^a	HF	B3LYP	PWGGA	LDA	Exp. ^b
c_{11}	96.5 (+5.5)	92.7 (+1.6)	95.2 (+4.2)	118.0 (+22.7)	91.2 ± 0.2	71.1 (-6.3)	72.3 (-4.7)	82.8 (+8.3)	101.8 (+25.4)	75.9 ± 0.2
c_{33}	76.1 (-1.0)	79.9 (+3.8)	83.9 (+8.3)	112.7 (+31.8)	76.9 ± 0.2	57.2 (-12.9)	61.6 (-6.2)	73.0 (+10.0)	88.7 (+25.9)	65.7 ± 0.3
c_{44}	30.4 (+5.6)	27.9 (-2.8)	29.7 (+3.4)	40.9 (+29.8)	28.7 ± 0.2	20.2 (-0.9)	18.4 (-9.7)	20.8 (+2.0)	27.0 (+24.5)	20.38 ± 0.03
c_{66}	33.5 (+6.0)	30.2 (-4.1)	31.9 (+1.6)	35.4 (+11.0)	31.5 ± 0.2	25.8 (+7.8)	24.5 (+2.9)	32.4 (+26.5)	35.6 (+33.1)	23.8 ± 1.1
c_{12}	29.5 (+0.7)	32.3 (+9.3)	31.5 (+7.0)	47.2 (+37.9)	29.3 ± 0.2	19.5 (-30.9)	23.4 (-17.0)	18.0 (-36.2)	30.7 (+8.1)	28.2 ± 1.2
c_{13}	43.0 (+3.3)	45.2 (+8.0)	43.8 (+5.0)	56.2 (+26.0)	41.6 ± 0.2	30.7 (-3.8)	33.5 (+4.8)	31.6 (-0.9)	46.4 (+31.3)	31.9 ± 1.1

Tableau V.17 : Constantes élastiques c_{ij} calculées et expérimentales pour chaque composé ($M = \text{Sr}, \text{Ba}$). L'écart avec l'expérience en pourcentage est donné entre parenthèse. ^aréf. 24, 25 ^bréf 24.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Saunders, V. R., Dovesi, R., Roetti, C., Orlando, R., Zicovich-Wilson, C. M., Harrison, N. M., Doll, K., Civalieri, B., Bush, I. J., D'Arco, P., Llunell, M. ; *CRYSTAL03 User's Manual*, université de Turin, Turin, 2003
- [2] Monkhorst, H. J., Pack, J. D.; *Phys. Rev.* **13**, 5188, 1976
- [3] Schlegel, H. B.; *J. Comp. Chem.* **3**, 214, 1982
- [4] Doll, K., Harrison, N. M., Saunders, V. R.; *Int. J. Quantum Chem.* **82**, 1, 2001
- [5] Doll, K.; *Comput. Phys. Commun.* **137**, 74, 2001
- [6] Orlando, R., Saunders, V. R., Dovesi, R.; unpublished
- [7] *LoptCG* (Shell Procedure for numerical gradient optimisations) written and developed by Zicovich-Wilson, C. M., universidad Autonoma del Estado de Morelos, Mexico, 1998
- [8] Thong, N., Schwarzenbach, D.; *Acta Crystallogr., Sect. A* **35**, 658, 1979
- [9] Wang, H., Xu, B., Han, J., Shan, S., Li, H.; *J. Of Crystal Growth* **79**, 227, 1986
- [10] Chang, Z. P.; *IEEE Trans. Sonics Ultrasonics*, SU **23**, 127, 1976
- [11] Mason, W. P.; *Piezoelectric Crystals and thier Application to Ultrasonics*, (Van Rostrand, New York) p 208, 1950
- [12] Sidek, H. A. A., Saunders, G. A., Hong, W., Bin, X., Jianru, H.; *Phys. Rev. B.* **36**, 7612, 1987
- [13] Bailey, D. S., Soluch, W., Lee, D. L., Vetelino, J. F., Andle, J.; *Proceedings of the 36th Annual Frequency Control Symposium*, (unpublished)
- [14] Magneron, N., Luspin, Y., Hauret, G., Philippot, E. ; *J. Phys. I France* **7**, 569, 1997
- [15] Nye, J. F.; *Physical Properties of Crystal: Their Representation by Tensors and Matrices*, Seconde édition, Oxford University Press, 1985
- [16] Bernardini, F., Fiorentini, V., Vanderbilt, D.; *Phys. Rev. B.* **56**, R10024, 1992
- [17] Bechstedt, F., Grossner, U., Furthmüller, J. ; *Phys. Rev. B* **62**, 8003, 2000
- [18] Wei, S., Zunger, A.; *Applied Phys. Letters* **69**, 2719, 1996
- [19] Bernardini, F., Fiorentini, Vanderbilt, D.; *Phys. Rev. B* **63**, 193201, 2001
- [20] Leszczynski, M., Teisseyre, H., Suski, T., Grzegory, I., Bockowski, M., Jun, J., Porowski, S., Pakula, K., Baranowski, Foxon, C. T., Chen, T.S. ; *Applied Phys. Letters* **69**, 73, 1996

- [21] Gualtieri, J. G., Kosinski, J. A., Ballato, A.; *IEEE Trans. Ultrasonics Ferroelectrics and Frequency Control* **41**, 53, 1994
- [22] Liebich, B., Nicollin, D.; *Acta Crystallogr. B* **33**, 2790, 1977
- [23] Descremps, F., Sieskind, M., Polian, A., Lahmar, A. ; *J. Phys. Condens. Matt.* **5**, 2749, 1993
- [24] Fisher, M., Sieskind, M., *J. Phys. Condens. Matt.* **5**, 2749, 1993
- [25] Fisher, M., Polian, A., Sieskind, M.; *J. Phys. Condens. Matt.* **6**, 10407, 1994

CHAPITRE VI :

CALCUL DU SPECTRE DE PHONONS

INTRODUCTION

La spectroscopie vibrationnelle fournit de nombreuses informations sur la structure des matériaux. Dans le cas des structures cristallines ioniques considérées dans ma thèse, l'interprétation des spectres expérimentaux est très difficile en raison de l'influence du champ cristallin sur les motifs. Ces difficultés peuvent être partiellement éliminées par l'utilisation en parallèle de deux méthodes spectroscopiques: les spectroscopies Raman et Infrarouge.

En effet, la spectroscopie Raman et la spectroscopie Infra-Rouge sont des techniques expérimentales complémentaires, flexibles et puissantes qui sont utilisées dans la caractérisation de matériaux. Elles donnent des informations directes sur la surface d'énergie potentielle au voisinage de la position d'équilibre et permet ainsi un examen des caractéristiques structurales des systèmes étudiés. Cependant, dans la pratique, l'analyse et l'attribution des données du spectre sont difficiles, ce qui conduit souvent l'expérimentateur à se focaliser sur les caractéristiques de groupes fonctionnels et des familles de bandes associées. Une perte de certaines informations données par le spectre est donc inéluctable.

Les méthodes *ab initio* apportent une solution à ce problème dans une certaine mesure, en déterminant précisément le spectre vibrationnel d'un système. Il est alors possible d'attribuer sans équivoque les données issues du spectre aux modes normaux d'oscillation correspondant, rendant ainsi possible une meilleure compréhension du spectre vibrationnel, ainsi qu'une meilleure caractérisation des propriétés chimiques du système considéré. Dès lors qu'il sera possible de réaliser de manière routinière des calculs de type *ab initio* de haute qualité sur des systèmes de plus en plus complexe, cela permettra potentiellement aux expérimentateurs de réaliser des analyses complémentaires de plus en plus fiables du spectre obtenu.

La mise en place en 2002 du calcul des gradients analytiques a rendu la programmation du calcul des fréquences de vibrations possible dans le code CRYSTAL03 [1]. Comme indiqué dans le chapitre IV, ces fréquences sont calculées à partir de la matrice des constantes de forces (dérivée seconde de l'énergie par rapport aux coordonnées cartésiennes des atomes, divisée par les masses). Chaque élément de cette matrice est obtenu par différenciation numérique des gradients analytiques. Le calcul est fait dans l'approximation harmonique et se limite aux points k spéciaux au centre de la zone de Brillouin. Une comparaison avec les spectres Infra-Rouges et Raman expérimentaux est donc possible.

L'un des atouts important du programme CRYSTAL est l'exploitation judicieuse et efficace des propriétés de symétrie, permettant le calcul *ab initio* en bases localisées des fréquences des solides contenant quelques centaines d'atomes par maille primitive. Par exemple, la détermination du spectre complet demanderait la répétition d'un calcul auto-cohérent pour $N \times 3$ configurations géométrique (où N est le nombre d'atomes dans la maille et 3 est le nombre de déplacements cartésiens de l'atome) pour déterminer la matrice hessienne (dérivée seconde de l'énergie par rapport aux coordonnées des atomes de la maille). L'utilisation complète des propriétés de symétrie permet de réduire de façon drastique le temps de calcul et par conséquent le coût. D'autres aspects très importants sont plutôt liés à l'efficacité de l'outil de calcul, exploitant l'allocation dynamique de la mémoire ainsi que la parallélisation pour traiter des systèmes de plus en plus complexes.

Concrètement, sur une analyse de symétrie, une représentation irréductible est attribuée à chaque mode. Une fois les fréquences calculées, la génération des fréquences de vibrations pour les isotopes est quasi immédiate. En combinant une analyse graphique des vecteurs propres utilisant le logiciel MOLDRAW [2], mis au point par le Professeur Piero UGLIENGO, du laboratoire de Chimie théorique de l'Université de Turin (Italie) et une méthode de substitution isotopique d'un type donné d'atomes présents dans la maille, on peut attribuer les modes de vibration à une représentation standard: « stretching », « bending », « translation », etc. Dans sa version actuelle, les fonctions thermodynamiques entropie et capacité calorifique sont automatiquement calculées.

I – APPLICATION AUX COMPOSES DE LA FAMILLE DES MATLOCKITES : CaFCl, SrFCl, BaFCl

Comme premier exemple d'application du calcul du spectre de phonons au centre de la zone de Brillouin pour des composés polaires, j'ai étudié le cas particulier des fluorohalides appartenant à la famille des matlockites (MFCl, M=Ca, Sr, Ba), déjà considérés au chapitre V, pour le calcul des constantes élastiques. Dans ce cas également, à notre connaissance, cette étude constitue la première tentative d'évaluation des fréquences de phonons au niveau *ab initio*.

En effet, considérons le spectre de phonons au point Γ . La théorie des groupes appliquée au groupe P4/nmm prédit une distribution de 18 degrés de liberté (deux motifs de MFCl dans la maille unitaire) dans des modes appartenant à la représentation irréductible suivante [3]:

$$\Gamma_{18} = 2A_{1g} + B_{1g} + 3E_g + 3A_{2u} + 3E_u$$

Six modes sont actifs en Raman ($2A_{1g}$, $1B_{1g}$, $3E_g$), quatre modes actifs en IR ($2A_{2u}$ et $2E_u$), et deux sont des modes acoustiques (A_{2u} et E_u) conduisant à des fréquences nulles, le vecteur d'onde des phonons q tendant vers 0.

La performance des différents opérateurs Hamiltoniens a été analysée. Il ressort globalement des résultats obtenus pour les trois systèmes considérés CaFCl, SrFCl et BaFCl que c'est l'opérateur hybride B3LYP qui donne des résultats en meilleurs accord avec l'expérience. Dans les tableaux VI.1 et VI.2, nous avons reporté uniquement les résultats B3LYP ainsi que ceux obtenus par la méthode HF pour CaFCl, afin d'évaluer l'effet de la corrélation électronique. Sur les mêmes tableaux figurent également les données expérimentales [3-6].

		CaFCl			SrFCl		BaFCl	
		HF	B3LYP	Exp. ^(a)	B3LYP	Exp. ^(b)	B3LYP	Exp. ^(c)
Raman	A _{1g}	194	197	—	167	155	125	132
		292	270	—	206	196	160	173
	B _{1g}	300	249	252	231	243	208	212
	E _g	173	139	—	100	107	78	85
		201	183	—	167	167	136	137
		380	336	336	294	298	253	247
	Δ _R	46.0	1.0	—	4.1	—	4.3	—

Tableau VI.1: Comparaison entre les longueurs d'onde calculées et expérimentales des modes Raman en cm⁻¹. ^(a) réf.3, ^(b) réf. 6, ^(c) : réf. 5.

Contrairement à SrFCl et BaFCl, nous n'avons pas trouvé dans la littérature, le jeu complet des fréquences au centre de la zone de Brillouin pour CaFCl. Cependant, on peut noter que pour les seules fréquences Raman disponibles des modes B_{1g} et E_g, les valeurs calculées au niveau B3LYP sont en parfait accord avec les données expérimentales. Pour SrFCl et BaFCl, l'accord entre les fréquences théoriques et expérimentales est excellent pour les modes Raman. Le pourcentage d'erreur moyen est de 4.1 et 4.3 %, respectivement.

Dans le cas des fréquences expérimentales IR, nous n'avons pas été en mesure également de trouver certaines données. Les pourcentages d'erreur par rapport aux données expérimentales [5,6] disponibles sont supérieurs à ceux des modes Raman.

		CaFCl			SrFCl		BaFCl	
		HF	B3LYP	Exp.	B3LYP	Exp. ^(a)	B3LYP	Exp. ^(b)
IR	A _{2u} (TO)	159	143	-	146	182	122	130
		389	348	-	314	340	283	283
	A _{2u} (LO)	257	249	-	228		189	190
		467	432	-	372		332	338
	E _u (TO)	152	128	-	117	143	110	131
		292	221	-	204	255	195	214
	E _u (LO)	190	166	-	153		140	162
		424	371	-	314		255	294
	Δ _{IR}	-	-		16.4		6.3	

Tableau VI.2 : Comparaison entre les longueurs d'onde calculées et expérimentales des modes IR en cm⁻¹. (a):Réf. 6, (b):Réf. 5

L'analyse des modes de vibration a été effectuée aussi bien graphiquement en utilisant les déplacements atomiques [2], que par la méthode de substitutions isotopiques comme outil complémentaire. Dans ce qui suit, j'ai choisi de présenter en détail le cas de SrFCl. Pour ce système, la matrice du hessien pondérée par les masses a été re-diagonalisée en substituant consécutivement ⁸⁸Sr (abondance isotopique 83 %) par ⁸⁴Sr (Sr abondance isotopique 1 %), ³⁵Cl (abondance isotopique 76 %) par ³⁷Cl (abondance isotopique de 24 %). ¹⁹F ayant une abondance naturelle de 100 %, nous avons utilisé une masse fictive de ²²F. Les résultats B3LYP sont donnés au tableau VI.3 pour ce qui est de la substitution isotopique. Pour plus de lisibilité, les variations des fréquences après substitution par rapport au système de référence, ont été normalisées afin qu'à la plus grande variation soit affectée la valeur de 10 cm⁻¹ (voir colonne NORM du tableau VI.3). La structure en feuillets des composés de la famille des matlockites, permet également le calcul des fréquences d'une couche (slab). On pourra alors analyser l'interaction entre les feuillets.

		Cristal	⁸⁴ Sr		³⁷ Cl		²² F		(slab)
Mode	Symétrie	ω	$\Delta\omega$	NORM	$\Delta\omega$	NORM	$\Delta\omega$	NORM	$\Delta\omega$
1	E _g	294	0.09	0.3	-0.08	0.2	-20.29	10.0	-2.29
1'	E _u	204	0.59	1.7	0.08	0.2	-12.35	6.1	-4.33
2	B _{1g}	231	0.00	0.0	0.00	0.0	-16.37	8.1	3.83
2'	A _{2u}	314	0.27	0.8	-1.11	2.2	-18.37	9.0	60.37
3	A _{1g}	206	0.46	1.3	-5.08	10.0	0.00	0.0	-16.72
3'	A _{2u}	146	1.16	3.4	-2.50	4.9	-0.42	0.2	29.66
4	E _g	167	0.06	0.2	-4.45	8.9	-0.18	0.1	-61.83
4'	E _u	117	0.68	2.0	-2.38	4.7	-0.06	0.0	-11.23
5	A _{1g}	167	3.46	10.0	-0.46	0.9	0.00	0.0	-52.43
6	E _g	100	2.24	6.5	-0.05	0.1	-0.08	0.0	-15.33

Tableau VI.3 : Effets de la substitution sur les fréquences harmoniques B3LYP du cristal SrFCl. $\Delta\omega$ représente l'écart entre les fréquences harmoniques du cristal substitué isotopiquement par rapport au système non substitué. Dans la colonne NORM, $\Delta\omega$ est multiplié par un facteur de normalisation tel que le déplacement maximum est de 10 cm⁻¹ pour chaque substitution isotopique. Les déplacements des fréquences harmoniques entre le cas du cristal et celui d'un slab sont reportés à la dernière colonne. Toutes les données sont en cm⁻¹.

La colonne de ²²F du tableau VI.3 montre très clairement que les quatre premiers modes avec les fréquences les plus élevées, impliquent essentiellement l'atome de fluor, avec des variations absolues de fréquence après substitution allant de 12.4 à 20.3 cm⁻¹, tandis que tous les autres déplacements sont inférieurs à 0.5 cm⁻¹. Ces modes sont notés 1,1' et 2,2' à la figure VI.1.

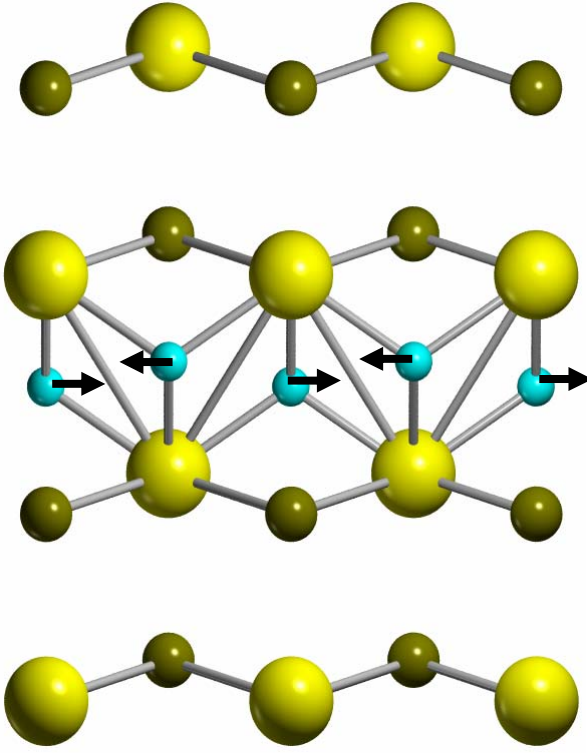
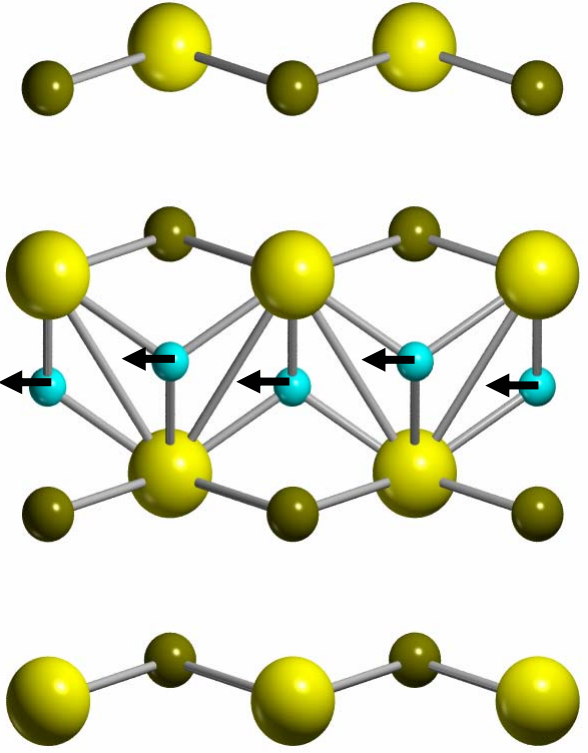
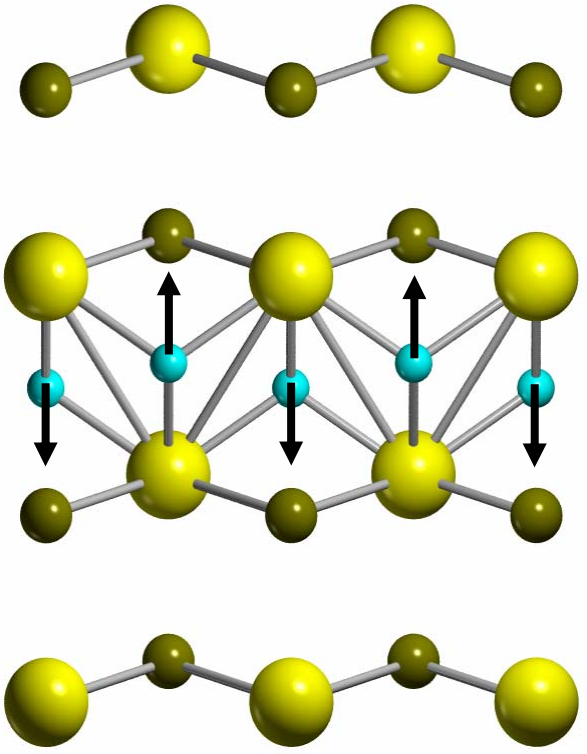
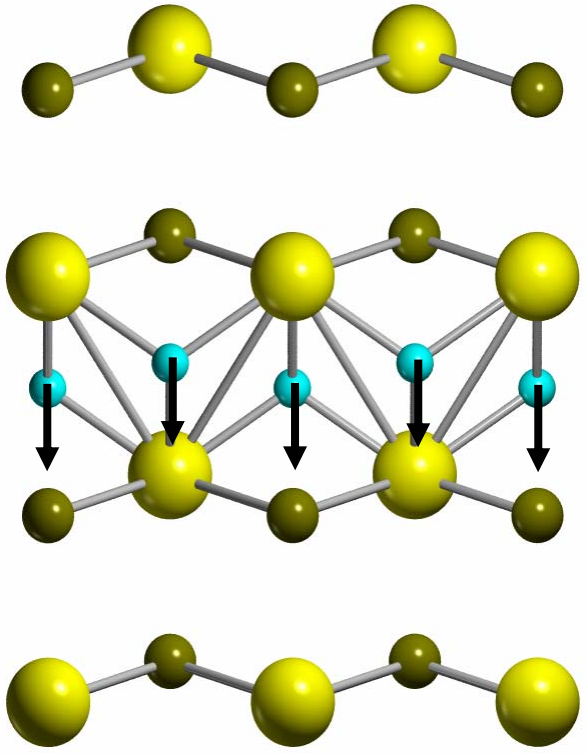
	
1 E_g 294 s(292)	1' E_u 204 s(200)
	
2 B_{1g} 231 s(235)	2' A_{2u} 314 s(374)

Figure VI.1 : Modes de vibration 1, 1' et 2, 2' de SrFCl. Les fréquences du feuillet à deux dimensions correspondant sont indiqués par s(valeur). Données en cm⁻¹

Les modes dans le plan 1 et 1' (294 et 204 cm^{-1}) ont la même fréquence dans le cristal et dans le slab. Le mode E_u est environ 90 cm^{-1} plus faible que le mode E_g , car pour le mode E_u , les atomes du même plan se déplacent dans la même direction, réduisant la répulsion électrostatique.

Pour les déplacements le long de l'axe C_4 , le mode B_{1g} à 231 cm^{-1} a une fréquence inférieure (d'environ 83 cm^{-1}) au mode A_{2u} , car elle n'a pas la polarisation aussi forte que le mode A_{2u} . B_{1g} est à peu près le même dans le cristal et dans le slab, tandis que A_{2u} augmente d'environ 60 cm^{-1} dans le slab, en raison du manque d'effet compensatoire des autres feuillets.

Considérons maintenant les quatre fréquences impliquant principalement les atomes de Cl, représentées sur la figure VI.2.

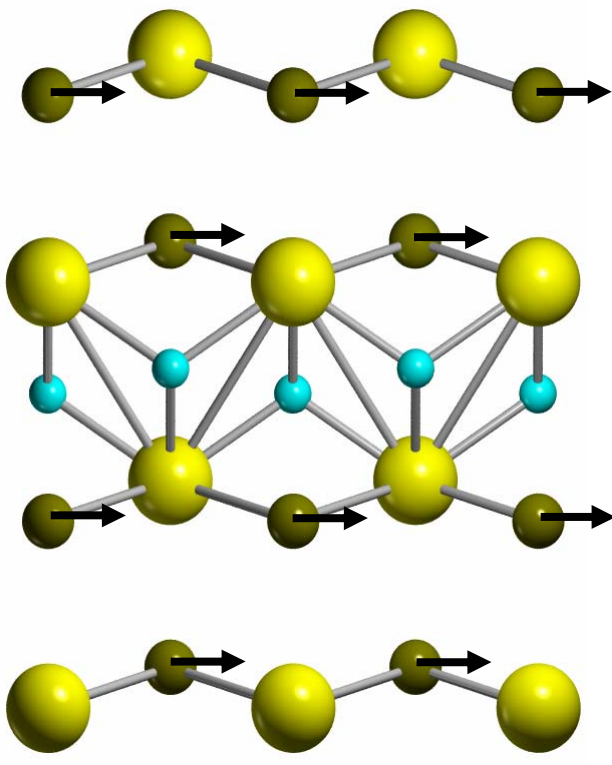
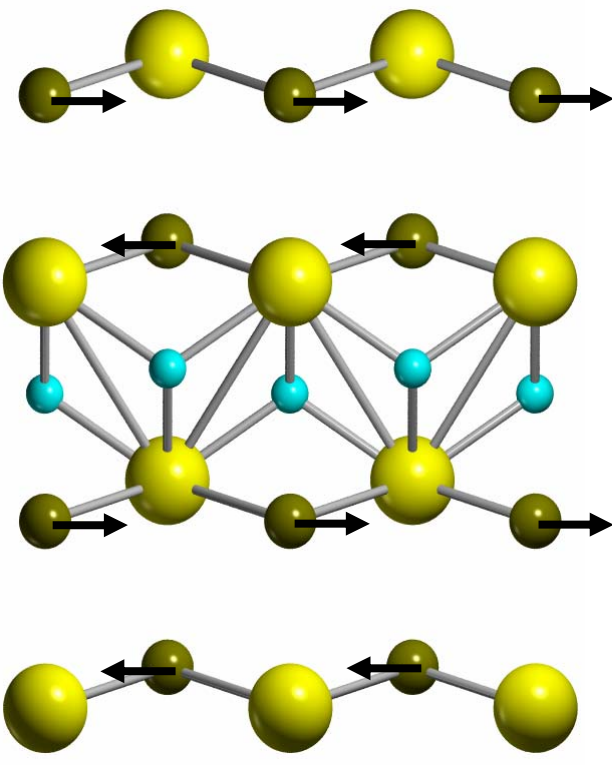
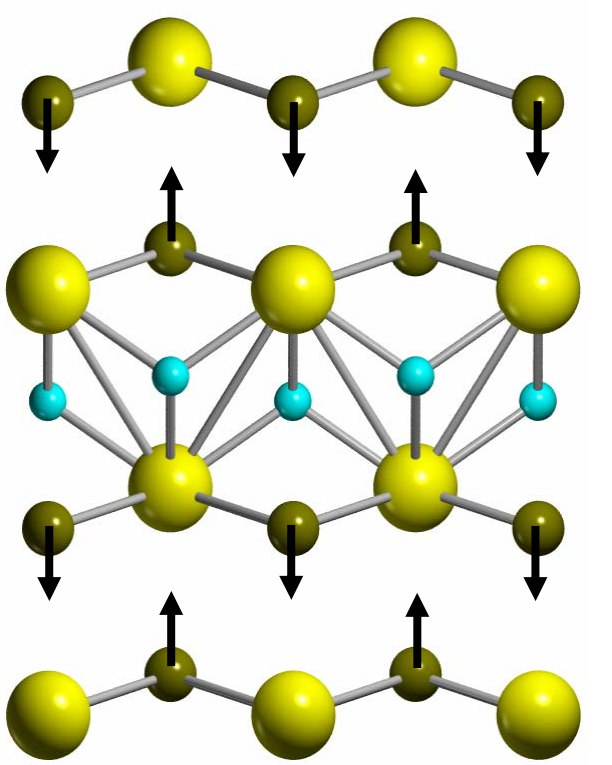
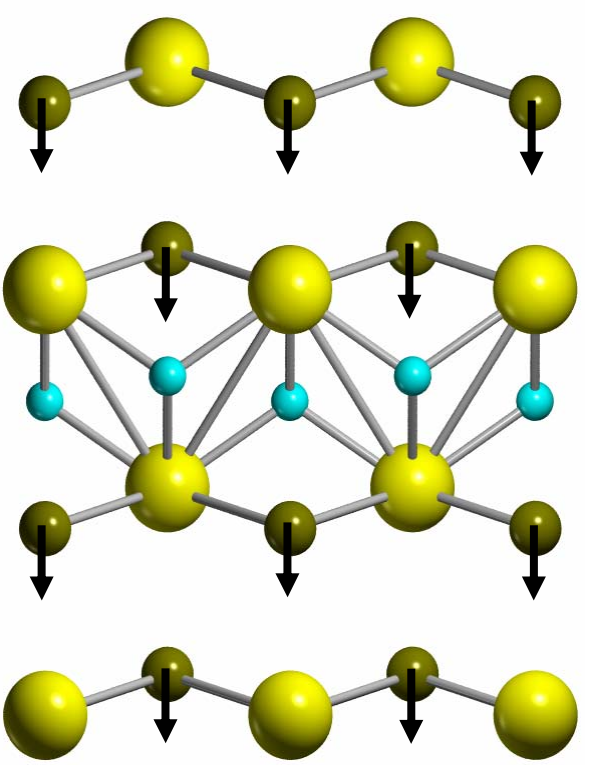
					
3	E_g 167	s(105)	3'	E_u 117	s(106)
					
4	A_{1g} 206	s(189)	4'	A_{2u} 146	s(176)

Figure VI.2 : Modes de vibration 3,3' et 4, 4' de SrFCl. Les fréquences du feuillet à deux dimensions correspondant sont indiqués par s(valeur). Données en cm^{-1}

Dans le tableau VI.3, la colonne correspondant à la substitution de l'atome de chlore montre des variations de fréquences comprises entre 2.4 et 5.1 cm^{-1} pour les modes 3, 3', 4, 4', tandis que les plus grandes variations pour les autres modes de la substitution de ^{37}Cl ne dépasse jamais 1.1 cm^{-1} . Les deux modes dans le plan à 167 et 117 cm^{-1} (3 et 3') peuvent être analysés de la même façon que les modes 1 et 1' précédents, le déplacement entre les modes « u » et « g » étant plus petit que précédemment (50 contre 90 cm^{-1}). La différence entre les modes E_g du cristal et du slab est relativement importante, les ions Cl^- appartenant à deux feuillets adjacents se déplacent en phase générant une répulsion $\text{Cl}^- - \text{Cl}^-$ (la fréquence dans le slab est plus faible). Cet effet entre les feuillets est beaucoup plus petit pour E_u (seulement 11 cm^{-1}) car les ions Cl^- de feuillets adjacents se déplacent en opposition de phase. Le déplacement entre les modes A_{1g} et A_{2u} (4 et 4') est plus faible que 2 et 2' (60 contre 83 cm^{-1}) : en raison de la position des ions Cl^- dans le slab. L'interaction entre les feuillets est supérieure que pour les modes impliquant les atomes de fluor: elle est d'environ 17 cm^{-1} pour A_{1g} (la fréquence de le slab est inférieure) et 30 cm^{-1} pour le mode A_{2u} , dans lequel elle augmente entre le cristal et le slab en raison du manque d'attraction entre les ions Sr^{2+} et Cl^- de feuillets adjacents.

Les deux derniers modes, 5 et 6, de très faibles fréquences, impliquent principalement l'atome de strontium (Sr) (tableau VI.3). Les variations de fréquences de 3.46 et 2.24 cm^{-1} sont observées pour ces deux modes, tandis la plus grande variation de fréquence pour tous les autres modes ^{84}Sr est juste de 1.16 cm^{-1} . L'effet isotopique pour Sr est plutôt faible car les masses des deux isotopes diffèrent de 5%, tandis que dans le cas de Cl et F, elles diffèrent de 11 et 14 %, respectivement. Ces deux modes, représentés sur la figure ci-dessous, sont essentiellement les mouvements relatifs des deux unités de SrFCl , dans le plan (x,y) et dans la direction z.

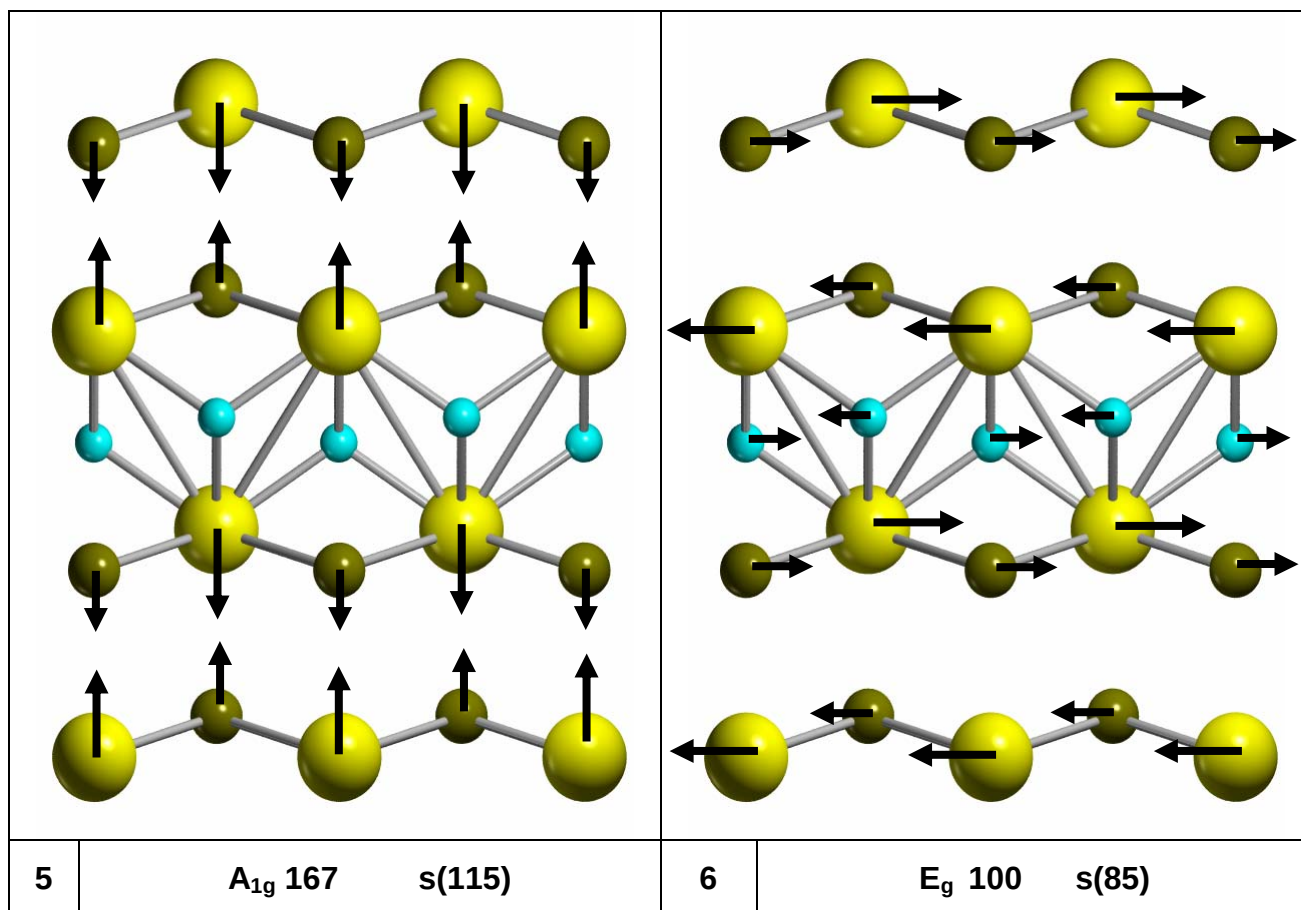


Figure VI.3 : Modes de vibration 5 et 6 de SrFCl. Les fréquences du feuillet à deux dimensions correspondant sont indiqués par s(valeur). Données en cm^{-1}

En résumé, pour CaFCl, SrFCl et BaFCl, nous avons montré que d'une façon générale, la méthode utilisée dans le programme CRYSTAL donne des résultats en très bon accord avec les données expérimentales. Une analyse complète ainsi qu'une classification des modes vibrationnels ont été réalisées et serviront d'outil complémentaire à l'identification des bandes expérimentales de faibles intensités. Les effets de la corrélation électronique sont très importants et doivent être convenablement pris en compte pour une description précise des systèmes polaires comme ceux considérés lors de ma thèse, car la polarisation et les effets de transfert de charge jouent un rôle crucial.

II - APPLICATION A LA BERLINITE

La deuxième application du calcul des fréquences de vibrations présentée dans le cadre de ma thèse a été réalisée sur la berlinite. Une maille unitaire primitive de la berlinite à basse température (symétrie $P3_221$ ou $P3_121$ (D_3^6 ou D_3^4)) contient trois motifs $AlPO_4$ (voir figure VI.4 ci-dessous).

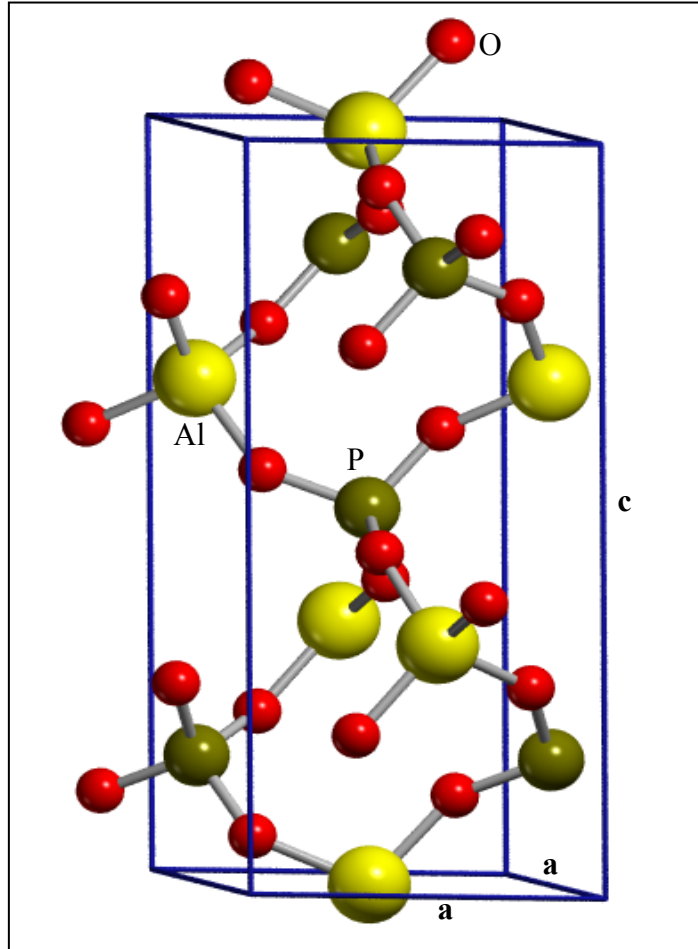


Figure VI.4 : Structure de la berlinite.

La distribution des représentations irréductibles des 54 modes de vibrations de la maille unitaire [7] est:

$$\Gamma_{AlPO_4} = 8A_1 + 10A_2 + 18E$$

avec deux modes acoustiques $A_2 + E$, ainsi :

$$\Gamma_{AlPO_4} = 8A_1 + 9A_2 + 17E.$$

Les modes A_1 et E sont actifs en Raman, les modes A_2 et E sont actifs en IR. Généralement, on décrit la structure de la berlinite par une charpente construite par des tétraèdres de $[\text{PO}_4]^{3-}$ et $[\text{AlO}_4]^{5-}$ [7].

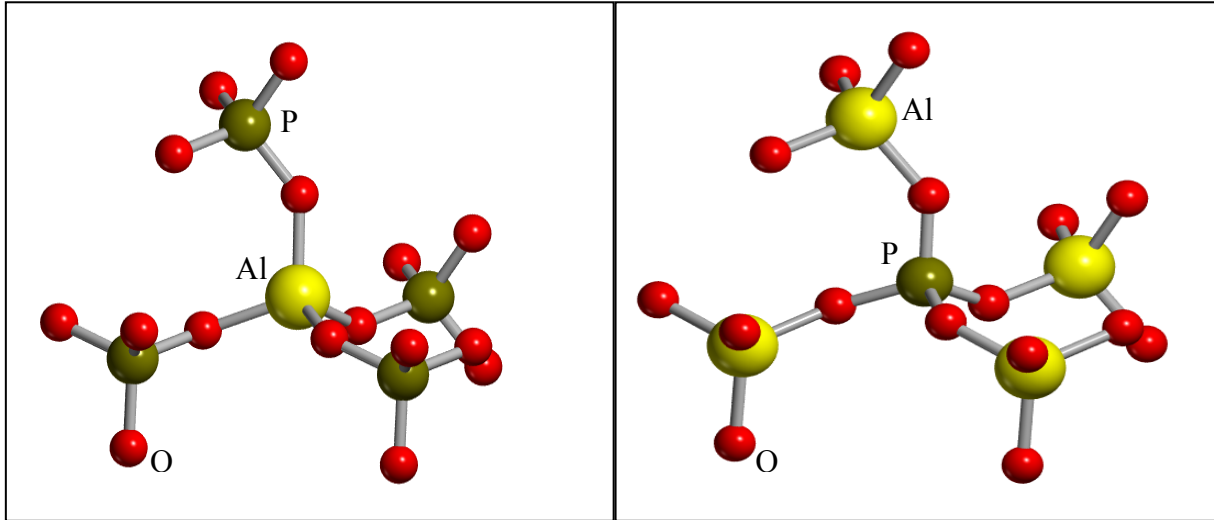


Figure VI.5 : Coordination des atomes d'aluminium et de phosphore. Chaque tétraèdre $[\text{PO}_4]^{3-}$ est entouré de quatre tétraèdres $[\text{AlO}_4]^{5-}$, et inversement.

Cependant, il faut souligner que dans ce schéma, en raison des électronégativités différentes des atomes d'aluminium et de phosphore, les liaisons P-O et Al-O ont des caractères très différents. En effet, selon l'échelle de Pauli, la valeur de l'électronégativité du cation P^{5+} est de 2.1, et de 1.5 pour le cation Al^{3+} [8]. Ainsi, les liaisons P-O montrent un caractère covalent supérieur, tandis que les liaisons Al-O sont dominées par un caractère ionique. De ce fait, on peut concevoir que la structure de la berlinite puisse être considérée comme constituée des tétraèdres $[\text{PO}_4]^{3-}$ isolés par les cations Al^{3+} . Selon ce modèle, on peut donc s'attendre à la présence de bandes caractéristiques de la vibration interne du tétraèdre $[\text{PO}_4]^{3-}$, et des bandes dues aux vibrations des ions aluminium entourés par les pseudo mailles tétraédriques.

Schématiquement, on peut alors distinguer trois groupes de modes :

- Les vibrations internes des tétraèdres $[\text{PO}_4]^{3-}$ ($\Gamma_{\text{intPO}_4} = 5A_1 + 4A_2 + 9E$) ;
- Les vibrations du tétraèdre $[\text{PO}_4]^{3-}$ ($\Gamma_{\text{tétraèdrePO}_4} = 2A_1 + 3A_2 + 5E$)
- Les vibrations de l'aluminium entourés par les pseudo mailles tétraédriques ($\Gamma_{\text{Al}} = A_1 + 2A_2 + 3E$)

Comme dans le cas de SrFCl, dans le cas de la berlinite, une analyse exhaustive des vibrations des tétraèdres $[\text{PO}_4]^{3-}$, celles caractéristiques de la maille, et les vibrations du sous réseau d'aluminium peuvent être analysées en utilisant l'outil graphique MOLDRAW[2] (<http://www.moldraw.unito.it>). Les 51 modes actifs caractéristiques de la berlinite sont représentés graphiquement sur les figures de l'annexe C. De plus, par le biais de la substitution isotopique, dans ce cas aussi, on pourra identifier pour chaque mode de vibration, la contribution des différents atomes de la maille.

Sans rentrer dans le détail d'une analyse exhaustive de tous les modes de vibration, on peut en guise d'exemple souligner que deux des bandes liées aux vibrations internes du tétraèdre $[\text{PO}_4]^{3-}$ sont calculées à 1107 cm^{-1} (vibration A_1 active en Raman) et 1130 cm^{-1} (vibration E active en IR et Raman). Dans les deux cas, il s'agit des vibrations d'élongation du tétraèdre $[\text{PO}_4]^{3-}$. L'analyse graphique de ces deux modes est représentée sur les figures ci-dessous :

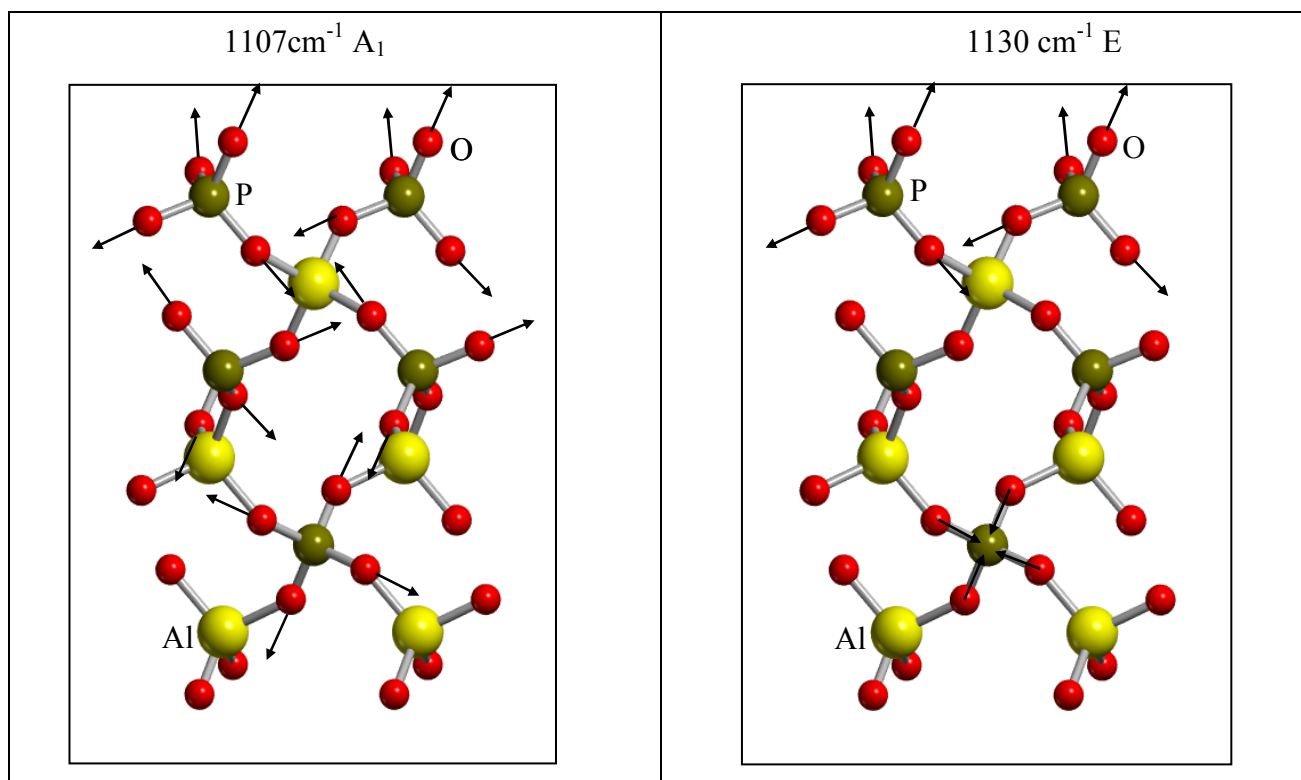


Figure VI.6 : Modes de vibration à 1107 et 1130 cm^{-1} .

En exploitant au mieux les propriétés de symétrie, tous les autres modes ont été caractérisés, et les résultats obtenus figurent dans les tableaux VI.4, VI.5, et VI.6. Il ressort de l'analyse de ces résultats qu'à quelques exceptions près, la méthode B3LYP, prédit correctement les fréquences mesurées. Certaines différences importantes constatées, sont dues à des difficultés lors de l'attribution expérimentales des pics (par exemple une fréquence expérimentale à 1252 cm^{-1} correspond au mode A_2 calculé à 1096 tandis qu'une fréquence à 1167 est attribuée au mode à 1109 cm^{-1}).

	HF		B3LYP		Exp. ^a
	ν	$\Delta\nu$	ν	$\Delta\nu$	ν
A ₁	187	15	169	7	162
	302	81	262	41	221
	383	48	339	4	335
	506	71	449	14	435
	542	81	481	20	461
	779	53	742	16	726
	1118	15	1104	1	1103
	1148	38	1107	3	1110

Tableau VI.4: Comparaison entre les fréquences des modes Raman (A₁) en cm⁻¹. $\Delta\nu$ représente l'écart entre les valeurs calculées et les données expérimentales. (a) :Réf.9

	HF		B3LYP		Exp. ^a
	ν	$\Delta\nu$	ν	$\Delta\nu$	ν
A ₂	104	56	65 (TO)	7	48
	207	58	145 (TO)	4	149
			145 (LO)	5	150
	334	57	280 (TO)	3	277
			299 (LO)	51	248
	509	62	461 (TO)	14	447
			465 (LO)	11	454
	575	80	523 (TO)	28	495
			575 (LO)	21	554
	732	52	703 (TO)	23	(680)
			735 (LO)	55	(680)
	767	76	730 (TO)	39	691
			730 (LO)	16	714
	1108	<1	1096 (TO)	12	1108
			1096 (LO)	156	1252
	1127	40	1109 (TO)	68	1167
			1264 (LO)	97	1167

Tableau VI.5: Comparaison entre les fréquences des modes TO et LO IR (A₂) en cm⁻¹. $\Delta\nu$ représente l'écart entre les valeurs calculées et les données expérimentales. (a) :Réf.9

	HF		B3LYP		Exp. ^a
	ν	$\Delta\nu$	ν	$\Delta\nu$	ν
E	150	38	121 (TO)	9	112
			123 (LO)	11	112
	196	70	145 (TO)	19	126
			146 (LO)	20	126
	208	51	167 (TO)	10	157
			169 (LO)	7	162
	267	74	215 (TO)	22	193
			217 (LO)	21	196
	367	81	322 (TO)	36	286
			322 (LO)	34	288
	419	46	380 (TO)	7	373
			389 (LO)	7	382
	472	59	426 (TO)	13	413
			426 (LO)	12	414
	523	59	475 (TO)	11	464
			525 (LO)	1	524
	551	84	483 (TO)	16	467
			481 (LO)	14	467
	636	70	589 (TO)	13	566
	710	65	671 (TO)	26	645
			673 (LO)	25	648
	775	69	729 (TO)	23	706
			742 (LO)	20	722
	801	62	764 (TO)	25	739
			765 (LO)	23	742
	1114	18	1101 (TO)	5	1096
			1199 (LO)	43	1242
	1121	4	1108 (TO)	17	1125
	1169	2	1130 (TO)	41	1171
			1125 (LO)	46	1171
	1278	47	1243 (TO)	12	1231

Tableau VI.6: Comparaison entre les fréquences des modes TO et LO IR et Raman (E) en cm^{-1} . $\Delta\nu$ représente l'écart entre les valeurs calculées et les données expérimentales. (a) :Réf.9

III - APPLICATION AU CALCUL DES FREQUENCES DE VIBRATION ANHARMONIQUES DES GROUPEMENTS HYDROXYLES DES HYDROXYDES ALCALINS ET ALCALINO-TERREUX

III.1 - Position du problème

Dans la plupart des cas, l'approximation harmonique est suffisante pour décrire de façon satisfaisante les vibrations dans les solides. On vient de voir dans le cas de CaFCl, SrFCl, BaFCl et la berlinite, qu'il existe un très bon accord entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées au niveau B3LYP dans l'approximation harmonique. Cependant il arrive que dans certains cas, l'approximation harmonique ne soit plus suffisante. C'est en particulier le cas des systèmes dans lesquels il existe des liaisons avec des atomes légers comme l'atome d'hydrogène. Dans ce cas, il est important de tenir compte de l'anharmonicité. La non prise en compte de cette anharmonicité peut être responsable des erreurs importantes de l'ordre de 150 à 180 cm^{-1} , par exemple, dans la modélisation du mode d'élongation de la liaison OH.

La masse de l'hydrogène étant très petite par rapport aux autres atomes dans les hydroxydes, on peut concevoir de découpler les modes d'élongations OH de tous les autres modes. Le mode de vibration OH est alors traité comme un mode normal indépendant, et peut être étudié indépendamment des autres. Nous avons choisi de modéliser les fréquences de vibration anharmoniques du groupement hydroxyle des hydroxydes alcalins et alcalino-terreux. Il sera alors possible d'analyser en détail dans ce cas particulier, la performance des différents Hamiltoniens dans la prédiction de ces fréquences, quand le système peut présenter ou pas des liaisons hydrogène.

La procédure adoptée pour le calcul des fréquences anharmoniques d'élongation lors de ma thèse est la suivante:

- 1- Variation de la distance OH supposée, indépendante des autres autour de la position d'équilibre
- 2- Calcul de l'énergie potentielle pour chaque valeur de la distance OH
- 3- Utilisation d'un ajustement polynomial par un polynôme d'ordre 6

- 4- Résolution numérique de l'équation de Schrödinger nucléaire correspondante, selon la méthode proposée par Lindberg à la référence [10], en utilisant le programme ANHARM [11] mis au point par le Professeur Piero UGLIENGO de l'Université de Turin. La constante d'anharmonicité et les fréquences d'élongation harmoniques sont calculées à partir des premières transitions vibrationnelles ω_{01} et ω_{02} , telles :

$$\omega_e \chi_e = (2\omega_{01} - \omega_{02})/2 \quad \text{et} \quad \omega_e = \omega_{01} + 2\omega_e \chi_e$$

III.2 - Cas des hydroxydes alcalins, LiOH et NaOH

III.2.1 - Données structurales et électroniques

Les données structurales principales de LiOH et NaOH sont reportées au tableau VI.7. LiOH est le seul composé de la famille des hydroxydes de métaux alcalins adoptant la structure tétragonale et cristallisant dans le groupe d'espace P4/nmm [12,13]. La maille élémentaire contient deux formules et possède une structure en feuillets (cf. figure VI.7a) selon l'axe c, chaque feuillet possédant en son milieu les atomes de Li, entourés au dessus et en dessous par des plans d'atomes d'oxygène.

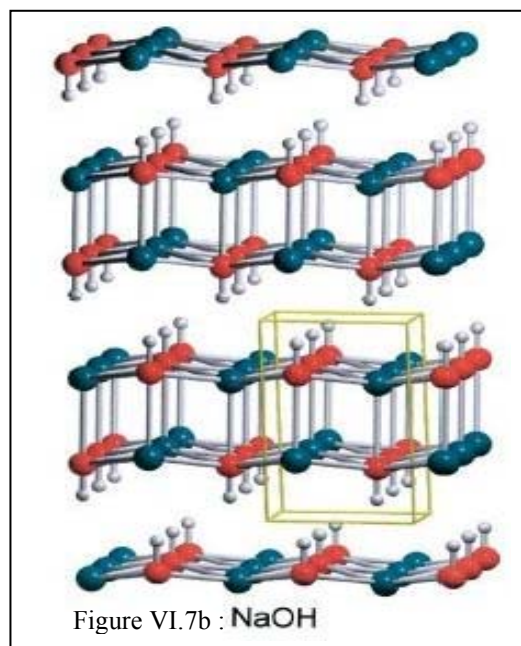
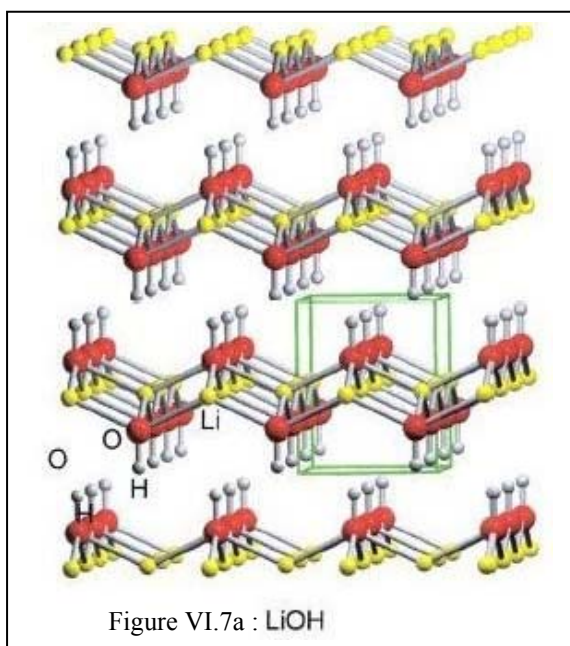


Figure VI.7 : Structures en feuillets de LiOH (VI.7a) et NaOH (VI.7b).

Les groupements OH sont dans des plans verticaux. La distance entre les feuillets est telle qu'elle exclut la présence de liaison hydrogène entre les atomes H et O de deux feuillets différents. Chaque groupement hydroxyle possède quatre Li voisins d'un côté et de l'autre, quatre groupements hydroxyles sur le feuillet suivant. La coordinence du cation, qui est de 4 dans LiOH, passe à 5 dans NaOH, qui appartient au groupe d'espace orthorhombique Cmc₂m [14]. La différence principale, liée à la taille supérieure de l'ion Na par rapport à Li, entre LiOH et NaOH est que pour ce dernier, les molécules sont principalement linéaires (cf. figure VI.7b) et organisées dans une sorte de pseudo-maille carrée avec les cations à la verticale et les anions au centre, et inversement. Les résultats de l'optimisation géométrique, c'est-à-dire les paramètres de maille et les distances interatomiques (M-O, M = Li, Na et O-H) pour les deux hydroxydes calculés pour quatre Hamiltoniens différents sont répertoriés au tableau VI.7 ainsi que les résultats expérimentaux [12-14]

		HF	B3LYP	PWGGA	LDA	Exp.	
LiOH	a	3.540	3.552	3.572	3.433	3.549 ^a	3.557 ^b
	c	4.413	4.371	4.363	4.196	4.334 ^a	4.339 ^b
	d(M-O)	1.959	1.962	1.973	1.916	1.963 ^a	1.968 ^b
	d(O-H)	0.939	0.963	0.967	0.972	0.937 ^a	0.924 ^b
	d(H-H)	2.666	2.629	2.635	2.504	2.628 ^a	2.641 ^b
NaOH	a	3.394	3.395	3.416	3.287	—	3.401 ^c
	b	11.652	11.378	11.382	10.935	—	11.378 ^c
	c	3.390	3.389	3.411	3.281	—	3.398 ^c
	d(M-O)	2.290	2.290	2.324	2.262	—	2.325 ^c
	d(O-H)	0.940	0.961	0.970	0.977	—	0.931 ^c
	d(H-H)	2.137	2.037	2.023	1.873	—	2.072 ^c

Tableau VI.7: Paramètres de maille à l'équilibre et distances interatomiques (en Å) de LiOH, NaOH, obtenus par différents Hamiltoniens. ^aréf. 12, ^bréf. 13, ^créf. 14.

Toutes les caractéristiques structurales sont généralement bien reproduites aux niveaux B3LYP et PWGGA. Les paramètres de mailles **a** et **c** sont en excellent accord avec l'expérience dans chaque cas à l'exception de ceux obtenus par la méthode LDA qui sont légèrement sous-estimés. Quant aux paramètres **b**, les valeurs calculées par B3LYP et PWGGA diffèrent de moins de 1 % des données expérimentales, tandis que HF surestime et que LDA sous-estime **b** par 2.5-4 % et 3-4 %, respectivement.

En accord avec les études précédentes [15, 16], nous avons observés que les distances M-O sont sous-estimées au niveau LDA, conséquence directe de la tendance déjà observée pour les paramètres de maille. Les distances M-O aux niveaux B3LYP et PWGGA sont moins de 1 % et 2 % différentes des valeurs mesurées.

Les charges atomiques nettes de Mulliken (q) et les populations électroniques (b) de LiOH et NaOH, obtenues par les différents Hamiltoniens sont collectées au tableau VI.8.

Systèmes		HF	B3LYP	PP	LDA
LiOH	q(H)	+0.339	+0.315	+0.312	+0.326
	q(O)	-1.289	-1.251	-1.252	-1.244
	q(Li)	+0.950	+0.936	+0.939	+0.918
	b(Li-O)	-0.003	0.000	-0.001	0.000
NaOH	b(O-H)	+0.261	+0.244	+0.232	+0.230
	q(H)	+0.294	+0.273	+0.256	+0.281
	q(O)	-1.322	-1.247	-1.208	-1.231
	q(Na)	+1.028	+0.974	+0.952	+0.950
	b(Na-O)	-0.029	-0.021	-0.013	-0.012
	b(O-H)	+0.256	+0.231	+0.210	-0.199

Tableau VI.8: Charges atomiques nettes de Mulliken (q) et population de liaison (b) calculées avec quatre Hamiltoniens différents. Données en |e|.

Les charges des atomes métalliques et d'oxygène indiquent, comme attendu, que les liaisons M-O sont essentiellement ioniques, les charges de Li et Na étant toutes les deux proches de +1. A l'inverse, Les valeurs importantes de b(O-H) indiquent des caractères covalents forts.

III.2.2 - Fréquences

Nous nous sommes intéressés à l'étude des fréquences de vibration du groupement hydroxyle OH, puis OD en tenant compte de la substitution isotopique. Ces fréquences sont calculées aussi bien au niveau harmonique qu'anharmonique. Les résultats obtenus sont répertoriés dans les tableaux VI.9 et VI.10.

		HF	B3LYP	PP	LDA	Exp. ^a
LiOH	ω_e	4218	3868	3755	3702	
	$\omega_e x_e$	72	78	82	82	
	ω_{01}	4075	3712	3591	3538	3663
	$\Delta\%$	11	1.1	2	3.4	
	ω_{02}	7752	7267	7018	6910	
	R_e (fit)	0.9438	0.9524	0.9675	0.9735	
LiOD	ω_e	3057	2818	2736	2697	
	$\omega_e x_e$	39	42	44	44	
	ω_{01}	2980	2734	2648	2609	2703
	$\Delta\%$	9.3	1.0	2.0	3.5	
	ω_{02}	5882	5384	5207	5129	
LiOH/LiOD	ω_{01}	1.367	1.358	1.356	1.356	1.355

Tableau VI.9: fréquences d'élongation OH en cm^{-1} pour NaOH et NaOD, calculées avec différents Hamiltoniens. ω_e , $\omega_e x_e$, ω_{01} et ω_{02} représentent la fréquence harmonique, la constante anharmonique, la fréquence fondamentale et la fréquence de première harmonique, respectivement. $\Delta\%$ représente la différence en pourcentage par rapport à la fréquence fondamentale expérimentale. R_e (fit) (en Å) est la longueur de liaison à l'équilibre pour la courbe d'énergie potentielle anharmonique. ^aréf. 17.

		HF	B3LYP	PP	LDA	Exp. ^a
NaOH	ω_e	4194	3837	3693	3637	
	$\omega_e x_e$	74	86	94	101	
	ω_{01}	4046	3666	3506	3436	3632
	$\Delta\%$	11.4	0.9	3.5	5.4	
	ω_{02}	7944	7161	6825	6670	
	R_e (fit)	0.9389	0.9610	0.9707	0.9767	
NaOD	ω_e	3055	2795	2689	2647	
	$\omega_e x_e$	40	46	50	53	
	ω_{01}	2975	2703	2590	2541	2681
	$\Delta\%$	9.9	0.8	3.4	5.2	
	ω_{02}	5872	5315	5080	4976	
NaOH/NaOD	ω_{01}	1.360	1.356	1.354	1.352	1.355

Tableau VI.10: Fréquences d'élongation OH en cm^{-1} pour NaOH et NaOD, calculées avec différents Hamiltoniens. ω_e , $\omega_e x_e$, ω_{01} et ω_{02} représentent la fréquence harmonique, la constante anharmonique, la fréquence fondamentale et la fréquence de première harmonique, respectivement. $\Delta\%$ représente la différence en pourcentage par rapport à la fréquence fondamentale expérimentale. R_e (fit) (en Å) est la longueur de liaison à l'équilibre pour la courbe d'énergie potentielle anharmonique. ^aréf. 18.

La procédure employée décrite précédemment, est telle que la comparaison directe entre les valeurs calculées de ω_{01} et les données expérimentales est significative. Les tableaux VI.9 et VI.10 montrent que pour LiOH et NaOH, ainsi que pour les cristaux correspondant substitués isotopiquement, l'écart le plus faible entre les fréquences fondamentales calculées et les valeurs expérimentales est obtenu en utilisant la méthode B3LYP. L'accord entre les fréquences calculées et expérimentales est excellent, et reflète un effet isotopique H/D typique ($\text{NaOH/NaOD} = \text{LiOH/LiOD} = 1.355$). Les résultats présentés ici confirment les études précédentes sur les excellents résultats fournis par B3LYP pour les fréquences de vibration. L'analyse des tableaux VI.9 et VI.10 montre aussi que l'effet de la corrélation électronique est beaucoup plus important que celui l'anharmonicité.

En résumé, cette étude a mis en évidence la capacité de la méthode *ab initio* adoptée, à reproduire correctement les caractéristiques structurales, et vibrationnelles des hydroxydes alcalins LiOH et NaOH. Ces hydroxydes présentent de nombreuses caractéristiques liées à leur double nature ionique et covalente, à leur structure électronique et à la forme non sphérique du groupement OH. Parmi les Hamiltoniens adoptés, B3LYP est le plus performant.

III.3 - Cas des hydroxydes alcalino-terreux, Mg(OH)_2 et $\beta\text{-Be(OH)}_2$

III.3.1 - Géométries de Mg(OH)_2 et de $\beta\text{-Be(OH)}_2$

La géométrie optimisée de Mg(OH)_2 est reproduite au tableau VI.11 en fonction de l'Hamiltonien utilisé. Tandis que le paramètre de maille **a** est bien décrit par tous les Hamiltoniens, le paramètre **c**, qui contrôle la séparation entre les feuillets, est surestimé par HF (10 %) et B3LYP (< 2 %), sous-estimé par LDA (8 %) et en excellent accord pas PWGGA (1 %).

Mg(OH) ₂	HF	B3LYP	LDA	PWGGA	Exp. ^a
a	3.148	3.167	3.099	3.179	3.150
c	5.263	4.854	4.413	4.717	4.770
V _m	45.2	42.2	36.7	41.3	41.0
Mg-O	2.093	2.104	2.067	2.111	2.100
O-H	0.940	0.962	0.982	0.972	0.958
Mg-O-H	119.7	119.6	120.1	119.6	120.0
H...H (interfeuillets)	2.239	1.960	1.829	1.960	1.969
H...H (intrafeuillets)	4.352	4.402	4.413	4.428	4.409

Tableau VI.11: Paramètres de mailles(Å) et caractéristiques géométriques principales de Mg(OH)₂. Les distances sont en Å, les angles en degrés et le volume de maille V_m en Å³.^aréf. 19.

Cette grande diversité observée pour le paramètre **c** est due à la très faible interaction entre les slabs, rendant de ce fait l'interprétation difficile, car une grande erreur sur **c** implique une faible différence d'énergie ; de plus, l'erreur de superposition de base (BSSE) peut jouer un rôle important dans la localisation du minimum. La distance de liaison OH est sous estimée par HF et surestimée par tous les autres Hamiltoniens, dans l'ordre LDA > PWGGA > B3LYP. La distance H...H entre les feuillets dépend directement du paramètre **c**.

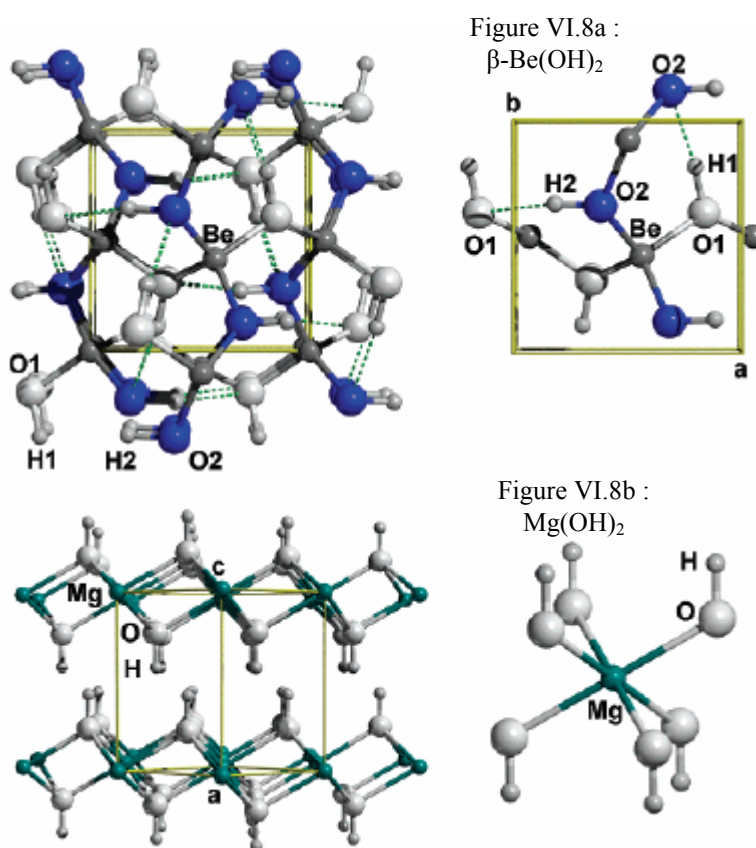


Figure VI.8 : Structures de β-Be(OH)₂ (VI.8a) et Mg(OH)₂ (VI.8b).

La structure optimisée de β -Be(OH)₂ est reportée au tableau VI.12. PWGGA et B3LYP sont très performants, le second étant un peu meilleur que le premier, tandis que HF et LDA surestime et sous-estime le volume de la maille. Pour les structures à liaisons hydrogènes comme β -Be(OH)₂, la taille de la maille unitaire est déterminée par les distances O...H intermoléculaires.

β -Be(OH) ₂	HF	B3LYP	LDA	PWGGA	Exp. ^b
a	4.651	4.528	4.291	4.474	4.533
b	4.714	4.653	4.487	4.631	4.625
c	7.061	7.035	6.857	6.997	7.038
V _m	154.8	148.2	132.0	145.0	147.6
<Be-O>	1.633	1.643	1.624	1.648	1.632
O ₁ -H ₁	0.946	0.977	1.028	0.996	0.956
O ₂ -H ₂	0.947	0.979	1.032	0.999	0.952
H ₁ ...O ₂	2.182	1.898	1.560	1.781	2.007
H ₂ ...O ₁	2.158	1.874	1.547	1.758	1.993
O ₁ -H ₁ ...O ₂	144.8	151.2	156.6	153.7	148.1
O ₂ -H ₂ ...O ₁	155.4	162.5	168.9	165.3	158.8

Tableau VI.12 : Paramètres de maille ($\text{\AA}$) et principales caractéristiques géométriques (distances en $\text{\AA}$ et angles en degrés) calculées et expérimentales de β -Be(OH)₂. Volume de maille V_m en $\text{\AA}^3$. ^bréf. 20

Le tableau VI.12 montre que HF et LDA les surestiment et les sous-estiment, en accord avec les valeurs de volume de la maille. PWGGA sous-estime toutes les distances O...H, tout comme B3LYP, même si les valeurs de ce dernier sont en meilleur accord avec l'expérience. Comme prévu, les longueurs de liaison OH sont antisymétriques par rapport aux valeurs des distances O...H, car une distance intermoléculaire O...H courte signifie une liaison hydrogène forte, qui à son tour entraîne une élongation de la liaison OH. LDA ne rend pas bien compte de cet aspect, les longueurs de liaison OH étant significativement supérieure à 1.0 $\text{\AA}$. Les angles entre OH...O sont mieux décrits par B3LYP que par les autres Hamiltoniens.

III.3.2 - Fréquences de vibration OH

Les résultats obtenus dans le cas de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ figurent dans le tableau VI.13.

Mode	HF	B3LYP	LDA	PWGGA	Exp. ^a
ω_h (Raman)	4220	3847	3558	3691	
ω_e (Raman)	4219	3843	3550	3680	
ω_{01} (Raman)	4070	3663	3325	3480	3654
ω_{02} (Raman)	7990	7148	6424	6760	7157
$\omega_e\chi_e$ (Raman)	75	90	113	100	98
ω_h (IR)	4220	3873	3642	3739	
ω_{01} (IR)	4070 ^b	3693 ^b	3410 ^b	3536 ^b	3698
Δ_h	0	25	84	48	
Δ_{01}	0	30	85	56	44

Tableau VI.13 : données vibrationnelles de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ calculées et expérimentales. ω_h est la fréquence harmonique déterminée à partir de la matrice dynamique des dérivées secondes ; ω_e , ω_{01} , ω_{02} et $\omega_e\chi_e$ sont respectivement, les constantes harmonique, fondamentale, de première harmonique et anharmonique du mode OH calculé par résolution de la NSE à une dimension. Δ_h et Δ_{01} sont les déplacements entre les modes Raman et IR calculés en utilisant les fréquences harmoniques et fondamentales, respectivement. Toutes les données en cm^{-1} . ^aréf. 21 ; ^b calculé en corrigeant la fréquence harmonique ω_h (IR) par la même valeur $\omega_e\chi_e$ calculée pour la fréquence ω_{01} (Raman).

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ possède deux groupes OH liés par symétrie dans chaque feuillet, bien éloignés l'un de l'autre (plus de 4.0 Å, voir tableau VI.11) et reliés au même ion Mg. La distance H...H interfeuillet est beaucoup plus petite que celle intrafeuillet (environ 2.0 Å, voir tableau VI.11 et bas de la figure VI.8), on s'attend donc à ce que le déplacement entre les modes d'élongation OH symétrique et antisymétrique soit dû en grande partie au couplage entre les feuillets. Le mode symétrique est actif en Raman, et possède une fréquence inférieure au mode antisymétrique, qui lui est actif en IR. Expérimentalement [21], ces deux fréquences diffèrent de 44 cm^{-1} (cf. tableau VI.13). La constante d'anharmonicité expérimentale $\omega_e\chi_e$ a été obtenue par Weckler et Lutz [21] à partir des valeurs de ω_{01} et ω_{02} , pour les modes IR uniquement. Cependant, l'attribution de la fréquence à 7157 cm^{-1} à la première harmonique de OH en IR, plutôt qu'à une combinaison des fréquences fondamentales IR et Raman comme proposée par Mitra [22] et d'autres auteurs [23,24], suscitent des interrogations à propos des valeurs $\omega_e\chi_e$ proposées.

Concernant la modélisation, l'équation de Schrödinger nucléaire (NSE) a été résolue pour le mode d'élongation symétrique, les deux atomes d'hydrogène liés par symétrie se déplaçant en phase. La constante anharmonique calculée, $\omega_e\chi_e$ a été utilisée pour corriger aussi la fréquence harmonique ω_h du mode antisymétrique (actif en IR) calculé par diagonalisation de la matrice des constantes de force totalement couplée ; le même $\omega_e\chi_e$ étant alors attribué aux deux modes. HF surestime la valeur de ω_{01} , comme prévu, tandis que LDA la sous-estime. PWGGA améliore très légèrement LDA, tandis que B3LYP donne un très bon résultat, la prédiction étant seulement de 9 cm^{-1} supérieure à l'expérience. Le mode IR affiche une tendance similaire, la valeur B3LYP étant 5 cm^{-1} plus faible que l'expérience. Il faut remarquer que B3LYP est aussi précis dans la région de la première harmonique. La constante anharmonique Raman calculée en B3LYP est environ 10 cm^{-1} inférieure à celle estimée à partir de l'expérience.

Il est à noter que les constantes anharmoniques calculées par Engstrom [25] et par Berglund [26] pour différents hydroxydes y compris $\text{Mg}(\text{OH})_2$, en utilisant les données de la substitution isotopique $\text{H} \rightarrow \text{D}$ pour la fréquence ω_{01} , plutôt que les données de la seconde harmonique ω_{02} , conduit à des constantes anharmoniques inférieures à celles évaluées par Weckler [21].

Le décalage Raman-IR Δ_{01} calculé en B3LYP est de 30 cm^{-1} , et est inférieur à la valeur expérimentale, tandis que PWGGA la surestime très légèrement (56 cm^{-1}) et LDA encore plus (85 cm^{-1}), HF étant incapable de fournir une différence. Ce décalage Δ_{01} est corrélé à la séparation des feuillettes (ce qui coïncide avec le paramètre c) comme on peut le constater à la figure VI.9 (données au tableau VI.11). Ainsi, on peut alors conclure que pour OH le décalage Raman-IR est une fonction de l'interaction intermoléculaire entre les feuillettes.

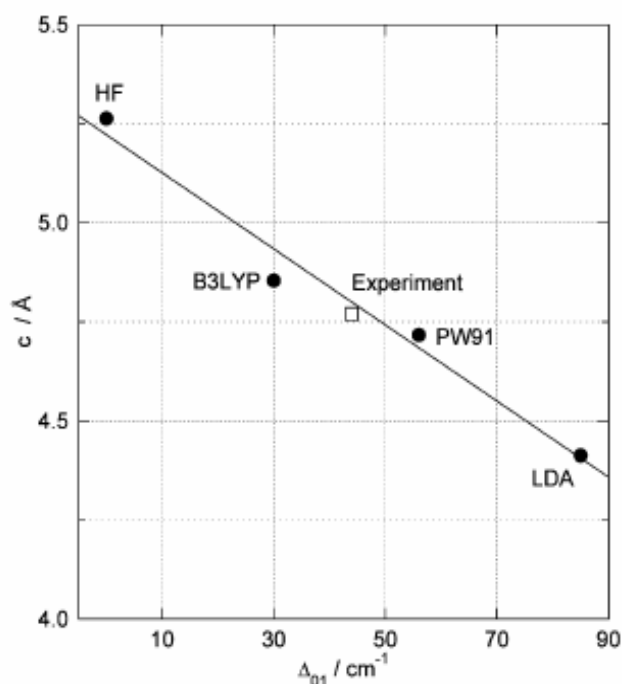


Figure VI.9 : Corrélation entre le paramètre de maille c et le décalage Δ_{01} Raman-IR des deux modes d'élongation de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ pour les différents Hamiltoniens.

Comme décrit au paragraphe consacré aux modèles structuraux, $\beta\text{-Be}(\text{OH})_2$ possède deux familles de liaison OH, impliquant huit modes d'élongation OH au point Γ . Le tableau VI.14 répertorie les fréquences harmoniques OH en B3LYP.

Symétrie	(OH2) ₄	Int. IR	(OH2) ₄	Int. IR	(OD2) ₄	Int. IR	(OD2) ₄	Int. IR
B ₃	3500	m	3531	tf	2579	tf	2560	m
A ₁	3501		3525		2574		2561	
B ₁	3536	m	3536	m	2580	m	2580	m
B ₂	3541	ti	3543	ti	2588	i	2586	I
	(OH1) ₄	Int. IR	(OD1) ₄	Int. IR	(OH1) ₄	Int. IR	(OD1) ₄	Int. IR
B ₁	3573	f	2607	tf	3573	f	2607	f
B ₂	3575	tf	2612	tf	3574	tf	2613	tf
A ₁	3585		2603		3564		2618	
B ₃	3595	i	2603	i	3568	ti	2624	i

Tableau VI.14 : Fréquences harmoniques OH non ajustées déterminées en B3LYP pour $\beta\text{-Be}(\text{OH})_2$. Chaque colonne contient les fréquences des deux familles de OH (OH2, OH1) non-deutérées ou deutérées. Les notations de symétrie suivent la notation standard de la table de caractères des 222 groupes de symétrie ponctuels. Les notations des intensités IR sont : tf : très faible, f : faible, m : moyenne, i : intense, ti : très intense. Fréquences en cm^{-1} .

Les modes sont tous actifs en Raman et en IR, à l'exception de deux modes totalement symétriques qui ne sont actifs qu'en Raman. Une analyse visuelle des modes et le recours à l'analyse de la distribution de l'énergie potentielle (PED) des modes normaux (disponible dans CRYSTAL03), indique que les 8 modes peuvent être séparés en deux blocs, chacun impliquant principalement un

des deux modes d'élongation OH_i. La figure VI.10 représente l'analyse détaillée des déplacements associés à chaque mode normal ; elle montre que : i) pour le block OH2, dans les modes B₃ et A₁, il existe une faible participation du groupe OH1, tandis que les modes B₁ et B₂ sont purement de l'élongation de OH2. ; ii) pour le block OH1, B₁ et B₂ sont des modes d'élongation de OH1 purs, tandis que A₁ et B₃ sont couplés aux groupes OH2.

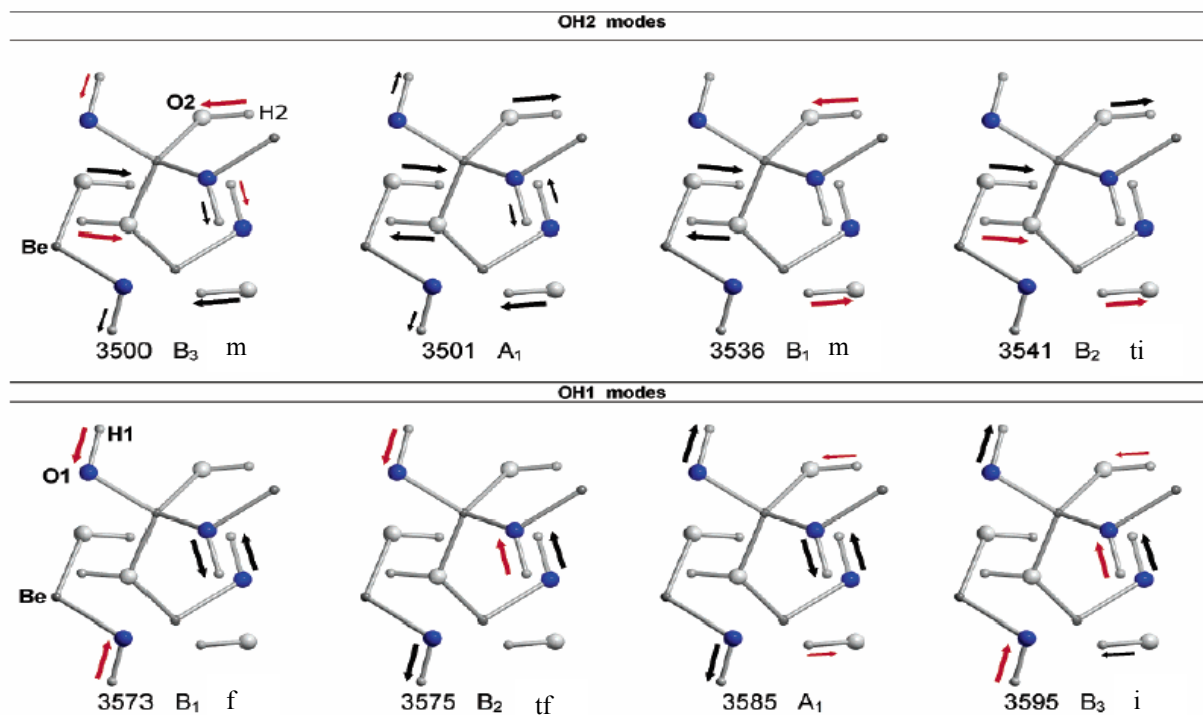


Figure VI.10 : Modes normaux associés aux élongation OH de β -Be(OH)₂. La taille des flèches est proportionnelle aux déplacements atomiques correspondant. i, ti, m, f et tf signifient intense, très intense, moyenne, faible et très faible respectivement et réfèrent aux intensité IR. Fréquences en cm⁻¹

Afin de séparer totalement les deux familles de modes, une substitution isotopique (H $\rightarrow$ D) a été utilisée de plusieurs façons ; les résultats sont reportés au tableau VI.14. La première colonne est aussi reproduite à la figure VI.10. L'effet de la deutération de tous les atomes d'hydrogène de la famille OH1 sur les fréquences d'élongation des modes OH2 est indiqué à la seconde colonne. Comme prévu après analyse de la figure VI.10, seul les modes OH2 B₃ et A₁ sont affectés par la deutération, (déplacement de 31 et 24 cm⁻¹, respectivement), tandis que les deux autres modes se décalent de 0 et 2 cm⁻¹, respectivement. Le même effet est reporté à la troisième colonne du tableau VI.14, dans laquelle, cette fois, une deutération sélective des liaisons OH2 ne perturbe pas les modes OH1 B₁ et B₂, tandis que les modes A1 et B3 se décalent de 21 et 27 cm⁻¹, respectivement (en comparant les deux dernières lignes des colonnes 1 et 3, respectivement). La dernière colonne du tableau VI.14 donne le spectre calculé pour un cristal totalement deutéré. La version de développement de CRYSTAL03 permet le calcul des intensités Infra-Rouges [27] (les intensités Raman ne sont pas encore disponibles).

Le tableau VI.14 indique que, des six bandes de symétrie autorisées, le spectre IR ne possède que quatre bandes d'intensité significative.

Expérimentalement [28], quatre modes OH ont été détectés dans le spectre IR (3407, 3440, 3458 et 3482 cm^{-1}) et trois dans le spectre Raman (3413, 3464 et 3476 cm^{-1}). La bande OH s'étend sur environ 80 cm^{-1} que l'on doit comparer à la valeur B3LYP de 96 cm^{-1} calculée en utilisant les fréquences harmoniques. Expérimentalement [28], une deutération partielle a aussi été utilisée afin de découpler les modes OH. Des modes IR ont été trouvés à 2542, 2549, 2565 et 2571 cm^{-1} et des modes Raman à 2544, 2551, 2566 et 2568 cm^{-1} . Une analyse plus complète des données expérimentales [28] pour des échantillons isotopiquement dilués ont permis d'attribuer au mode OH1 d'élongation la valeur 2566 cm^{-1} et à l'élongation OH2 la valeur 2551 cm^{-1} . Par rapport à ces deux modes, une analyse anharmonique complète a été réalisée pour l'ensemble des Hamiltoniens, par la méthode suivante. Pour les deux modes totalement symétriques OH1 et OH2, les protons n'appartenant pas à la famille considérée (OH1 ou OH2) sont conservés fixes durant l'élongation de OH1 ou OH2. Les résultats sont reportés au tableau VI.15 pour les deux cas OH et OD. Dans le même tableau, la différence δ , entre les valeurs calculées et expérimentales de $\omega_{01}(\text{OD})$ est aussi indiquée.

OH1	HF	B3LYP	LDA	PWGGA	Exp. (OD1)
ω_e	4100 (2985)	3570 (2595)	2705 (2018)	3266 (2377)	
ω_{01}	3943 (2902)	3326 (2468)	2285 (1757)	2957 (2213)	(2566) ^a
ω_{02}	7730 (5721)	6407 (4810)	4149 (3253)	5604 (4261)	
$\omega_e\chi_e$	78 (41)	122 (64)	210 (131)	155 (82)	
δ	(+336)	(-98)	(-809)	(-353)	
OH2	HF	B3LYP	LDA	PWGGA	Exp. (OD2)
ω_e	4089 (2976)	3537 (2569)	2560 (1951)	3218 (2338)	
ω_{01}	3925 (2890)	3269 (2431)	2200 (1694)	2868 (2155)	(2551) ^a
ω_{02}	7687 (5694)	6270 (4724)	4039 (3132)	5387 (4127)	
$\omega_e\chi_e$	82 (43)	134 (69)	180 (129)	175 (92)	
δ	(+339)	(-120)	(-857)	(-396)	

Tableau VI.15 : données vibrationnelles pour OH1 et OH2 (OD1 et OD2) de $\beta\text{-Be}(\text{OH})_2$ calculées et expérimentales. ω_h est la fréquence harmonique OH (OD) déterminée à partir de la matrice dynamique des dérivées secondes ; ω_e , ω_{01} , ω_{02} et $\omega_e\chi_e$ sont respectivement, les constantes harmonique, fondamentale, de première harmonique et anharmonique du mode OH (OD) calculé par résolution de la NSE à une dimension pour les deux modes d'élongation OH totalement symétriques. δ représente la différence entre les fréquences ab initio et expérimentale ω_{01} du mode OD. Toutes les données en cm^{-1} . ^aréf. 28

Pour ces valeurs, il apparaît que tandis que HF surestime systématiquement les données expérimentales (l'erreur classique due à l'échange corrélation), δ est négatif pour toutes les méthodes issues de la DFT. Pour LDA, l'erreur est de -857 cm^{-1} , montrant que LDA est inadapté à la description de systèmes à liaison hydrogène. PWGGA est bien meilleur, même si l'erreur maximale est supérieure à 400 cm^{-1} . Seul B3LYP donne des résultats en excellent accord avec l'expérience, l'erreur maximale étant de 120 cm^{-1} . La partie d'échange HF exacte contenu dans la définition de la partie d'échange de B3 possède un effet bénéfique en réduisant l'erreur d'auto-interaction, qui est particulièrement importante pour les liaisons mettant en jeu des atomes d'hydrogène, entraînant des liaisons OH trop grandes et des fréquences vibrationnelles trop faibles.

Une telle corrélation entre la géométrie et les fréquences vibrationnelles pour les systèmes à liaison hydrogène existe donc, comme illustré à la figure VI.11, où la différence entre les distances intermoléculaires OH1...O2 et OH2...O1 calculées et expérimentales est reportée en fonction de δ , l'erreur sur la fréquence ω_{01} . La corrélation est essentiellement linéairement, avec les données de toutes les méthodes DFT alignées le long d'une droite et B3LYP ayant le meilleur comportement de tous les Hamiltoniens.

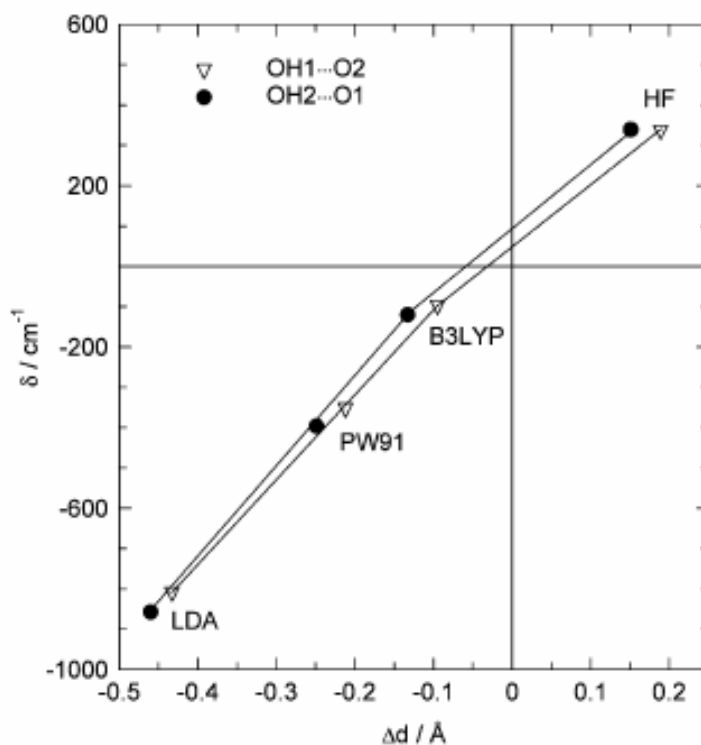


Figure VI.11 : Corrélation entre Δd , différence entre les distances OH1...O2 et OH2...O1 expérimentales et calculées, et δ , différence entre les fréquences ω_{01} OD1 et OD2 expérimentales et calculées.

III.3.3 - Effets de la deutération sur le couplage entre les modes OH de la même famille.

Dans le paragraphe précédent, les modes totalement symétriques OH1 et OH2 ont été analysés selon l'élongation simultanée des quatre liaisons OH impliquées pour chaque famille. Afin de déterminer le rôle du couplage mécanique entre les liaisons OH de la même famille (OH1 ou OH2), une série de substitutions isotopiques par le deutérium en remplacement de façon graduelle tous les atomes d'hydrogène sauf un a été réalisée. Une analyse de symétrie a été faite en commençant par un système totalement deutéré, et en remplaçant graduellement tous les atomes de deutérium par des atomes d'hydrogène. Le tableau VI.16 montre les résultats B3LYP.

Famille OH1	fréquence	Famille OD1	fréquence
(H1) ₄ (H2) ₄	3585	(D1) ₄ (D2) ₄	2618
(H1) ₄ (D2) ₄	3564	(D1) ₄ (H2) ₄	2603
(H1)(D1) ₃ (D2) ₄	3569	(D1)(H1) ₃ (H2) ₄	2606
Famille OH2	fréquence	Famille OD2	Fréquence
(H1) ₄ (H2) ₄	3501	(D1) ₄ (D2) ₄	2561
(D1) ₄ (H2) ₄	3525	(H1) ₄ (D2) ₄	2574
(H1) ₄ (H2)(D2) ₃	3533	(H1) ₄ (D2) (H2) ₃	2580

Tableau VI.16 : Fréquence harmonique B3LYP OH (OD) des modes totalement symétriques OH1 et OH2 selon la deutération de β -Be(OH)₂. Toutes les données en cm^{-1} .

Pour la famille OH1, la fréquence initiale $\omega_h(\text{OH1})$ décroît de 17 cm^{-1} lorsqu'un seul OH1 isolé est présent dans la maille unitaire. A l'inverse, pour la famille OH2, la fréquence initiale $\omega_h(\text{OH2})$ croît de 33 cm^{-1} en deutérant les atomes d'hydrogène restant. La même tendance a été calculée pour les systèmes totalement deutérés, avec des valeurs de 12 et 20 cm^{-1} pour OD1 et OD2 respectivement (cf. tableau VI.16). Une inspection minutieuse des données du tableau VI.16 révèle aussi que le couplage mécanique est plus important entre les différentes familles de groupements OH (23 et 24 cm^{-1} pour OH1 et OH2, respectivement) qu'entre les OH de même famille (6 et 9 cm^{-1} pour OH1 et OH2, respectivement).

III.3.4 - Conclusion

Ces travaux ont montrés que selon les quatre Hamiltoniens utilisés, HF, LDA, PWGGA et B3LYP, l'accord avec la structure expérimentale et les données vibrationnelles pour la liaison OH des cristaux $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et $\beta\text{-Be}(\text{OH})_2$ est remarquable. Il est très bon même pour $\text{Mg}(\text{OH})_2$, pour lequel il n'existe pas de liaison de type hydrogène dans la structure, la fréquence $\omega_{01}(\text{OH})$ étant à moins de 10 cm^{-1} de la valeur expérimentale. Nous avons montré pour la première fois, que le décalage entre les modes d'élongation symétriques et antisymétrique de OH est contrôlé par la distance entre les feuillets.

Pour $\beta\text{-Be}(\text{OH})_2$, pour lequel il existe un réseau infini de liaisons hydrogènes fortes, les fréquences d'élongation de OH impliquent huit modes distincts au point Γ , qui sont regroupés en deux familles, impliquant principalement les modes OH1 et OH2. Pour les deux modes OH symétriques, une analyse anharmonique complète a été réalisée. B3LYP sous-estime légèrement les fréquences $\omega_{01}(\text{OH})$, la différence étant d'environ 120 cm^{-1} . Tandis que HF surestime systématiquement les fréquences $\omega_{01}(\text{OH})$, LDA les sous-estime toutes grossièrement, et plus particulièrement les fréquences OH impliquant des liaisons hydrogènes pour lesquelles l'écart à l'expérience est d'environ 850 cm^{-1} , indiquant que ce niveau de théorie n'est pas adapté au traitement de systèmes cristallins à liaisons hydrogènes. Le Hamiltonien PWGGA, qui est communément adopté dans une grande partie des codes basés sur des ondes planes, est plus performant que LDA, même si l'erreur sur la fréquence $\omega_{01}(\text{OH})$ pour le système $\beta\text{-Be}(\text{OH})_2$, d'environ 400 cm^{-1} , reste trop importante pour des prédictions précises de la fréquence d'élongation de groupements OH impliquant des liaisons hydrogènes.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Saunders, V. R., Dovesi, R., Roetti, C., Orlando, R., Zicovich-Wilson, C. M., Harrison, N. M., Doll, K., Civalleri, B., Bush, I. J., D'Arco, P., Llunell, M. ; *CRYSTAL03 User's Manual*, université de Turin, Turin, 2003
- [2] P. Ugliengo, D. Viterbo, G. Chiari *Z. Kristallogr.* **207**, 9 (1993) "MOLDRAW: Molecular Graphics on a Personal Computer
- [3] Nicollin, D., Bill, H.; *J. Phys. C: Solid State Phys.* **11**, 4803, 1978
- [4] Scott, J. F.; *J. Chem. Phys.* **49**, 2766, 1968
- [5] Sieskind, M., Ayadi, M., Zachmann, G.; *Phys. Status Solidi* **136**, 489, 1986
- [6] Bhatt, H. L., Srinivasan, M. R., Girisho, S. R., Rama Rao A. H., Narayanan, P. S.; *Indian J. Pure Appl. Phys.* **15**, 74, 1977
- [7] Rokita, M., Handke, M., Mozgawa, W.; *J. of Mol. Struct.* **555**, 351, 2000
- [8] Görlich, E.; *The Effective Nuclear Charges and the Electronegativity*, PAN, Kraków, 1997
- [9] Goullet, A., Bretagnon, T., Camassel, J., Pascual, J.; *Phys. Scripta* **42**, 478, 1990
- [10] Lindberg, B.; *J. Chem. Phys* **88**, 3805, 1988
- [11] Ugliengo, P., ANHARM – *A program to solve monodimensional nuclear Schrödinger equation*, unpublished 1989
- [12] Mair, S. L.; *Acta Crystallogr. A* **24**, 1968, 1982
- [13] Dachs, H. ; *Z. Kristallogr. ZEKA* **112**, 60, 1959
- [14] Jacobs, H., Kockelkorny, J., Tackey, T.; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **531**, 119, 1985
- [15] Baranek, P., Lichanot, A., Orlando, R., Dovesi, R.; *Chem. Phys. Letters*, **318**, 240, 2000
- [16] Merawa, M., Civalleri, B., Ugliengo, P., Noël, Y., Lichanot, A.; *J. Chem. Phys.* **119**, 1045, 2003
- [17] Hase, Y., Pagotto Yoshida I. V.; *Chem. Phys. Letters* **65**, 46, 1979
- [18] Busing, W. R.; *J. Chem. Phys.* **23**, 933, 1955
- [19] Catti, M., Ferraris, G., Hull, S., Pavese; *Phys. Chem. Minerals* **22**, 200, 1995
- [20] Stahl, R., Jung, C., Lutz, H. D., Kockelmann, W., Jacobs, H.; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **624**, 1130, 1998
- [21] Weckler, B., Lutz, H. D.; *Spectrochimica Acta A* **52**, 1507, 1996
- [22] Mitra, S. S.; *Solid State Phys.* **13**, 1, 1962
- [23] Martens, R., Freund, F.; *Phys. Status Solid A* **37**, 97, 1976

- [24] Freund, F.; *Proton Conductors-Solids, Membranes and Gels Materials and Devices*, Cambridge University Press, 1992
- [25] Engstrom, H., Bates, J. B., Boatner, L. A.; *J. Chem. Phys.* **73**, 1073, 1980
- [26] Bergland, B., Lindgren, J., Tegenfeldt, J.; *J. Mol. Struct.* **43**, 169, 1978
- [27] Zicovich-Wilson, C. M., Dovesi, R., Pascale, F.; Paper in preparation
- [28] Lutz, H. D., Jung, C., Mortel, R., Jacobs, H., Stahl, R.; *Spectrochimica Acta A* **54**, 893, 1998

CONCLUSION et PERSPECTIVES

L'un des principaux objectifs de cette thèse est la modélisation du champ électrique interne de solides cristallins et l'étude de propriétés qui lui sont dérivées comme la polarisation spontanée, la piézoélectricité ou les charges dynamiques de Born. Cette étude a été réalisée en utilisant les avancées récentes en chimie quantique au niveau *ab initio* concernant le calcul des propriétés de polarisation. La méthode récemment implémentée dans le programme périodique CRYSTAL est celle de la théorie dite « moderne » de la polarisation due à King-Smith, Vanderbilt et Resta, qui utilise de façon explicite le concept de la phase de Berry. Pour ce type de propriétés, nous nous sommes intéressés à deux types de systèmes : la berlinite et les nitrures semi-conducteurs d'éléments III de la classification périodique :

- l'étude de la berlinite a montré la fiabilité du protocole employé pour la détermination du tenseur piézoélectrique de ce système, validant ainsi les différentes étapes du calcul. De plus, l'effet de la contrainte imposée aux différents systèmes pour la détermination des constantes piézoélectriques a également été utilisé pour l'évaluation du jeu complet des constantes élastiques. Les résultats obtenus vont, dans une certaine mesure, apporter une contribution théorique utile, au vu de la dispersion relativement grande des données expérimentales tant piézoélectriques, qu'élastiques disponibles dans la littérature.
- En ce qui concerne les nitrures semi-conducteurs AlN, GaN et InN, une analyse de la variation des propriétés étudiées dans cette famille de composés a été effectuée. Nous avons montré que la théorie basée sur le concept de la phase de Berry utilisée tout au long de ma thèse permettait une bonne prédiction des propriétés dérivées de la polarisation telles que : la polarisation spontanée, les constantes piézoélectriques et les charges dynamiques de Born. Le bon accord théorie – expérience observé pour AlN (le seul des trois systèmes possédant des données expérimentales à notre connaissance) permet une fois de plus de valider la démarche utilisée, apportant de ce fait un crédit supplémentaire aux valeurs obtenues pour les deux autres composés. Enfin, parmi tous les Hamiltoniens utilisés, d'une façon générale, l'opérateur hybride B3LYP donne les meilleurs résultats. Dans l'optique d'un projet programmé sur l'étude de solutions solides, le travail effectué sur ces nitrures servira de point de départ à l'étude des hétérostructures et des alliages de nitrures semi-conducteurs du type $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$.

La seconde partie de mes travaux a été consacrée à l'étude des propriétés dynamiques de certains composés cristallins. En effet, la récente mise en place du calcul de l'ensemble du spectre de phonon au point Γ dans le programme périodique CRYSTAL a été l'occasion d'aborder l'étude de cette propriété pour différentes familles de composés. Ainsi, dans le cadre de l'hypothèse du cristal harmonique, nous avons déterminé le spectre de phonons au centre de la zone de Brillouin, des composés de la famille des matlockites ($M\text{FCl}$, $M = \text{Ca, Sr, Ba}$). Les résultats obtenus sont en très bon accord avec les données expérimentales. L'analyse exhaustive des différents modes de vibration de ces systèmes a été effectuée. A la vue des résultats obtenus, il apparaît clairement que la corrélation électronique joue un rôle très important et doit être impérativement prise en compte de la façon la plus précise possible. L'étude des matériaux de la famille des matlockites a été complétée par le calcul du jeu complet des constantes élastiques, évaluées pour la première fois au niveau *ab initio*. Nous avons également déterminé le spectre de phonon au point Γ de la berlinite. Les fréquences obtenues pour les modes Raman et IR sont en très bon accord avec les données expérimentales (l'écart étant généralement supérieur pour les modes IR).

Enfin, l'approximation harmonique utilisée dans les cas précédents n'est plus suffisante pour la détermination des fréquences d'élongation de la liaison OH dans les hydroxydes de métaux alcalins et alcalino-terreux. C'est pourquoi, un protocole différent permettant de se focaliser sur le groupement hydroxyle, en le considérant comme un mode indépendant, découplé de tous les autres modes de vibration a été utilisé pour le calcul des fréquences de vibration anharmoniques des hydroxydes tels que LiOH , NaOH , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et $\beta\text{-Be}(\text{OH})_2$. Le rôle des différents opérateurs a aussi été analysé. Une fois de plus, les meilleures prédictions ont été obtenues avec l'opérateur hybride B3LYP. Cependant, même avec cet opérateur, nous avons observé des écarts théorie – expérience plus important (supérieurs à 100 cm^{-1}) pour des hydroxydes possédant des liaisons hydrogènes fortes, comme c'est le cas par exemple pour $\beta\text{-Be}(\text{OH})_2$.

En résumé, les travaux réalisés durant ma thèse ont montré qu'il était possible en utilisant des méthodes de la chimie quantique, de déterminer avec précision, les propriétés structurales, électroniques, élastiques et vibrationnelles, ainsi que les propriétés liées à la polarisation (à l'aide de la théorie de la polarisation de King-Smith Vanderbilt et Resta) dans le cas de solide cristallins. L'influence de la corrélation électronique et le comportement des opérateurs Hamiltoniens utilisés ont été discutés. Pour les différentes familles de composés étudiés, quelle que soit la propriété étudiée, nous avons montré que, la prise en compte de la corrélation électronique était essentielle et que l'opérateur Hamiltonien hybride B3LYP donnait les valeurs les plus proches des valeurs issues de l'expérience.

L'ensemble des résultats de ce travail de thèse, nous permet d'envisager de nombreuses perspectives de recherches, dont certaines déjà en cours de réalisation. Nous sommes actuellement en train de travailler sur les perovskites CaTiO_3 et SrTiO_3 , matériaux ferroélectriques dont les propriétés liées à la polarisation sont très importantes. Le problème relatif aux transitions de phases sous l'effet de la pression sera abordé, de même que l'effet de composition sur les propriétés précédentes pour des solutions solides de type $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{TiO}_3$.

De plus, dans l'optique de pouvoir interpréter les mesures de détection de molécules individuelles d'oxazines dans l' $\text{AlPO}_4\text{-5}$, l'analyse détaillée des propriétés structurales, électroniques, et vibrationnelles de la berlinite, forme dense de la zéolithe $\text{AlPO}_4\text{-5}$ (AFI) a permis d'avoir des éléments permettant d'initier l'étude de cette zéolithe. Nous nous sommes tout d'abord intéressés au groupe d'espace correspondant à la structure de ce composé. En effet, s'il existe des données expérimentales et des calculs issus de la dynamique moléculaire, sa structure suscite toujours la controverse. Ainsi, nous avons commencé l'étude structurale de ce composé pour différents groupes d'espaces ($P6_{cc}$, $CCC2$, $Pnn2$ et $P1$) par des méthodes périodiques de types *ab initio*. En raison de la taille importante de ce système (par exemple 144 atomes dans les mailles élémentaires des groupes $Pnn2$ et $P1$), les coûts calculatoires sont très importants. Conjointement, nous utilisons les méthodes issues de la dynamique moléculaire. La confrontation entre les résultats *ab initio* issus des modèles semi empiriques utilisés : modèle de Gale et Henson, modèle de van Beest, Kramer et van Santen (BKS) et modèle MS-Q, nous a permis d'observer le comportement de ceux-ci sur un système tel que la berlinite, permettant ainsi le choix du meilleur modèle pour l'étude de la zéolithe $\text{AlPO}_4\text{-5}$.

ANNEXES

ANNEXE A : Liste des Tableaux

Tableau V.1 : Paramètres de maille et coordonnées fractionnaires à l'équilibre de la berlinite calculés et expérimentaux. L'écart avec l'expérience en pourcentage est donné entre parenthèse.(a) : réf. [8]. *p149*

Tableau V.2 : Valeurs du paramètre b en fonction du nombre de points N et de l'ordre du polynôme P . *p157*

Tableau V.3 : Nombre d'opérateurs de symétrie, N , terme de second ordre, b , du fit de l'énergie et relation entre b et les constantes élastiques, pour les cinq contraintes considérées. Le volume d'équilibre, V , est de $226.4284 \text{ \AA}^3$. *p159*

Tableau V.4: Constantes élastiques de la berlinite pour l'Hamiltonien B3LYP. *p160*

Tableau V.5 : La phase, φ_i , selon les trois vecteurs du réseau réciproque b_i , pour les quinze valeurs de δ considérées. *p166*

Tableau V.6 : La phase, φ_i , selon les trois vecteurs du réseau réciproque b_i , pour les 13 valeurs de δ considérées. *p168*

Tableau V.7: Comparaison entre les constantes piézoélectriques calculées et expérimentales (en C/m^2). *p169*

Tableau V.8 : paramètres de maille calculés et expérimentaux et polarisation spontanée P_{sp} (C/m^2) pour AlN. a_0 et c_0 en $\text{\AA}$; $\tau_1 = (u - u_{idéal}) \times 10^3$. Comparaison avec les calculs précédents en LDA (Bernardini, Fiorentini et Vanderbilt (BFV1, BFV2), Bechstedt, Großner et Furthmüller (BGF), Wei et Zunger (WZ)), et en GGA (Bernardini, Fiorentini et Vanderbilt (BFV2)). ^aréf. 16, ^bréf. 17, ^créf. 18, ^dréf. 19, ^eréf. 19, ^fréf. 20. *p177*

Tableau V.9 : paramètres de maille calculés et expérimentaux et polarisation spontanée P_{sp} (C/m^2) pour GaN. a_0 et c_0 en $\text{\AA}$; $\tau_1 = (u - u_{idéal}) \times 10^3$. AE, PS-SC et PS-LC pour calculs tous électrons, pseudopotentiels à cœur mince et pseudopotentiels à cœur large, respectivement. Les autres symboles sont définis au tableau V.8. ^aréf. 16, ^bréf. 17, ^créf. 18, ^dréf. 19, ^eréf. 19, ^fréf. 20. *p178*

Tableau V.10 : paramètres de maille calculés et expérimentaux et polarisation spontanée P_{sp} (C/m^2) pour InN. a_0 et c_0 en $\text{\AA}$; $\tau_1 = (u - u_{idéal}) \times 10^3$. Mêmes symboles qu'au tableau V.8. ^aréf. 12, ^bréf. 13, ^créf. 14, ^dréf. 15, ^eréf. 15, ^fréf. 16. *p178*

Tableau V.11 : Comparaison des polarisations spontanées et des constantes piézoélectriques de l'ion gelé calculées pour différents Hamiltoniens, à la géométrie d'équilibre, et en utilisant la géométrie d'équilibre de la réf. 20. *p180*

Tableau V.12 Comparaison entre les composantes piézoélectriques à l'aide du concept de la phase de Berry, les calculs précédents (BFV1, BFV2) et les données expérimentales de AlN. P_{sp} est la polarisation spontanée en C/m^2 . Z^* est la charge effective de Born (en eV), les autres quantités $\left(\frac{du}{d\epsilon_3}, \frac{du}{d(\epsilon_1 + \epsilon_2)}, e_{33}^{(0)}, e_{31}^{(0)}\right)$ étant les contributions aux constantes piézoélectriques (e_{33} , e_{31} en C/m^2) indiquées dans le texte. Les autres symboles sont ceux du tableau V.8. ^aréf. 16, ^bréf. 19, ^créf. 21. *p181*

Tableau V.13 : Comparaison entre les composantes piézoélectriques à l'aide du concept de la phase de Berry, les calculs précédents (BFV1, BFV2) et les données expérimentales de GaN. P_{sp} est la polarisation spontanée en C/m^2 . Z^* est la charge effective de Born (en eV), les autres quantités $\left(\frac{du}{d\epsilon_3}, \frac{du}{d(\epsilon_1 + \epsilon_2)}, e_{33}^{(0)}, e_{31}^{(0)}\right)$ étant les contributions aux constantes piézoélectriques (e_{33} , e_{31} en C/m^2) indiquées dans le texte. Les autres symboles sont ceux du tableau V.8. ^aréf. 16, ^bréf. 19, ^créf. 21. *p181*

Tableau V.14 : Comparaison entre les composantes piézoélectriques à l'aide du concept de la phase de Berry, les calculs précédents (BFV1, BFV2) et les données expérimentales de InN. P_{sp} est la polarisation spontanée en C/m^2 . Z^* est la charge effective de Born (en eV), les autres quantités $\left(\frac{du}{d\epsilon_3}, \frac{du}{d(\epsilon_1 + \epsilon_2)}, e_{33}^{(0)}, e_{31}^{(0)}\right)$ étant les contributions aux constantes piézoélectriques (e_{33} , e_{31} en C/m^2) indiquées dans le texte. Les autres symboles sont ceux du tableau V.8. ^aréf. 16, ^bréf. 19, ^créf. 21. *p182*

Tableau V.15: Paramètres de maille à l'équilibre calculés et expérimentaux et distances interatomiques (en Å) pour chaque composé (M = Ca, Sr, Ba). L'écart avec l'expérience en pourcentage est donné entre parenthèses. *p184*

Tableau V.16: Charges atomiques nettes de Mulliken (q) et populations de liaison pour chaque composé (M = Ca, Sr, Ba). Données en |e|. *p185*

Tableau V.17 : Constantes élastiques c_{ij} B3LYP et expérimentales pour chaque composé (M = Sr, Ba). L'écart avec l'expérience en pourcentage est donné entre parenthèses. ^aréf. 20, 21 ^bréf. 20. *p186*

Tableau VI.1: Comparaison entre les longueurs d'onde calculées et expérimentales des modes Raman en cm^{-1} . ^(a)Réf. 3, ^(b) réf. 6, ^(c) réf. 5. *p194*

Tableau VI.2 : Comparaison entre les longueurs d'onde calculées et expérimentales des modes IR en cm^{-1} . (a):Réf. 6, (b):Réf. 5. *p195*

Tableau VI.3 : Effets de la substitution sur les fréquences harmoniques B3LYP du cristal SrFCl. $\Delta\omega$ représente l'écart entre les fréquences harmoniques du cristal substitué isotopiquement par rapport au système non substitué. Dans la colonne NORM, $\Delta\omega$ est multiplié par un facteur de normalisation tel que le déplacement maximum est de 10 cm^{-1} pour chaque substitution isotopique. Les déplacements des fréquences harmoniques entre le cas du cristal et celui d'un slab est reporté à la dernière colonne. Toutes les données sont en cm^{-1} . p196

Tableau VI.4: Comparaison entre les fréquences des modes Raman (A_1) en cm^{-1} . $\Delta\nu$ représente l'écart entre les valeurs calculées et les données expérimentales. (a) :Réf.9. p205

Tableau VI.5: Comparaison entre les fréquences des modes TO et LO IR (A_2) en cm^{-1} . $\Delta\nu$ représente l'écart entre les valeurs calculées et les données expérimentales. (a) :Réf.9. p205

Tableau VI.6: Comparaison entre les fréquences des modes TO et LO IR et Raman (E) en cm^{-1} . $\Delta\nu$ représente l'écart entre les valeurs calculées et les données expérimentales. (a) :Réf.9. p206

Tableau VI.7: Paramètres de maille à l'équilibre et distances interatomiques (en Å) de LiOH, NaOH, obtenus par différents Hamiltoniens. ^aréf. 12, ^bréf. 13, ^créf. 14. p209

Tableau VI.8: Charges atomiques nettes de Mulliken (q) et population de liaison (b) calculées avec quatre Hamiltoniens différents. Données en |e|. p210

Tableau VI.9: fréquences d'élongation OH en cm^{-1} pour NaOH et NaOD, calculées avec différents Hamiltoniens. ω_e , $\omega_e\chi_e$, ω_{01} et ω_{02} représentent la fréquence harmonique, la constante anharmonique, la fréquence fondamentale et la fréquence de première harmonique, respectivement. $\Delta\%$ représente la différence en pourcentage par rapport à la fréquence fondamentale expérimentale. R_e (fit) (en Å) est la longueur de liaison à l'équilibre pour la courbe d'énergie potentielle anharmonique. ^aréf. 17. p211

Tableau VI.10: Fréquences d'élongation OH en cm^{-1} pour NaOH et NaOD, calculées avec différents Hamiltoniens. ω_e , $\omega_e\chi_e$, ω_{01} et ω_{02} représentent la fréquence harmonique, la constante anharmonique, la fréquence fondamentale et la fréquence de première harmonique, respectivement. $\Delta\%$ représente la différence en pourcentage par rapport à la fréquence fondamentale expérimentale. R_e (fit) (en Å) est la longueur de liaison à l'équilibre pour la courbe d'énergie potentielle anharmonique. ^aréf. 18. p211

Tableau VI.11: Paramètres de mailles(Å) et caractéristiques géométriques principales de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Les distances sont en Å, les angles en degrés et le volume de maille en $\text{\AA}^3$. ^aréf. 19. p213

Tableau VI.12 : Paramètres de maille (Å) et principales caractéristiques géométriques (distances en Å et angles en degrés) calculées et expérimentales de $\beta\text{-Be}(\text{OH})_2$. Volume de maille V_m en $\text{\AA}^3$. ^bréf. 20. p214

Tableau VI.13 : données vibrationnelles de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ calculées et expérimentales. ω_h est la fréquence harmonique déterminée à partir de la matrice dynamique des dérivées secondes ; ω_e , ω_{01} , ω_{02} et $\omega_e\chi_e$ sont respectivement, les constantes harmonique, fondamentale, de première harmonique et anharmonique du mode OH calculé par résolution de la NSE à une dimension. Δ_h et Δ_{01} sont les déplacements entre les modes Raman et IR calculés en utilisant les fréquences harmoniques et fondamentales, respectivement. Toutes les données en cm^{-1} . ^aréf. 21 ; ^b calculé en corrigeant la fréquence harmonique ω_h (IR) par la même valeur $\omega_e\chi_e$ calculée pour la fréquence ω_{01} (Raman). p215

Tableau VI.14 : Fréquences harmoniques OH non ajustées déterminées en B3LYP pour $\beta\text{-Be}(\text{OH})_2$. Chaque colonne contient les fréquences des deux familles de OH (OH2, OH1) non-deutérées ou deutérées. Les notations de symétrie suivent la notation standard de la table de caractères des 222 groupes de symétrie ponctuels. Les notations des intensités IR sont : tf : très faible, f : faible, m : moyenne, i : intense, ti : très intense. Fréquences en cm^{-1} . p217

Tableau VI.15 : données vibrationnelles pour OH1 et OH2 (OD1 et OD2) de $\beta\text{-Be}(\text{OH})_2$ calculées et expérimentales. ω_h est la fréquence harmonique OH (5OD) déterminée à partir de la matrice dynamique des dérivées secondes ; ω_e , ω_{01} , ω_{02} et $\omega_e\chi_e$ sont respectivement, les constantes harmonique, fondamentale, de première harmonique et anharmonique du mode OH (OD) calculé par résolution de la NSE à une dimension pour les deux modes d'élongation OH totalement symétriques. δ représente la différence entre les fréquences ab initio et expérimentale ω_{01} du mode OD. Toutes les données en cm^{-1} . ^aréf. 28. p219

Tableau VI.16 : Fréquence harmonique B3LYP OH (OD) des modes totalement symétriques OH1 et OH2 selon la deutération de $\beta\text{-Be}(\text{OH})_2$. Toutes les données en cm^{-1} . p221

ANNEXE B : Liste des Figures

Figure II.1 : construction de la maille de Wigner-Seitz : a) On trace toutes les directions d'un nœud avec tous ses voisins b) On en déduit les plans médiateurs correspondant à ces directions c) Le plus petit volume enfermé par ces plans est la maille de WIGNER-SEITZ. p24

Figure III.1 : Quatre vecteurs d'état, à des valeurs différentes du paramètre ξ . $\Delta\phi_{12}$, comme défini dans le texte, est la différence de phase entre les vecteurs d'états situés aux deux points reliés par la flèche. p71

Figure III.2 Un chemin fermé dans l'espace paramétré. p73

Figure III.3 : Une courbe fermée dans l'espace paramétré, et les points parcourus. p79

Figure III.4 : Deux illustrations de l'effet piézoélectrique : (a) L'échantillon dans un petit condensateur, et le courant est mesuré. (b) L'échantillon est isolé. p79

Figure III.5 : Effet piézoélectrique. p88

Figure III.6 : Polarisation spontanée dans le cas de GaN wurtzite. p89

Figure III.7 : Cycle d'hystérésis $P = f(E)$ d'un matériau ferroélectrique. p89

Figure IV.1 – Réseau de Bravais et vecteur de déplacement $u(\vec{R})$ pour une base monoatomique. p100

Figure. IV.2 – Chaîne linéaire, ● correspond à la position des ions à l'équilibre, ○ à leur position en tenant compte des vibrations. p103

Figure IV.3 – Les conditions de bord de Born von Karman sont représentées par le trait continu, on peut également imaginer une fermeture circulaire de la chaîne. p104

Figure IV.4 : Courbe de dispersion pour une chaîne linéaire en tenant compte uniquement d'interactions entre des plus proches voisins. La ligne en pointillés correspondrait à un milieu continu ($a \rightarrow 0$). p110

Figure IV.5 – Vibration u_n des atomes dans le cas où $k = \pm\pi/a$. p112

Figure IV.6 – Courbes de dispersion de Al pour des valeurs k selon $[111]$ (a) et $[200]$ (b). Les deux modes transversaux son dégénérés. *p115*

Figure IV.7 – Chaîne linéaire à l'équilibre formée de 2 atomes par cellule primitive. Le paramètre du réseau de Bravais est a , d est la distance entre les 2 atomes de la base. Nous supposons $d \leq a/2$. *p116*

Figure IV.8 : Constantes de forces K et G correspondant respectivement aux interactions entre les 2 atomes d'une même cellule et entre 2 atomes de cellules voisines. *p116*

Figure IV.9 – Relation de dispersion pour une chaîne linéaire diatomique. La branche inférieure est dite acoustique, la branche supérieure optique. *p118*

Figure IV.10 – Mode optique de grande longueur d'onde dans une chaîne linéaire de base diatomique. *p119*

Figure IV.11 – Mode optique (a) et acoustique (b) avec $k = \pi/a$ pour une chaîne linéaire de base diatomique. *p120*

Fig. IV.12 – Relation de dispersion dans la direction $[111]$ d'un cristal de germanium à 80 K. Les 2 branches acoustiques transversales (TA) sont dégénérées, de même que les 2 branches optiques transversales (TO). *p120*

Figure IV.13 : Chaque maille unitaire est repérée par un vecteur R_a , où $a = 1, 2, \dots, N$. Les atomes de la maille sont repérés par τ_κ et leur déplacement par $\Delta\tau_\kappa$ (κ variant de 1 à r). *p126*

Figure IV.14 : Exemple de cristal bidimensionnel avec deux atomes (A et B) par maille. *p129*

Figure V.1 : plan (xy) de la maille hexagonale de la berlinite selon la convention adoptée dans CRYSTAL. *p150*

Figure V.2 : Déformation de la maille hexagonale de la berlinite, lorsque l'on applique la contrainte ϵ . Les mailles non contractées et contractées sont représentées en gris et en blanc respectivement. La variation de volume est aussi représentée en gris. Les nouveaux paramètres de maille sont reportés à droite. *p151*

Figure V.3 : Energie, E (en hartree), pour les 15 valeurs δ , de la berlinite. Les données sont fournies à gauche ; la courbe est un polynôme d'ordre 3 ; l'échelle de l'énergie (en mhartree) a été déplacée de 2654.563 hartree. *p158*

Figure V.4 : Différences de phase φ_1 , φ_2 et φ_3 par rapport à $\delta = 0$ en fonction de δ . *p165*

Figure V.5 : Différence de phase φ_1 , φ_2 , φ_3 par rapport à $\delta = 0$ en fonction de δ . *p168*

Figure V.6 : Propriétés optiques des nitrures d'éléments III par rapport aux autres composés. *p170*

Figure V.7 : Polarisation spontanée dans GaN wurtzite. *p171*

Figure V.8 : Absence de polarisation spontanée en raison de la symétrie. *p172*

Figure 9 : Polarisation d'une structure wurtzite sous une contrainte biaxiale. *p172*

Figure 10 : Structure de type wurtzite : les positions spéciales selon l'axe c ($3/8$, $7/8$ pour le cation et $1/2$ pour N) sont indiquées à droite. *p173*

Figure V.11 : Structure tétragonale de SrFCl. *p183*

Figure V.12 : Coordinence de chaque atome des composés MFX de la famille des matlockites (cas de SrFCl). *p184*

Figure VI.1 : Modes de vibration 1, 1' et 2, 2' de SrFCl. Les fréquences du feuillet à deux dimensions correspondant sont indiqués par s(valeur). Données en cm^{-1} . *p197*

Figure VI.2 : Modes de vibration 3,3' et 4, 4' de SrFCl. Les fréquences du feuillet à deux dimensions correspondant sont indiqués par s(valeur). Données en cm^{-1} . *p199*

Figure VI.3 : Modes de vibration 5 et 6 de SrFCl. Les fréquences du feuillet à deux dimensions correspondant sont indiqués par s(valeur). Données en cm^{-1} . *p201*

Figure VI.4 : Structure de la berlinite. *p202*

Figure VI.5 : Coordinence des atomes d'aluminium et de phosphore. Chaque tétraèdre $[\text{PO}_4]^{3-}$ est entouré de quatre tétraèdres $[\text{AlO}_4]^{5-}$, et inversement. *p203*

Figure VI.6 : Modes de vibration à 1107 et 1130 cm^{-1} . *p204*

Figure VI.7 : Structures en feuillets de LiOH (VI.7a) et NaOH (VI.7b). *p208*

Figure VI.8 : Structures de $\beta\text{-Be}(\text{OH})_2$ (VI.8a) et $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (VI.8b). *p213*

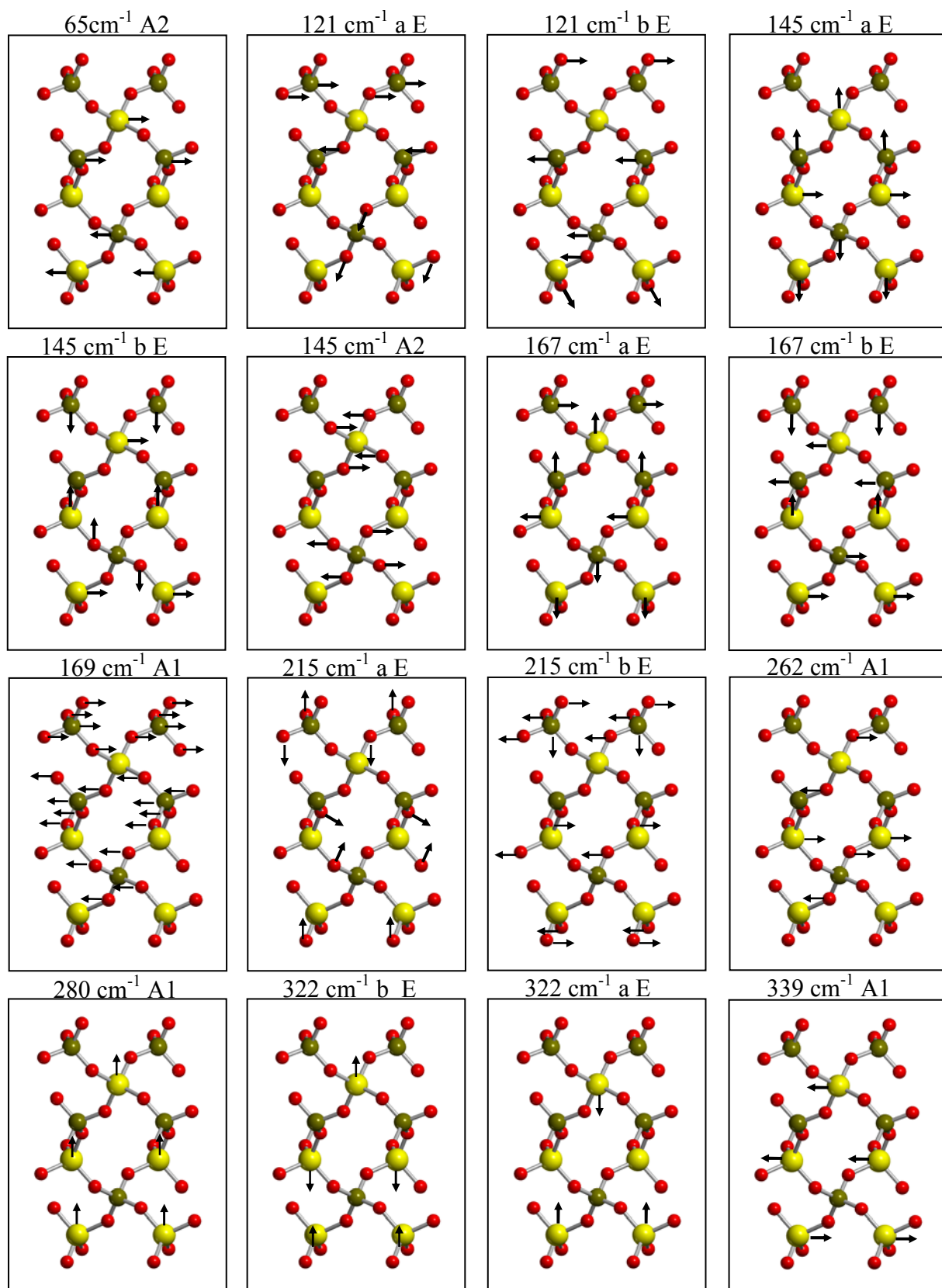
Figure VI.9 : Corrélation entre le paramètre de maille c et le décalage Δ_{01} Raman-IR des deux modes d'élongation de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ pour les différents Hamiltoniens. *p217*

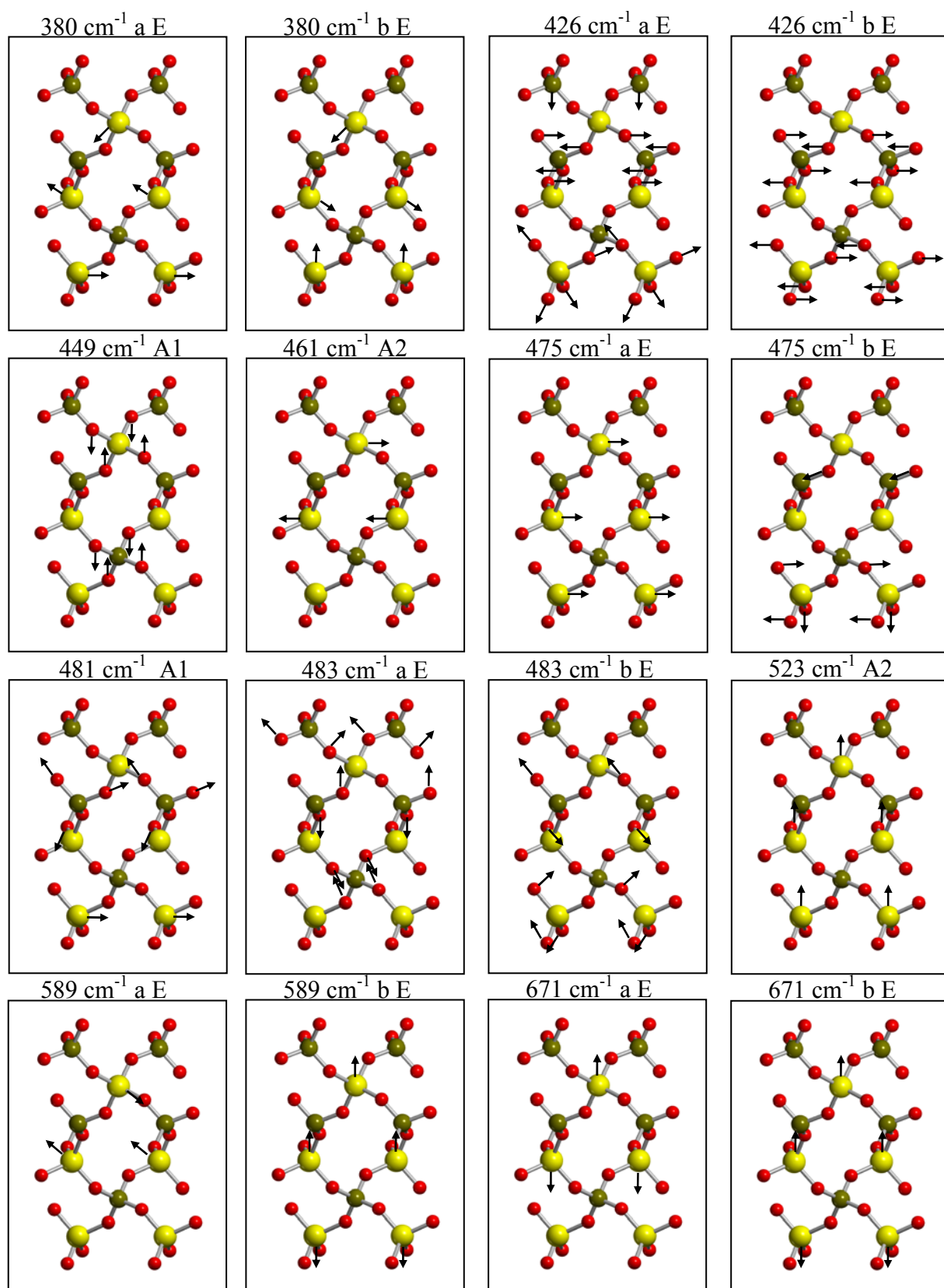
Figure VI.10 : Modes normaux associés aux élongations OH de $\beta\text{-Be}(\text{OH})_2$. La taille des flèches est proportionnelle aux déplacements atomiques correspondant. i, ti, m, f et tf signifient intense, très intense, moyenne, faible et très faible respectivement et réfèrent aux intensités IR. Fréquences en cm^{-1} . *p218*

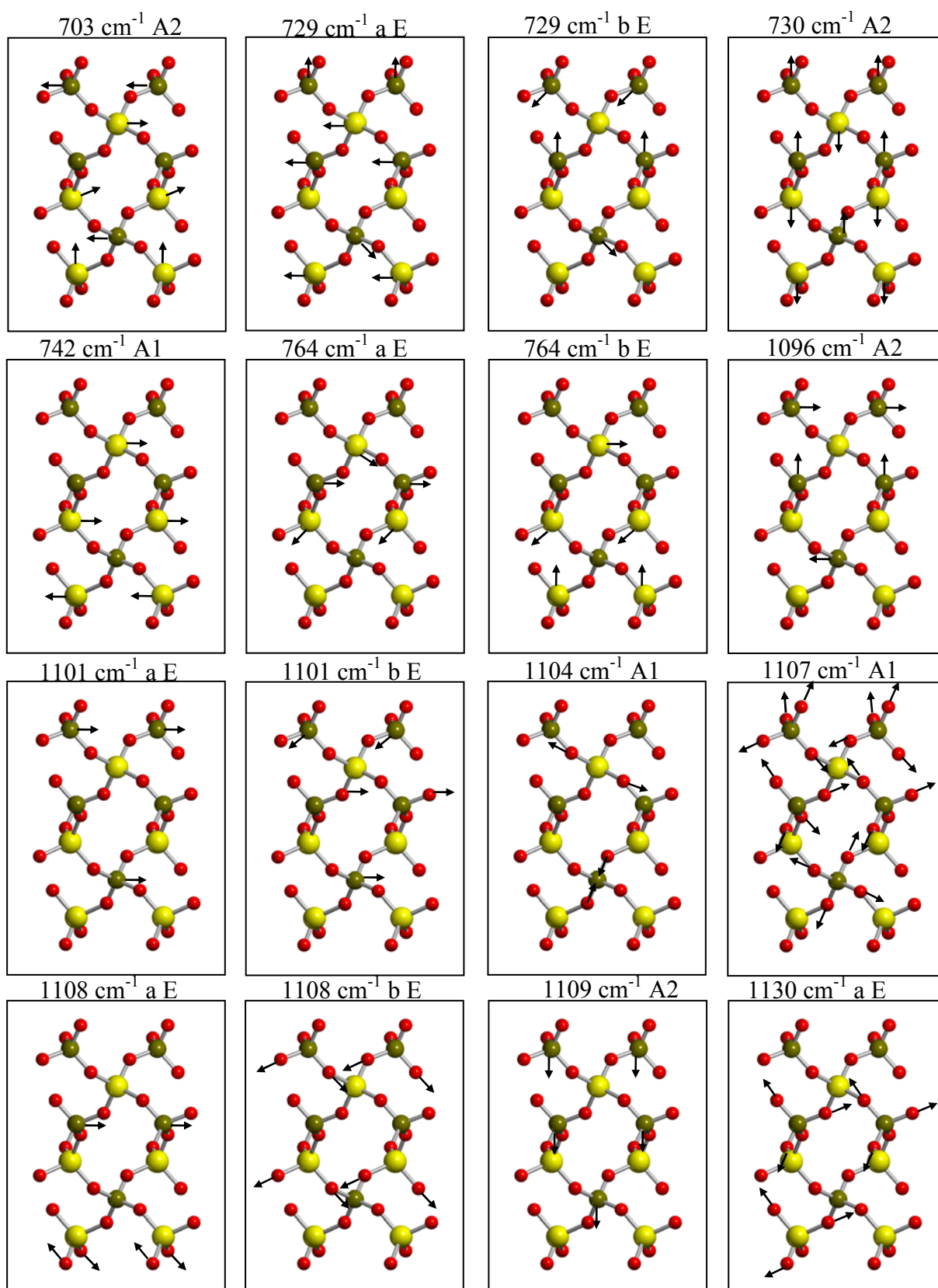
Figure VI.11 : Corrélation entre Δd , différence entre les distances OH1...O2 et OH2...O1 expérimentales et calculées, et δ , différence entre les fréquences ω_{01} OD1 et OD2 expérimentales et calculées. *p220*

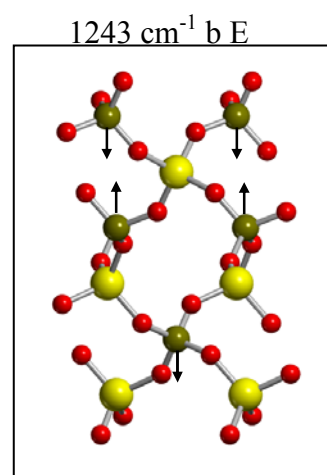
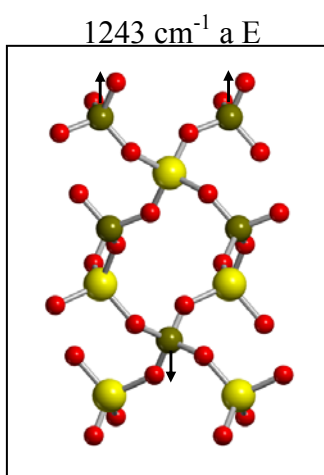
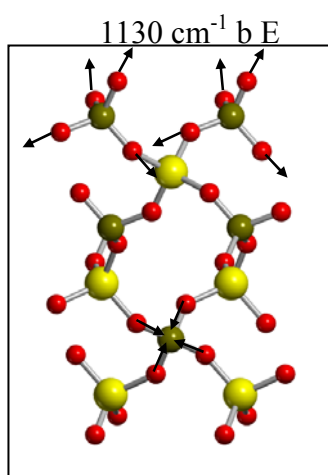
ANNEXE C : Les 51 modes actifs de la berlinite

Représentation Irréductible : $\Gamma_{\text{AlPO}_4} = 8A_1 + 10A_2 + 18E$ avec deux modes acoustiques $A_2 + E$









ANNEXE D : Bases atomiques

1) Berlinite

Al				P			
13 6				15 6			
0 0 8 2. 1.				0 0 8 2. 1.			
70510.0	0.0002226			202703.	0.0001		
10080.0	0.001900			22413.1	0.0013		
2131.0	0.01110			4625.08	0.0068		
547.5	0.05090			1312.41	0.0275		
163.1	0.1697			425.149	0.0951		
54.48	0.3688			146.409	0.2667		
19.05	0.3546			51.8363	0.4781		
5.402	0.04430			18.5913	0.2971		
0 1 4 8. 1.				0 1 5 8. 1.			
139.6	-0.0112	0.0089		339.375	0.00089	0.00287	
32.53	-0.1136	0.0606		94.9248	-0.03549	0.02778	
10.23	-0.0711	0.1974		23.125	-0.153	0.172	
3.810	0.5269	0.3186		6.9753	0.355	0.4215	
0 1 1 3. 1.				2.275	0.9102	0.4109	
1.5120866	0.7675	0.2995		0 1 1 5. 1.			
0 1 1 0. 1.				1.219	-0.3715	0.09158	
0.5371948	1.	1.		0 1 1 0. 1.			
0 1 1 0. 1.				0.564522	1.271	0.9349	
0.2	1.	1.		0 1 1 0. 1.			
0 3 1 0. 1.				0.135	1.	1.	
0.5902353	1.			0 3 1 0. 1.			
				0.792612	1.		
O							
8 5							
0 0 6 2. 1.							
5484.671660	0.001831074430						
825.2349460	0.01395017220						
188.0469580	0.06844507810						
52.96450000	0.2327143360						
16.89757040	0.4701928980						
5.799635340	0.3585208530						
0 1 2 6. 1.							
15.53961625	-0.1107775490	0.0708742682					
3.599933586	-0.1480262620	0.3397528390					
0 1 1 0. 1.							
1.0185348	1.130767010	0.7271585770					
0 1 1 0. 1.							
0.2886238	1.	1.					
0 3 1 0. 1.							
0.539367	1.						

2) Nitride semi-conducteurs:

Ga (all electrons)	N		
31 8	7 5		
0 0 8 2. 1.	0 0 7 2. 1.		
444668. 0.00023	7590.0 0.000889		
64576.8 0.0019	991.2 0.008994		
13935.2 0.0108	190.1 0.05287		
3651.66 0.049	52.69 0.1710		
1099.41 0.1672	18.10 0.3612		
381.106 0.3643	7.048 0.4027		
149.482 0.4028	2.922 0.1549		
62.817 0.1477	0 1 3 5.0 1.0		
0 1 6 8. 1.	18.40 -0.02807 0.01869		
1155.65 -0.006 0.0088	4.242 -0.1146 0.10130		
278.06 -0.07 0.063	1.347 0.1890 0.2394		
93.1902 -0.14 0.2196	0 1 1 0.0 1.0		
37.0948 0.2685 0.4083	0.395 1. 1.		
15.4816 0.6184 0.4154	0 1 1 0.0 1.0		
5.1517 0.3248 0.3536	0.125 1. 1.		
0 1 4 8. 1.	0 3 1 0. 1.		
70.6212 0.0067 -0.0085	0.323 1.		
27.1784 -0.0863 -0.035			
11.4394 -0.3455 0.0849			
4.6239 0.4086 0.5583			
0 1 1 3. 1.			
1.87329693481 1. 1.			
0 1 1 0. 1.			
0.726036798303 1. 1.			
0 1 1 0. 1.			
0.298681517762 1. 1.			
0 3 4 10. 1.			
67.4273 0.0259			
18.8367 0.1495			
6.3055 0.3805			
2.1298 0.4768			
0 3 1 0. 1.			
0.671881084902 1.			

Ga (small core)	N
231 5 INPUT 21. 1 3 2 0 0 26.7430200 -3.87363000 -1 3.46530000 4.12472000 -2 9.11130000 260.73263000 0 7.89329000 -223.96003000 0 79.99353000 4.20033000 -2 17.39114000 127.99139000 0 0 1 4 8.0 1.0 106.9468 -0.0032 -0.0082 8.6012 -0.7595 -0.3221 6.2289 0.4512 0.6418 2.1517 1.0921 0.6591 0 1 1 3.0 1.0 0.7672 1.0 1.0 0 1 2 0.0 1.0 1.9937 -0.1383 -0.0898 0.1842 0.9868 0.9555 0 3 4 10.0 1.0 66.1305 0.0301 19.765 0.166 6.949 0.4081 2.5985 0.5277 0 3 1 0.0 1.0 0.85896 1.0	7 5 0 0 7 2.0 1.0 7590.0 0.000889 991.2 0.008994 190.1 0.05287 52.69 0.1710 18.10 0.3612 7.048 0.4027 2.922 0.1549 0 1 3 5.0 1.0 18.40 -0.02807 0.01869 4.242 -0.1146 0.10130 1.347 0.1890 0.2394 0 1 1 0.0 1.0 0.43194 1.0 1.0 0 1 1 0.0 1.0 0.1533 1.0 1.0 0 3 1 0. 1. 0.5100 1.
Ga (large core)	N
231 3 INPUT 3. 1 2 2 2 0 1.0451300 -3.54799000 -1 0.6216600 7.24152000 -2 0.5872800 -1.83000000 0 0.4523500 4.95321000 -2 0.4121500 -0.84809000 0 1.6289100 2.20160000 -2 0.7838100 3.75397000 0 0 1 2 3.0 1.0 1.638 0.9109 -0.209 1.558 -1.061 0.185 0 1 1 0.0 1.0 0.239867381635 1.0 1.0 0 3 1 0.0 1.0 0.550396633464 1.0	7 5 0 0 7 2.0 1.0 7590.0 0.000889 991.2 0.008994 190.1 0.05287 52.69 0.1710 18.10 0.3612 7.048 0.4027 2.922 0.1549 0 1 3 5.0 1.0 18.40 -0.02807 0.01869 4.242 -0.1146 0.10130 1.347 0.1890 0.2394 0 1 1 0.0 1.0 0.417660836344 1.0 1.0 0 1 1 0.0 1.0 0.12875535019 1.0 1.0 0 3 1 0. 1. 0.584990975248 1.

AI	N
13 6 0 0 8 2. 1. 70510.0 0.000226 10080.0 0.0019 2131.0 0.0110 547.5 0.0509 163.1 0.1697 54.48 0.3688 19.05 0.3546 5.402 0.0443 0 1 4 8. 1. 139.6 -0.01120 0.0089 32.53 -0.1136 0.0606 10.23 -0.0711 0.1974 3.810 0.5269 0.3186 0 1 1 3. 1. 1.546 1. 1. 0 1 1 0. 1. 0.600 1. 1. 0 1 1 0. 1. 0.389 1. 1. 0 3 1 0. 1. 0.675 1.	7 5 0 0 7 2.0 1.0 7590.0 0.000889 991.2 0.008994 190.1 0.05287 52.69 0.1710 18.10 0.3612 7.048 0.4027 2.922 0.1549 0 1 3 5.0 1.0 18.40 -0.02807 0.01869 4.242 -0.1146 0.10130 1.347 0.1890 0.2394 0 1 1 0.0 1.0 0.395 1.0 1.0 0 1 1 0.0 1.0 0.125 1.0 1.0 0 3 1 0. 1. 0.323 1.
In	N
249 6 INPUT 21. 1 3 3 2 0 10.5898700 -8.84031000 -1 1.73883000 6.90124000 -2 5.30270000 101.77272000 0 3.62806000 -68.48319000 0 1.43045000 3.98554000 -2 4.47679000 171.90487000 0 3.74447000 -129.87594000 0 29.16072000 3.49244000 -2 7.26566000 68.27816000 0 0 1 4 8.0 1.0 71.2793 2e-06 -0.0044 7.6023 1.081 0.0324 5.5794 -2.7139 -0.3334 2.0918 2.0982 1.206 0 1 1 3.0 1.0 0.8082 1.0 1.0 0 1 2 0.0 1.0 2.5925 -0.0995 -0.109 0.191 1.024 1.007 0 3 3 10.0 1.0 17.045 0.015 3.1062 0.3859 1.465 0.658 0 3 1 0.0 1.0 0.6363 1.0 0 3 1 0.0 1.0 0.2444 1.0	7 5 0 0 7 2.0 1.0 7590.0 0.000889 991.2 0.008994 190.1 0.05287 52.69 0.1710 18.10 0.3612 7.048 0.4027 2.922 0.1549 0 1 3 5.0 1.0 18.40 -0.02807 0.01869 4.242 -0.1146 0.10130 1.347 0.1890 0.2394 0 1 1 0.0 1.0 0.4558 1.0 1.0 0 1 1 0.0 1.0 0.1589 1.0 1.0 0 3 1 0. 1. 0.520 1.

3) Matlockites :

Ba (pseudopotentiel)	Cl
256 3 HAYWSC 0 1 3 8. 1. 1.3144 -1.3797 -0.1776 0.5144 1.1476 0.6089 0.287 2.0729 -0.3133 0 1 1 2. 1. 0.218994 1. 1. 0 3 1 0. 1. 0.302671 1.	17 6 0 0 8 2. 1. 135320. 0.000225 19440. 0.00191 4130. 0.01110 1074. 0.04989 323.4 0.1703 111.1 0.3683 43.4 0.4036 18.18 0.1459 0 1 6 8. 1. 324.8 -0.00763 0.00820 73.00 -0.0829 0.0605 23.71 -0.1046 0.2115 9.138 0.2540 0.3765 3.930 0.695 0.3967 1.329 0.399 0.186 0 1 3 7. 1. 4.755 -0.3740 -0.0340 1.756 -0.4754 0.1617 0.785 1.3400 0.9250 0 1 1 0. 1. 0.4236603 1. 1. 0 1 1 0. 1. 0.150 1. 1. 0 3 1 0. 1. 0.250 1.
F	
9 5 0 0 7 2. 1. 13770. 0.000877 1590.0 0.00915 326.5 0.0486 91.66 0.1691 30.46 0.3708 11.50 0.4165 4.76 0.1306 0 1 3 7. 1. 19. -0.1094 0.1244 4.53 -0.1289 0.5323 1.37 1.0 1.0 0 1 1 0. 1. 0.4425259 1. 1. 0 1 1 0. 1.0 0.1662963 1. 1. 0 3 1 0. 1. 0.28 1.	

Sr (pseudopentiel)	Cl
238 6 HAYWSC 0 1 2 8. 1. 3.2429 0.2321 -0.12996 2.4027 -0.70898 0.050457 0 1 1 2. 1. 0.7357492 0.83095 0.63717 0 1 1 0. 1. 0.3298761 1. 1. 0 1 1 0. 1. 0.17 1. 1. 0 3 2 0. 1. 5.5539 0.00002362 1.5506 -0.0003429 0 3 1 0. 1. 0.3628722 0.004471	17 6 0 0 8 2. 1. 135320. 0.000225 19440. 0.00191 4130. 0.01110 1074. 0.04989 323.4 0.1703 111.1 0.3683 43.4 0.4036 18.18 0.1459 0 1 6 8. 1. 324.8 -0.00763 0.00820 73.00 -0.0829 0.0605 23.71 -0.1046 0.2115 9.138 0.2540 0.3765 3.930 0.695 0.3967 1.329 0.399 0.186 0 1 3 7. 1. 4.755 -0.3740 -0.0340 1.756 -0.4754 0.1617 0.785 1.3400 0.9250 0 1 1 0. 1. 0.4154791 1. 1. 0 1 1 0. 1. 0.200 1. 1. 0 3 1 0. 1. 0.355 1.
F	
9 5 0 0 7 2. 1. 13770. 0.000877 1590.0 0.00915 326.5 0.0486 91.66 0.1691 30.46 0.3708 11.50 0.4165 4.76 0.1306 0 1 3 7. 1. 19. -0.1094 0.1244 4.53 -0.1289 0.5323 1.37 1.0 1.0 0 1 1 0. 1. 0.4401652 1. 1. 0 1 1 0. 1.0 0.1582 1. 1. 0 3 1 0. 1. 0.7855308 1.	

Ca	Cl
20 6 0 0 8 2. 1. 191300. 0.0002204 26970. 0.001925 5696. 0.01109 1489.4 0.04995 448.3 0.17014 154.62 0.3685 60.37 0.4034 25.09 0.1452 0 1 6 8. 1. 448.6 -0.00575 0.00847 105.7 -0.0767 0.06027 34.69 -0.1122 0.2124 13.50 0.2537 0.3771 5.820 0.688 0.401 1.819 0.349 0.198 0 1 5 8. 1. 20.75 -0.0020 -0.0365 8.40 -0.1255 -0.0685 3.597 -0.6960 0.1570 1.408 1.029 1.482 0.726 0.944 1.025 0 1 1 2. 1. 0.4584477 1. 1. 0 1 1 0. 1. 0.2664246 1. 1. 0 3 3 0. 1. 3.922 0.139 1.095 0.326 0.380 0.427	17 6 0 0 8 2. 1. 135320. 0.000225 19440. 0.00191 4130. 0.01110 1074. 0.04989 323.4 0.1703 111.1 0.3683 43.4 0.4036 18.18 0.1459 0 1 6 8. 1. 324.8 -0.00763 0.00820 73.00 -0.0829 0.0605 23.71 -0.1046 0.2115 9.138 0.2540 0.3765 3.930 0.695 0.3967 1.329 0.399 0.186 0 1 3 7. 1. 4.755 -0.3740 -0.0340 1.756 -0.4754 0.1617 0.785 1.3400 0.9250 0 1 1 0. 1. 0.3998226 1. 1. 0 1 1 0. 1. 0.20 1. 1. 0 3 1 0. 1. 0.355 1.
F	
9 5 0 0 7 2. 1. 13770. 0.000877 1590.0 0.00915 326.5 0.0486 91.66 0.1691 30.46 0.3708 11.50 0.4165 4.76 0.1306 0 1 3 7. 1. 19. -0.1094 0.1244 4.53 -0.1289 0.5323 1.37 1.0 1.0 0 1 1 0. 1. 0.425397 1. 1. 0 1 1 0. 1.0 0.1569027 1. 1. 0 3 1 0. 1. 0.2585880 1.	

4) Hydroxydes de métaux alcalins :

Li	O
3 4 0 0 5 2. 1. 840.0 0.00264 217.5 0.00850 72.3 0.0335 19.66 0.1824 5.044 0.6379 0 1 1 1. 1. 1.478 1.0 1.0 0 1 1 0. 1. 0.479 1.0 1.0 0 3 1 0. 1. 0.600 1.	8 5 0 0 8 2. 1. 8020. 0.00108 1338. 0.00804 255.4 0.05324 69.22 0.1681 23.90 0.3581 9.264 0.3855 3.851 0.1468 1.212 0.0728 0 1 4 6. 1. 49.43 -0.00883 0.00958 10.47 -0.0915 0.0696 3.235 -0.0402 0.2065 1.217 0.379 0.347 0 1 1 0. 1. 0.467334 1. 1. 0 1 1 0. 1. 0.165934867 1. 1. 0 3 1 0. 1. 1.5806 1.
H	
1 4 0 0 2 1.0 1.0 13.00773 0.0334946 1.962079 0.234727 0 0 1 0. 1. 0.52912 1.0 0 0 1 0. 1. 0.153465 1. 0 2 1 0. 1. 1.1473 1.	

Na	O
11 5 0 0 8 2. 1. 56700. 0.000225 8060. 0.00191 1704. 0.01105 443.6 0.05006 133.1 0.1691 45.8 0.3658 17.75 0.3998 7.38 0.1494 0 1 5 8. 1. 119.0 -0.00673 0.00803 25.33 -0.0798 0.0639 7.80 -0.0793 0.2074 3.00 0.3056 0.3398 1.289 0.5639 0.3726 0 1 1 1. 1. 0.5340953 1. 1. 0 1 1 0. 1. 0.17356911 1. 1. 0 3 1 0. 1. 0.84989775 1.	8 5 0 0 8 2. 1. 8020. 0.00108 1338. 0.00804 255.4 0.05324 69.22 0.1681 23.90 0.3581 9.264 0.3855 3.851 0.1468 1.212 0.0728 0 1 4 6. 1. 49.43 -0.00883 0.00958 10.47 -0.0915 0.0696 3.235 -0.0402 0.2065 1.217 0.379 0.347 0 1 1 0. 1. 0.47674527057 1. 1. 0 1 1 0. 1. 0.16167381253 1. 1. 0 3 1 0. 1. 1.1884086526 1.
H	
1 4 0 0 2 1.0 1.0 13.00773 0.0334946 1.962079 0.234727 0 0 1 0. 1. 0.5245098 1. 0 0 1 0. 1. 0.1484281 1. 0 2 1 0. 1. 1.032529 1.	

5) Hydroxydes de métaux alcalino-terreux :

Mg	O
12 5 0 0 8 2. 1. 68371.875 0.0002226 9699.34009 0.0018982 2041.176786 0.0110451 529.862906 0.0500627 159.186000 0.169123 54.6848 0.367031 21.2357 0.400410 8.74604 0.14987 0 1 5 8. 1. 156.795 -0.00624 0.00772 31.0339 -0.07882 0.06427 9.6453 -0.07992 0.2104 3.7109 0.29063 0.34314 1.61164 0.57164 0.3735 0 1 1 2. 1. 0.68 1. 1. 0 1 1 0. 1. 0.28 1. 1. 0 3 1 0. 1. 0.6 1.	8 5 0 0 8 2. 1. 8020. 0.00108 1338. 0.00804 255.4 0.05324 69.22 0.1681 23.90 0.3581 9.264 0.3855 3.851 0.1468 1.212 0.0728 0 1 4 6. 1. 49.43 -0.00883 0.00958 10.47 -0.0915 0.0696 3.235 -0.0402 0.2065 1.217 0.379 0.347 0 1 1 0. 1. 0.495 1. 1. 0 1 1 0. 1. 0.190 1. 1. 0 3 1 0. 1. 0.8 1.
H	
1 4 0 0 2 1. 1. 13.00773 0.0334946 1.962079 0.234727 0 0 1 0. 1. 0.584529 0.8137573 0 0 1 0. 1. 0.12 1. 0 2 1 0. 1. 0.9 1.	

Be	O
4 3 0 0 5 2. 1. 1670. 0.00241 343.4 0.0085 121.1 0.0341 32.13 0.1849 8.322 0.6419 0 1 1 2. 1. 2.332 1. 1. 0 1 1 0. 1. 0.629 1. 1.	8 5 0 0 8 2. 1. 8020. 0.00108 1338. 0.00804 255.4 0.05324 69.22 0.1681 23.90 0.3581 9.264 0.3855 3.851 0.1468 1.212 0.0728 0 1 4 6. 1. 49.43 -0.00883 0.00958 10.47 -0.0915 0.0696 3.235 -0.0402 0.2065 1.217 0.379 0.347 0 1 1 0. 1. 0.486 1. 1. 0 1 1 0. 1. 0.171 1. 1. 0 3 1 0. 1. 0.6 1.
H	
1 4 0 0 2 1.0 1.0 13.00773 0.0334946 1.962079 0.234727 0 0 1 0. 1. 0.584529 0.8137573 0 0 1 0. 1. 0.14 1. 0 2 1 0. 1. 1.0 1.	

ANNEXE E : Géométries optimisées

1) Berlinite :

HF	AlPO4 - Berlinite CRYSTAL 0 0 1 152 4.9254998 10.9099886 4 13 0.458429814 0.000000000 0.333333333 15 0.465787134 0.000000000 -0.166666667 8 0.417410497 0.294655029 0.397353964 8 0.416669464 0.259480290 -0.171083357
B3LYP	AlPO4 - Berlinite CRYSTAL 0 0 1 152 4.89657814 10.90471813 4 13 4.605586645854E-01 1.297757668581E-17 3.333333333333E-01 15 4.593416989474E-01 6.454313631100E-17 -1.666666666667E-01 8 4.131258240493E-01 3.046714557650E-01 3.928106333638E-01 8 4.110785278906E-01 2.707196760251E-01 -1.219134456184E-01

2) Nitrures semi-conducteurs

GaN (all electrons)	
HF	GaN wurtzite CRYSTAL 0 0 0 186 3.2084 5.176 2 31 0.66666666666667 0.33333333333333 0. 7 0.66666666666667 0.33333333333333 0.3790
LDA	GaN wurtzite CRYSTAL 0 0 0 186 3.16790 5.09680 2 31 0.66666666666667 0.33333333333333 0. 7 0.66666666666667 0.33333333333333 0.38106

GaN (large core)				
HF	GaN pseudo LC CRYSTAL 0 0 0 186 3.154635 5.097360 2 231 0.666666666666667 0.33333333333333 0. 7 0.666666666666667 0.33333333333333 0.3796148			
LDA	GaN pseudo LC CRYSTAL 0 0 0 186 3.18777 5.14506 2 231 0.666666666666667 0.33333333333333 0. 7 0.666666666666667 0.33333333333333 0.379266			
GaN (small core)				
HF	GaN pseudo CRYSTAL 0 0 0 186 3.1826 5.1414 2 231 0.666666666666667 0.33333333333333 0. 7 0.666666666666667 0.33333333333333 0.37884			
LDA	GaN pseudo CRYSTAL 0 0 0 186 3.1155 5.0680 2 231 0.666666666666667 0.33333333333333 0. 7 0.666666666666667 0.33333333333333 0.37726			
PWGGA	GaN pseudo CRYSTAL 0 0 0 186 3.17290 5.154157 2 231 0.666666666666667 0.33333333333333 0. 7 0.666666666666667 0.33333333333333 0.377773			

AIN				
HF	AIN CRYSTAL 0 0 0 186 3.10574 4.97004 2 13 0.666666666666667 0.333333333333333 0. 7 0.666666666666667 0.333333333333333 0.38259			
PWGA	AIN CRYSTAL 0 0 0 186 3.13580 4.995 2 13 0.666666666666667 0.333333333333333 0. 7 0.666666666666667 0.333333333333333 0.38357			
B3LYP	AIN CRYSTAL 0 0 0 186 3.12700 4.9947 2 13 0.666666666666667 0.333333333333333 0. 7 0.666666666666667 0.333333333333333 0.38284			
LDA	AIN CRYSTAL 0 0 0 186 3.09180 4.965382 2 13 0.666666666666667 0.333333333333333 0. 7 0.666666666666667 0.333333333333333 0.38219			

InN				
HF	InN wurtzite CRYSTAL 0 0 0 186 3.56504 5.7137 2 249 0.66666666666667 0.333333333333 0. 7 0.66666666666667 0.333333333333 0.38084			
LDA	InN wurtzite CRYSTAL 0 0 0 186 3.51048 5.6792 2 249 0.66666666666667 0.333333333333 0. 7 0.66666666666667 0.333333333333 0.37943			
PWGGA	InN wurtzite CRYSTAL 0 0 0 186 3.578279 5.778531 2 249 0.66666666666667 0.333333333333 0. 7 0.66666666666667 0.333333333333 0.379068			

3) Matlockites:

CaFCl				
HF	CaFCl CRYSTAL 0 0 0 129 3.942368 7.067922 3 20 0.250000000 0.250000000 0.189682195 9 0.250000000 -0.250000000 0.000000000 17 0.250000000 0.250000000 -0.351995610			
B3LYP	CaFCl CRYSTAL 0 0 0 129 3.917802 6.903861 3 20 0.250000000 0.250000000 0.194081294 9 0.250000000 -0.250000000 0.000000000 17 0.250000000 0.250000000 -0.357488236			

SrFCl				
B3LYP	SrFCl			
	CRYSTAL			
	0 0 0			
	129			
	4.18794804 6.98772853			
	3			
	238	0.250000000	0.250000000	0.203255494
9	0.250000000	-0.250000000	0.000000000	
17	0.250000000	0.250000000	-0.358064003	
BaFCl				
B3LYP	BaFCl			
	CRYSTAL			
	0 0 0			
	129			
	4.49380147 7.41596805			
	3			
	256	0.250000000	0.250000000	0.203535730
9	0.250000000	-0.250000000	0.000000000	
17	0.250000000	0.250000000	-0.353099914	

4) Hydroxydes de métaux alcalins :

LiOH				
HF	LiOH CRYSTAL 0 0 1 129 3.5404 4.4134 3 3 0. 0. 0. 8 0. 0.5 0.1898458 1 0. 0.5 0.4025276			
B3LYP	LiOH CRYSTAL 0 0 1 129 3.55155920097 4.37138662719 3 3 0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00 8 0.0000E+00 5.0000E-01 0.190642772031 1 0.0000E+00 5.0000E-01 0.411020125796			

LiOH				
PWGGA	LiOH			
	CRYSTAL			
	0 0 1			
	129			
	3.5720284735 4.36299928817			
	3			
	3	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00
LDA	8	0.0000E+00	5.0000E-01	0.192105615044
	1	0.0000E+00	5.0000E-01	0.413794732916
	LiOH			
	CRYSTAL			
	0 0 1			
	129			
	3.43261000489 4.19548314809			
	3			
	3	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00
	8	0.0000E+00	5.0000E-01	0.202834335756
	1	0.0000E+00	5.0000E-01	0.43457927566

NaOH				
HF	NaOH			
	CRYSTAL			
	1 0 0			
	C M C M			
	3.393765 11.652327 3.393765			
	3			
	11	0.	0.332833	0.25
B3LYP	8	0.	0.136352	0.25
	1	0.	0.055726	0.25
	NaOH			
	CRYSTAL			
	1 0 0			
	C M C M			
	3.394953 11.377766 3.394953			
	3			
	11	0.	0.335196217239	0.25
	8	0.	0.133934460362	0.25
	1	0.	0.049483952359	0.25

NaOH				
PWGGA	NaOH			
	CRYSTAL			
	1 0 0			
	C M C M			
	3.41559522111 11.3817759736 3.41559522111			
	3			
	11	0.	0.337005681912	0.25
LDA	8	0.	0.132861475577	0.25
	1	0.	0.047603100426	0.25
	NaOH			
	CRYSTAL			
	1 0 0			
	C M C M			
	3.28703760535 10.9346264681 3.28703760535			
	3			
	11	0.	0.337244107393	0.25
	8	0.	0.130382322941	0.25
	1	0.	0.041050134723	0.25

5) Hydroxydes de métaux alcalins (B3LYP uniquement):

β -Be(OH) ₂				
B3LYP	BeOH2			
	CRYSTAL			
	0 0 1			
	19			
	4.528095 4.652672 7.034945			
	5			
	4	3.992749292045E-02	-3.038327938590E-01	-3.735486051935E-01
	8	1.750153580345E-01	1.150017507456E-01	5.408490064307E-02
	8	1.535325808148E-01	4.000538635943E-01	-2.738258733389E-01
	1	2.755199924762E-01	8.779706136900E-02	-4.287308611047E-01
	1	3.518071184097E-01	4.154900157457E-01	-2.192534889404E-01

Mg(OH) ₂				
B3LYP	Mg(OH)2			
	CRYSTAL			
	0 0 0			
	164			
	3.16691821 4.85442367			
	3			
	12	0.0000000000	0.0000000000	0.0000000000
	8	0.3333333333	-0.3333333333	0.21429579947
	1	0.3333333333	-0.3333333333	0.41246230079