Etude ab initio de la résistivité de l'aluminium, le sodium, le plomb et le manganèse en phase liquide

Fatima Knider

▶ **To cite this version:**

Fatima Knider. Etude ab initio de la résistivité de l'aluminium, le sodium, le plomb et le manganèse en phase liquide. Autre [cond-mat.other]. Université Paul Verlaine - Metz, 2007. Français. NNT : 2007METZ033S . tel-01749031

HAL Id: tel-01749031
https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749031

Submitted on 29 Mar 2018

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.

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

UNIVERSITE DE METZ

INSTITUT DE PHYSIQUE-ELECTRONIQUE ET DE CHIMIE
METZ

THESE DE DOCTORAT

Spécialité :

Physique

Présentée par

Fatima KNIDER

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE METZ

Etude ab initio de la résistivité de l'aluminium, le sodium, le plomb et le manganèse en phase liquide

Soutenue le 6 Juillet 2007

devant le jury composé de :

M. Alouani	Professeur	Université de Strasbourg
P. Baranek	Docteur	E D F (Paris)
J. Hugel	Directeur de thèse (PR)	Université de Metz
F. Jollet	HDR- Ingénieur au CEA	Bruyères le Châtel
P. Pécheur	Professeur	E E I G M (Nancy)
A. V. Postnikov	Co-Encadrant (MCF)	Université de Metz
R. Meyer	Docteur(membre invité)	Université de Duisbourg

Table des matières

Introduction générale ……6

Bilbliographie ……9

I. Cadre théorique

1. Théories du phénomène de transport électronique et aspects numériques

1.1 Introduction ……12

1.2 Structure électronique des liquides ……..13

1.2.1 Métaux liquides et théorie du pseudopotentiel ……..13

1.2.2 Théorie électronique quantique…….……14

1.3 Equations de transport électronique ……...16

1.3.1 Equation de Boltzmann……..16

1.3.2 Temps de relaxation……...18

1.3.3 Théorie de Ziman……....21

1.3.4 Cas général : formule de Kubo-Greenwood……...…...25

1.3.5 Conductivité généralisée diélectrique……...……..28

1.4 Méthode numérique …….....31

1.4.1 Schéma de principe…….31

1.4.2 Correction des éléments de matrice dipolaire…….32

1.5 Aspects techniques ……32

1.5.1 Taille de la supercellule……....33

1.5.2 Grille de points k et pseudopotentiel……..…….33

1.5.3 Choix de la base……..…….34

1.5.4 Précision globale attendue (meilleur compromis)……. ….....34

2. Théorie du pseudopotentiel

2.1 Introduction ……36

2.2 Du potentiel au pseudopotentiel……37

2.2.1 Pseudopotentiel à norme conservé……..39

a. Condition de la norme conservée……..……. 40

b. Pseudopotentiel à norme conservée dépendant du moment cinétique…42

c. Correction de cœur non linéaire (NLCC)……44

d. Séparation de Kleinmann-Bylander 45

2.2.2 Pseudopotentiel de Vanderbit (Ultrasoft) …….46

3. Théorie de la fonctionnelle de densité et de la dynamique moléculaire

3.1 Problématique ……51

3.2 Théorie de la fonctionnelle de densité ……53

3.2.1 Approximation de la densité locale……..56

3.2.2 Approximation du gradient généralisé…….57

3.3 Résolution des équations de Scrodinger……..58

3.4 Dynamique moléculaire *ab initio* ……..59

3.4.1 Dynamique moléculaire « Ehrenfest »……60

3.4.2 Dynamique moléculaire « Born-Oppenheimer »……60

3.4.3 Dynamique moléculaire « Car-Parrinello »……62

3.4.4 Algorithme de Verlet……..63

II. Application aux métaux liquides

4. Calcul *ab initio* de la résistivité dc de l'Al, Na et le Pb en phase liquide

4.1 Introduction ……67

4.2 Modèle théorique……69

4.3 Détails de calcul ……..71

4.4 Aluminium solide ……73

4.4.1 Etude de la phase cubique à faces centrées……73

4.4.2 Cas d'un agrégat (Cluster)……..76

4.5 Etude de l'Al, du Na et du Pb en phase liquide ……..77
4.5.1 Densités d'états des trois métaux ……80
4.5.2 Conductivité optique……82
4.6 Discussion ……85
4.7 Dépendance en température ……..87
4.7.1 Conductivité optique……87
4.7.2 Résistivité électrique……...89
4.8 Conclusion ……91
5. Etude de la résistivité du manganèse en phase liquide par la méthode de Ziman et de Greenwood-Kubo
5.1 Introduction ……94
5.2 Approche Ziman 'classique' ……...96
5.2.1 Considérations générales……...96
5.2.2 Théorie et aspects pratiques de la méthode de Ziman étendue……97
5.2.3 Application au manganèse……101
5.4 Approche Ziman 'auto-cohérente ' en phase solide ……..….103
5.5 Traitement *ab initio* par le code *SIESTA* ……..106
5.5.1 **Approche Greenwood-Kubo**……106
5.5.2 **Calcul *ab initio***……..107
a) Détails techniques……107
b) Dynamique des atomes……108
5.5.3 Densité d'états……112
5.5.4 Conductivité optique……..115
5.6 Discussion……120
5.7 Conclusion……121
Conclusion générale……124

Acronymes

AE	All Electron
DFT	Density Functionnal Theory
DOS	Density Of States
DZ	Double Zeta
DZP	Double Zeta Polrization
GEA	Gradient Expansion Approximation
GGA	Gradient Generalized Approximation
LDA	Local Density Approximation
MD	Molecular Dynamic
NAO	Numerical Atomic Orbitals
NLCC	Non Linear Core Correction
NLPP	Non Local Pseudopotential
SIESTA	Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms http://www.uam.es/siesta siesta@uam.es
SZ	Simple Zeta
TBLMTO	Tight Binding Linear Muffin-Tin Orbitals
TDDFT	Time Dependent Density Functionnal Theory
USPP	Ultrasoft Pseudopotential

Introduction générale

Bien que les métaux liquides se rencontrent dans de nombreux domaines (métallurgie, centrales nucléaires, générateurs magnétohydrodynamiques, géophysique…), l'étude de cet état est pourtant restée longtemps en retard par rapport à celles des gaz et des solides. Cela tient aux difficultés rencontrées pour établir une théorie unifiée de la matière dense désordonnée. Pendant longtemps, le liquide était étudié soit comme un gaz très dense, soit comme un solide cristallin fortement désordonné. Cependant les liquides n'ont ni la structure géométrique rigide simple des solides, ni le désordre presque parfait des gaz. De ce fait, ils ne peuvent pas être traités par les méthodes géométriques de la cristallographie ou par les méthodes purement statistiques utilisées pour les gaz. Les liquides correspondent à un état intermédiaire entre le solide cristallin et le gaz.

Il est bien admis que la détermination théorique des propriétés telles que la résistivité électrique et le pouvoir thermoélectrique des métaux liquides peut être obtenue de manière satisfaisante grâce au formalisme de Ziman (1961) pour les corps simples et de Faber-Ziman (1965) pour les alliages. Cependant, cette approche est apparue inapte à décrire l'évolution en température de la résistivité de l'aluminium, du sodium et du plomb. En outre elle s'est révélée insuffisante pour les métaux de transition dont la configuration atomique présente une couche d incomplète. Compte tenu de l'existence des niveaux d pour ces métaux il n'est plus possible d'appliquer le modèle des pseudopotentiels. Une approche équivalente due à Evans *et al*. (1971) permet d'étendre la méthode de Faber-Ziman aux métaux de transition. La méthode consiste à remplacer le pseudopotentiel dans la formule de la résistivité par l'expression exacte de la matrice t calculée à partir des déphasages et porte le nom de méthode de Ziman étendue. Cette méthode plus générale est applicable à tous les éléments.

La méthode de Ziman étendue ne fournit pas systématiquement le résultat expérimental et nécessite des corrections au niveau de la densité d'états pour l'aluminium (Ben Abdellah *et al* 2005) et pour le plomb (Ben Abdellah *et al* 2003) alors qu'elle n'a pas été appliquée au sodium à notre connaissance.

Dans le cas des métaux de transition, les calculs surestiment systématiquement la résistivité chez tous les auteurs qui ont utilisé la formule de Ziman et ceci quelles que soient les approximations faites. A première vue cette constatation pose la question de la pertinence de la relation de Ziman lorsqu'il s'agit de l'appliquer aux métaux polyvalents et de transition. Avant d'incriminer le bien fondé de la formule de Ziman il nous semble plus judicieux d'analyser les causes qui obèrent sur le résultat numérique. Parmi celles-ci figure la méconnaissance de la vraie densité d'états ainsi que le manque de cohérence entre les grandeurs reliées aux états électroniques tels que le niveau de Fermi, le potentiel diffuseur et ses déphasages. Au lieu de reprendre une nième étude selon les mêmes démarches déjà abordées par d'autre auteurs nous avons opté pour un traitement entièrement *ab initio* de la conductivité électrique ou encore conductivité de Drude (d.c.). Dans le cas idéal la conductivité d.c. est directement liée à la partie imaginaire de la fonction diélectrique et s'obtient dans la limite $\omega \to 0$. Elle est facilement déduite de la structure de bande électronique par l'intermédiaire du formalisme de Greenwood-Kubo (1957, 1958).

Pour effectuer notre étude sur l'Al, le Na, le Pb et le Mn nous avons adopté le code *SIESTA* qui en raison de sa base flexible de fonctions double zéta est susceptible de produire une densité d'états correcte pour les quatre éléments. L'objectif est de montrer qu'avec la relation de Greenwood-Kubo nous obtenons des résultats satisfaisants pour les trois métaux considérés comme problématiques dans l'approche Ziman avec pseudopotentiel ainsi que pour le manganèse.

L'accord avec les données expérimentales est un test qui valide l'aptitude du code *SIESTA* à traiter les métaux simples, les métaux polyvalents légers et lourds et les métaux de transition.

Le présent mémoire se compose des chapitres suivants :

* Dans le premier chapitre sont présentés les notions et le formalisme nécessaire à l'étude du transport électronique. Dans le cas général, il convient de passer par une approche purement quantique: la formule de Kubo-Greenwood. Le chapitre est complété par les aspects numériques et techniques qui interviennent dans la simulation numérique.

Le cadre théorique dans lequel a été effectué ce travail et les principes fondateurs de la théorie de la fonctionnelle de densité sont exposés dans le deuxième chapitre. Les approximations du terme d'échange corrélation couramment utilisées y sont recensés.

Dans le troisième chapitre nous présentons le concept du pseudopotentiel qui sert à mettre en œuvre le développement numérique du formalisme.

Le quatrième chapitre est consacré au calcul *ab initio* de la résistivité de l'aluminium, du sodium et du plomb liquides. L'étude de la résistivité du manganèse en phase liquide par la méthode de Ziman et de Greenwood-Kubo est présentée dans le dernier chapitre.

Bibliographie

Desjarlais M P, Kress J D and Collins L A 2002 *Phys. Rev.* E **66** 025401

Ben Abdellah A, Gasser J G and Grosdidier B 2005 *Phil. Mag.* **85** 1949-66

Ben Abdellah A, Gasser J G, Makradi A, Grosdidier B and Hugel J 2003 *Phys. Rev.* B **68** 184201

Evans R, Greenwood D A and Lloyd P 1971 *Lett*. **35A** 57.

Faber T E and Ziman J M 1965 ; *Phil. Mag*. **11** 153.

Greenwood D A 1958 *Proc. Phys. Soc.* **71** 585-96

Kubo R 1957 *J. Phys. Soc. Japan* **12** 570-86

Recoules V, Clérouin J, Renaudin P, Noiret P and Zérah G 2003 *J. Phys. A: Math. Gen.* **36** 6033-9

Silvestrelli P L, Alavi A and Parrinello M 1997 *Phys. Rev.* B **55** 15515-22

Ziman J M 1961a *Adv. Phys.* **10** 1-56

Ziman J M 1961a *Adv. Phys.* **10** 1-56.

Ziman J M 1961b *Phil. Mag.* **6** 1013-34

Zrouri H, Hugel J, Makradi A and Gasser J G 2001. *Phys. Rev. B* **64** 094202

.

Première partie

Théories, méthodologies et aspects Techniques

Nous présentons dans cette partie les notions et les formalismes qui sont à la base de l'étude du transport électronique, pour lequel la grandeur pertinente est la conductivité électrique. Elle est exprimée par la formule de Greenwood Kubo qui relie la conductivité optique à la partie imaginaire de la fonction diélectrique. La résistivité proprement dite est obtenue à partir de l'inverse de la conductivité optique à fréquence nulle.

Le premier chapitre expose en détail les théories des phénomènes de transport dans l'approche classique et quantique, l'organisation du calcul ainsi que la façon d'obtenir la conductivité électrique à partir de la constante diélectrique, et Les différents aspects de la méthode numérique utilisée.

La théorie du pseudopotentiel et ses types sont bien présentés dans le second chapitre.

Dans le troisième chapitre nous rappelons les fondements de la fonctionnelle de la densité ainsi que ceux de la dynamique moléculaire.

Chapitre 1

Théories du phénomène de transport électronique et les aspects numériques

1.1 Introduction

Nous présentons les notions et le formalisme nécessaire à l'étude du transport électronique. Dans le cas général, il convient de passer par une approche purement quantique: la formule de Kubo-Greenwood est particulièrement adaptée puisqu'elle permet d'exprimer de manière exacte la conductivité du système, à fréquence nulle ou non nulle, en fonction des propriétés de ses états électroniques. Cette dernière est reliée à la conductivité optique du système.

Le chapitre est essentiellement consacré au rappel des modèles théoriques qui permettent d'exprimer la conductivité optique. Il est complété par les aspects numériques et techniques qui interviennent dans la simulation numérique.

1.2 Structure électronique des liquides

De nombreuses méthodes ont été développées pour calculer la structure électronique des solides, toutes prenant en compte la périodicité du réseau. Elle permet de réduire la dimension de l'hamiltonien à résoudre numériquement.

Parmi les méthodes on peut distinguer entre celles qui utilisent le vrai potentiel de celles qui sont basées sur un pseudopotentiel.
Ces résultats initialement appliquées aux solides parfaits ont ensuite été étendues aux systèmes désordonnés. Dans notre étude sur les liquides nous avons porté notre choix sur une méthode de pseudopotentiel.

1.2.1 Métaux liquides et la théorie du pseudopotentiel

Le problème théorique fondamental de la physique des liquides est de décrire l'organisation intime des ions et des électrons qui sont à l'origine de leurs propriétés électroniques. La mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger :

$$H\psi = E\psi \tag{1.1}$$

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

$$H = \mathrm{T}_n + \mathrm{T}_e + V_{nn} + V_{ne} + V_{ee} \tag{1.2}$$

T_n est l'énergie cinétique des noyaux, V_{nn} l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux, V_{ne} l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons, V_{ee} l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons et T_e l'énergie cinétique des électrons.
La solution de l'équation (1.1) avec l'hamiltonien du système conduit à la résolution d'un problème à N corps.

Un des problèmes lié à la résolution de l'équation (1.1) est la description des termes qui constituent l'énergie potentielle. Dans notre travail nous utilisons pour des raisons pratiques non pas un potentiel tout électron, mais un pseudopotentiel.

La méthode des pseudopotentiels, que nous allons détailler dans le chapitre suivant, fut introduite par Fermi en 1934 pour étudier les états atomiques des couches minces (Harison et Ciraci 1974, Cohen et Chelikosky 1988). L'année suivante, Hellman proposa d'appliquer cette méthode au calcul des niveaux énergétiques des atomes des métaux alcalins. Cependant, c'est à partir de 1950 que son utilisation fut généralisée et ceci grâce à Philips et Kleinman en 1959 qui ont introduit la méthode des ondes planes orthogonalisées (O.P.W). L'intérêt de cette méthode est que seuls les électrons de valence sont pris en compte. Les électrons du cœur sont supposés « gelés » et uniquement les électrons de valence se déplacent dans un potentiel électronique. Dans cette approche l'interaction électron-ion dans le métal est exprimée en fonction d'un potentiel effectif appelé pseudopotentiel. Si ce dernier est faible, on peut utiliser la théorie des perturbations (Faber 1972).

1.2.2 Théorie électronique quantique

La théorie quantique des électrons dans un métal, peut s'exprimer par le formalisme des pseudopotentiels. La distribution des électrons du cœur dans les métaux simples (alcalins) est la même que pour les atomes libres, et les électrons de conduction résultent des électrons des orbitales s et p des couches externes. Dans l'étude des interactions électrons-ion, l'énergie potentielle d'un électron est exprimée en fonction des potentiels des ions $w(\vec{r})$ à symétrie sphérique. Si les N ions sont localisés aux points $\vec{R}_1, \vec{R}_2, \ldots, \vec{R}_N$, le potentiel total $W\left(\vec{r}\right)$ est de la forme :

$$W(\vec{r}) = \sum_{j=1}^{N} w\left(\left|\vec{r} - \vec{R}_j\right|\right) \tag{1.3}$$

où $\vec{R}_j$ est la position du $j^{ème}$ ion.

On suppose que les électrons sont confinés dans une boîte cubique, et sont libres et indépendants (sans interaction coulombienne entre eux mais régis par le principe de Pauli), le potentiel des électrons de valence est constant à l'intérieur du métal.

La fonction d'onde Ψ d'un électron de position r satisfait l'équation de Schrödinger :

$$H\Psi = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + W\left(\vec{r}\right)\right]\Psi = E\Psi \tag{1.4}$$

où Ψ est la fonction d'onde de l'électron,

E est l'énergie de l'électron, H est l'hamiltonien,

∇^2 est l'opérateur laplacien, et $-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$ est l'énergie cinétique de l'électron.

Dans le cas des électrons libres, la fonction d'onde est décrite par une onde plane de vecteur d'onde $\vec{k}$ et de position $\vec{r}$. Cette approximation des électrons indépendants, rend l'équation de Schrödinger simple à résoudre, et en prenant une fonction d'onde plane on a :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi_k^0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\psi_k^0 = E_k^0\Psi_k^0. \tag{1.5}$$

Si les électrons se trouvent dans une boîte cubique de volume Ω, la fonction d'onde normalisée est :

$$\Psi_k^0 = \frac{1}{\sqrt{\Omega}}e^{ikr} \tag{1.6}$$

Nous rappelons que la probabilité de transition par unité de temps pour qu'un électron passe sous l'influence d'un potentiel perturbateur $W\left(\vec{r}\right)$, d'un état $\vec{k}$ à l'état $\vec{k}'$ (tous les deux sont sur la surface de Fermi) a été exprimé au premier ordre. L'élément de matrice du potentiel responsable de la transition s'écrit alors :

$$\left\langle \vec{k}' \middle| W \middle| \vec{k} \right\rangle = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \exp\left[-i \vec{k}' \vec{r} \right] W(r) \exp\left[i\vec{k}\vec{r} \right] dr^3 . \qquad (1.7)$$

1.3 Equations de transport électronique

Pour étudier les propriétés de transport d'un liquide, on cherche souvent à construire, puis à résoudre une « équation de transport » satisfaite par la fonction de distribution des particules du système. Par exemple, le comportement d'un gaz classique de particules libres est régit par l'équation de Boltzmann. Lorsque les particules forment un « liquide quantique » (par exemple les électrons d'un métal à basse température), l'équation de transport devient délicate à établir, car il faut tenir compte d'une part, des effets quantiques, d'autre part, de l'interaction entre les particules.

De nombreux auteurs se sont intéressés au problème de l'équation de transport pour un système quantique. Kohn et Luttinger (1957), puis parallèlement Greenwood (1958) dérivent l'équation de transport à partir de l'équation de mouvement de la matrice densité.

1.3.1. Equation de Boltzmann

Les propriétés de transport électronique s'expriment à l'aide de la fonction de distribution $f\left(\vec{r}, \vec{k}, t\right)$ où $\vec{r}$ et $\hbar\vec{k}$ sont respectivement la position et la quantité de mouvement des électrons. Elle obéit à l'équation de Boltzmann, discutée dans de nombreux ouvrage (Barnard 1972), (Smith *et al* 1967), et qui s'écrit :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll} = \frac{\partial f}{\partial t} + \dot{\vec{r}} \cdot \vec{\nabla}_r f + \dot{\vec{k}} \cdot \vec{\nabla}_k f \qquad (1.8)$$

f représente la probabilité d'occupation des états électroniques. A l'équilibre cette fonction ne dépend que de l'énergie E et est décrite par la fonction de Fermi-Dirac :

$$f_o = \frac{1}{\exp\left\{(E-\mu)/k_B T\right\} + 1} \qquad (1.9)$$

où μ est le potentiel électrochimique, k_B la constante de Boltzmann et T la température absolue.

Lorsqu'on applique un champ électrique ou un gradient de température on postule que la fonction f prend la forme :

$$f = f_o + g \qquad (1.10)$$

où g est petit devant la distribution à l'équilibre f_o.

Lorsqu'on perturbe le système, les collisions le ramènent à l'équilibre avec une constante de temps τ qui satisfait la relation:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll} = -\frac{f - f_o}{\tau} = -\frac{g}{\tau} \qquad (1.11)$$

1.3.2. Temps de relaxation

Le terme de collision $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll}$ s'exprime en fonction des densités de probabilité ($P(\vec{k}',\vec{k})$ et $P(\vec{k},\vec{k}')$ par unité de temps) entre les états $|\vec{k}\rangle$et $|\vec{k}'\rangle$ par la relation :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll} = \frac{\Omega}{8\pi^3}\int\left[f(\vec{k}')P(\vec{k}',\vec{k})\left(1-f(\vec{k})\right)-f(\vec{k})P(\vec{k},\vec{k}')\left(1-f(\vec{k}')\right)\right]d\vec{k}' \quad (1.12)$$

Ω est le volume de l'échantillon.

Le premier terme du second membre représente le nombre d'électrons arrivant à l'état $|\vec{k}\rangle$ à la suite d'une collision. Le second terme concerne le nombre d'électrons qui partent de l'état $|\vec{k}\rangle$ à la suite d'une collision.

$P(\vec{k},\vec{k}') = P(\vec{k}',\vec{k})$ pour les collisions élastiques. Il vient :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll} = \frac{\Omega}{8\pi^3}\int P(\vec{k},\vec{k}')\left(f(\vec{k}')-f(\vec{k})\right)d^3k' \quad (1.13)$$

Dans un métal liquide, les surfaces d'égale énergie sont sphériques et les transitions n'affectent que les électrons situés au voisinage du niveau de Fermi, d'où l'égalité suivante :

$k = k' = k_F$ (k = $|\vec{k}|$ = *norme* du vecteur $\vec{k}$)

A l'aide de (1.10), le terme de collision s'écrit :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll} = \frac{\Omega}{8\pi^3}\int P(\vec{k},\vec{k}')\left[g(\vec{k}')-g(\vec{k})\right]\mathrm{d}^3k' \quad (1.14)$$

or $$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll} = -\frac{g_k}{\tau} \qquad (1.15)$$

d'où

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\Omega}{8\pi^3}\int P(\vec{k},\vec{k}')\left(1-\frac{g(\vec{k}')}{g(\vec{k})}\right)d^3k' \qquad (1.16)$$

En régime stationnaire $\left(\frac{\partial f}{\partial t}=0\right)$ et si la température est constante, l'équation de Boltzmann s'écrit :

$$\dot{\vec{k}}\vec{\nabla}_k f = -\frac{g(k)}{\tau(k)} \qquad (1.17)$$

avec:

$$\vec{\nabla}_k f = \vec{\nabla}_k f_o = \left(\partial f \big/ \partial E\right)\vec{\nabla}_k E = \hbar\left(\partial f \big/ \partial E\right)\vec{V}_k \qquad (1.18)$$

En exprimant la vitesse $\vec{V}_k$ et la force agissant sur un électron :

$$\vec{V}_k = \frac{1}{\hbar}\vec{\nabla}_k E \quad \text{et} \quad \vec{F} = \hbar\dot{\vec{k}} = e\vec{\zeta}$$

Il vient :

$$g(k) = -\tau(k)e\left(\frac{\partial f_o}{\partial E}\right)\vec{E}\vec{V}_k \qquad (1.19)$$

Dans le cas isotrope, et si le champ électrique est dirigé suivant $\vec{ox}$:

$$g(k) = -\tau e\left(\frac{\partial f_o}{\partial E}\right)E_x V_x \qquad (1.20)$$

$$= -\frac{\tau e\hbar E_x}{m^*}\left(\frac{\partial f_o}{\partial E}\right)k_x$$

L'expression du temps de relaxation devient :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\Omega}{8\pi^3}\int P(\vec{k},\vec{k}')\left(1-\frac{k_x}{k'_x}\right)d^3k' \qquad (1.21)$$

En désignant par θ l'angle entre les vecteurs $\vec{k}$ et $\vec{k}'$ (fig (1.1)), l'expression (1.21) s'écrit:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\Omega}{8\pi^3}\int P(\theta)(1-\cos\theta)\sin\theta d\theta k'^2\, dk' \qquad (1.22)$$

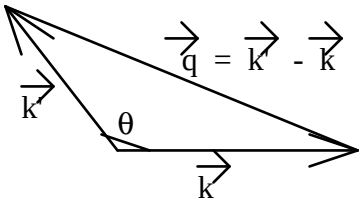


Figure (1.1) : $\vec{q} = \vec{k}' - \vec{k}$ est le vecteur de diffusion.

La densité de probabilité de transition par unité de temps peut être donnée par la théorie du perturbations dépendantes du temps. Le temps de relaxation se met sous la forme:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{k_f\, m\,\Omega}{2\pi\hbar^3}\int_0^{\pi}\left|\left\langle \vec{k}'\middle|W\middle|\vec{k}\right\rangle\right|^2 (1-\cos\theta)\sin\theta d\theta \qquad (1.23)$$

(W est le potentiel diffuseur qui agit sur l'électron de masse m)

L'expression (1.22) peut s'écrire en fonction du vecteur de diffusion $\vec{q} = \vec{k}' - \vec{k}$:

$$\frac{1}{\tau}=\frac{k_F m\Omega}{2\pi^3\hbar^3}\int 8\left|\left\langle \vec{k}+\vec{q}\left|W\right|\vec{k}\right\rangle\right|^2\left(\frac{q}{2k_F}\right)^3 d\left(\frac{q}{2k_F}\right) \qquad (1.24)$$

1.3.3. Théorie de Ziman

Elle est basée sur la méthode semi-classique de Boltzmann. Quand on applique un champ extérieur $\vec{E}$ à un conducteur homogène maintenu à température constante, les électrons libres du métal, soumis à la force électrique $e\vec{E}$, sont animés d'un mouvement directionnel. La densité du courant ainsi crée s'écrit :

$$\vec{J}=\frac{e}{4\pi^3}\int f\vec{V}d^3k \qquad (1.25)$$

Or $f = f_o + g$ et par conséquent:

$$\vec{J} = \frac{e}{4\pi^3}\left(\int f_o\vec{V}d^3k + \int g\vec{V}d^3k\right) \qquad (1.26)$$

La première intégrale est nulle, car la vitesse est une fonction impaire de $\vec{k}$ alors que f_o est une fonction paire de $\vec{k}$ d'où :

$$\vec{J} = \frac{e}{4\pi^3}\int g\vec{V}d^3k \qquad (1.27)$$

substituons g par l'expression (1.19):

$$\vec{J} = \frac{e}{4\pi^3}\int e\tau\vec{V}\,(\vec{V}.\vec{\zeta})\left(-\frac{\partial f_o}{\partial E}\right)d^3k \qquad (1.28)$$

Or $d^3k = \frac{dsdE}{\hbar|\vec{V}|}$ donc:

$$\vec{J} = \frac{e^2}{4\pi^3\hbar}\int_o^{\infty}\int \tau\vec{V}\,(\vec{V}.\vec{\zeta})\left(-\frac{\partial f_o}{\partial E}\right)\frac{dsdE}{|\vec{V}|} \tag{1.29}$$

où $\left(-\frac{\partial f_o}{\partial E}\right)$ se comporte approximativement comme une distribution de Dirac *:*

$$\left(-\frac{\partial f_o}{\partial E}\right) \approx \delta(E-\mu_0) \tag{1.30}$$

Il vient :

$$\vec{J} = \frac{e^2}{4\pi^3\hbar}\int_{s.d.f}\tau\vec{V}\frac{\vec{V}.\vec{\zeta}}{|\vec{V}|}ds \tag{1.31}$$

Si le liquide est isotrope et $\vec{\zeta}$ dirigé suivant $\vec{OX}$ on a : $\zeta_x = \zeta$

$$\left[\vec{V}\left(\vec{V}.\vec{\zeta}\right)\right]_x = V_x^2\zeta = \frac{1}{3}V^2\zeta \tag{1.32}$$

d'où :

$$\vec{J} = \frac{e^2}{12\pi^3\hbar}\int_{s.d.f}\tau V\vec{\zeta}\,ds \tag{1.33}$$

et comme

$$\vec{J} = \sigma\vec{\zeta}$$

Il vient

$$\sigma = \frac{e^2}{12\pi^3\hbar}\int_{s.d.f}\tau V_F\,ds \tag{1.34}$$

Dans l'hypothèse des électrons libres, on peut écrire :

$$\sigma = \frac{e^2 \tau_F k_F^3}{3\pi^3 m} \tag{1.35}$$

et par conséquent :

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{3\pi^3 m}{e^2 k_F^3} \frac{1}{\tau} \tag{1.36}$$

ou encore

$$\rho = \frac{m}{ne^2} \frac{1}{\tau} \tag{1.36}$$

Avec : $n = \frac{k_F^3}{3\pi^2}$ est le nombre d'électrons par unité de volume.

En remplaçant $\frac{1}{\tau}$ par l'expression (1.24), il vient :

$$\rho = \frac{3\pi m^2 \Omega}{k_F^2 e^2 \hbar^3} \int_0^1 4 \left| \left\langle \vec{k} + \vec{q} \left| W \right| \vec{k} \right\rangle \right|^2 \left(\frac{q}{2k_F} \right)^3 d\left(\frac{q}{2k_F} \right) \tag{1.37}$$

L'élément de matrice $\left\langle \vec{k} + \vec{q} \left| W \right| \vec{k} \right\rangle$ est difficile à calculer dans le cas ou W est le vrai potentiel et ou $\left\langle \vec{k} + \vec{q} \right|$ et $\left\langle \vec{k} \right|$ sont les vraies fonctions d'onde des électrons. Pour cela on utilise la méthode du pseudo-potentiel dans laquelle les vraies fonctions d'ondes sont remplacées par des pseudo fonctions d'ondes planes soumises à un pseudo-potentiel tout en conservant le spectre d'énergie.

Nous remplaçons dans l'équation (1.7) $\vec{k}'$ par $\vec{k} + \vec{q}$ nous pouvons écrire :

$$\left\langle \vec{k}+\vec{q}\left|W\right|\vec{k}\right\rangle = \frac{1}{\Omega}\int_{\Omega}\exp\left[-i\left(\vec{k}+\vec{q}\right)\vec{r}\right]W(r)\exp\left[i\vec{k}\vec{r}\right]d\Omega \tag{1.38}$$

Avec $W(r)=\sum_j w\left(r-R_j\right)$ par conséquent :

$$\begin{aligned}\left\langle \vec{k}+\vec{q}\left|W\right|\vec{k}\right\rangle &= \frac{1}{\Omega}\int \exp\left[-i\left(\vec{k}+\vec{q}\right)\vec{r}\right]\sum_j w\left(r-R_j\right)\exp\left[i\vec{k}\vec{r}\right]d\Omega \\ &= \frac{1}{\Omega}\sum_j \exp\left[-i\vec{q}\vec{R}_j\right]\int \exp\left[-i\left(\vec{k}+\vec{q}\right)\vec{r}\right]w(r)\exp\left[i\vec{k}\vec{r}\right]d\Omega \\ &= \left[\frac{1}{N}\sum_j \exp\left[-i\vec{q}\vec{R}_j\right]\right]\left[\frac{N}{\Omega}\int \exp\left[-i\left(\vec{k}+\vec{q}\right)\right]w(r)\exp\left[i\vec{k}\vec{r}\right]d\Omega\right]\end{aligned} \tag{1.39}$$

Dans cette nouvelle expression, l'élément de matrice s'écrit sous la forme d'un produit de deux termes :

- Le premier, appelé facteur de structure $S(q)=\frac{1}{N}\sum_j \exp\left[-i\vec{q}\vec{R}_j\right]$ ne dépend que de la position des ions.

- Le second : $U(q)=\frac{N}{\Omega}\int \exp\left[-i\left(\vec{k}+\vec{q}\right)\vec{r}\right]w(r)\exp\left[i\vec{k}\vec{r}\right]d\Omega$ appelé facteur de forme, est indépendant de la position individuelle des ions.

Posons

$$a(q)=\frac{1}{N}\left|\sum_j \exp\left[-i\vec{q}R_j\right]\right|^2 = N\left|S(q)\right|^2 \tag{1.40}$$

La fonction a(q) est appelé fonction d'interférence**.**

On obtient

$$\left|\left\langle \vec{k}+\vec{q}\left|W\right|\vec{k}\right\rangle\right|^2 = \frac{1}{N}a(q)\left|U(q)\right|^2 \tag{1.41}$$

Les expressions (1.7) et (1.10) deviennent :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{k_F m\Omega}{\pi^3 \hbar^3 N} \int_0^1 a(q)|U(q)|^2 4\left(\frac{q}{2k_F}\right)^3 d\left(\frac{q}{2k_F}\right) \tag{1.42}$$

et

$$\rho = \frac{3\pi m^2}{k_F e^2 \hbar^3} \frac{\Omega}{N} \int_0^1 a(q)|U(q)|^2 4\left(\frac{q}{2k_F}\right)^3 d\left(\frac{q}{2k_F}\right) \tag{1.43}$$

C'est la ''formule de Ziman'' qui permet de calculer la résistivité des métaux liquides.

La théorie de Ziman (1967) a connu un grand succès pendant plusieurs années. Mais nous devrions noter qu'il ya un certain nombre d'approximation et de prétentions qui ont été dans cette théorie, et dans lesquelles nous n'avons aucun droit de sentir la confiance totale. Certains entre eux résulte de l'utilisation du formalisme de pseudopotentiel : est il sur, par exemple, de traiter les pseudopotentiels des ions adjacents comme additifs ? et ainsi de suite. En conclusion la théorie de Ziman est une méthode traditionnelle, qui ne rend pas toujours compte de la réalité expérimentale. Et basée sur l'équation semi-classique de Boltzmann qui reste limitée.
Dans le paragraphe au-dessous une approche alternative au calcul est décrite, qui permet à plusieurs de ces questions d'être répondues et qui mène à une discussion des propriétés optiques du métal liquide

1.3.4 Cas général : formule de Kubo-Greenwood

La formule de Kubo-Greenwood (1957) est une expression exacte de la conductivité d'un système à une température quelconque. La conductivité est obtenue par la théorie de la réponse d'un système à une petite perturbation, en fonction des propriétés de ce système à l'équilibre thermique.

Nous donnons ici les principales étapes d'une démonstration assez simple de la formule de Kubo-Greenwood, due à Mott (1967).

La méthode de Mott consiste à calculer la puissance moyenne absorbée par le système lorsqu'il est soumis à un champ électrique sinusoïdal. Le champ électrique est considéré comme une petite perturbation de l'hamiltonien qui provoque des transitions entre les états électroniques. Les probabilités de transition sont calculées au premier ordre de perturbation et l'on en déduit l'énergie gagnée par unité de temps par le système.

On suppose qu'il y a dans tout le système un champ électrique macroscopique de pulsation ω , d'amplitude E_0 et orienté suivant l'axe (ox) :

u_x : vecteur unitaire suivant x

$$E(x) = E_0 \cos(\omega t) u_x \tag{1.44}$$

Dans la jauge de Coulomb $(\vec{\nabla}.\vec{A} = 0)$, on a $\vec{E} = -\frac{\partial \vec{A}}{\partial t}$

D'où le potentiel vecteur :

$$\mathrm{A(t)} = -\frac{E_0}{2i\omega}(e^{i\omega t} - e^{-i\omega t})u_x \tag{1.45}$$

On en déduit, au premier ordre en E_0 , la perturbation de l'hamiltonien $\hat{H}$:

$$\delta\hat{H}(t) = \frac{2e\,P.\hat{A}(t)}{2m} = eV.\hat{A}(t) = -\frac{E_0}{2i\omega}(e^{i\omega t} - e^{-i\omega t})\hat{V}_x\,, \tag{1.46}$$

Où $\hat{V}_x$ est l'operateur vitesse dans la direction x. $\delta\hat{H}(t)$ provoque des transitions entre les états propres de l'hamiltonien non perturbé $\hat{H}$.

Au premier ordre, la probabilité de transition $P_{n,m}$ d'un état propre $|\Psi_n\rangle$ à l'instant 0 vers un état propre $|\Psi_m\rangle$ à l'instant t est:

$$P_{nm} = \frac{2\pi}{\hbar}\left|\langle\Psi_m|\delta\hat{H}|\Psi_n\rangle\right|^2 \left[\delta(E_m - E_n + \hbar\omega) + \delta(E_m - E_n - \hbar\omega)\right] \tag{1.47}$$

E_n et E_m sont les valeurs propres associées aux vecteurs propres $|\Psi_n\rangle$ et $|\Psi_m\rangle$.

On a donc deux types de transitions, correspondant respectivement à une perte ou un gain d'énergie $\hbar\omega$.

Nous remplaçons $\delta\hat{H}$ par son expression et nous obtenons :

$$P_{nm} = \frac{2\pi}{\hbar}\left(\frac{eE_0}{2\omega}\right)^2 \left|\langle \Psi_m | V | \hat{\Psi}_n \rangle\right|^2 \left[\delta(E_m - E_n + \hbar\omega) + \delta(E_m - E_n - \hbar\omega)\right] \qquad (1.48)$$

Le premier terme $\frac{eE_0}{2i\omega}e^{-i\omega t}$ dans l'expression de $\delta\hat{H}$ induit des transitions avec absorption de la quantité d'énergie $\hbar\omega$, alors que la perturbation $\frac{eE_0}{2i\omega}e^{i\omega t}$ provoque l'émission de $\hbar\omega$. Puisque la perturbation doit être réelle nous faisons la somme des deux termes d'absorption et d'émission, mais le choix des états initial et final sélectionnent qu'il faut considérer. Si l'état initial est l'état fondamental, le terme d'émission disparait de l'expression de la probabilité transition. Ainsi seulement le terme d'absorption doit être considéré en discutant le spectre optique d'excitation d'un cristal à l'état fondamental. Le terme d'émission dans l'expression précédente es approprié en discutant l'émission radiative due aux électrons qui sont initialement excités. Donc nous négligeons l'émission en mettant le signe approprié dans l'argument de la fonction delta. L'expression devient :

$$P_{nm} = \frac{2\pi}{\hbar}\left(\frac{eE_0}{2\omega}\right)^2 \left|\langle \Psi_m | V | \hat{\Psi}_n \rangle\right|^2 \left[\delta(E_m - E_n - \hbar\omega)\right] \qquad (1.49)$$

Pour calculer la puissance totale P absorbée par le système, on somme la contribution de toutes les transitions possibles, en tenant compte des taux d'occupation des états de départ et arrivée, donnés par la fonction de distribution de Fermi-Dirac f. On ajoute aussi un facteur 2 dû à la dégénérescence de spin.

$$\mathrm{P} = \frac{\pi e^2 {E_0}^2}{\hbar\omega^2}\left[\hbar\omega \sum_{n,m}(f(E_n) - f(E_m))\left|\langle \Psi_m | \hat{V}_x | \Psi_n \rangle\right|^2 \delta(E_m - E_n - \hbar\omega)\ \right] \qquad (1.50)$$

Après une permutation d'indices dans la première somme, on obtient :

$$\mathrm{P} = \pi e^2 \hbar {E_0}^2 \sum_{n,m} \frac{f(E_n) - f(E_m)}{\hbar\omega}\left|\langle \Psi_m | \hat{V}_x | \Psi_n \rangle\right|^2 \delta(E_n - E_m - \hbar\omega) \qquad (1.51)$$

La partie réelle de la conductivité $\sigma(\omega)$ est obtenue en divisant cette puissance par le volume V du système et par la valeur moyenne $\frac{{E_0}^2}{2}$ de $E^2(t)$. On obtient finalement la formule de Kubo- Greenwood.

$$\sigma(\omega,k)=\frac{2\pi e^2\hbar}{V}\sum_{m,n}\frac{f(E_n)-f(E_m)}{\hbar\omega}\left|\langle\Psi_m|\hat{V}_x|\Psi_n\rangle\right|^2\delta(E_m-E_n-\hbar\omega) \qquad (1.52)$$

$$\sigma(\omega)=\sum_k\sigma(\omega,k).W(k) \qquad (1.53)$$

Avec $W(k)$ poids associé au point k de la zone de Brilloin.

1.3.5 Conductivité généralisée diélectrique

La conductivité optique $\sigma(\omega)$ peut être obtenue à partir de la partie imaginaire ε_2 de la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega,q)$:

$$\sigma(\omega)=\varepsilon_0\omega\varepsilon_2(\omega,q\to 0). \qquad (1.54)$$

où q est le vecteur diffusion

L'expression de $\varepsilon(\omega,q)$ démontrée par Maksimov *et al* (1988) est le suivante :

$$\varepsilon(\omega,q)=1+\frac{8\pi e^2}{\Omega q^2}\sum_{k,n,m}\frac{\left|\langle k+q,n|e^{iqr}|k,m\rangle\right|^2\left(f_{k,m}-f_{k+q,n}\right)}{E_{k,m}-E_{k+q,n}+\hbar\omega+i\delta}, \qquad (1.55)$$

δ est une constante pour éviter le problème de divergence.

$E_{k,n}$ est l'énergie de l'état n de vecteur d'onde k , $f_{k,n}$ la fonction de distribution de Fermi et les $|k,n\rangle$ sont les fonctions de Kohn-Sham associées aux énergies $E_{k,n}$.

Pour les métaux (Ehrenreich et Philipp 1962) ont décomposé la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ en deux parties indépendantes dont l'une est due à l'absorption par les électrons « quasi libres » de conduction à l'intérieur d'une bande (absorption intrabande $\varepsilon_2^{\,\text{int ra}}$, Scultz 1957), et dont l'autre $\varepsilon_2^{\,IB}$ provient des électrons liés passant d'une bande à une autre (absorption interbande $\varepsilon_2^{\,IB}$). Les deux contributions constituent la fonction diélectrique, qui dans la limite $q \to 0$, s'écrit (Uspenski *et al* 1983) :

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i/\tau)} + \frac{8\pi e^2 \hbar^2}{3m^2(2\pi)^3} \int dk \sum_{n \neq m} \frac{2 f_{k,n}(1 - f_{k,m}) \left| \langle k,n | p | k,m \rangle \right|^2}{(E_{k,m} - E_{k,n}) + \left[(E_{k,m} - E_{k,n})^2 - (\hbar\omega)^2 + i\delta \right]}, \tag{1.56}$$

La contribution intrabande correspond à la partie droite de la première ligne :

$$\varepsilon^{\text{int ra}}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i/\tau)} \tag{1.57}$$

C'est un nombre complexede la forme :

$$\varepsilon^{\text{int ra}}(\omega) = \varepsilon_1^{\text{int ra}}(\omega) + i\varepsilon_2^{\text{int ra}}(\omega) \tag{1.58}$$

Dans le théorème de l'électron libre de Drude, l'apport de la contribution intrabande à la conductivité d.c (contribution de Drude) noté σ^D sz mzt sous la forme :

$$\sigma^D = \frac{\omega_p^2 / \tau}{\omega^2 + 1/\tau^2}. \tag{1.59}$$

Cette fonction de type lorentzienne maximal pour $\omega = 0$ est gouvernée par deux paramètres, la fréquence plasma ω_p et le temps de relaxation τ.

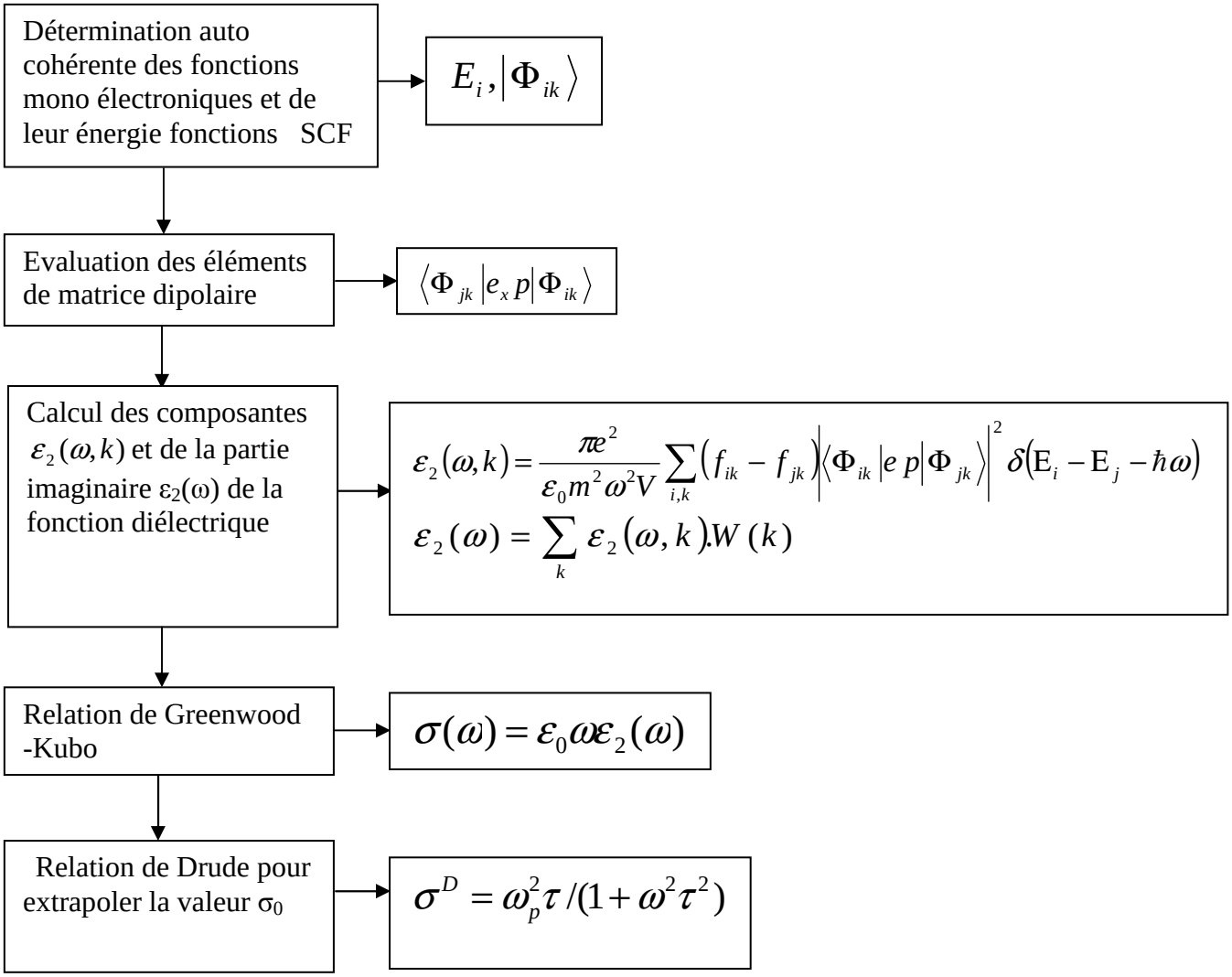
La fréquence plasma ω_p est liée à la vitesse de Fermi, et se calcule par l'expression:

$$\omega_p^2 = \frac{8\pi e^2}{3\Omega} \sum_{k,n} \left| \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E_{k,n}}{\partial k} \right|^2 \delta\left(E_{k,n} - E_F\right). \tag{1.60}$$

1.4. Méthode numérique

1.4.1 Schéma de principe

Pour obtenir la conductivité selon les premiers principes nous devons organiser le calcul selon le schéma figurant ci après.



L'étape importante est la résolution de l'équation de Kohn-Sham qui fournit les fonctions monoélectroniques et leurs énergies associées. Pour cette résolution nous décrivons l'interaction électron-ions par des pseudos potentiels qui se présentent dans une version locale et non locale.

Dans notre étude nous avons calculé la conductivité optique en employant l'approche propre aux métaux donnée par l'expression (1.53) et la relation générale (1.54) de ce chapitre.

1.4.2 Correction des éléments de matrice dipôlaire

Lorsqu'on évalue les éléments de matrice dipolaire avec l'opérateur $\hat{p}$ il est indispensable d'apporter une correction à ces éléments de matrice si on utilise un pseudo potentiel non local V_{nl}. Ce point est explicité dans la relation 4.7 dans le chapitre 4 et provient de la dépendance du pseudopotentiel de l'orbitale considérée.

Il y a deux manières de calculer les éléments de matrice dipolaire. Soit on les exprime à l'aide de l'opérateur $\hat{r}$ auquel cas on n'a pas de correction à effectuer. Soit on passe par l'operateur $\hat{p}$ auquel cas il faut tenir compte d'un terme correctif. Ce dernier s'exprime par le biais du commutateur (Starace 1971) du potentiel non local et s'écrit :

$$R = P + \frac{1}{\hbar\omega} z\left\langle \Psi_f \left| \left[V_{nl}, r \right] \right| \Psi_i \right\rangle \qquad (1.61)$$

R et P sont les éléments de matrice calculées respectivement avec l'opérateur position $\hat{r}$ et l'opérateur impulsion $\hat{p}$. $\vec{z}$ est le vecteur unitaire de la direction du champ électrique et V_{nl} le pseudo potentiel non local.

1.5. Aspects techniques

La plupart de nos calculs sont réalisés avec le code *SIESTA* (Ordejòn *et al* 1996), qui n'a jamais été utilisé jusqu'à ce jour dans le calcul de transport électronique. Les concepteurs du code affirment qu'il permet de faire des calculs plus rapides et avec une bonne précision du fait de l'utilisation d'une base d'orbitales atomiques et de boîtes de simulation de quelques

dizaines d'atomes. Le code utilise la dynamique moléculaire ce qui permet le calcul de configurations relaxées.

Le code *SIESTA* utilise un pseudo-potentiel pour représenter de façon efficace les interactions électron-ion. Chaque type d'atome a son propre pseudo-potentiel. Ce pseudo-potentiel est généré pour reproduire les propriétés de diffusion des ondes électroniques des atomes isolés.

Les points importants qui conditionnent la qualité et le coût du calcul sont : la taille de la supercellule, le nombre de points k et la base.

1.5.1 Taille de la super cellule

Un des problèmes qui se posent pour les calculs de structure électronique des systèmes non ordonnés est le choix de la taille de la supercellule. Elle est conditionnée par les moyens informatiques à disposition et le problème physique à traiter.

Lorsqu'on traite les calculs avec des potentiels empiriques on n'a pas besoin de restreindre grandement la taille de la cellule. Au contraire, les calculs ab-initio sont beaucoup plus longs à cause de la détermination autocohérente des potentiels. Dans ce cas la taille des super cellules devient très vite limitée (de l'ordre de quelques dizaines d'atomes). En général on s'appuie sur le critère de convergence de l'énergie totale pour déterminer une taille raisonnable de cellule. Comme la rapidité de la convergence dépend de la taille de la supercellule, on a tout intérêt à choisir des cellules réduites à qualité de résultat égal.

L'autre aspect, celui de la convergence des résultats vers une limite en fonction de la taille de la cellule est déterminé en considérant la valeur asymptotique pour des cellules de taille croissante.

1.5.2 Grille de points k et pseudo-potentiel

La première source d'imprécision sur les résultats est la grille d'échantillonnage de la zone de Brillouin (grille de points k) utilisée dans le calcul. Pour une petite cellule il est raisonnable de prendre un nombre de points k suffisant (correspondant en général à une grille de 8×8×8 suivant les directions des trois translations primitives). Au fur et à mesure que l'on augmente la taille des supercellules on peut réduire la distribution des points k dans la zone de Brillouin. Même dans le cas extrême d'une très grande supercellule il est indiquée de prendre un minimum de 8 points k dans la zone de Brilloin (Alemany 2004).

Cette diminution du nombre de points k avec l'accroissement du volume de la boîte fait que le temps de calcul à convergence comparable croît comme le carré plutôt que comme le cube du nombre d'atomes dans la boîte (Crocombette 2005).
Une autre source d'imprécision provient des pseudo-potentiels utilisés. On note parfois des changements non négligeables (variation d'énergie de quelques dixièmes d'eV) selon la nature des pseudo-potentiels employés. Ainsi des écarts importants entre les pseudos potentiels locaux et non locaux ont été enregistrés (Knider *et al* 2007).

1.5.3 Choix de la base

Le code *SIESTA* utilise une base composée d'orbitales atomiques numériques (Numerical Atomic Orbitals, NAO). Celles-ci s'expriment comme le produit entre des fonctions radiales numériques et des harmoniques sphériques selon :

$$\Phi_{Ilm}(r) = \varphi_{I\ln}(r_I) Y_{lm}(\hat{r_l}) \qquad (1.62)$$

La dépendance radiale $\varphi_{I\ln}(r_I)$ est une fonction multiple-ζ dont la définition est donnée par (Soler *et al* 2002), $Y_{lm}(\hat{r_l})$ est l'harmonique sphérique classique.

En plus des orbitales atomiques de valence, la base est complétée par des orbitales polarisées qui tiennent compte de la déformation du nuage électronique dans la formation des liaisons.
Une possibilité supplémentaire d'amélioration de la base est de prendre des double-ζ (DZ).
Les auteurs du code *SIESTA* ont montré que l'utilisation d'une base minimale (SZ, single zeta) produit des simulations semi-quantitatives, par contre la base double -ζ plus polarisation(DZP) fournit des résultats de haute qualité pour la plupart du système étudié.

1.5.4 Précision globale attendue (meilleurs compromis)

On voit qu'au total les sources d'imprécision dans les calculs ab-initio des propriétés électroniques sont nombreuses. On peut jouer sur certaines d'entre elles pour améliorer la qualité du calcul sans trop l'alourdir (grille de points k …) .
Pour d'autres les améliorations possibles théoriquement sont souvent inaccessibles en pratique comme par exemple la taille de la super cellule. Enfin certaines incertitudes proviennent d'ingrédients à la base des calculs dont l'effet est difficile à quantifier et prévoir (choix du pseudo-potentiel et choix de la fonctionnelle). Ces constatations ne doivent masquer

le fait que les calculs ab-initio restent infiniment plus précis que ceux faits en potentiels empiriques.

Bibliographie

Alemany M M G, Gallego L J and González D J 2004 *Phys. Rev.* B **70** 134206

Barnard R D 1972; Thermoelectricity in metals ans alloys (Taylor Francis LTD, London).

Cohen M L and Chelikosky J R 1988, 'In electronic structure and optical properties of semiconductors', springer series in solid state sciences ed springer new york

Crocombette J P 2005, habilitation, Université de Marne la Vallé

Ehrenreich H and Philipp H R 1962 *Phys. Rev.* **128** 1622-9

Faber T E 1972 *Introduction to the Theory of Liquid Metals* (London: Cambridge University Press)

Greenwood D A 1958 *Proc. Phys. Soc*., t. **71**, p. 585.

Harisan W A and Ciraci S 1974 *Phys. Rev. B* **10** 1516

Knider F, Hugel J and Postnikov A V 2007 *J. Phys.: Condens. Matter* **19** 196105

Kohn W et Luttinger J M 1957 Phys. Rev. , t. 108, p 590 ; 1958, t. 109, p. 189.

Kubo R 1957 *J. Phys. Soc. Japan* **12** 570-86

Maksimov E G, Mazin I I, Rashkeev S N and Uspenski Y A 1988 *J. Phys. F: Met. Phys.* **18** 833-49

Mott N F 1967, Adv. In Physics 16, 49.

Ordejòn P, Artacho E and Soler J M 1996 *Phys. Rev.* B **53** R10441-4.

Phillips J C, and Kleinman L 1959, "New method for calculating wave functions in crystals and molecules," *Phys. Rev.* **116**:287.

Schulz L 1957 *Adv. Phys.* **6** 102-44.

Smith A C, Janak J F and Adler R B 1967. ; Electronic Conduction in Solids (Mc Graw-Hill, New York).

Starace A F 1971, *Phys. Rev. A* **3**, 1242.

Uspenski Y A, Maksimov E G, Rashkeev S N and Mazin I I 1983 *Z. Phys.* **53** 263-70.

Ziman J M 1967 *Adv. Phys*. 16551

Chapitre 2

Théorie du Pseudopotentiel

2.1 Introduction

Il est bien connu que la plupart des propriétés physiques des solides dépendent des électrons de valence beaucoup plus que ceux du cœur, car les premiers sont les seuls à intervenir dans l'établissement des liaisons chimiques. Les fonctions d'onde de valence oscillent rapidement dans la région occupée par les électrons du cœur et ceci est dû au potentiel ionique fort dans cette région. Ces oscillations permettent de conserver l'orthogonalité entre les fonctions d'onde du cœur et celles de valence, "condition oblige" du principe d'exclusion. L'idée fondamentale du "pseudopotentiel" est de remplacer un problème par un autre. L'application primordiale dans la structure électronique, consiste à remplacer le potentiel fort de Coulomb,

provenant des noyaux et des effets des électrons du coeur étroitement liés, par un potentiel ionique effectif agissant sur un ensemble de pseudo-fonctions d'onde, plutôt que sur les vraies fonctions d'onde de valence. La plupart des pseudopotentiels sont construits à partir de calculs sur l'atome isolé impliquant tous les électrons (AE[1] calculations) et ensuite utilisés pour déterminer les propriétés des électrons de valence dans le cas des molécules ou des solides.

2.2 Du potentiel au pseudopotentiel

Un potentiel, une fonction d'onde de valence ainsi que les pseudopotentiels et pseudofonctions d'onde correspondants sont illustrés sur la figure (2.1**)**.

Le pseudopotentiel est idéalement construit, c'est-à-dire que les propriétés de diffusion ou les déphasages pour la pseudofonction d'onde sont identiques aux propriétés de diffusion de l'ion et des électrons du cœur pour les fonctions d'onde de valence. Ceci de façon à ce que les pseudofonctions d'onde n'aient pas de nœuds radiaux dans la région du cœur. Pour chaque nœud que les fonctions de valence possèdent dans la région du cœur, le déphasage total produit par l'ion et les électrons du cœur sera plus grand de π que celui produit par l'ion et les électrons de valence dans la même région. A l'extérieur de la région du cœur, les deux potentiels sont identiques.

[1] Acronyme de All Electron

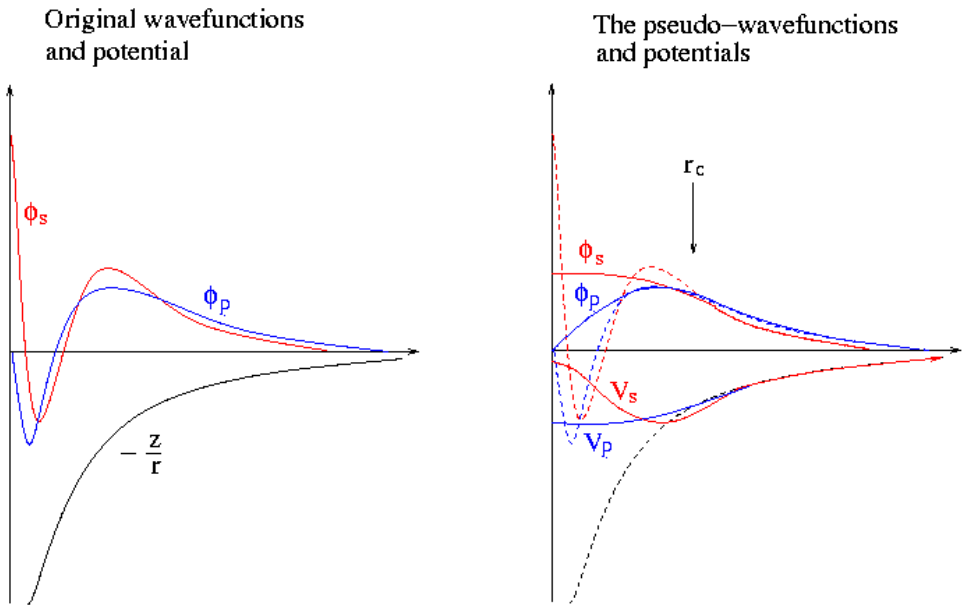


Figure. 2.1: *Schémas représentant : (à gauche) un potentiel (AE), les fonctions d'onde de l'état s et p correspondantes ; (à droite) les pseudopotentiels correspondant à chaque état ainsi que les pseudo-fonctions d'onde respectives. Le rayon pour lequel les fonctions et pseudo-fonctions d'onde se rejoignent est désigné par* r_c .

Le déphasage produit par l'ion est différent pour chaque composante du moment angulaire des fonctions d'onde de valence, de ce fait la diffusion par les pseudopotentiels doit être dépendante du moment angulaire. La forme générale d'un pseudopotentiel est:

$$V_{NL} = \sum_{lm} |lm\rangle V_l \langle lm| \qquad (2.1)$$

$|lm\rangle$ sont les harmoniques sphériques et V_l le pseudopotentiel pour le moment angulaire l.

L'application de cet opérateur sur la fonction d'onde la décompose en harmoniques sphériques, chacune de ces dernières est multipliée par le pseudopotentiel ψ_l^{PS} .

Un pseudopotentiel qui utilise le même potentiel pour toutes les composantes du moment angulaire des fonctions d'onde, est appelé un pseudopotentiel local, ce dernier est uniquement fonction de la distance du noyau. En utilisant un pseudopotentiel local, il est possible de produire arbitrairement les déphasages pour chaque état du moment angulaire. Cependant il y a des limites dans l'ajustement des déphasages pour les différents états du moment angulaire tout en préservant la douceur et la faiblesse des pseudopotentiels. Sans cette dernière particularité du pseudopotentiel, il est difficile de développer les fonctions d'onde en utilisant un nombre raisonnable d'ondes planes.

2.2.1 Pseudopoteniel à norme conservée

Les pseudopotentiels générés par un calcul sur les atomes sont nommés "*ab initio*" parce qu'ils ne sont pas ajustés à l'expérience. Le concept "norme conservée" occupe une place spéciale dans le développement des pseudopotentiels *ab initio*, car il simplifie leurs applications et les rend plus précis et transférable. Dans les calculs de l'énergie totale, l'énergie d'échange-corrélation du système est fonction de la densité électronique. La condition pour laquelle cette énergie est correcte est qu'à l'extérieur de la région du cœur, les pseudo-fonctions d'onde et les fonctions d'onde réelles doivent être identiques. Cette particularité ne s'applique pas seulement dans leur dépendance spatiale mais aussi dans leur amplitude A, de telle sorte qu'elles génèrent la même densité de charge.

Contrairement à l'approche PKA (Phillips et Kleinman 1959 pour le potentiel et Antoncik 1954, 1959 pour la fonction) où les équations sont formulées en fonction de la partie lisse de la fonction de valence $\tilde{\psi}_i^v(r)$ à laquelle s'ajoute une autre fonction, Les pseudo-fonctions à norme conservée $\psi^{ps}(r)$ sont normalisées et sont solutions d'un potentiel modèle choisi afin de reproduire les propriétés de valence d'un calcul tout électron (All Electron). Dans l'application des pseudopotentiels aux systèmes complexes, tels que les molécules, clusters, solides...etc. les pseudo-fonctions de valence satisfont la condition d'orthogonalité.

$$\left\langle \psi_i^{\sigma,ps} \middle| \psi_j^{\sigma',ps} \right\rangle = \delta_{i,j}\delta_{\sigma,\sigma'} \tag{2.2}$$

Ainsi les équations de Kohn Sham ont la forme

$$\left(H_{KS}^{\sigma,ps} - \varepsilon_i^{\sigma}\right)\psi_i^{\sigma,ps}(r) = 0, \tag{2.3}$$

a) Condition de la « norme conservée »

Les caractéristiques nécessaires à la construction d'un bon pseudopotentiel "*ab initio*" telles qu'elles ont été proposées par Hamann et d'autres (1979) sont :

- Les valeurs propres de valence dans les deux types de calculs (tout électron et pseudo) doivent être identiques pour la configuration atomique de référence.
- Les fonctions et les pseudo-fonctions d'onde de valence sont identiques au-delà d'un rayon R_c (à l'extérieur de la région du cœur).
- La dérivée logarithmique au rayon R_c est la même pour les deux types de fonctions d'onde.
- L'intégrale de la charge aux limites de R_c est la même pour chacune des fonctions.
- la fonction d'onde réelle et la pseudo-fonction d'onde ont la même première dérivée par rapport à l'énergie de la dérivée logarithmique.

A partir des deux premiers points, on distingue que le pseudopotentiel à norme conservée égale le potentiel atomique à l'extérieur de la région du cœur (de rayon R_c). Le troisième point est valable du moment que la fonction d'onde $\psi_l(r)$ et sa dérivée radiale $\psi_l'(r)$ sont continues à R_c pour tout potentiel lisse. La dérivée logarithmique D est définie par :

$$D_l(\varepsilon, r) \equiv r\psi_l'(\varepsilon, r)/\psi_l(\varepsilon, r) = r\frac{d}{dr}\ln\psi_l(\varepsilon, r) \tag{2.4}$$

Aux limites de R_c le pseudopotentiel et la pseudo orbitale radiale $\psi_l^{ps}(r)$ diffèrent de leurs équivalents dans le cas tout électron, cependant le 4ème point exige que l'intégrale de la charge qui s'écrit :

$$Q_l = \int_0^{R_c} r^2 \left|\psi_l(r)\right|^2 dr = \int_0^{R_c} \phi_l(r)^2 dr, \tag{2.5}$$

soit la même pour ψ_l^{ps} (ou ϕ_l^{ps}) comme pour l'orbitale radiale ψ_l (ou ϕ_l) pour un état de valence. La conservation de Q_l garantit que :

(a) La charge totale dans la région du cœur est correcte.

(b) La pseudo orbitale normalisée est égale à la vraie orbitale au-delà de R_c.

Appliquées aux molécules ou aux solides, ces conditions assurent que la pseudo orbitale normalisée soit correcte dans la région extérieure à R_c (région interstitielle) et que le potentiel

au-delà de R_c soit correct. Le 5^{ième} critère constitue une étape cruciale dans la construction d'un bon pseudopotentiel. Ce dernier peut être généré dans un environnement simple tel qu'un atome sphérique et ensuite utilisé dans un autre plus complexe. Pour une molécule ou un solide les fonctions d'onde et les valeurs propres changent, ainsi un pseudopotentiel qui satisfait le 5^{ième} critère sera capable de reproduire ces changements à l'ordre linéaire dans le changement du potentiel autocohérent.

Hamann *et al* (1979) et (Christiansen et Pitzer 1979, Krauss et Stevens 1984) ont montré que le 5^{ième} critère est impliqué par le 4^{ième}. La condition "norme conservée" peut être induite directement suivant la dérivation de Shirley et d'autres selon la relation introduite par Lüders (1955).

L'équation radiale d'un système (ion ou atome) sphérique peut être décrite par :

$$-\frac{1}{2}\phi_l''(r)+\left[\frac{l(l+1)}{2r^2}+V_{eff}(r)-\varepsilon\right]\phi_l(r)=0, \tag{2.6}$$

ϕ'' représente la dérivée seconde par rapport à r. On définit la variable $x_l(\varepsilon,r)$ tel que :

$$x_l(\varepsilon,r)\equiv\frac{d}{dr}\ln\phi_l(r)=\frac{1}{r}\left[D_l(\varepsilon,r)+1\right] \tag{2.7}$$

(2.6**)** devient : $x_l'(\varepsilon,r)+\left[x_l(\varepsilon,r)\right]^2=\frac{l(l+1)}{r^2}+2\left[V(r)-\varepsilon\right]$ (2.8)

En dérivant cette équation par rapport à l'énergie on obtient

$$\frac{\partial}{\partial\varepsilon}x_l'(\varepsilon,r)+2x_l(\varepsilon,r)\frac{\partial}{\partial\varepsilon}x_l(\varepsilon,r)=-2. \tag{2.9}$$

En alliant ceci avec la relation valide pour chaque fonction $f(r)$ et chaque l

$$f'(r)+2x_l(\varepsilon,r)\,f(r)=\frac{1}{\phi_l(r)^2}\frac{\partial}{\partial r}\left[\phi_l(r)^2\,f(r)\right], \tag{2.10}$$

En multipliant par $\phi_l(r)^2$ et en intégrant, on obtient à un rayon R

$$\frac{\partial}{\partial\varepsilon}x_l(\varepsilon,r)=-\frac{1}{\phi_l(R)^2}\int_0^R\phi_l(r)^2\,dr=-\frac{1}{\phi_l(R)^2}Q_l(R), \tag{2.11}$$

Cette relation correspond (en termes de dérivée logarithmique) à

$$\frac{\partial}{\partial\varepsilon}D_l(\varepsilon,r)=-\frac{R}{\phi_l(R)^2}\int_0^R\phi_l(r)^2\,dr=-\frac{R}{\phi_l(R)^2}Q_l(R). \tag{2.12}$$

Si ϕ_l^{ps} a la même magnitude que la fonction ϕ_l (tous électrons) au rayon R_c et se vérifie au principe de la conservation de norme (Q_l est la même), ceci implique que la première dérivée (par rapport à l'énergie) de $x_l(\varepsilon, r)$ et $D_l(\varepsilon, r)$ sera la même que celle de la vraie fonction d'onde (tout électron). De même, le pseudopotentiel à norme conservée a le même déphasage que celui dans le cas tout électron à un ordre linéaire en énergie autour de ε_l choisi.

b) Pseudopotentiel à norme conservée dépendant du moment cinétique

La première étape dans la génération des pseudopotentiels est un calcul tout électron dans lequel chaque état l, m est traité indépendamment. Ceci excepté du fait que le potentiel total soit calculé d'une manière auto cohérente pour la configuration atomique donnée, ainsi que de l'approximation d'échange-corrélation utilisée. L'étape suivante consiste à identifier les états de valence et à générer le pseudopotentiel $V_l(r)$ et les pseudo orbitales $\psi_l^{ps}(r) = r\phi_l^{ps}(r)$. Cette procédure varie selon les différentes approches, cependant une étape préliminaire les unifie. Dans cette étape on trouve un pseudopotentiel total "écranté" agissant sur les électrons de valence dans l'atome, auquel on soustrait la somme du potentiel de Hartree et celui d'échange-corrélation $V_{Hxc}^{ps}(r) = V_{Hartree}^{ps}(r) + V_{xc}^{ps}(r)$,

$$V_l(r) \equiv V_{l,total}(r) - V_{Hxc}^{ps}(r). \tag{2.13}$$

$V_{Hxc}^{ps}(r)$ est défini pour les électrons de valence dans leur pseudo orbitales. Il est utile de développer le pseudopotentiel ionique en une partie locale du potentiel (indépendant de l) et en termes non locaux.

$$V_l(r) = V_{local}(r) + \delta V_l(r). \tag{2.14}$$

Pour $r > R_C$ les valeurs propres et les orbitales doivent être les mêmes dans les deux cas pseudo et tout électron, ainsi chaque potentiel $V_l(r)$ égale le potentiel tout électron local (indépendant de l) et $V_l(r) \to -\frac{Z_{ion}}{r}$ pour $r \to \infty$. Donc $\delta V_l(r) = 0$ pour $r > R_c$ et les effets dus au potentiel de Coulomb sont inclus dans le potentiel local $V_{local}(r)$ tout le long.

Finalement l'opérateur semi local peut être écrit

$$\hat{V}_{SL} = V_{local}(r) + \sum_{lm} |Y_{lm}\rangle \delta V_l(r) \langle Y_{lm}|. \tag{2.15}$$

Même si on exige la conservation de norme, il y a toujours une liberté de choix de la forme de $V_l(r)$ dans la construction du pseudopotentiel.

On ne peut pas attribuer la notion "meilleur" à un seul pseudopotentiel pour un élément quelconque, car il peut y avoir plusieurs "meilleur" choix, chacun étant optimisé pour une utilisation particulière. En général, il y a deux facteurs permettant de juger de la pertinence d'un pseudopotentiel :

- La précision et la transférabilité mènent généralement au choix d'un rayon R_c petit et des potentiels durs, dans le souci de décrire au mieux les fonctions d'onde près du noyau.
- La douceur des pseudo-fonctions résultantes quant à elle, conduit à la sélection d'un large rayon R_c et des potentiels doux (soft), pour décrire les fonctions d'onde en utilisant moins de fonctions de base possible (ex. ondes planes).

Starkloff et Jouannopoulos (Jouannopoulos *et al*. 1977, Starkloff et Jouannopoulos 1977) sont à l'origine d'une des premières tentatives pour construire ce type de pseudopotentiel. Ils ont introduit une classe de pseudopotentiels locaux, qui décrivent convenablement les énergies de valence et les fonctions d'onde de plusieurs atomes lourds.

En général, la diffusion par l'ion du cœur est mieux décrite par un pseudopotentiel non local, ce dernier utilise différents potentiels pour chacune des composantes du moment angulaire de ces fonctions d'onde. Différents groupes (Redondo *et al*. 1977; Hamann *et al*. 1979; Zunger et Cohen 1979; Christiansen *et al*. 1979; Kerker 1980 et Bachelet *et al*. 1982 ont introduit des pseudopotentiels non locaux de ce type, qui ont fait leurs preuves. La méthode utilisée par Christiansen *et al*. 1979 et Kerker 1980 consiste à définir une pseudo-fonction d'onde $\phi_l^{ps}(r)$, ayant les propriétés désirées pour chaque l et ensuite à inverser l'équation de Schrödinger afin de déterminer le potentiel $V_l(r)$ pour lequel $\phi_l^{ps}(r)$ est associée à l'énergie ε. La fonction d'onde égale la vraie fonction au-delà de R_c et prend la forme d'une fonction analytique paramétrée à l'intérieur de la région du cœur. Le potentiel ainsi obtenu pour chaque l s'écrit :

$$V_{l,total}(r) = \varepsilon - \frac{\hbar^2}{2m_e}\left[\frac{l(l+1)}{2r^2} - \frac{1}{\phi_l^{ps}(r)}\frac{d^2\phi_l^{ps}(r)}{dr^2}\right]. \tag{2.16}$$

La forme analytique utilisée par Kerker est $\phi_l^{ps}(r) = e^{p(r)}$, $r < R_c$, avec $p(r)$ décrit par un polynôme de 4ème degré, les coefficients du polynôme sont déterminés en assumant la conservation de la norme ainsi qu'en exigeant la continuité de la première et la deuxième dérivées pour $r = R_c$. Troullier et Martin (1991) ont étendu la méthode de Kerker dans l'optique de rendre la fonction d'onde aussi douce que possible, en utilisant un polynôme d'ordre plus élevé et en égalant plus de dérivées de la fonction d'onde.

Dans la construction des pseudopotentiels *ab initio*, les pseudo-fonctions de valence et le pseudopotentiel total sont étroitement liés. Il est donc nécessaire de déterminer le pseudopotentiel (non écranté) correspondant pour chaque moment orbital l. Dans le cas où le potentiel d'échange-corrélation effectif est une fonction linéaire de la densité, l'équation (2.13) devient :

$$V_{l,total}(r) \equiv V_l(r) + V_{Hartree}\left(\left[n^{ps}\right], r\right) + V_{xc}\left(\left[n^{ps}\right], r\right), \qquad (2.17)$$

où n^{ps} désigne une pseudo densité électronique construite à partir des pseudo-fonctions d'onde. Ce développement est vrai pour le potentiel de Hartree, cependant le fait que V_{xc} soit une fonctionnelle non linéaire de la densité (et peut être non locale) soulève des difficultés et des ambiguïtés (Kleinmann et Bylander 1982, Gonze *et al*. 1991).

c) Correction de cœur non-linéaire (NLCC[2])

Dans la limite où la fonctionnelle d'échange-corrélation implique la densité et ses gradients à chaque point, l'opération précédente peut être effectuée en définissant le potentiel effectif d'échange-corrélation sous la forme suivante :

$$\tilde{V}_{xc}(r) = V_{xc}\left(\left[n^{ps}\right], r\right) + \left[V_{xc}\left(\left[n^{ps} + n^{core}\right], r\right) - V_{xc}\left(\left[n^{ps}\right], r\right)\right]. \qquad (2.18)$$

Le deuxième terme de l'équation présente une correction de cœur (core correction) qui augmente de manière significative la transférabilité du pseudopotentiel (Christiansen 1980). Cependant la variation rapide de la densité de cœur n^{core} représente un désavantage dans la méthode des ondes planes. Cet obstacle peut être surmonté en définissant une densité de cœur

[2] Acronyme de Non-Linear Core Correction

partielle plus lisse $n_{partial}^{core}(r)$ qu'on peut introduire dans (2.23). La forme originale de cette dernière a été proposée par Louie, Froyen et Cohen (1982) :

$$n_{partial}^{core}(r) = \begin{cases} \frac{A\sin(Br)}{r}, & r < r_0, \\ n^{core}(r), & r > r_0, \end{cases} \tag{2.19}$$

où A et B sont déterminés à $r = r_0$, valeur pour laquelle n^{core} correspond à 1 à 2 fois $n^{valence}$. Les effets relativistes (couplage spin-orbite, décalage des niveaux dans les éléments lourds,...) peuvent être pris en compte (Bachelet 1982 et Pickett 1989), mais ils ne donnent lieu la plupart du temps qu'à des corrections mineures (Hybertsen 1986) et sont par conséquent rarement considérés.

d) Séparation de Kleinmann-Bylander

Kleinmann et Bylander (KB) (1982) ont suggéré la possibilité de construire un opérateur séparable du pseudopotentiel. Leur méthode est basée sur la séparation totale des termes en r et r' dans $\delta V(r,r')$, ceci en le considérant sous la forme $\sum_i f_i(r)\, g_i(r')$. KB ont remplacé les effets du terme semi local $\delta V_l(r)$ dans (2.14) par une meilleure approximation, utilisant un opérateur séparable $\delta \hat{V}_{NL}$, réécrivant ainsi le pseudopotentiel total sous la forme :

$$\delta\, \hat{V}_{NL} = V_{local}(r) + \sum_{lm} \frac{\left|\psi_{lm}^{ps}\, \delta V_l\right\rangle \left\langle \delta V \psi_{lm}^{ps}\right|}{\left\langle \psi_{lm}^{ps} \left| \delta V_l \right| \psi_{lm}^{ps} \right\rangle}, \tag{2.20}$$

Le deuxième terme de l'équation $\delta \hat{V}_{NL}(r,r')$, contrairement a celui de (2.15), est entièrement non local dans sa dépendance de θ, ϕ et r. $\delta \hat{V}_{NL}(r,r')$ agit de la même manière que $\delta V_l(r)$ sur les états atomiques de référence ψ_{lm}^{ps} et présente une excellente approximation dans le cas du solide ou des molécules. L'avantage de la forme séparable réside dans le fait que les éléments de matrice requièrent seulement les produits des opérations de projection,

$$\left\langle \psi_i \left| \delta\hat{V}_{NL} \right| \psi_j \right\rangle = \sum_{lm} \left\langle \psi_i \left| \psi_{lm}^{ps} \delta V_l \right\rangle \frac{1}{\left\langle \psi_{lm}^{ps} \left| \delta V_l \right| \psi_{lm}^{ps} \right\rangle} \left\langle \delta V_l \psi_{lm}^{ps} \left| \psi_j \right\rangle \right. \right. \tag{2.21}$$

contrairement au cas semi local où ils nécessitent une intégrale radiale pour chaque paire de fonctions ψ_i et ψ_j. Ceci permet de réduire de manière non négligeable les ressources numériques.

L'intérêt pratique qu'apporte la forme de Kleinman-Bylander n'est sans doute pas sans conséquences. Son développement apporte une étape additionnelle qui, dans certains cas, aboutit à des résultats non physiques. Contrairement à la forme semi locale, la forme totalement séparable du pseudopotentiel peut engendrer la création d'états artificiels dits "fantômes" (Gonze 1991), notamment dans le cas où $V_{local}(r)$ est attractif et $\delta V_l(r)$ est répulsif où l'on peut s'attendre à faire apparaître des états fantômes à faibles énergies. Dans ce cas des mesures supplémentaires sont à prendre en considération. Plusieurs approches ont été avancées afin d'aboutir à une forme généralisée (Antocik 1959), (Blöchl 1990 et Vanderbit 1990) de celle de Kleinman-Bylander.

Les équations de Kohn-Sham, ont été établies seulement dans le cas d'un potentiel effectif local, ce qui nécessite de généraliser la théorie dans le cas du pseudopotentiel non-local. Ce point a été éclairci dans le travail de Pickett, ainsi que l'expression généralisée de l'énergie totale (LDA) appropriée au pseudopotentiel non-local (Ihm et d'autres 1979, Yin et Cohen 1982).

2.2.2 Pseudopotentiel de Vanderbilt (Ultrasoft)

La pertinence du pseudopotentiel utilisé est conditionnée par deux facteurs importants, la précision et la transférabilité d'un côté et la douceur (smoothness) de l'autre. Les pseudopotentiels à norme conservée assurent le rôle de la précision, mais au détriment de la douceur des pseudo-fonctions d'onde résultantes. L'efficacité des pseudopotentiels est compromise dans certains cas, notamment quand il s'agit de décrire des orbitales de valence très localisées (états 1s, 2p, 3d, etc. métaux de transition), où un nombre très important de fonction de base est nécessaire à leur développement. Une approche différente connue sous le nom de « pseudopotentiel ultra doux », garantit la précision des calculs en introduisant une transformation qui reformule le problème dans une base de fonctions lisses, augmentée par

une fonction auxiliaire autour de chaque noyau, qui reproduit les variations abruptes de la densité.

La transformation établie par Blöchl (1990) et Vanderbilt (1990), exprime le potentiel non local sous une forme nécessitant des fonctions d'onde lisses $\tilde{\phi} = r\tilde{\psi}$ (qui ne vérifient pas la condition de la norme conservée). Dans le schéma proposé par Vanderbilt (pour des raisons de simplification les indices *ps*, *l*, *m* sont retirés des équations), l'équation de normalisation (2.5) est réécrite sous la forme :

$$\Delta Q_{s,s'} = \int_0^{R_c} \Delta Q_{s,s'}(r)\, dr, \tag{2.22}$$

avec

$$\Delta Q_{s,s'}(r) = \phi_s^*(r)\phi_{s'} - \tilde{\phi}_s^*(r)\tilde{\phi}_{s'}(r). \tag{2.23}$$

On définit un nouveau potentiel non local agissant sur $\tilde{\psi}_{s'}$ par :

$$\delta\tilde{V}_{NL}^{US} = \sum_{s,s'} D_{s,s'} \left|\beta_s\right\rangle\left\langle\beta_{s'}\right|, \tag{2.24}$$

avec

$$D_{s,s'} = B_{s,s'} + \varepsilon_{s'}\Delta Q_{s,s'}. \tag{2.25}$$

Pour chaque état atomique de référence s, les fonctions lisses $\tilde{\psi}_s$ sont des solutions au problème de valeurs propres généralisé

$$\left[\hat{H} - \varepsilon_s \hat{S}\right]\tilde{\psi}_s = 0, \tag{2.26}$$

avec $\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{local} + \delta\hat{V}_{NL}^{US}$ et $\hat{S}$ un opérateur de recouvrement.

$$\hat{S} = \hat{I} + \sum_{s,s'} \Delta Q_{s,s'} \left|\beta_s\right\rangle\left\langle\beta_{s'}\right|, \tag{2.27}$$

différent de la matrice identité $\hat{I}$ seulement près du noyau.

L'avantage lié à la relaxation de la condition "norme conservée" $\Delta Q_{s,s'} = 0,$ réside dans le fait que les pseudo-fonctions lisses $\tilde{\psi}_s$ peuvent être formées indépendamment, ceci seulement avec la contrainte $\tilde{\psi}_s(R_c) = \psi_s(R_c)$. Cette résolution permet de choisir un rayon R_c plus large

que celui utilisé pour le pseudopotentiel à norme conservée, tout en sauvegardant la précision désirée en ajoutant les fonctions auxiliaires $\Delta Q_{s,s'}(r)$ ainsi que l'opérateur de recouvrement $\hat{S}$. Dans des calculs impliquant des pseudopotentiels ultra doux (USPP) la condition de normalisation des fonctions propres s'écrit

$$\langle \tilde{\psi}_i | \hat{S} | \tilde{\psi}_{i'} \rangle = \delta_{i,i'}, \tag{2.28}$$

et la densité électronique de valence est définie par

$$n_v(r) = \sum_i^{occ} \tilde{\psi}_i^*(r) \tilde{\psi}_{i'} + \sum_{s,s'} \rho_{s,s'} \Delta Q_{s,s'}(r), \tag{2.29}$$

où

$$\rho_{s,s'} = \sum_i^{occ} \langle \psi_i | \beta_{s'} \rangle \langle \beta_s | \psi_i \rangle. \tag{2.30}$$

La solution au problème revient à minimiser l'énergie totale

$$E_{totale} = \sum_i^{occ} \langle \tilde{\psi}_n | -\tfrac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{local}^{ion} + \sum_{s,s'} D_{s,s'}^{ion} | \beta_s \rangle \langle \beta_{s'} | | \tilde{\psi}_n \rangle + E_{Hartree}[n_v] + E_{II} + E_{xc}[n_v]. \tag{2.31}$$

Comparé au pseudopotentiel à norme conservée, le pseudopotentiel ultra doux apporte une nette amélioration en terme de précision et de douceur des fonctions d'onde. Cependant cette méthode augmente la complexité du problème ainsi que le temps de calculs.

Nous avons passé en revue la description générale de la méthode *ab initio* principalement utilisée dans ce travail, cette dernière basée sur la DFT combine l'utilisation d'ondes planes comme base de développement des fonctions d'onde ainsi que l'approximation du pseudopotentiel qui rend l'utilisation de ce type de base plus aisée. Cette méthode représente un choix intelligent car elle a prouvé son efficacité à décrire un ensemble varié de problèmes physiques. Dans cette liste on trouve l'étude de surfaces, interfaces, phonons, défauts, etc. Malgré le fait que la symétrie cristalline soit rompue dans ces systèmes, les ondes planes restent une base non moins efficace. Le principal effort à fournir dans ce genre de situation est de créer une périodicité artificielle qui n'est autre que la construction de supercellules assez larges, capables de décrire le problème. La complexité ainsi que le coût d'un calcul *ab initio* (DFT) augmentent approximativement avec le nombre d'électrons puissance trois (n_e^3). Actuellement, des systèmes impliquant quelques dizaines d'atomes de type différent peuvent être simulés aisément sur des grandes stations de calcul. Cependant des supercellules plus

larges contenant des milliers de particules requièrent l’utilisation d’architectures parallèles capables de fournir la mémoire nécessaire.

Bibliographie

Antoncik E 1954, “A new formulation of the method of nearly free electrons,” Czech. *J. Phys.*4 :439.

Antoncik E 1959, “Approximate formulation of the orthogonalized plane-wave method,” J. *Phys. Chem. Solids* **10**:314.

Bachelet G B, Hamann D R 1982, and M. Schlüter, *Phys. Rev. B* **26**: 4199.

Blöchl P E 1990, *Phys. Rev. B* **41**:5414-5416.

Christiansen P A, Lee Y S and Pitzer K S 1979, *J. Chem. Phys*. **71**:4445-4450.

Gonze X, Stumpf R, and Scheffler M 1991, *Phys. Rev. B* **44**:8503.

Hamann D R., Schlüter M and Chiang C 1979, *Phys. Rev. Lett*. **43**: 1494.

Hybertsen M S and Louie S G 1986, *Phys. Rev. B* **34**:2920.

Ihm J, Zunger A, and Cohen M L 1979 *J. Phys. C: Solid State Phys*. **12**:4409, 1979.

Joannopoulos J D, Starkloff T, and Kastner M A 1977, *Phys. Rev. Lett*. **38**: 660.

Kerker G 1980, *J. Phys. C* **13**: L189.

Kleinmann L and Bylander D B 1982, *Phys. Rev. Lett*. **48**:1425-1428.

Krauss M and Stevens W J 1984, *Ann. Rev. Phys. Chem*. **35**:357.

Louie S G, Froyen S, and Cohen M L 1982, *Phys. Rev. B* **26:**1738-1742.

Lüders G 1955,”Zum zusammenhang zwischen S-Matrix und Normierungsintegrassen in der Quantenmechanik,“ *Z. Naturforsch*. 10a:581.

Phillips J C, and Kleinman L 1959, ”New method for calculating wave functions in crystals and molecules,” *Phys. Rev*. **116**:287.

Pickett W E 1989, “Pseudopotential methods in condensed matter applications,” *Computer Physics Reports* **9**:115.

Redondo A Goddard W A III, and McGill T C 1977, *Phys. Rev. B* **15**: 5038.

Starkloff T and Joannopoulos J D 1977, *Phys. Rev. B* **16**: 5212.

Troullier N and Martins J L 1991 *Phys. Rev.* B **43** 1993-2006

Troullier N and Martins J L 1991, “Efficient Pseudopotentials for plane wave calculations,” *Phys. Rev. B* 43:1993-2006.

Vanderbilt D 1990, *Phys. Rev. B* **41**:7892.

Yin M T and Cohen M L 1982, *Phys. Rev. B* **26**:3259

Zunger A. and Cohen M L 1979, *Phys. Rev. B* **20**, 4082.

Chapitre 3

Théories de la fonctionnelle de densité et de la dynamique moléculaire

3.1. Problématique

L'étude à l'échelle atomique des propriétés structurales, électroniques et optiques d'un cristal périodique est un des sujets traditionnels de la physique de l'état (Bassani *et al* 1975). Plusieurs modèles théoriques ont été proposés dans le but d'interpréter des mesures expérimentales et prédire de nouveaux effets ainsi que de concevoir de nouveaux matériaux. D'un point de vue microscopique le problème peut être établi d'une manière simple. Ceci consiste à résoudre l'équation de Schrödinger stationnaire décrivant un système composé de

N_n noyaux atomiques, situés à $\left\{R_j\right\}$, $j=1,...,N_n$, et de N_e électrons de spin $\left\{\sigma_i\right\}$ positionnés à $\left\{r_i\right\}$, $i=1,...,N_e$.

$$\hat{H}_T\Phi\left(\left\{R\right\},\{r\}\right)=E\Phi\left(\left\{R\right\},\{r\}\right) \tag{3.1}$$

où $\hat{H}_T$ est l'opérateur Hamiltonien définissant la contribution énergétrique du système, se compose de l'énergie cinétique des noyaux et celle des électrons, ainsi que les différentes interactions entre eux.

$$\hat{H}_T=\hat{T}_n(R)+\hat{T}_e(r)+\hat{U}_{nn}(R)+\hat{U}_{ee}(r)+\hat{U}_{ne}(R,r) \tag{3.2}$$

La solution d'un tel problème ainsi que son éventuelle représentation analytique s'annonce une tache difficile compte tenu de la mémoire limitée des outils informatiques. Cependant, il est possible de reformuler le problème en employant les théorèmes et les approximations adaptés.

Une première approximation, dite adiabatique ou de Born-Oppenheimer (1927) du nom de ses auteurs, consiste à découpler le mouvement des électrons, particules légères, de celui des noyaux de quelques milles fois plus lourds:

$$\Phi\left(\left\{R_j\right\},\{r_i\}\right)=\chi\left(\left\{R_j\right\}\right)\Psi_{\left\{R_j\right\}}\left(\left\{r_i\right\}\right) \tag{3.3}$$

et

$$\hat{H}_T=\hat{T}_n\left(R\right)+\hat{H}\ +U_{nn}(R), \tag{3.4}$$

où $\hat{H}$ est l'hamiltonien électronique

Ainsi les électrons affectent peu le mouvement des noyaux qui sont alors supposés gelés, et le problème se ramène à la résolution de N-électrons interagissant mutuellement, soumis en outre au potentiel électrostatique engendré par les noyaux atomiques. Le problème n'en reste pas moins difficile, puisqu'il nous faut résoudre, un système à N électrons en interaction, ce ce qui reste au-delà des possibilités actuelles.

L'approche de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT : Density Functional Theory) de Hohenberg et Kohn (1964), définit les fondements théoriques permettant d'approximer de manière satisfaisante la résolution de ce problème. Dans la DFT les propriétés de l'état fondamental d'un système quantique à N particules s'expriment rigoureusement à partir de la densité monoélectronique $n_0\left(r\right) = \int \left|\Psi_{\{R_j\}}\left(r_1,...,r_N\right)\right|^2 d\,r_2,...,d\,r_N$ sans devoir s'adresser à la fonction d'ondes à N particules $\Psi\left(\{r_i\}\right)$. Ces travaux qui font suite à ceux de Thomas-Fermi (1927) et de Slater (1971), la DFT a prouvé le niveau de précision usable pour les prédictions chimiques. Au contraire des autres modèles de systèmes à N particules en interaction caractérisés par Hamiltoniens idéalisés (Anderson, modèle de Kondo), la DFT permet la description du système physique d'une manière ab-initio quantitative et, dans le cadre pratique, ne dépendant plus de paramètres ajustables.

3.2. Théorie de la fonctionnelle de densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité permet d'accéder les propriétés de l'état fondamental d'un système à N particules en interaction par l'analyse de la densité , sans spécifier la fonction d'onde.

La DFT repose sur deux théorèmes dus à Hohenberg et Kohn (1964), qui démontrent que (1) l'énergie totale d'un système à plusieurs électrons interagissant mutuellement est une fonctionnelle unique de la densité monoélectronique. Ils montrent en outre que (2) cette fonctionnelle énergie totale est minimale lorsque la densité électronique du système est égale à celle de l'état fondamental $n_0(r)$. Formellement Hohenberg et Kohn définissent leur fonctionnelle énergie de la manière suivante :

$$E[n(r);R_i] = T_0[n(r)] + E_H[n(r)] + E_{ext} + E_{xh}[n(r)], \tag{3.5}$$

où R_i est la position atomique du noyau i et $n(r)$ est la densité monoélectronique donnée par :

$$n(r) = \sum_{i=1}^{N} \left|\Psi_i(r)\right|^2 . \tag{3.6}$$

T_0 représente l'énergie cinétique d'un gaz de quasiparticules non-intéragissants mais de même densité $n(r)$. E_H est l'énergie de Hartree et correspond à l'énergie électrostatique de la

densité électronique du système. E_{ext} est l'énergie électrostatique d'interaction des électrons avec un potentiel extérieur $V(r)$.

Les fonctionnelles T_0, E_H, E_{ext} et E_{xc} sont définies de la manière suivante :

$$T_0[n(r)] = \sum_i \int \text{ dr } \Psi_i^*(r) \ \frac{-\nabla^2}{2} \Psi_i \ (r) \tag{3.7}$$

$$E_H[n(r)] = \frac{1}{2} \iint \text{ dr dr}' \ \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} \tag{3.8}$$

$$E_{ext} = \iint \text{ dr } n(r) \ V(r) \tag{3.9}$$

$$E_{xc} = T^i[n(r)] + \frac{1}{2} \iint \text{ dr dr}' \ \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} [g(r,r') - 1], \tag{3.10}$$

E_{xc} est l'énergie d'échange-corrélation et représente elle-même une somme de plusieurs contributions :

- $T^i[n]$: contribution à l'énergie cinétique du gaz d'électrons interagissant non prise en compte dans $T_0[n]$

- et d'un second terme, qui décrit l'interaction électrostatique de chaque électron avec son « trou de Fermi », une région de la densité réduite en son entourage à cause du principe d'exclusion de Pauli, et des corrélations coulombiennes :

$$\frac{1}{2} \iint \text{dr dr}' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} [g(r,r') - 1], \tag{3.11}$$

où $g(r,r')$ est la fonction de corrélation paire.

Tous les effets du problème à N corps sont ainsi transférés dans l'expression de l'énergie d'échange corrélation E_{xc}.

L'application du second théorème de Hohenberg et Kohn, qui stipule que la vraie densité $n(r)$ de l'état fondamental du système correspond au minimum de cette fonctionnelle énergie

totale, assujettie à la condition de conservation du nombre de particules $\delta N[n] = \int \delta n(r) dr = 0$, nous donne la relation :

$$\frac{\delta}{\delta \Psi_i^*(r)} \left[E[n(r)] - \sum_j \varepsilon_j \int dr \Psi_j^*(r) \Psi_j(r) \right] = 0 \tag{3.12}$$

$$\left[\frac{-\nabla^2}{2} + \int dr' \frac{n(r')}{|r - r'|} + V(r) + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(r)} \right] \Psi_j(r) = 0, \tag{3.13}$$

Où ε_j est un paramètre de Lagrange. On obtient alors un système d'équation dites de Kohn-Sham (1965) :

$$\left[\frac{-\nabla^2}{2} + V_{eff}(r) \right] \Psi_j(r) = \varepsilon_j \Psi_j(r), \tag{3.14}$$

avec

$$V_{eff}(r) = \int dr' \frac{n(r')}{|r - r'|} + V(r) + v_{xc}(r) \tag{3.15}$$

$$v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[n(r)]}{\delta n(r)}. \tag{3.16}$$

Ces équations doivent être résolues de manière auto-cohérente puisque les N états électroniques $\Psi_j(r)$ d'énergies plus basses, sont utilisés pour générer la densité de charge selon (3.6) cette densité intervient dans le potentiel $V_{eff}(r)$ en (3.14) qui permet de construire les équations. La forme des équations de Kohn-Sham n'est pas sans rappeler l'équation de Schrodinger avec un Hamiltonien de Kohn-Sham $H = \left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{eff}(r) \right]$ et d'interpréter ainsi les valeurs propres ε_j comme les énergies des états électroniques. Cependant, si l'on somme les valeurs propres correspondant aux états occupés, on n'obtient pas l'énergie totale électronique, car on comptabiliserait alors doublement la contribution des effets d'interaction électron-électron de l'énergie de Hartree ainsi que dans l'énergie d'échange corrélation :

$$E[n(r)] = \sum_{j,occ} \varepsilon_j - \int \mathrm{d}r V_{eff}(r) + E_H[n(r)] + E_{xc}[n(r)] + E_{ext}. \tag{3.17}$$

En principe les valeurs propres de Kohn-Sham n'ont aucune signification physique et ne peuvent être assimilées aux énergies d'excitation électronique qui sont généralement des quantités complexes dues à la durée de vie finie des excitations. Ces valeurs propres ε_j, ne sont que des paramètres de Lagrange assurant la conservation du nombre total d'électrons lors de la minimisation de la fonctionnelle de Kohn-Sham (1965), Seule la plus haute valeur propre, correspondant à un métal occupé, est égale à l'énergie d'ionisation du système, d'après le théorème des valeurs propres (Almbladh et Barth 1985).

On constate alors que la résolution du système à N électron interagissants est ramenée à la résolution d'un système de N équations couplées, d'un système d'électrons indépendants soumis à un à un potentiel effectif. Le problème n'en reste pas moins ardu puisque nous ne connaissons toujours pas d'expression analytique à l'énergie d'échange corrélation $E_{xc}[n]$ qui intervient dans les équations de Kohn Sham via sa dérivée par rapport à la densité monoélectronique $n(r)$, soit $v_{xc}(r)=\frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(r)}$. L'avantage d'une telle formulation des équations de Kohn-Sham réside dans le fait que désormais, il suffit seulement d'approximer la fonctionnelle énergie d'échange corrélation $E_{xc}[n]$, qui traduit tous les effets du problème à N-corps.

Kohn et Sham ont proposé de prendre en compte une partie de ces effets, en considérant le système comme un gaz homogène d'électrons pour lequel la densité électronique est la même et donc constante en tout point r de l'espace. Cette approximation constitue l'approximation de la densité locale(LDA).

3.2.1 Approximation de la densité locale (LDA)

Dans leur article original, Kohn et Sham (1965) ont souligné le fait que l'on peut considérer les solides très proches d'un gaz d'électrons homogène. Dans cette limite, il est soutenu que les effets d'échange-corrélation ont un caractère local. Les deux auteurs ont proposé l'utilisation de l'approximation de la densité locale (LDA), dans laquelle l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}^{LDA}[n]$ n'est autre qu'une intégrale sur tout l'espace, en supposant que $\varepsilon_{xc}([n],r)$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène de densité n.

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int n(r)\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}\left[n(r)\right]d^3r$$
$$= \int n(r)\left\{\varepsilon_x^{\text{hom}}\left[n(r)\right] + \varepsilon_c^{\text{hom}}\left[n(r)\right]\right\}d^3r \qquad (3.18)$$

Le terme d'échange $\varepsilon_x^{\text{hom}}\left[n(r)\right]$ peut être exprimé analytiquement, tandis que le terme de corrélation a été calculé avec précision, utilisant la technique de Monte Carlo, par Ceperley et Alder (CA) (1980) et ensuite paramétré en différentes formes (Perdew et Zunger 1981).
Hormis la nature locale du terme d'échange-corrélation, L'approximation LDA suppose que la distribution de la densité n'affiche pas une variation rapide. En dépit de sa simplicité cette approximation a fait ses preuves notamment dans le cas traitant les systèmes non homogènes. La réussite de cette approximation à traiter des systèmes différents, l'a rendue très réputée et a donné naissance à de nouvelles idées pour l'améliorer.

3.2.2 Approximation du Gradient généralisé (GGA)

Le succès de l'approximation de la densité locale a engendré le développement de différentes approximations du gradient généralisé (GGAs), en apportant une nette amélioration de celle-ci et ainsi une meilleure adaptation aux systèmes étudiés. Cette approximation revient à considérer le terme d'échange-corrélation non plus comme une fonction uniquement de la densité, mais de manière plus générale comme une fonction de la densité n et de sa variation locale $|\nabla_n|$. Une première approche (GEA[3]) a été introduite par Kohn et Sham et ensuite utilisée par d'autres auteurs notamment dans les travaux de Herman *et al.* (1969). Cependant, cette approximation n'a pu apporter les améliorations escomptées à la LDA, aboutissant à de faux résultats.
La notion d'approximation du gradient généralisé (GGA) réside dans le choix des fonctions, permettant une meilleure adaptation aux larges variations de telle sorte à préserver les propriétés désirées. L'énergie s'écrit dans sa forme générale (Perdew et Burke 1996) :

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int n(r)\varepsilon_{xc}\left[n, |\nabla_n|, \ldots\right]d^3r$$
$$\equiv \int n(r)\varepsilon_x^{\text{hom}}(n)F_{xc}\left[n, |\nabla_n|, \ldots\right]d^3r \qquad (3.19)$$

[3] Acronyme de Gradient Expansion Approximation

où $\varepsilon_x^{\text{hom}}$ est l'énergie d'échange d'un système non polarisé de densité $n(r)$. Il existe de très nombreuses formes de F_{xc}, les plus fréquemment utilisées sont celles introduites par Perdew et Wang (PW91) (1992) et Perdew, Burke et Ernzerhof (1996).

3.3 Résolution des équations de Kohn-Sham

Grace à l'utilisation de la théorie de la fonctionnelle de la densité dans le cadre de l'approximation LDA, le problème complexe de la résolution d'un Hamiltonien à N-corps est réduit à celui d'un Hamiltonien mono-électronique plus simple $H = \left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{eff}(r) \right]$.

Dès lors, la résolution de l'équation différentielle $H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$ peut être remplacée par la résolution d'un problème aux valeurs propres. Pour cela, on introduit la fonction d'onde $\Psi(r)$ sous la forme d'un simple développement sur un ensemble complet de fonctions de base $\{|v_j\rangle\}$, avec $j = 1,...,N$ (N nombre de fonction de base) :

$$|\Psi_n\rangle = \sum_{j=1}^{N} c_{j,n} |v_j\rangle$$

n est un indice permettant de différencier les fonctions d'onde Ψ et il correspond au couple : indice de bande et vecteur d'onde. Ainsi, l'équation de Schrödinger de notre problème se réduit à un problème généralisé de recherche de valeurs propres et de vecteurs propres par :

$$\sum_{j=1}^{N} c_{j,n} \langle v_i | H | v_j \rangle = E_n \sum_{j=1}^{N} c_{j,n} \langle v_i | v_j \rangle$$

En définissant les éléments de matrice de l'Hamiltonien $H_{ij} = \langle v_i | H | v_j \rangle$, et la matrice de recouvrement $O_{ij} = \langle v_i | v_j \rangle$, notre équation de Schrödinger en notation matricielle devient un problème aux valeurs propres généralisé :

$$H \vec{c}_n = E_n O \vec{c}_n ,$$

où $\vec{c}_n$ est le vecteur colonne des coefficients du développement. La résolution de ce système matriciel nous fournit la fonction d'onde par l'intermédiaire de ces coefficients. On construit alors la densité de charge correspondante, qui va servir à construire le potentiel effectif qui intervient dans les équations de Kohn-Sham pour un nouveau cycle d'itération.
La procédure auto-cohérente est convergée lorsque la densité ne varie plus.

Pour la simulation des liquides, nous aurons besoin des résultats obtenus pour un grand nombre de configurations structurales. Une séquence de « snapshots » représentatifs du système liquide est générée par une simulation dynamique. Dans le contexte précédent ou on a abordé une situation statique, correspondante à l'état fondamental du système électronique dans le champ électronique des noyaux atomiques fixés. Différemment on s'intéresse dans la dynamique moléculaire aux propriétés électroniques et positions atomiques qui évoluent au fil de temps.

3.4 Dynamique moléculaire *ab initio*

Le point de départ de toute méthode de dynamique moléculaire est la mécanique quantique, non relativiste, basée sur l'équation de Schrödinger dépendante du temps :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \left| \Phi \left(\{r_i\}, \{R_I\}, t \right) \right\rangle = H \left| \Phi \left(\{r_i\}, \{R_I\}, t \right) \right\rangle \tag{3.32}$$

où Φ désigne la fonction d'onde et H représente l'hamiltonien.

On peut aborder le problème dynamique d'un système mixte d'électrons et noyaux à (au moins) trois approches principales (Marx et Hutter 2000) :

- Dynamique moléculaire de type « Ehrenfest » (Ehrenfest 1927)
- Dynamique moléculaire de type « Car-Parrinello » (Car et Parrinello 1985)
- Dynamique moléculaire de type « Born-Oppenheimer » (Harke et Carter 1992)

3.4.1. Dynamique moléculaire « Ehrenfest »

Cette approche garde la forme explicite de la fonction d'onde électronique, décrite par l'équation de Shrödinger dépendante du temps. La théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TDDFT) d'après Magyar *et al* (2004) est liée par rapport de l'équation de Shrödinger dépendante de temps de la même façon que le DFT relatif à l'équation de Schrödinger stationnaire.

3.4.2. Dynamique moléculaire « Born-Oppenheimer »

D'après Born, cette approche permet d'inclure la description quantique des électrons dans les simulations de dynamique moléculaire consiste à résoudre, de façon statique, le problème de la structure électronique à chaque pas de la simulation pour un jeu de coordonnées nucléaires fixées à leurs positions instantanées. Ainsi, le problème de la structure électronique revient à résoudre un problème quantique indépendant du temps. Les positions nucléaires évoluent ainsi selon la dynamique moléculaire classique et la structure électronique est obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps. Cette approche est définie selon les relations suivantes :

$$\Phi\left(\left\{R_j\right\},\{r_i\}\right)=\chi\left(\left\{R_j\right\}\right)\Psi_{\left\{R_j\right\}}\left(\left\{r_i\right\}\right)$$

$$M_I\,\ddot{R}_I=-\nabla_I\min_{\Psi_0}\left\{\left\langle\Psi_0\left|H\right|\Psi_0\right\rangle\right\} \tag{3.38}$$

$$H\ \Psi_0=E_0\Psi_0 \tag{3.39}$$

pour l'état fondamental Ψ_0. La différence principale par rapport à la dynamique moléculaire d'Ehrenfest est que l'énergie électronique E_0 doit être minimisée à chaque pas du mouvement nucléaire. Une extension immédiate de l'approche précédente est l'application du même schéma à un état excité Ψ_k, sans considérer les couplages « non adiabatiques ». En particulier, ceci conduit à négliger les termes suivants :

$$D_I^{kk'}\left(\left\{\vec{R_I}(t)\right\}\right) = -\int \Psi_k^* \nabla_I^2 \Psi_{k'} d\vec{r} \tag{3.40}$$

Il est intéressant de traduire les équations du mouvement Born-Oppenheimer dans le cas d'un hamiltonien à une particule. Dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), la minimisation contrainte de l'énergie par rapport aux orbitales $\min_{\Psi_0}\left\{\langle\Psi_0|H^{KS}|\Psi_0\rangle\right\}_{\langle\Psi_i|\Psi_j\rangle=\delta_{ij}}$ peut être traduite selon le formalisme de Lagrange :

$$L = -\langle\Psi_0|H_0^{KS}|\Psi_0\rangle + \sum_{i,j}\Lambda_{ij}\left(\langle\Psi_i|\Psi_j\rangle - \delta_{ij}\right) \tag{3.41}$$

où les Λ_{ij} représentent les multiplicateurs de Lagrange associés aux contraintes d'orthonormalisation. La différentiation de ce Lagrangien (3.41) par rapport aux orbitales

$$\frac{\partial L}{\partial \Psi_i^*} = 0 \tag{3.42}$$

conduit aux équations usuelles :

$$H_e^{KS}\Psi_i = \sum_j \Lambda_{ij}\Psi_j \tag{3.43}$$

Donc les équations du mouvement correspondantes aux relations (3.38) et (3.39) deviennent alors :

$$\vec{F_I} = M_I \frac{\partial^2 \vec{R_I}}{\partial t^2} = -\nabla_I \min_{\{\Psi_i\}}\left\{\langle\Psi_0|H_e^{KS}|\Psi_0\rangle\right\}_{\langle\Psi_i|\Psi_j\rangle=\delta_{ij}} \tag{3.44}$$

$$H^{KS}\ \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i \tag{3.45}$$

où $\vec{F_I}$ (les forces agissant sur les particules) sont conservatives puisqu'elles dérivent du potentiel. Pour réaliser des simulations dynamiques, il est nécessaire d'intégrer les équations de mouvement.

3.4.3. Dynamique moléculaire « Car-Parrinello »

Cette méthode présente l'avantage de pouvoir traiter simultanément la dynamique des ions ainsi que la relaxation des électrons. Elle peut être considérée comme combinant les avantages des dynamiques de Ehrenfest et Born-Openheimer. L'idée de base de Car-Parrinello consiste à exploiter la séparation entre les échelles de temps du mouvement rapide des électrons et celui, plus lent, des noyaux. Cette différence d'échelle d'énergie d'un point de vue de la mécanique classique. Ainsi, le problème mixte classique/quantique devient un problème purement classique avec deux échelles d'énergie bien séparés. Cependant d'un point de vue dynamique, le système électronique ne dépend plus explicitement du temps de la même manière. De plus la quantité essentielle, l'énergie électronique du système $\langle \Psi | H | \Psi \rangle$, dépend de manière paramétrique des positions nucléaires $\{R_j\}$ mais aussi de la fonction d'onde Ψ.

Pour les simulations des liquides, les deux approches dynamiques, Born-Oppenheimer et Car-Parrinello, sont également valables, il y a seulement quelques différences dans la réalisation pratique et l'efficacité.

Il y a un grand nombre de calculs précédents, dédiés aux liquides avec une méthode très puissante de Car-Parrinello. C'est plus de raison techniques que nous utilisons dans notre travail l'approche de Born-Oppenheimer, éventuellement plus précise que Car-Parrinello et aussi raisonnablement rapide dans sa réalisation dans le code *SIESTA*.

Dans cette optique, un des outils essentiels à la dynamique moléculaire est « le propagateur ». bien qu'il en existe un grand nombre, nous détaillerons celui de « Verlet » que nous avons utilisé dans notre calcul.

3.4.4 Algorithme de Verlet

L'algorithme de Verlet (Verlet 1967) permet d'obtenir la valeur d'une fonction $R(t+\Delta t)$ à partir de la connaissance de $R(t-\Delta t)$, $R(t)$ et $\ddot{R}(t)$ lorsque la quantité Δt est suffisamment petite. Il est basé sur un développement de Taylor à l'ordre 2 de la fonction R autour de t. Sachant que :

$$R(t+\Delta t) = R(t) + \Delta t\dot{R}(t) + \frac{\Delta t^2}{2}\ddot{R}(t) + o(\Delta t^3) \tag{3.46a}$$

$$R(t-\Delta t) = R(t) - \Delta t\dot{R}(t) + \frac{\Delta t^2}{2}\ddot{R}(t) + o(\Delta t^3) \tag{3.46b}$$

on a :

$$R(t+\Delta t) = 2R(t) - R(t-\Delta t) + \Delta t^2\ddot{R}(t) + o(\Delta t^4) \tag{3.46c}$$

Soit pour les variables dynamiques du système :

$$\Psi_i(t+\Delta t) = 2\Psi_i(t) - \Psi_i(t-\Delta t) + \Delta t^2\ddot{\Psi}_i(t) \tag{3.47a}$$

$$R_I(t+\Delta t) = 2R_I(t) - R_I(t-\Delta t) + \Delta t^2\ddot{R}_I(t) \tag{3.47b}$$

En substituant l'équation (3.36) dans l'équation (3.47a), il est possible de montrer que le pas d'intégration maximal compatible avec la stabilité de l'algorithme est donné par la relation :

$$\Delta t_{\max} \approx \left(\frac{4\mu}{\varepsilon_{\max} - \varepsilon_{\min}}\right)^{1/2} \tag{3.48}$$

où $\varepsilon_{\min}$ et $\varepsilon_{\max}$ sont respectivement la plus petite et la plus grande valeur propre de l'hamiltonien du système (Payne *et al* 1992).

Mentionnons au passage que l'algorithme de Verlet ne fait pas apparaître explicitement la vitesse dans les équations du mouvement ; il faut donc, pour la déterminer, connaitre au préalable la valeur de $R(t+\Delta t)$ (Tuckerman et Parinello 1994). Elle sera alors obtenue par la relation :

$$\dot{R}(t) = \frac{R(t+\Delta t) - R(t-\Delta t)}{2\Delta t} \tag{3.49}$$

L'algorithme de Verlet introduit une erreur de l'ordre de Δt^4 lors de l'intégration des équations du mouvement. En principe, l'utilisation d'un algorithme induisant une erreur d'ordre plus élevé en Δt.

L'algorithme de vitesse Verlet (velocity Verlet algorithme) est un développement ultérieur de l'algorithme de Verlet, qui permet d'obtenir la vitesse en même temps que la position, ce qui lui confère notamment un avantage indéniable pour les simulations.

Dans ce cadre, la mise à jour d'une variable R et de sa vitesse $\dot{R}$ obéit aux relations :

$$R(t+\Delta t) = R(t) + \Delta t \dot{R}(t) + \frac{\Delta t^2}{2} \ddot{R}(t) \tag{3.50}$$

$$\dot{R}(t+\Delta t) = \dot{R}(t) + \frac{\Delta t}{2} (\ddot{R}(t+\Delta t) + \ddot{R}(t)) \tag{3.51}$$

Bibliographie

Almbadh C O and Barth U von 1985 *Phys. Rev. B* **31** 3231

Bassani F and Pastori Parravicini G (*Pergamon Press*, 1975) , in Electronic States and Optical Transition in Solids, edited by B. Pamplin and R. Ballinger.

Born M and Oppenheimer R 1927 , *Ann. Phys*. **84**: 457,

Car R et Parrinello (1985) *Phys. Rev. Lett* **55**, 2471

Ceperley D M and Alder B J 1980, "Ground state of the electron gas by a stochastic method," *Phys. Rev. Lett*. **45** 566.

Ehrenfest P 1927 *Z. Phys*. **45** 455

Fermi E 1927, "Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell'atome," *Rend. Accad. Naz. Lincei* **6**: 602-607.

Hartke B and Carter E 1992 *Chem. Phys. Lett*. **189** 358

Herman F, Van Dyke J P and Ortenburger I P 1969, "Improved statistical exchangeapproximation for inhomogeneous many-electron systems," *Phys. Rev. Lett*. **22**:807.

Hohenberg P, and Kohn W 1964 "Inhomogeneous electron gas," *Phys. Rev. B*136:864.

Kohn W and Sham L J 1965, «Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Phys. Rev. A***140** 1133.

Magyar R J, Fleszar A and Gross E K U (2004) *Phys. Rev. B* **69** 045111.

Perdew J P and Wang Y 1992, "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy," *Phys. Rev. B* **45**:13244 3249

Perdew J P and Zunger A 1981, *Phys. Rev. B* **23**, 5048.

Perdew J P, Burke K 1996, and M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple," *Phys. Rev. Lett*. **77**:3865-3868.

Perdew J Pand Burke K 1996, "Comparison shopping for a gradient-corrected density functional," Int. *J. Quant. Chem*. **57**:309-319.

Slater J C and Wood J H 1971, *Int. J. Quant. Chem. Suppl*. **4**, 3

Thomas L H 1927, "The calculation of atomic fields," *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc*. 23: 542-548.

Verlet L 1967 *Phys. Rev.* **159** 98-103

Deuxième partie

Application aux métaux liquides

Chapitre 4

Calcul *Ab-initio* de la résistivité d.c. de l'Al, Na et le Pb en phase liquide

4.1 Introduction

La résistivité électrique dans la matière condensée est souvent influencée par la présence des mécanismes de diffusion qui sont difficiles à préciser et à décrire dans un calcul premiers principes. Lorsqu'on examine les métaux, la mobilité des électrons presque-libres à la surface de Fermi fournit une contribution importante à la conductivité, qui de plus contient des excitations électroniques interbandes (transitions optiques). Dans le cas idéal, la conductivité d.c (conductivité de Drude) est directement liée à la partie imaginaire de la fonction diélectrique, prise dans la limite $\omega \to 0$. Elle s'obtient facilement de la structure de bandes

électroniques par l'intermédiaire du formalisme de Kubo Greenwood (Kubo 1957, Greenwood 1958) qui fait appel aux mêmes éléments de matrice dipolaire (entre les états finaux et initiaux) que la fonction diélectrique. Il y a plusieurs cas limites où cette approche est applicable. Un des cas concerne les métaux purs idéalement parfaits à basses températures, où la présence de mécanismes de diffusion dans le cristal autres que celui des excitations purement électroniques peut être négligé. La limite opposée est le cas du liquide, ou du métal à l'état gazeux, où le désordre structural affecte la diffusion électronique si fortement qu'elle devient le mécanisme dominant de diffusion, nous permettant de négliger l'influence possible de phonons ou de défauts externes. Un certain nombre de calculs couronnés de succès à ce jour (Desjarlais *et al*. 2002, Recoules *et al*. 2003, Recoules et Crocombette 2005, Alemany *et al*. 2004) indiquent que plus la température est haute, meilleure est la qualité des prédictions premiers principes. Ceci fait contraste avec l'approche phénoménologique de Ziman (Ziman 1961b, Ziman 1961a) qui dépend de la connaissance du facteur de structure du liquide.

Le problème pratique pour effectuer des calculs ab-initio de conductivité dans les métaux liquides se situe surtout au niveau de la dynamique et de la statistique. En effet on doit considérer une cellule de simulation assez large pour permettre une bonne simulation du désordre structural d'un liquide et une histoire de dynamique moléculaire suffisamment longue pour équilibrer le système de manière à effectuer une moyenne sur un nombre suffisant de structures instantanées (snapshots). Le grand nombre d'atomes, d'étapes de simulation et le manque de symétrie limitent à un petit nombre les méthodes de calculs capables de faire face en pratique au problème à un petit nombre. Ainsi les applications précédentes ont surtout employé des codes d'ondes planes (Silvestrelli *et al*. 1997, Recoules *et al*. 2003, Desjarlais *et al*. 2002).

Dans ce travail, nous discutons l'utilisation de la méthode *SIESTA* (Ordejòn *et al*. 1996, Soler *et al*. 2002), avec sa base constituée d'un ensemble de fonctions numériques localisées centrées sur les atomes. Comme l'application de cette méthode à notre problème n'est pas encore courante, elle soulève un nombre de questions spécifiques de vérification de l'approche quant au choix optimal des paramètres de simulation. Nous discutons ces points pour troix métaux : l'aluminium qui est très bien étudié, le sodium qui selon les études antérieures s'est montré problématique et le plomb pour lequel nous n'avons pas connaissance de calcul *ab-initio* existant sur la conductivité.

4.2 Modèle théorique

Avant de présenter les résultats nous indiquons que nous avons utilisé deux formules de la conductivité optique $\sigma(\omega,T)$, dépendante de la fréquence et de la température dans nos calculs. La première est celle de Greenwood-Kubo (4.1) et la deuxième (4.3) s'exprime en fonction de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega,T)$ de la fonction diélectrique, selon :

$$\sigma(\omega,k)=\frac{2\pi e^2\hbar}{V}\sum_{m,n}\frac{f(E_n)-f(E_m)}{\hbar\omega}\left|\langle\Psi_m|\hat{V}_x|\Psi_n\rangle\right|^2\delta(E_m-E_n-\hbar\omega) \tag{4.1}$$

$$\sigma(\omega)=\sum_k\sigma(\omega,k).W(k) \tag{4.2}$$

$$\sigma(\omega,\mathrm{T})=\varepsilon_0\omega\varepsilon_2(\omega,\mathrm{T}) \tag{4.3}$$

$\varepsilon_2(\omega,T)$ est extraite de l'expression de la fonction diélectrique suivante (Maksimov *et al* 1988):

$$\begin{aligned}\varepsilon(\omega)&=1-\frac{\omega_p^2}{\omega(\omega+i/\tau)}+\\&\frac{8\pi e^2\hbar^2}{3m^2(2\pi)^3}\int dk\sum_{n\neq m}\frac{2\,f_{k,n}(1-f_{k,m})\left|\langle k,n|\hat{p}\ |k,m\rangle\right|^2}{(E_{k,m}-E_{k,n})+\left[(E_{k,m}-E_{k,n})^2-(\hbar\omega)^2+i\delta\right]},\end{aligned} \tag{4.4}$$

Elle est la somme d'un terme associé aux électrons libres (correction de Drude) $\varepsilon_2^{BD}(\omega)$ (Schultz 1957), et d'un terme dû aux transitions interbande $\varepsilon_2^{IB}(\omega)$.

La contribution des électrons libres est importante aux très basses énergies du photon et se traduit par une très haute conductivité optique à fréquence nulle.

$$\varepsilon_2^{BD}(\omega,T)=\frac{\omega_p^2\tau(T)}{\omega(1+\omega^2\tau^2)} \tag{4.5}$$

ω_p est la fréquence de plasma calculée par le code, selon l'expression est :

$$\omega_p^2 = \frac{8\pi e^2}{3\Omega}\sum_{k,n}\left|\frac{1}{\hbar}\frac{\partial E_{k,n}}{\partial k}\right|^2 \delta\left(E_{k,n} - E_F\right). \tag{4.6}$$

$\tau(T)$ est le temps de relaxation que nous avons pris de la littérature (Tableau 1).

La version 2.0 de *SIESTA* permet une évaluation immédiate de la conductivité optique car il calcule correctement les éléments de matrice dipolaire avec les pseudopotentiels non-locaux (NLPP). Dans cette approche, nous avons appliqué une formule franche pour le calcul de l'élément de matrice de dipôle (avec un opérateur de gradient), qui a besoin d'être corrigé une fois utilisé dans la combinaison avec les pseudopotentiels non locaux V_{nl}. Comme cela a été indiqué par Baroni et Resta (1986), l'approximation des éléments de matrice dipolaire prise dans la limite q=0 correspond à celle de l'opérateur position (voir 4.7). Cependant pour des raisons pratiques elle est exprimée par l'intermédiaire de l'opérateur impulsion pour les systèmes ayant des états périodiques:

$$\left\langle K+q,n\left|e^{iqr}\right|K,m\right\rangle \approx iq\left\langle K,n\left|r\right|K,m\right\rangle = \frac{iq}{E_{K,m}-E_{K,n}}\left\langle K,n\left|\left[H,r\right]\right|K,m\right\rangle$$

$$= \frac{q}{\omega_{mn}}\left\langle K,n\left|\left(\frac{p}{m}+\frac{i}{\hbar}\left[V_{nl},r\right]\right)\right|K,m\right\rangle. \tag{4.7}$$

La correction due au commutateur $[V_{nl},r]$ n'apparaît pas dans les calculs tout-électron, mais doit être introduite dans les calculs qui utilisent des pseudopotentiels non-locaux. Des essais numériques pour déterminer l'ampleur de la correction ont été entrepris par Read et Needs (1991) et Recoules *et al* (2003). Ces derniers auteurs ont soulignés l'importance des corrections non-locales en ce qui concerne leurs calculs pour un plasma d'aluminium. Par contre Silvestrelli *et al* (1997) ont calculé la conductivité du sodium liquide sans corriger les éléments de matrice.

Avant de passer à l'étude des trois métaux en phase liquide nous allons tester le code *SIESTA* en considérant le cas très connu de l'aluminium solide. L'entière similitude de sa fonction

diélectrique comparées à celles présentées par d'autres auteurs (Alouani *et al* 1968 et Tups et Syassen 1984) constitue une certification des possibilités du code *SIESTA*.

4.3 Détails de calcul

A chaque étape de la dynamique moléculaire, la détermination de la structure électronique ainsi que l'évaluation des forces sur les atomes pour l'étape suivante de la dynamique moléculaire et l'imposition du couplage avec le thermostat sont totalement organisés dans le code *SIESTA* (Ordejón *et al* 1996, Soler *et al* 2002). Ce code est basé sur des pseudopotentiels norme-conservées, qui ont été construits selon le modèle de Troullier-Martin (Troullier et Martin 1991), en utilisant les configurations atomiques de valence et les rayons atomiques de pseudoization suivants (entre parenthèses, les rayons en unités de Bohr, pour chaque l) : Na $3s^1(2.95)\,3p^0(3.50)\,3d^0(2.95)\,4f^0(2.95)$; Al $3s^2(2.60)\,3p^1(2.80)\,3d^0(2.30)\,4f^0(2.30)$; Pb $6s^2(2.00)\,6p^1(2.00)\,5d^{10}(2.00)\,5f^0(1.50)$.

Le pseudopotentiel utilisé pour le Na a été recommandé par J. Junquera et téléchargé à la page Web de *SIESTA*[4]. Les résultats des essais originaux pour ce pseudopotentiel sont fournis par Junquera *et al* (2001). En ce qui concerne la construction de l'ensemble de base, le sodium exige le plus d'attention parmi les trois éléments que nous avons étudiés. Pour l'Al et le Pb, la qualité de l'ensemble de base « standard » d'orbitales double-ζ plus polarisation (DZP) produit une assez bonne structure de bande bien au delà du niveau de Fermi (voir les figures et la discussion dans les sections suivantes) pour fournir une description fidèle des excitations optiques dans l'intervalle d'énergie qui nous intéresse. Avec le paramètre de décalage d'énergie (celui qui contrôle les confinements spatiaux des orbitales pseudos atomiques utilisés comme fonctions de base) de 0,02 Ry, l'extension maximale des fonctions de base de l'Al est de 7.1 bohr, alors que la distance entre plus proche-voisins dans la phase solide est de 5.41 bohr produisant un recouvrement pour reproduire une bonne structure de bandes. La situation pour le Pb est semblable. Mais pour le sodium qui a une densité très faible et une distance interatomique d'environ 7.0 bohr dans la phase solide, les fonctions de base construites avec le paramètre de décalage d'énergie ci-dessus ne se recouvrent pas du tout. La diminution du paramètre de décalage d'énergie conduit à des fonctions de base plus étendue, mais toutefois pas assez pour apporter une solution techniquement satisfaisante. Une autre manière a été poursuivie par Junquera *et al* (2001) qui ont ajusté les fonctions de base de Na, pour des

[4] http://www.uam.es/*siesta*

rayons de confinement réduit à 6.43 bohr pour le canal $3s$ et à 6.10 bohr pour le canal $3p$. Avec la qualité double-ζ pour les états $3s$ et single-ζ pour les états $3p$ (5 fonctions par atome, au total), les propriétés élastique et de cohésion calculées à l'équilibre se révèlent en bon accord avec les calculs d'ondes planes et tout électron (bien qu'elles s'écartent d'une manière ou de l'autre de l'expérience), comme cela apparaît au tableau 4 de Junquera *et al* (2001).

Nous avons testé l'effet d'augmenter la base jusqu'aux fonctions double-ζ à la fois dans les canaux s et p et nous avons observé de grands changements aux énergies situées à environ 15 eV au-dessus du niveau de Fermi. Cependant aucun changement visible n'est observé dans un intervalle de 5 eV pour les états inoccupés qui interviennent dans nos calculs de la conductivité optique si ce n'est un bon accord avec les résultats tout électron.

Pour exécuter pratiquement les calculs, nous avons essayé d'optimiser la quantité de travail reliée à la nécessité i) de traiter beaucoup d'atomes par cellule, pour une simulation raisonnable du liquide ; ii) d'utiliser une grille de points k suffisamment dense pour évaluer les forces dans processus de dynamique moléculaire (MD), et plus particulièrement pour calculer la conductivité optique ; iii) pour permettre un déroulement assez long de dynamique moléculaire afin d'équilibrer le système et pour moyenner les résultats de la conductivité sur un nombre suffisant de configurations.

Concrètement nous avons choisis une cellule à 32 atomes, 8×8×8 divisions de la zone de Brillouin dans un calcul de la structure électronique, et 12×12×12 divisions dans le calcul de la conductivité optique ; nous avons considéré pas moins de $\sim 10^3$ pas de dynamique moléculaire et nous avons pris environ 20 configuration à l'équilibre thermique distribuée régulièrement pour faire la moyenne sur $\sigma(\omega)$.

Pour l'extrapolation de la conductivité à la fréquence nulle, la contribution de Drude doit être prise en considération (équation1.24 du premier chapitre). Elle inclut le temps de relaxation τ comme seul paramètre empirique dans notre calcul. La fréquence de plasma ω_p (équation1.25 du premier chapitre) est calculée dans le code *SIESTA*. Les valeurs de τ ont été extraites de la littérature et récapitulées, pour les trois éléments, dans le tableau1.

4.4 Aluminium solide

4.4.1 Etude de la phase cubique à faces centrées

Nous étudions le cas idéal de l'aluminium parfait dans sa phase cubique à faces centrées. Le paramètre de réseau est 7,62 u.a. et nous considérons trois électrons de conduction. Les états de ces électrons sont développés sur une base de fonction $3s$ et $3p$ de type (DZP). La densité d'états de l'aluminium calculée pour une cellule à quatre atomes et pour une grille de 18×18×18 points k dans la zone de Brillouin est présentée sur la figure 4.1. On remarque qu'elle reproduit assez fidèlement la déviation par rapport à la densité d'états parabolique des électrons libres observée de part et d'autre du niveau de Fermi.

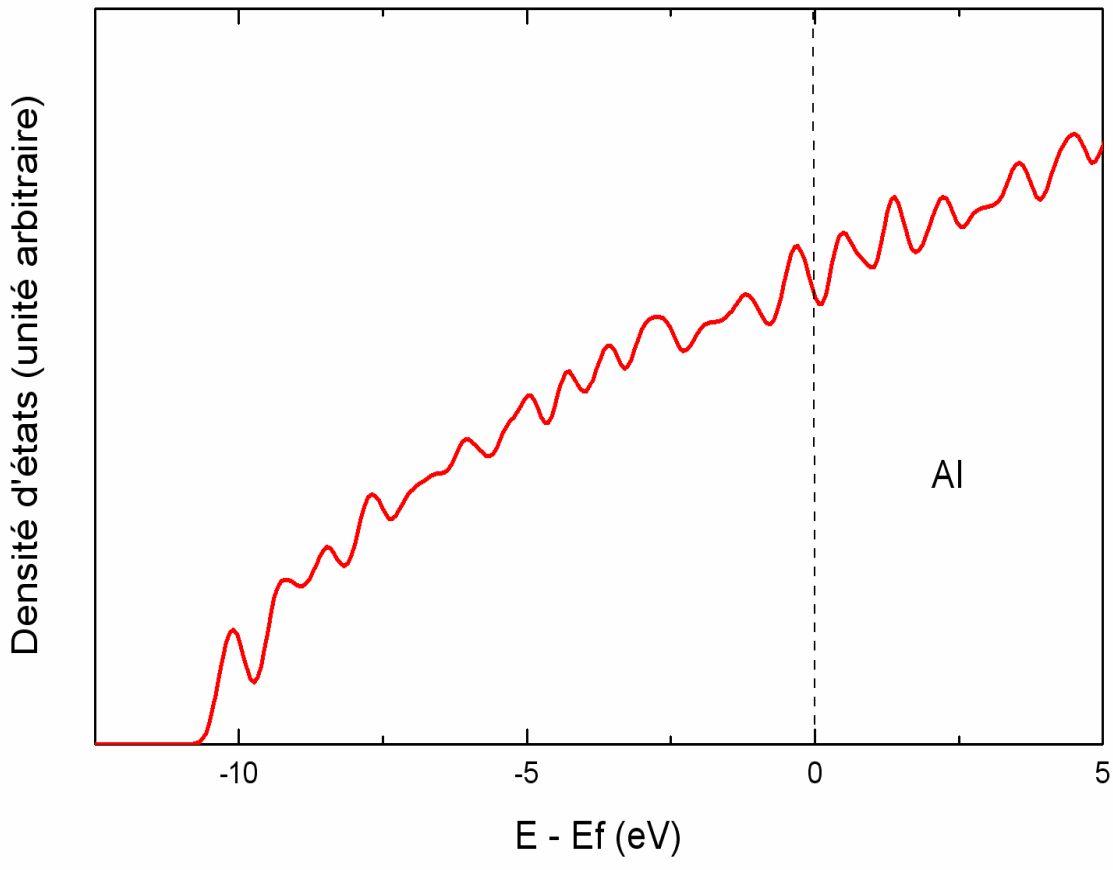


Figure 4.1 : Densité d'états de l'aluminium solide à T=300K

La partie imaginaire totale de la fonction diélectrique (interbande et intrabande) a été calculée à T=300 K en prenant un temps de relaxation τ égal à 0.082eV (valeur utilisée par Alouani *et al* 1986) pour la contribution intrabande.

Nous observons sur la Fig 4.2a que la courbe représentative de $\varepsilon_2(\omega)$ totale fait apparaître une structure à 1.6 eV qui a été mésurée expérimentalement (Bos et Lynch 1970) à 1.5 eV et qui est en accord avec un calcul *ab initio* antérieur tight-binding LMTO effectué par Alouani (1968).

La courbe $\sigma(\omega)$ déduite des résultats de $\varepsilon_2(\omega)$ ainsi que sa contribution interbande sont présentées sur la Fig 4.2b. En fait la contribution interbande montre deux structures l'une à 0.48 eV et l'autre à 1.6 eV. Nos deux structures sont en très bon accord avec celles qui ont été mis en évidence par le calcul théorique de Tups et Syassen (1984). Cependant la structure interbande aux faibles énergies n'apparaît pas dans le spectre expérimental parce qu'elle se trouve dans un intervalle d'énergie où la correction de Drude très importante masque la structure.

L'accord satisfaisant de nos résultats *ab initio* avec ceux d'autres approches théoriques (Alouani 1986, Ashcroft 1996) et ceux de l'expérience montrent que le code *SIESTA* présente des qualités équivalentes aux autres méthodes numériques et qu'il peut être utilisé sans réserve pour le calcul précis de la constante diélectrique.

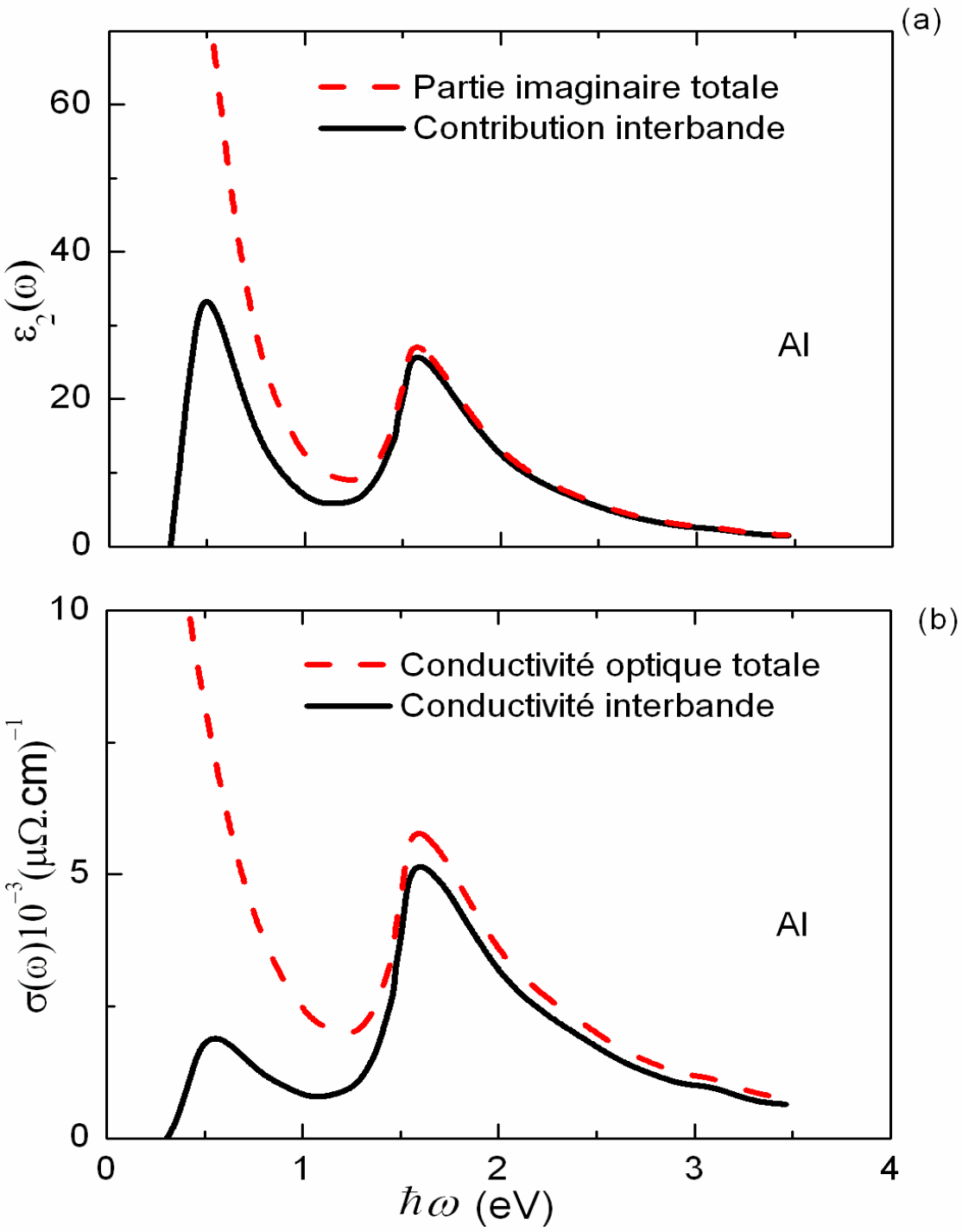


Figure 4.2 : (a) Partie interbande $\varepsilon_2^{IB}(\omega)$ et partie imaginaire totale de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega,T)$. (b) Contribution interbande à la conductivité et conductivité optique totale $\sigma(\omega,T)$ de l'aluminium solide à T=300 K.

4.4.2. Cas d'un agrégat (cluster)

Nous avons fait une étude sur un cluster pour nous assurer que le code *SIESTA* avait en outre la possibilité de décrire les états de surface. Dans ce but nous avons pris un cluster (agrégat) de 32 atomes à T= 300 K.

Nous avons déplacé les positions des atomes de leurs positions dans le cristal et nous avons relaxé l'agrégat.

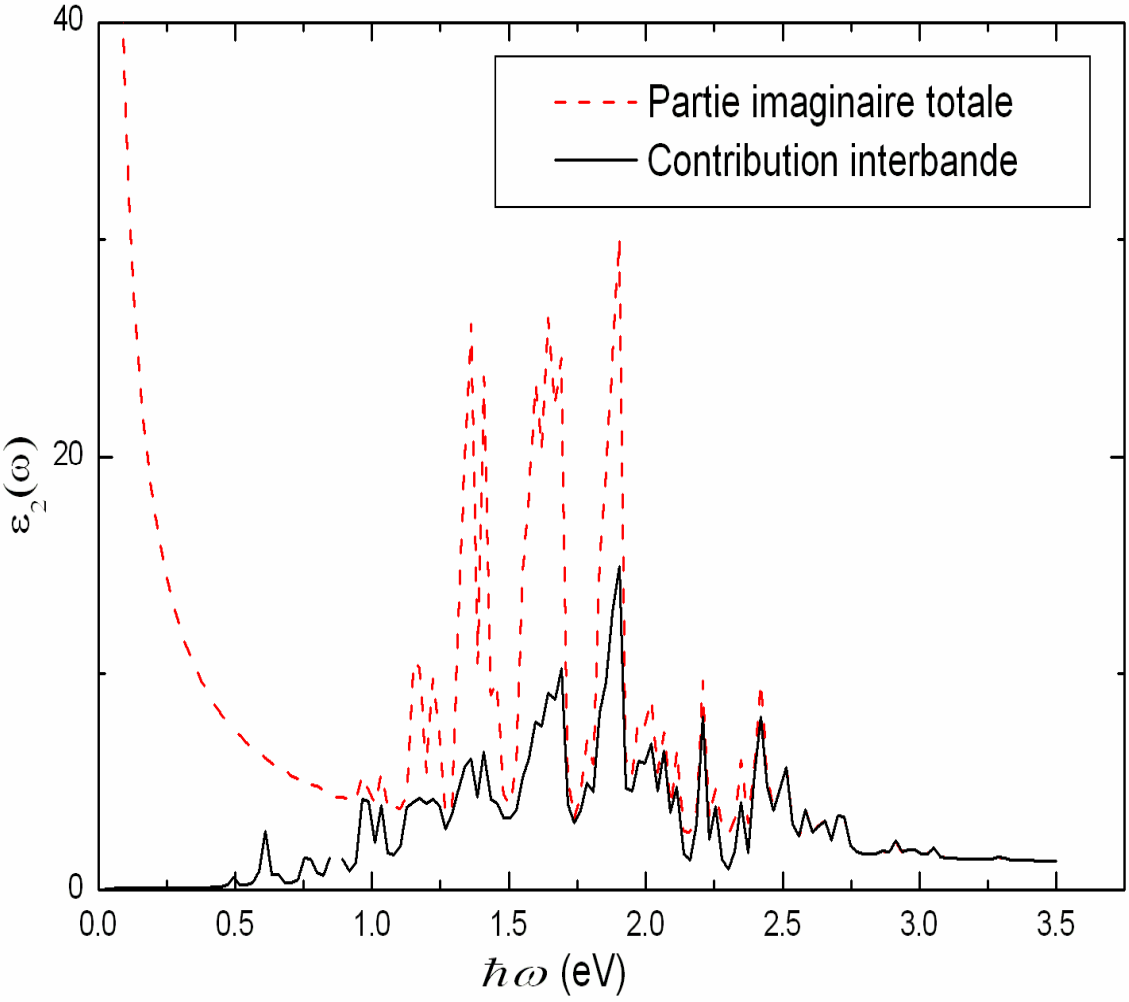


Figure 4.3 : Contribution interbande $\varepsilon_2^{IB}(\omega)$ et partie imaginaire totale de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega,T)$ d'un agrégat d'Aluminium solide à T=300K.

La courbe représentative de $\varepsilon_2(\omega)$ présente globalement la même allure que celle obtenue pour le solide. Entre 0 et 1 eV on observe une forte décroissance comme dans le solide. Par contre entre 1 eV et 2.7 eV qui correspond à la contribution interbande, la courbe présente de nombreuses structures et non plus un seul pic comme pour le solide. L'origine provient de la répartition des états électroniques en fonction de l'énergie par rapport au solide. Pour un agrégat les états sont discrets et donnent lieu à une densité d'états discontinue alors que pour un solide les états serrés fournissent une densité d'états quasi continue. Pour l'agrégat on n'observe plusieurs structures provenant des transitions intrabandes et non un seul pic comme dans le cas du solide.

4.5 Etude de l'Al, Na et le Pb en phase liquide

Les trois métaux sont simulés dans une cellule cubique dont la taille est proportionnelle au nombre d'atomes choisi à savoir 32 pour les trois métaux et en plus 64 pour l'Al. La dimension de la cellule est déduite de la densité expérimentale près du point de fusion. Les densités avec leurs températures correspondantes sont indiquées dans le tableau 4.1.
Le pseudopotentiel utilisé dans ce travail a été généré par la méthode de Troullier-Martins (1991). Dans le calcul de la densité d'états des trois métaux la grille de points k de l'espace réciproque est déterminée en divisant par huit les longueurs des vecteurs translation primitive.

Tableau 4.1. Densités, températures et les temps de relaxation.

metal liquide	Densité g/c.c	Fusion T(K)	Simulation T (K)	$\tau\ (10^{-16}\ \mathrm{s})$
Al	2.35	933.48	1000	6.7 [a]
Na	0.93	370.90	400	70 [b]
Pb	10.31	600.62	650	3.26 [c]

[a] Recoules *et al* (2002)
[b] Silvestreli *et al* (1997)
[c] El Ghemmaz (1996)

Afin de confirmer que la simulation de la dynamique moléculaire quantique a convergé vers l'équilibre thermique, les fonctions de corrélation de paire ont été calculées pour les trois

métaux et ont été représentées sur la Fig 4.4. Les courbes théoriques ne sont pas parfaitement en accord avec l'expérience, à cause de la taille limitée des supercellules, mais autrement les positions et les intensités relatives des pics sont assez bien reproduites. Nous notons que les premiers résultats de calcul pour cette propriété ont été fournis pour le Na par Sivestrelli *et al* (1997) avec une cellule périodique à 90 atomes et par Kresse et Hafner (1993) avec une cellule à 54 atomes. Pour l'aluminium, Recoules et Crocombette (2005) ont pris une cellule à 108 atomes alors que Alemany *et al* (2004) ont considéré 205 atomes. La fonction de densité radiale expérimentale pour le plomb liquide a été reportée par (Kaplow *et al* 1965), qui situent le pic trop prés, par rapport aux résultats expérimentaux ultérieurs donnés par Waseda (1980) et nos calculs.

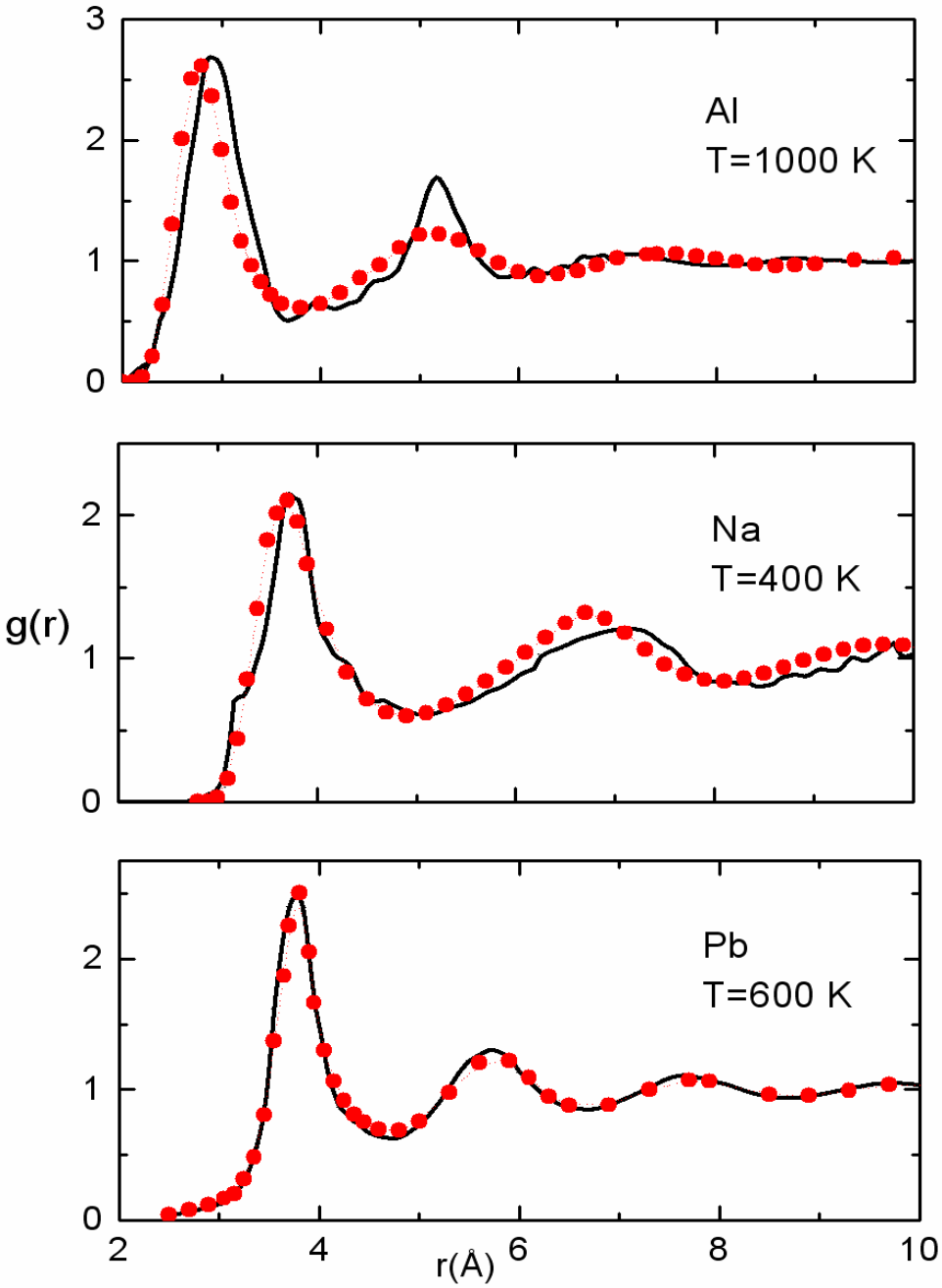


Figure 4.4 Fonctions de corrélation de paire calculées pour les métaux liquides Al, Na et le Pb au voisinage de la température de fusion (traits pleins) comparées avec les donnés expérimentales (cercles pleins) de Waseda (1980).

4.5.1 Densité d'états des trois métaux

Nous présentons sur la figure 4.5 les densités d'états des trois métaux liquides. Comme pour le solide nous avons utilisé une base DZP pour décrire les états de conduction $3s$ et $3p$ de l'aluminium liquide. Les phases solide et liquide présentent une densité d'états d'allure similaire ce qui confirme un résultat bien connu (Recoules et Crocombette 2005). Nous comparons les résultats obtenus pour deux tailles différentes, cellules à 32 et 64 atomes, et nous remarquons qu'ils sont très proches de celle d'un gaz d'électrons libres. La comparaison des résultats provenant de cellules de tailles différentes (32 et 64 atomes) permet de conclure que les deux densités ne peuvent pas être considérées comme distinctes lorsqu'elles interviennent dans des applications pratiques.

Pour avoir une DOS satisfaisante pour le sodium nous avons utilisé une base de fonction $3s$ et $3p$ de type (DZP), une base restreinte aux fonctions $3s$ s'étant montrée inapproprié pour décrire les états au dessus du niveau de Fermi. Ceci est clairement illustré sur la figure 4.5. En effet la base contenant uniquement des fonctions de type $3s$ montre une rapide disparition des états électroniques au dessus du niveau de Fermi. Pour un calcul des propriétés de l'état fondamental une telle densité d'états pourrait convenir, mais elle est tout à fait inadéquate pour le calcul des propriétés optiques.

Dans le cas du plomb la densité d'états est sous tendue par les orbitales $6s$, $6p$ et $5d$ associés aux électrons de valence et de conduction. Les états sont occupés sur une largeur de 11 eV et présentent un gap de 1,5 eV contre 12 eV et 1,4 eV respectivement chez Jank et Hafner (1990). Les deux résultats théoriques sont en accord avec les mesures expérimentales d'Indlekofer, citées par Ben Abdellah *et al*. (2003).

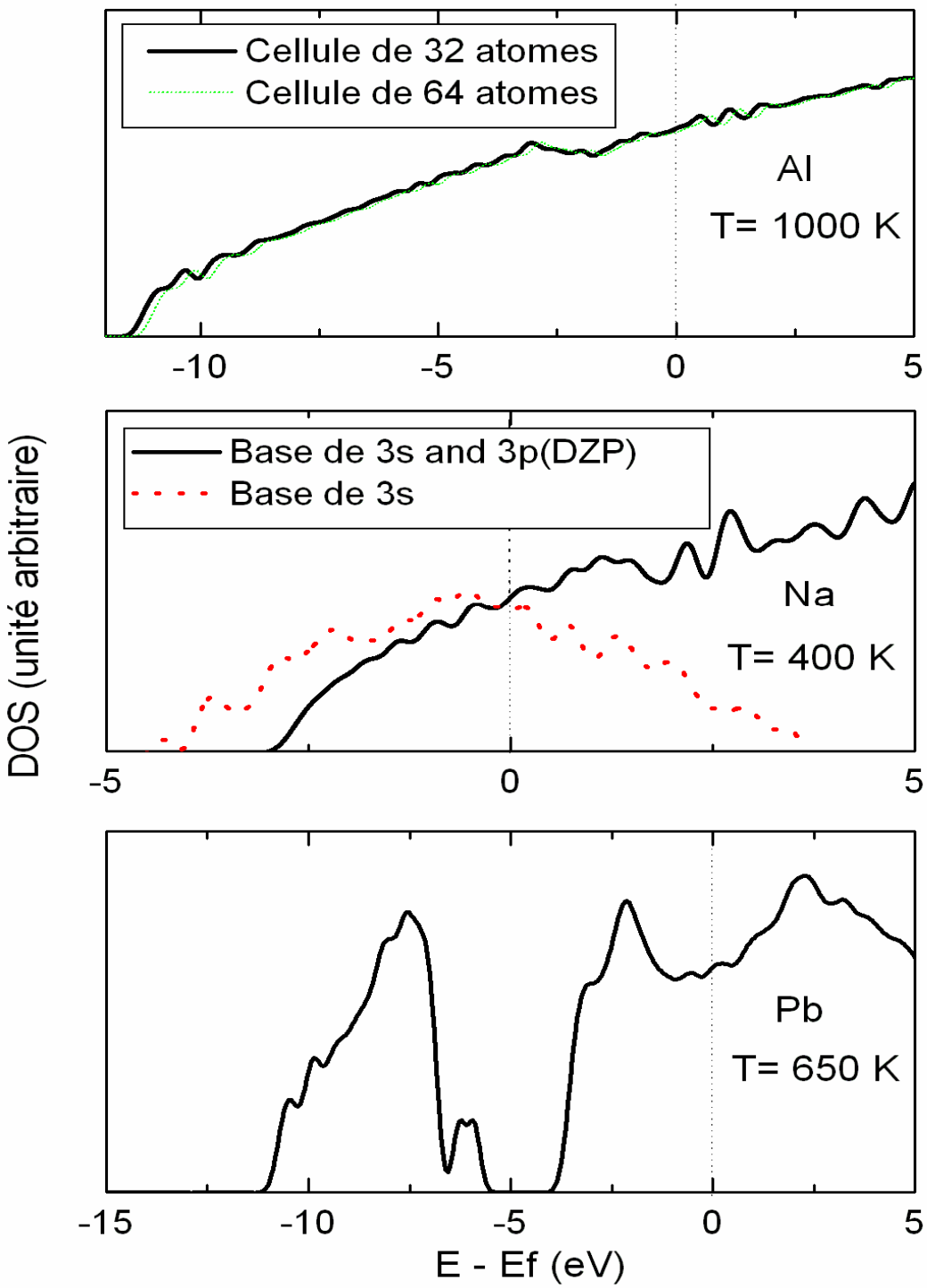


Figure 4.5 : Densité d'états des trois métaux liquides, Al, Na et Pb avec l'origine des énergies prise au niveau de Fermi. Pour l'aluminium, les résultats sont obtenus avec des supercellules de simulation de deux tailles différentes et pour le sodium avec deux ensembles de bases différents.

4.5.2 Conductivité optique

Les conductivités optiques $\sigma(\omega)$ calculées sont représentées sur la figure 4.6. Pour chaque métal, deux spectres A et B ont été reproduits pour une cellule de 32 atomes. Les courbes A correspondent au calcul de la conductivité interbande selon la deuxième ligne de l'équation (4.4), avec correction des éléments de matrice dipolaires au pseudopotentiel non local suivant l'équation (4.7), ainsi que le terme de Drude. Les courbes B correspondent à l'évaluation directe sans correction des éléments de matrice d'impulsion, avec une sommation sur tous les états.

Les spectres A et B sont calculés pour une supercellule de 32 atomes avec, respectivement, un pseudopotentiel corrigé et non corrigé. Les courbes C représentent la contribution de Drude à la conductivité totale (corrigée), illustrée par la courbe A. Pour l'aluminium la courbe D supplémentaire correspond à une cellule de 64 atomes avec un pseudopotentiel corrigé non local. Pour le sodium la courbe D supplémentaire correspond au résultat obtenu avec une base de taille restreinte.

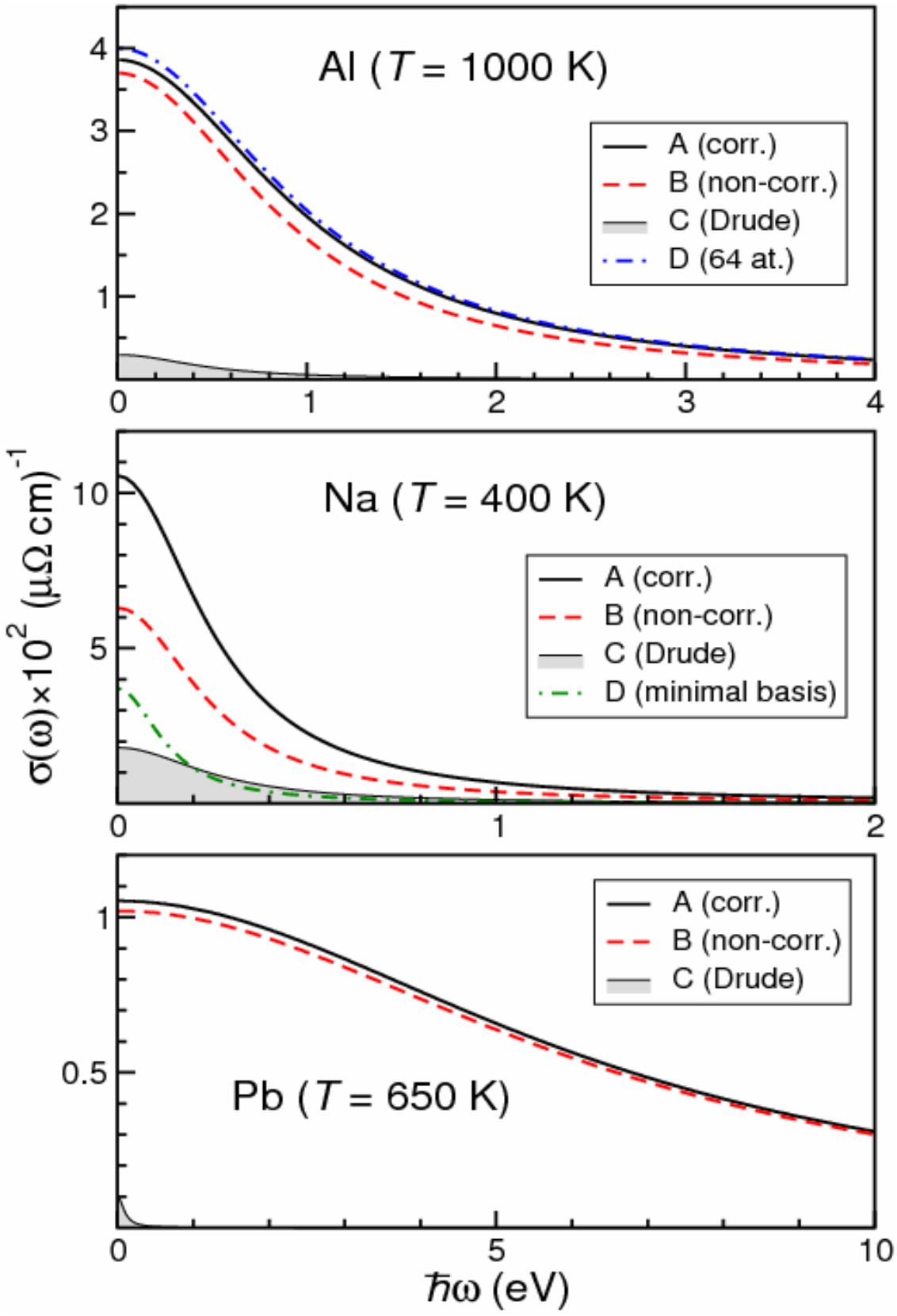


Figure 4.6 : Conductivités optiques calculées en fonction de la fréquence pour l'aluminium, le sodium et le plomb liquides.

Nous observons sur la figure 4.6 que dans tous les cas la correction apportée au pseudopotentiel non local augmente la conductivité optique à fréquence nulle. Autrement les courbes A et B sont très proches pour l'aluminium et le plomb liquides, contrairement au sodium où l'écart est particulièrement important. Une analyse de la correction non locale du pseudoptentiel sur plusieurs types atomes faite par Read et Needs (1991), indique que son effet est le plus large pour les transitions $s-p$ lorsque les composantes correspondantes du pseudopotentiel sont très différentes en énergie, comme c'est le cas pour $l=0$ et $l=1$ du carbone. On peut facilement se rendre compte que pour le sodium la différence est beaucoup plus prononcée, la composante $l=0$ du pseudopotentiel étant largement répulsive dans une large région autour du noyau alors que la composante $l=1$ est modérément attractive. Une telle différence entre les composantes du pseudopotentiel n'est pas typique pour l'Al et le Pb dont les composantes l restent modérément attractives. Cette observation explique le caractère singulier du Na par rapport à l'importance de la correction non locale. Cette dernière augmente la conductivité dc calculée de 75% permettant de trouver l'accord avec la valeur expérimentale. La non prise en considération de cette correction peut expliquer le grand écart entre l'expérience et le calcul effectué par Silvestrelli *et al* (1997) qui surestiment la resistivité.

Pour l'aluminium, la correction du pseudo potentiel non local se traduit par une augmentation de la conductivité optique à fréquence nulle d'environ 8%. Cette correction déplace la valeur théorique à l'intérieur de l'intervalle des valeurs expérimentales de la résistivité.

Pour le plomb, la différence entre les courbes A et B à $\omega=0$ se traduit simplement par un écart de 1,6%, indiquant que la correction non locale pour ce métal n'a pratiquement pas d'importance.

Pour mettre en évidence l'importance relative des contributions interbande et intrabande, nous montrons la partie de Drude de la conductivité optique (courbes C) pour chaque métal, calculée en utilisant l'équation 4.5. avec les valeurs τ du tableau 4.1. Comme on pouvait s'y attendre en examinant les valeurs respectives de τ^{-1}, la largeur et la hauteur du spectre de Drude sont nettement plus importantes dans le cas du sodium.

Dans le cas de l'Al nous avons ajouté la courbe D correspondant à un calcul séparé de dynamique moléculaire pour une cellule plus grande à 64 atomes.

La conductivité extrapolée dans la limite $\omega \to 0$ donne une valeur plus élevée 2,5% à T=1000 K. La résistivité correspondante reste dans l'intervalle des valeurs expérimentales. Nous en déduisons que du point de vue pratique que nous pouvons nous limiter à une cellule de dimension modeste pour nos simulations numériques. En outre l'évaluation séparée du terme de Drude représentée par la surface pleine montre que la contribution est petite par rapport à la conductivité optique totale. Cela indique que la contribution interbande est nettement prédominante.

La courbe D dans le cas de sodium représente la conductivité optique calculée avec les mêmes conditions de pseudopotentiel mais limitée à une base restreinte aux fonctions $3s$ seulement. Nous observons une réduction importante de la conductivité optique, dont la limite à fréquence nulle correspond à une résistivité environ trois fois plus grande que la valeur expérimentale (voir tableau 4.2).
Pour le plomb la contribution de Drude est pratiquement inexistante.

4.6 Discussion

Les courbes de la conductivité pour chacun des trois métaux, calculées avec la correction non-locale pour une cellule à 32 d'atomes, sont présentées sur la figure 4.7. On observe une variation similaire en fonction de la fréquence qui révèle une forme lorentzienne pour les trois courbes. L'échelle logarithmique rend l'extrapolation à fréquence nulle particulièrement facile. La comparaison avec les valeurs expérimentales indiquées par des flèches est très satisfaisante.

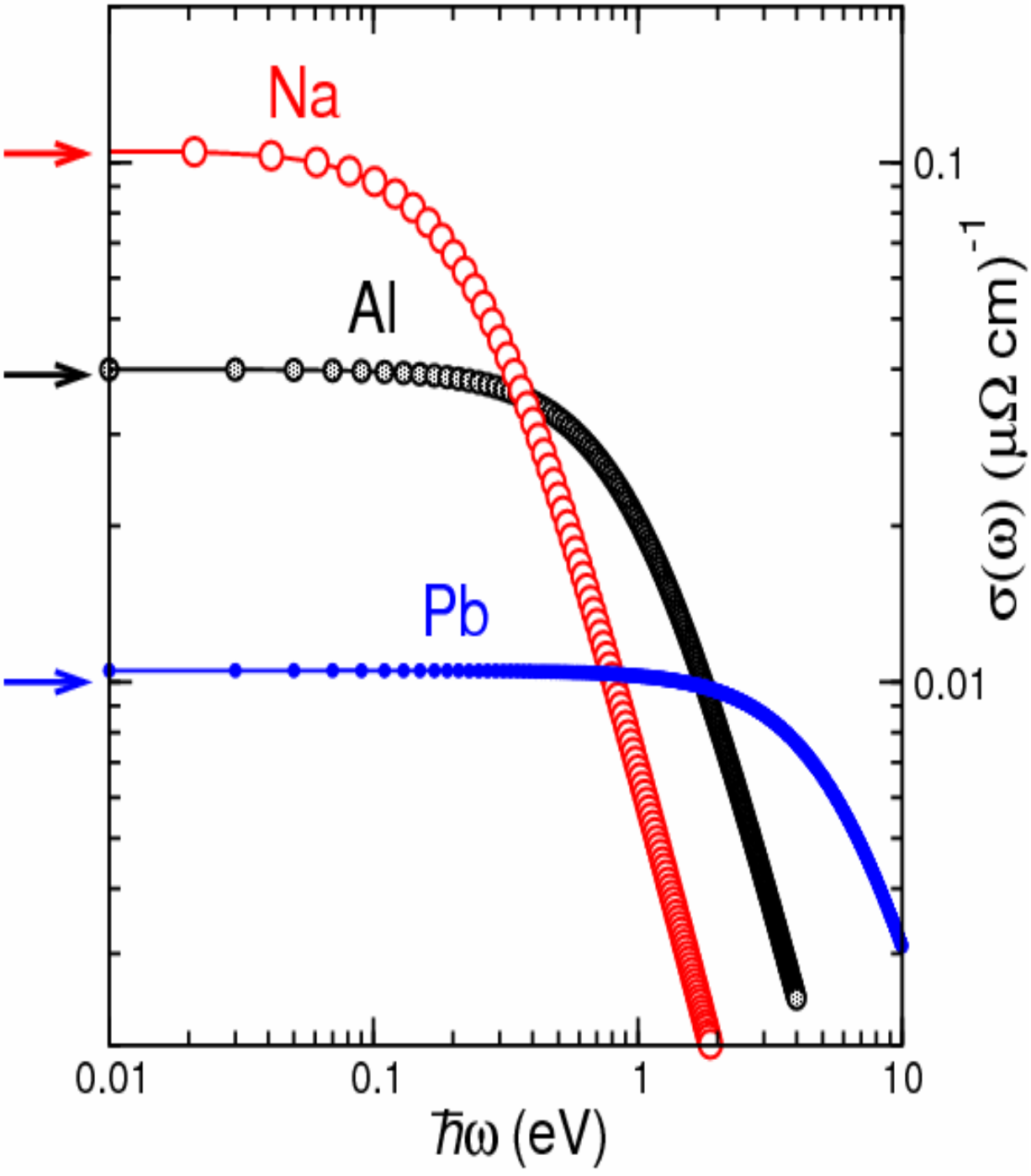


Figure 4.7 : Conductivités optiques de l'Al, du Na et du Pb en échelle logarithmique calculées avec un pseudopotentiel corrigé et une cellule de 32 atomes. Les valeurs expérimentales sont indiquées par des flèches.

La résistivité électrique est l'inverse de la conductivité optique à la fréquence nulle $\sigma_0 = \sigma(\omega \to 0)$. La comparaison entre les résistivités calculées et les valeurs expérimentales sont présentées dans le tableau 4.2. Comme peut être observé, le formalisme de Kubo-Greenwood *ab initio* décrit avec succès la résistivité électrique de chacun des trois métaux dans leur phase liquide.

Tableau 4.2. Résistivités électriques théoriques en ($\mu\Omega.cm$) obtenues à partir des données du tableau 4.1, en comparaison avec les valeurs expérimentales.

Métal liquide	Expérience	*ab initio* non-corrigé	*ab initio* corrigé
Al	29.20 [a] /24 [b] /28.88 [c]	27.72	25.45
Na	9.6 [b,d]	16.65	9.52
Pb	95 [b] /97.94 [e]	100.04	98.42

[a] Roll et Motz (1957)
[b] Faber (1972), table 5.2,page 326
[c] Ben Abdellah *et al* (2005)
[d] Ashcroft et Lekner (1966)
[e] Ben Abdellah *et al* (2003)

4.7 Dépendance en températures

4.7.1 Conductivité optique

Nous avons calculé les conductivités optiques des trois métaux liquides avec des pseudopotentiels non locaux avec correction et des bases bien adaptées. Les mêmes données du tableau1 ont été utilisées sauf la température.

La figure 4.8 représente la dépendance en température de la conductivité optique de l'aluminium, le sodium et du plomb en phase liquide. Nous observons une décroissance

modérée de la conductivité à fréquence nulle avec la température pour l'aluminium et le plomb et une réduction de moitié pour le sodium entre 370 K et 570 K.

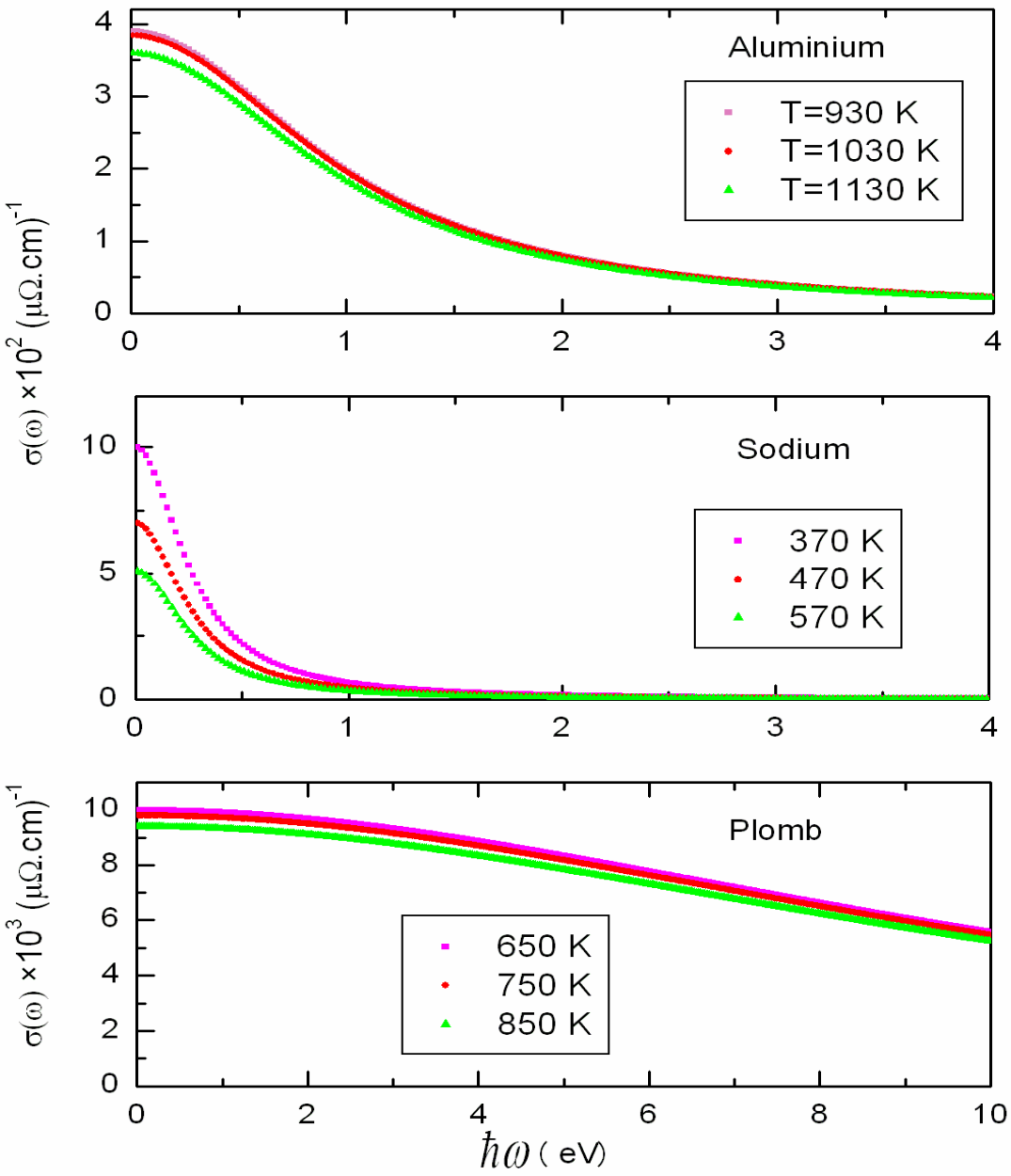


Figure 4.8 : Dépendance en température des conductivités optiques des trois métaux liquides (Al, Na et Pb).

4.7.2 **Résistivité électrique**

Les valeurs de la résistivité électrique calculées en fonction de la température pour l'Al, le Na et le Pb sont montrées sur la figure 4.9 et comparées aux observations expérimentales. La résistivité de ces métaux liquides croît quasi linéairement avec l'augmentation de la température. La théorie et l'expérience présentent un bon accord au voisinage de point de fusion mais les différences s'élargissent avec l'élevation des températures avec des valeurs théoriques systématiquement en dessous des valeurs expérimentales. Les meilleurs résultats sont obtenus pour le Na.

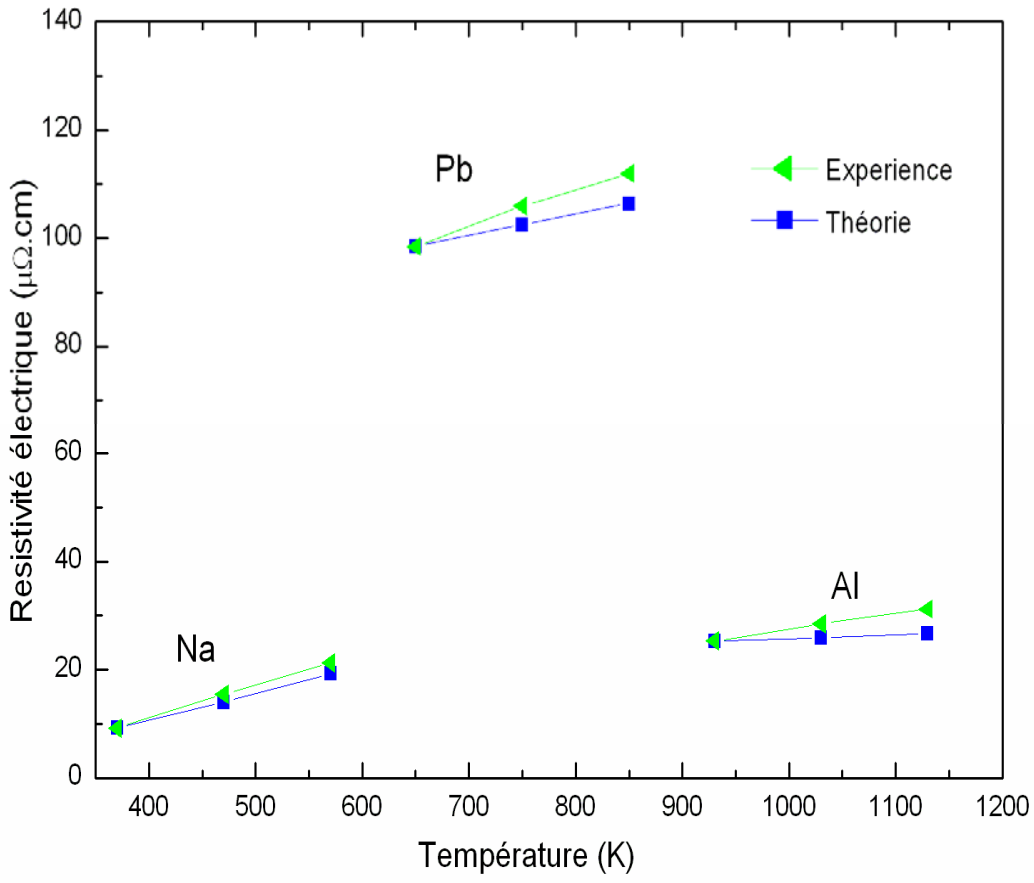


Figure 4.9: Dépendance en température des résistivités électriques pour les trois métaux liquides (Al, Na et Pb).

La comparaison entre l'expérience et la théorie se fait aisément par l'expression du coefficient de résistivité α. L'expression du coefficient de résistivité est :

$$\alpha = \left[R(T) - R(T_f) \right] / (T - T_f) R(T_f)$$

Les valeurs calculées du coefficient de résistivité sont reportées dans le tableau 4.3 avec des valeurs expérimentales et celles (Sinha *et al* 1989) effectuées avec la relation de Ziman.

Tableau 4.3 : Coefficient de la résistivité des trois métaux

	Coefficient de résistivité électrique (K^{-1})		
Métal	$\alpha_{ab-initio} \times 10^{-3}$	$\alpha_{expt} \times 10^{-3}$	$\alpha_{Ziman} \times 10^{-3}$
Al	0,386	0,475 [a]	0,144
Na	5,2	5,7 [b]	2,9
Pb	0,401	0,534 [a]	0,131

[a] Roll an Motz 1957

[b] Freund 1969

Les coefficients de résistivité calculés avec la méthode *ab-initio* sont inférieurs aux valeurs expérimentales mais meilleurs que ceux obtenus par la méthode de Ziman. Les auteurs des calculs effectués avec la relation de Ziman attribuent le désaccord aux conditions qui ont conduit à sa formulation. Etablie dans l'hypothèse de faible diffusion les auteurs précédents estiment qu'avec l'augmentation de la température, les particules sont diffusées plus fortement et mettent en cause l'utilisation de la formule de Ziman.

Notre approche *ab initio* prend en compte l'effet de la température dans le calcul de la conductivité optique. Cependant dans la limite $\omega \to 0$ interviennent deux paramètres τ et ω_p qui ont été fixés près de la température de fusion. Leurs valeurs considérées comme constantes aux températures plus élevées peuvent expliquer l'écart que nous avons enregistré en fonction de la température.

4.8 Conclusion

Tandis que l'approche *ab-initio* de la conductivité des métaux liquides, basée sur des simulations dynamiques et le formalisme de Kubo-Greenwood, n'est pas particulièrement nouvelle et a été souvent utilisée dans des calculs de pseudopotentiels en combinaison avec des ondes planes, sa réalisation avec un code de simulation comme *SIESTA*, peut présenter certains avantages en termes d'efficacité informatique. Cependant l'emploi du code *SIESTA* demande une attention spéciale en pratique. En plus des problèmes partagés avec les méthodes d'ondes planes tel que le choix optimal de la cellule de simulation, la durée des simulations de dynamique moléculaire, l'importance des corrections non-locales aux éléments de matrice dipolaire, il existe d'autres problèmes spécifiques liés aux bases locales. En premier lieu un choix avisé de l'extension spatiale des fonctions et de la dimension de la base doit être réalisé. Par rapport à nos calculs sur les trois métaux qui tous ont donné des estimations précises des résistivités expérimentales, nous pouvons noter que le cas du plomb s'avère être le plus aisé pour le code *SIESTA*. Au contraire, les métaux typiques à électrons presque libres comme le sodium et l'aluminium dont le calcul est facile en onde planes rencontrent certaines difficultés pour choisir une base appropriée. Cependant ces problèmes ont pu être surmontés avec succès. Durant notre étude nous avons mis en évidence que le sodium s'est montré très sensible aux corrections non-locales dans l'évaluation des éléments de matrice dipolaire.

Nous pensons que la méthode de calcul de la conductivité des métaux liquides par le code *SIESTA* est non seulement complémentaire de l'approche en ondes planes, mais qu'elle est en fait plus avantageuse et efficace par rapport à certaines applications comme celles qui impliquent des états profonds, du magnétisme ou de fortes corrélations électroniques.

Bibliographie

Alemany M M G, Gallego L J and González D J 2004 *Phys. Rev.* B **70** 134206

Alouani M, Koch J M and Khan M A 1986 *J. Phys. F: Met. Phys.* **16** 473-82

Ashcroft N W and Lekner J 1966 *Phys. Rev.* **145** 83-90

Baroni S and Resta R 1986 *Phys. Rev.* B **33** 7017-21

Ben Abdellah A, Gasser J G and Grosdidier B 2005 *Phil. Mag.* **85** 1949-66

Ben Abdellah A, Gasser J G, Makradi A, Grosdidier B and Hugel J 2003 *Phys. Rev.* B **68** 184201

Bos L W and Lynch D W 1970 *Phys. Rev. Lett.* **25** 156-8

Desjarlais M P, Kress J D and Collins L A 2002 *Phys. Rev.* E **66** 025401

El Ghemmaz A 1996 Contribution à l'étude des propiétés optiques des métaux liquides par ellipsometrie spectroscopique *PhD Thesis* Université de Metz

Faber T E 1972 *Introduction to the Theory of Liquid Metals* (London: Cambridge University Press)

Freund J 1969 Thermophysical and Nuclear Parameters of Molten Li, Na, K, Rb and Cs, Inst. Kerntech. Tech. Univ. berlin No 13, p 184

Greenwood D A 1958 *Proc. Phys. Soc.* **71** 585-96

Jank W and Hafner J 1990 *Phys. Rev.* B **41** 1497-515

Junquera J, Paz Ó, Sánchez-Portal D and Artacho E 2001 *Phys. Rev.* B **64** 235111

Kaplow R, Strong S L and Averbach B L 1965 *Phys. Rev.* **138** A1336-45

Kresse G and Hafner J 1993 *Phys. Rev.* B **47** 558-61

Kubo R 1957 *J. Phys. Soc. Japan* **12** 570-86

Maksimov E G, Mazin I I, Rashkeev S N and Uspenski Y A 1988 *J. Phys. F: Met. Phys.* **18** 833-49

Ordejón P, Artacho E and Soler J M 1996 *Phys. Rev.* B **53** R10441-4

Read A J and Needs R J 1991 *Phys. Rev.* B **44** 13071-3

Recoules V, Clérouin J, Renaudin P, Noiret P and Zérah G 2003 *J. Phys. A: Math. Gen.* **36** 6033-9

Recoules V and Crocombette J P 2005 *Phys. Rev.* B **72** 104202

Recoules V, Renaudin P, Clérouin J, Noiret P and Zérah G 2002 *Phys. Rev.* E **66** 056412

Roll A and Motz H 1957 *Z. Metallk.* **48** 272-80

Schulz L 1957 *Adv. Phys.* **6** 102-44

Silvestrelli P L, Alavi A and Parrinello M 1997 *Phys. Rev.* B **55** 15515-22

Sinha S Srivastava P L and Singh RN 1989 J. *Phys: Condens. Matter* **1** 1695-1705

Soler J M, Artacho E, Gale J D, García A, Junquera J, Ordejón P and Sánchez-Portal D 2002 *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 2745-79

Troullier N and Martins J L 1991 *Phys. Rev.* B **43** 1993-2006

Tups H and Syassen K 1984 *J. Phys. F: Met. Phys.* **14** 2753-67

Waseda Y 1980 *The Structure of Non-Crystalline Materials: Liquids and Amorphous Solids* (New York: McGraw-Hill)

Ziman J M 1961a *Adv. Phys.* **10** 1-56

Ziman J M 1961b *Phil. Mag.* **6** 1013-34

Chapitre 5

Etude de la résistivité du manganèse en phase liquide par la méthode de Ziman et de Greenwood-Kubo.

5.1 Introduction :

Les valeurs expérimentales reportées pour la résistivité du manganèse sont de 172 $\mu\Omega.cm$ (extrapolé sur des alliages) par Güntherodt *et al* (1974) et de 205 $\mu\Omega.cm$ par Tatsuya et Satow (1986). Il est à noter que ces valeurs n'ont pas pu être reproduites par le calcul dans l'approche de Ziman indépendante du spin à l'exception de Hirata *et al* (1977) qui ont trouvé 188 $\mu\Omega.cm$ mais qui n'a jamais été confirmé ultérieurement. Tous les autres auteurs ont largement surestimé la valeur : 836 $\mu\Omega.cm$, Gallagher Greig (1982). 640 $\mu\Omega.cm$ Rinker (1988) et

$732\ \mu\Omega.cm$, Nardi (1996). Par contre Zrouri *et al* (2001) ont montré que l'on pouvait obtenir des résultats en accord avec l'expérience en utilisant une approche à spin polarisé reposant sur l'hypothèse de l'existence de moments locaux sur les atomes en phase liquide. Ces calculs ont été effectués dans le cadre du formalisme de Ziman étendu en considérant notamment le moment comme un paramètre ajustable. L'accord avec l'expérience a été réalisé pour un moment dont la valeur se situe entre 3,5 et 4 μ_B .

La présence de magnétisme dans le manganèse liquide peut être appuyée par l'expérience et la théorie. Pour le manganèse pur, les auteurs des mesures de résonance magnétique nucléaire (El-Hanany et Warren 1974) concluent au caractère presque magnétique du manganèse liquide. L'existence de deux solutions magnétiques dans la phase solide δ du manganèse juste au dessous du point de fusion (1244 °C) a été démontrée par un calcul d'énergie totale effectuée par Kübler (1980). L'auteur a trouvé une solution ferromagnétique de moment $2{,}7\ \mu_B$ et une solution antiferromagnétique de moment $3\ \mu_B$, la dernière solution étant la plus favorable au regard du critère d'énergie minimale.

L'hypothèse d'une phase paramagnétique liquide n'est pas à écarter dés lors que l'on admet que les atomes gardent 'un souvenir' de leur moment lorsqu'ils passent de la phase solide à la phase désordonnée par agitation thermique. Bien que l'hypothèse n'ait pas été vérifiée expérimentalement les résultats établis par Zrouri *et al* (2001) confortent les conclusions expérimentales et théoriques rappelées plus haut.

La prise en compte de la présence des moments magnétiques est réalisée facilement dans l'approche à spins polarisés. Elle représente une approximation dans laquelle la phase paramagnétique est décrite par un magnétisme colinéaire de type antiferromagnétique. Le moment résultant nul est préservé mais pas l'orientation aléatoire des moments. Cette description simplifiée n'a à priori aucune incidence dans le modèle de diffusion de Ziman car les déphasages sont calculés à l'aide d'un potentiel où ne figure à aucun moment la variable de spin. Le déséquilibre entre les densités à spins majoritaires et minoritaires génère un potentiel propre à chaque direction de spin par l'intermédiaire de la contribution échange-corrélation. Sur un site diffuseur coexistent alors un potentiel majoritaire et minoritaire qui sont à l'origine de deux canaux de diffusion qui additionnent leur conductivité. Dans le formalisme de Ziman le phénomène de transport électronique correspond à un modèle de deux résistivités en parallèle. Dans le formalisme de Greenwood-Kubo, l'approche à spins polarisés se traduit par un calcul séparé des conductivités majoritaire et minoritaire.

Dans ce chapitre nous étudions la résistivité du manganèse liquide en comparant les résultats des phases indépendante et dépendante du spin. L'étude est accomplie en faisant appel à trois approches successives qui simulent progressivement la phase liquide de manière de plus en plus satisfaisante.

La première consiste à rappeler le résultat obtenu dans l'approche Ziman 'standard' où la cohérence n'est pas assurée entre les ingrédients qui la composent.

La seconde approche correspond à un calcul ab initio de la formule de Ziman au sens où tous les ingrédients sont préalablement déterminés de manière autocohérente. La nécessité de considérer un potentiel muffin tin autocohérent a limité notre étude à celle d'une phase solide.

La dernière approche entièrement *ab initio* et libre de tout paramètre correspond à l'évaluation de la conductivité optique formulée par Greenwood-Kubo par le code SIESTA.

L'objectif est de montrer la prévalence de la solution magnétique quelle que soit l'approximation utilisée, Ziman non autocohérent ou Greenwood-Kubo *ab initio*.

5.2 Approche Ziman étendue 'classique'

5.2.1 Considérations générales

La théorie de Ziman (1961) a été établie initialement dans l'hypothèse de faible diffusion dont l'effet est décrit par un pseudopotentiel.

Ce modèle qui a donné de bons résultats pour les métaux alcalins s'est montré inadapté pour les métaux nobles et de transition. Pour pallier à cette difficulté la théorie a été étendue ultérieurement par le même auteur (Ziman 1967) au traitement plus général de la diffusion par l'intermédiaire de l'approche du pseudo-atome neutre. Elle consiste à remplacer le pseudopotentiel par un potentiel muffin-tin dans une sphère centrée autour de chaque atome avec un potentiel constant (appelé muffin-tin zéro) dans l'espace extérieur aux sphères. La diffusion des électrons par ce potentiel se traduit par la présence dans l'expression de la résistivité d'une matrice diffusion t dépendant des déphasages associés aux canaux s, p, et d. Dans l'approche en termes de déphasages tous les auteurs se servent de la formule de Lloyd (1967) pour calculer la densité d'états integrée de laquelle ils déduisent la densité d'états du liquide. Il est à souligner que les propriétés de transport électronique dépendent fortement de la position du niveau de Fermi par rapport au potentiel muffin-tin zéro pris comme origine des énergies pour les électrons diffusés. Deux versions ont été développées en pratique pour

l'application du formalisme étendu de Ziman aux métaux liquides : celle de Dreirach (1972) et celle proposée par Esposito *et al* (1978).

Le premier auteur cité suppose une densité d'électrons libres dont le bas de bande est déplacé par rapport au potentiel muffin-tin zéro alors que les second postulent que le bas de la bande de conduction est confondu avec le potentiel muffin-tin zéro. L'importance de ce point dans le modèle historique de Ziman a été discuté par Ben-Abdellah *et al* (2005) dans leurs travaux sur l'aluminium.

5.2.2 Théorie et aspects pratiques de la méthode de Ziman étendue

Pour les métaux liquides purs la résistivité dans l'approximation de Ziman étendue s'exprime selon Evans *et al* (1971) par :

$$\rho^{\alpha} = \frac{3\pi m^2}{2k_F^2 e^2 \hbar^3} \frac{N}{\Omega} \int_0^1 a(q) \left| t^{\alpha}(q,E) \right|^2 4 \left(\frac{q}{2k_F} \right)^3 d\left(\frac{q}{2k_F} \right)$$

Elle est analogue à l'expression de la résistivité (1.37) du premier chapitre établie dans l'hypothèse où les éléments de matrice du pseudopotentiel de faible diffusion est remplacé par la matrice de diffusion $t(q,E)$.

$a(q)$ représente le facteur de structure que nous calculons avec le modèle de sphères dures. Ω/N est le volume atomique moyen, q désigne le module du vecteur de diffusion et $t(q,E)$ est la matrice t décrivant l'amplitude de la diffusion électron-ion pour une énergie E et un transfert d'impulsion q.

La matrice t peut s'exprimer en fonction des polynômes de Legendre et des déphasages $\eta_l(E)$ par la relation suivante (Dreirach *et al* 1972) :

$$t(q,E) = -\frac{2\pi\hbar^3}{m\ (2m\ E)^{1/2}} \frac{N}{\Omega} \sum_l (2l+1) \sin\eta_l(E) e^{i\eta_l(E)} P_l(\cos\theta)$$

Les déphasages $\eta_l(E)$ sont calculées à partir des potentiels muffin-tin issus d'une procédure de superposition prenant en compte l'environnement des voisins des potentiels atomiques. La

procédure de Mattheiss (1964) établie pour les solides a été adapté par Mukhopadhyay *et al* (1973) aux liquides dans lesquels il faut intervenir l'ordre à courte distance par la fonction de corrélation de paire $g(r)$.

Concrètement le potentiel à l'intérieur de la sphère muffin-tin se compose d'une partie coulombienne V^c et d'une partie échange corrélation $V^{éch}$.

La relation de superposition du potentiel s'écrit formellement :

$$V^c\left(\vec{r}\right) = u_a^c\left(\vec{r}\right) + n_0 \int_0^\infty u_a^c\left(\vec{r} - \vec{R}\right) g\left(\vec{R}\right) d\vec{R}$$

$u_c^a\left(\vec{r}\right)$ est le potentiel coulombien de l'atome neutre

n_0 représente le nombre d'atomes par unité de volume.

Le potentiel d'échange corrélation s'exprime à partir de la densité de charge électronique obtenue par une relation similaire à la précédente.

Si $\rho_a\left(\vec{r}\right)$ est la densité de l'atome neutre on aura :

$$\rho\left(\vec{r}\right) = \rho_a\left(\vec{r}\right) + n_0 \int_0^\infty \rho_\alpha\left(\vec{r} - \vec{R}\right) g\left(\vec{R}\right) d\vec{R}$$

En pratique les relations de superposition sont calculées en moyenne sphérique en ayant recours à la méthode de Lowdin (1956) et la méthode de Herman-Skillman (1963) pour le calcul de $\rho_a(r)$. Le potentiel d'échange corrélation est exprimée dans l'approximation de la densité locale (LDA) et dans l'approximation du gradient généralisé (GGA) qui inclut des effets non locaux.

Le potentiel de muffin-tin est défini par la relation :

$$V_{MT}(r)=\begin{cases}V^{c}(r)+V^{ech}(r), & r<R_{MT}\\ V_0=cons\tan te, & r>R_{MT}\end{cases} \qquad (5.9)$$

Le rayon muffin-tin R_{MT} est déterminé comme la moitié de la distance entre l'origine et le premier pic de la fonction de corrélation de paire $g(r)$. V_0 est la moyenne du potentiel définit par l'équation (5.6) entre le rayon de muffin-tin R_{MT} et le rayon de Weigner-Seitz R_{WS} .

$$V_0=\frac{3}{R_{WS}^3-R_{MT}^3}\int_{R_{MT}}^{R_{WS}}V(r)r^2dr \qquad (5.10)$$

Le rayon de Wigner-Seitz est propre au métal liquide étudié et s'exprime en fonction du nombre d'atomes par unité de volume n_0.

Dans l'approche à spins polarisés le potentiel ressenti par un électron de spin majoritaire diffère de celui subi par un électron de spin minoritaire.
Cette différence conduit à un processus de diffusion à deux canaux. Pour un électron de spin α (α =majoritaire ou minoritaire) appartenant un canal donné, la résistivité s'exprime par :

$$\rho^{\alpha}=\frac{3\pi m^2}{2k_F^2e^2\hbar^3}\frac{N}{\Omega}\int_0^1 a(q)\left|t^{\alpha}(q,E)\right|^2 4\left(\frac{q}{2k_F}\right)^3 d\left(\frac{q}{2k_F}\right) \qquad (5.13)$$

avec :

$$t^{\alpha}(q)=-\frac{2\pi\hbar^3}{m^*\left(2m^*E\right)^{1/2}}\frac{N}{\Omega}\sum_l(2l+1)\sin\eta_l^{\alpha}(E)\exp i\eta_l^{\alpha}(E)P_l(\cos\theta) \qquad (5.14)$$

Les déphasages $\eta_l^{\alpha}(E)$ sont calculés à l'énergie E à partir des potentiels muffin-tin pour chaque direction de spin α.

La résistivité totale est exprimée simplement par :

$$\frac{1}{\rho} = \frac{1}{\rho^{maj}} + \frac{1}{\rho^{\min}} \qquad (5.15)$$

En tenant compte des deux directions de spin, la formule de Lloyd peut être écrite pour les électrons de spin α selon :

$$N^{\alpha}(E) = \frac{1}{2}\left(N_0(E) + \frac{2}{\pi}\sum_l (2l+1)\eta_l^{\alpha}(E) \right) \qquad (5.16)$$

où $N_0(E)$ est la densité d'états intégrée des électrons libres pour laquelle chaque état électronique contient deux électrons et où le deuxième terme dépend des déphasages η_l^{α} de la diffusion à un seul site pour une direction de spin α. Nous précisons que dans l'expression précédente nous avons négligé le terme de diffusion multiple.

La densité d'états intégrée totale s'écrit pour une énergie E donnée:

$$N(E) = N^{maj}(E) + N^{\min}(E) \qquad (5.17)$$

Une manière rapide et économique de calculer la résistivité mais qui souffre d'un manque d'autocohérence est de procéder par étapes.

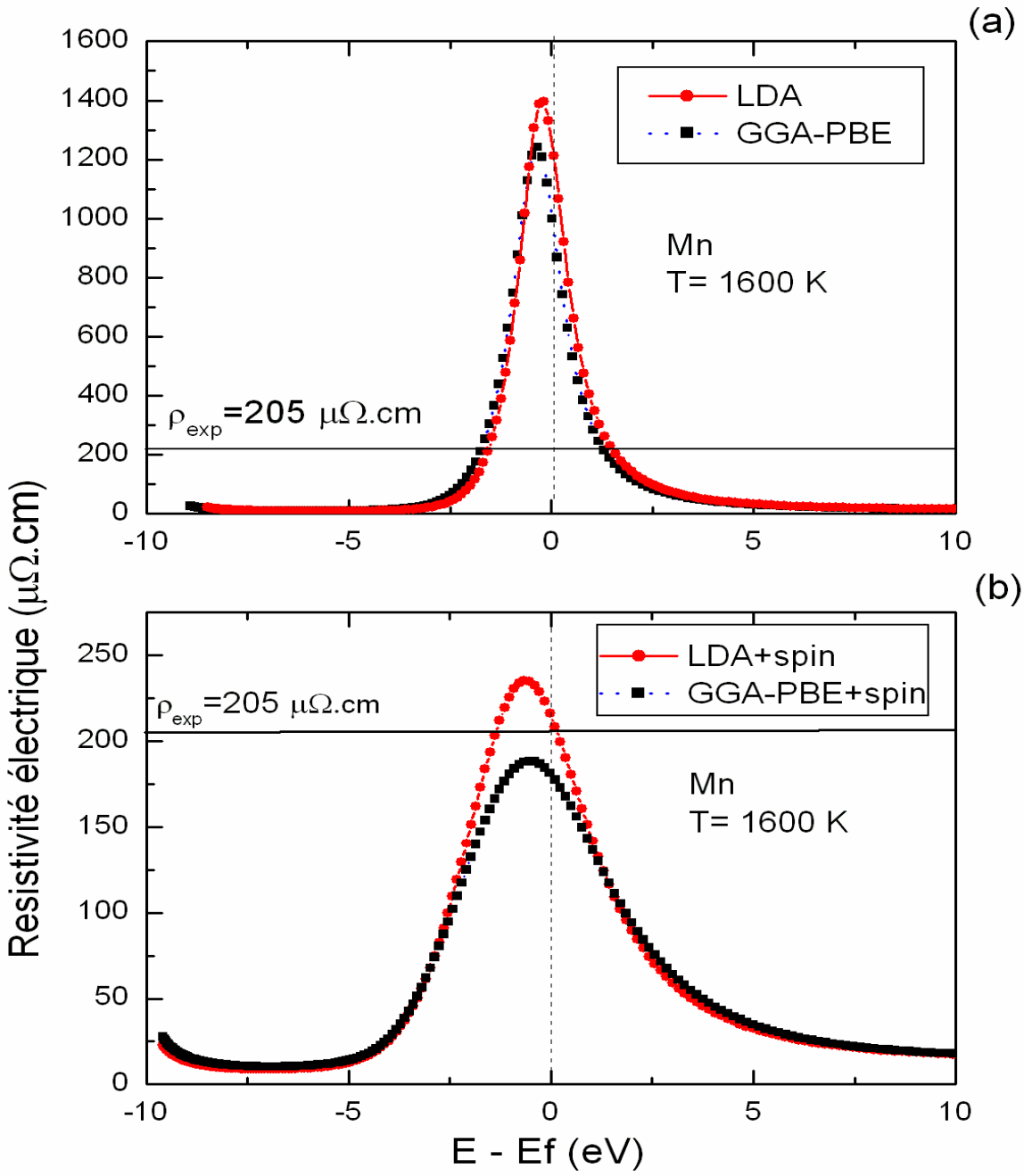
On commence par construire le potentiel muffin-tin en superposant les potentiels atomiques obtenus par la résolution autocohérente de l'équation de Schrödinger de l'atome libre. Dans un second temps on détermine les déphasages servant à calculer la densité d'états intégrés selon la relation de Lloyd (1967) et la résistivité $\rho(E)$. Après avoir déterminé le niveau de Fermi soit par la prescription de Dreirach (1972) ou soit par celle d'Esposito *et al* (1978) on en déduit la résistivité. Bien que dans cette procédure on n'assure pas l'autocohérence entre la

détermination du niveau de Fermi et le calcul de du potentiel muffin-tin, elle a été largement utilisée avec succès dans l'étude des métaux et des alliages binaires liquides.

5.2.3 Application au manganèse liquide

La résistivité du manganèse liquide est calculée à 1260°C avec deux modèles de potentiels non auto-cohérents (LDA et GGA-PBE). La structure atomique expérimentale utilisée dans ce calcul est celle mesurée par Waseda (1980) à la même température.

Nous représentons sur la figure 5.1a et b les courbes de résistivité issues des deux potentiels d'échange et de corrélation respectivement pour les phases non magnétiques et magnétiques. Les courbes ont été calculées avec un potentiel muffin-tin zéro (V_0) considéré comme un paramètre que nous avons fixé à la valeur zéro. Cette valeur a permis le meilleur accord avec l'expérience dans le cas a et b. Toutes les courbes présentent la même allure qui est dominée par une forte résonance provenant des électrons $3d$. Pour la phase non magnétique et un potentiel diffuseur non autocohérent (fig. 5.1a) il apparaît que la résonance des courbes LDA et GGA est nettement au dessus de la valeur expérimentale de $205\,\mu\Omega.cm$ de Tatsuya et Satow (1986) ce qui compromet un accord raisonnable avec l'expérience. Par ailleurs l'approximation du gradient généralisé introduite pour prendre en compte l'inhomogénéité de la densité électronique n'améliore pas notablement le résultat.



F IG.5.1 : Courbes de résistivité pour le manganèse à 1260°C avec un potentiel muffin-tin non autocohérent calculé pour deux potentiels d'échange-corrélation : LDA et GGA-PBE. a) Courbes non magnétiques, b) Courbes avec spins polarisés.

Les courbes dépendantes du spin ont été calculées dans la configuration atomiques satisfaisant la règle de Hund avec cinq électrons d non-appariés. Elles sont plus larges et moins élevées que pour les représentations indépendantes du spin mais gardent leur caractère $3d$. Le maximum de la courbe GGA-PBE se trouve en dessous de la valeur expérimentale alors que le maximum de la courbe LDA est au-dessus. Les valeurs de la résistivité électrique calculées avec les deux potentiels LDA et GGA sont proches de la valeur expérimentale et mettent en évidence une amélioration notable par rapport au cas non magnétique.

Malgré les approximations faites sur le choix du potentiel muffin-tin zéro et la détermination du niveau de Fermi l'hypothèse de l'existence d'une phase magnétique semble la plus probable.

5.4 Approche Ziman 'auto-cohérente' en phase solide

L'objectif de cette partie est de recalculer les propriétés de transport du manganèse liquide avec le même formalisme de Ziman étendu que précédemment mais avec une densité d'états auto-cohérente décrivant au mieux celle du liquide. L'auto-cohérence garantit l'entière compatibilité entre la densité d'états, le potentiel diffuseur et le niveau de Fermi et permet de s'affranchir du problème de la localisation du bas de la bande de conduction par rapport au muffin tin zéro.

Une approximation raisonnable de la densité d'états du liquide consiste à la simuler par celle du solide correspondant à la phase δ du manganèse qui existe juste en dessous du point de fusion. Le recours à un potentiel autocohérent d'un solide se justifie par le fait que la DOS d'une phase liquide proche du point de fusion est très semblable à celle d'un solide d'une part et d'autre part par le fait que très peu de méthodes numériques fournissent un potentiel muffin tin pour un milieu désordonné. La procédure auto-cohérente retenue pour traiter la phase δ du manganèse est le code *TBLMTO* (Tight Binding Linear Muffin-Tin Orbitals) dans la version LDA pour le potentiel d'échange-corrélation. Le potentiel convergé est extrait des résultats finaux pour la solution non magnétique et la solution antiferromagnétique. Nous assimilons la

solution non magnétique au potentiel liquide indépendant du spin alors que la solution magnétique est associée au potentiel liquide à spins polarisés.

Sur la figure5.2a sont reproduites les courbes de la résistivité du manganèse obtenues avec un potentiel liquide non autocohérent résultat de la superposition de potentiels atomiques pour les phases magnétique et non magnétique. Les courbes représentatives des résistivités pour les mêmes phases du manganèse calculées avec un potentiel autocohérent solide issu du code *TBLMTO* sont tracées sur la figure 5.2b. La comparaison des résultats provenant des potentiels liquide et solide fait apparaître clairement l'amélioration due à l'approche autocohérente. Ainsi, bien qu'elle reste loin de la valeur expérimentale, la valeur de la résistivité de la phase non magnétique est réduite de moitié environ lorsque l'on considère un potentiel autocohérent. Pour la phase antiferromagnétique la valeur de la résistivité calculée est d'emblée proche de l'expérience par opposition au cas non autocohérent où l'introduction d'un paramètre (V_0) était nécessaire pour trouver l'accord avec l'expérience. Cependant le fait notable à retenir est que le résultat qui se rapproche le plus de l'expérience est indiscutablement celui obtenu dans l'hypothèse d'une phase liquide magnétique.

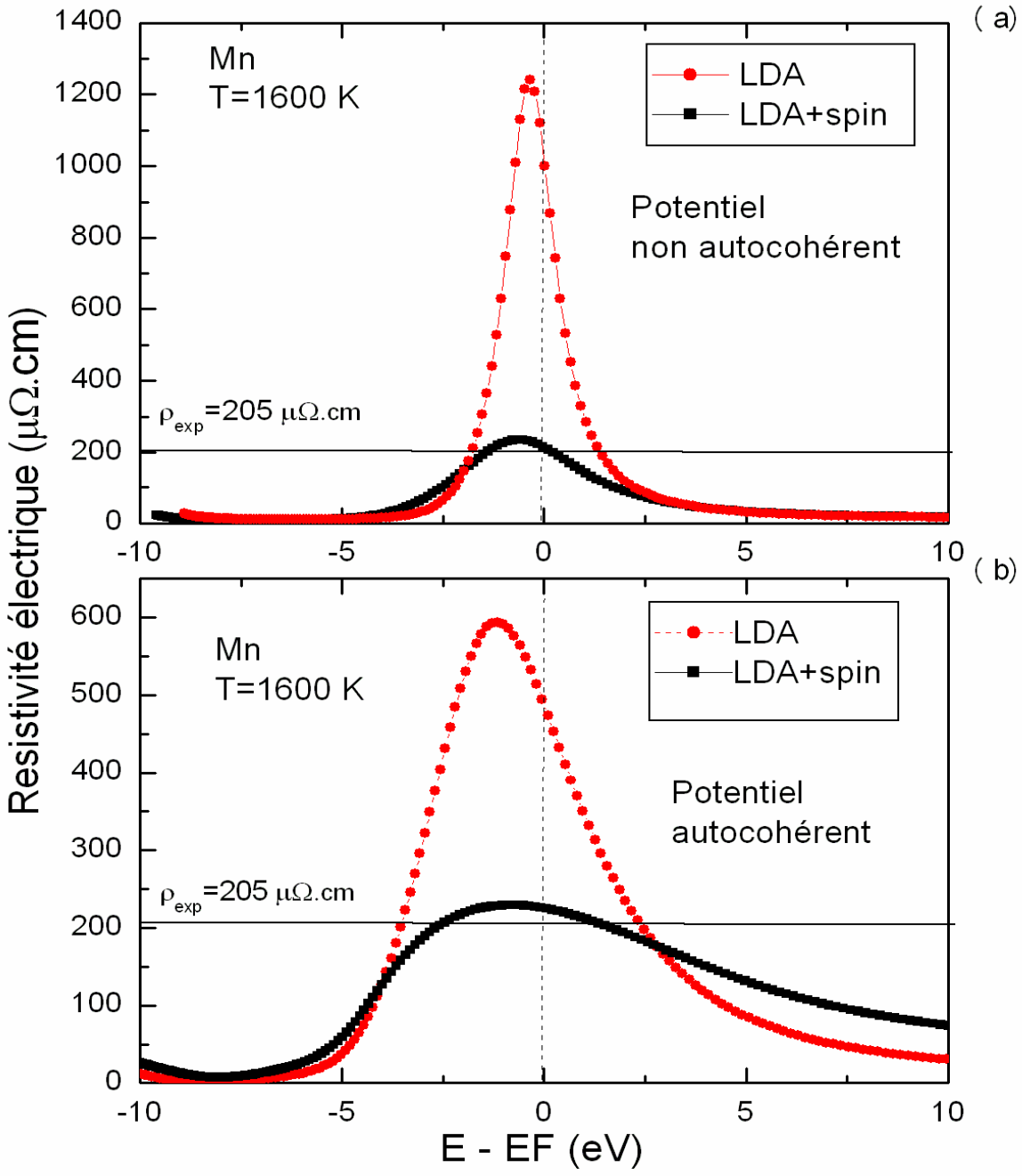


FIG. 5.2 : Courbes de résistivité en fonction de l'énergie du manganèse liquide à 1600 K calculées pour le phases non magnétique et magnétique. a) potentiel non autocohérent de la phase liquide, b) potentiel autocohérent de la phase solide.

5.5 Traitement *ab-initio* par le code *SIESTA*

5.5.1 Approche Greenwood-Kubo

La conductivité optique totale est :

$$\sigma(\omega,T) = \sigma^{maj}(\omega,T) + \sigma^{\min}(\omega,T) \tag{5.18}$$

La conductivité optique pour chaque direction de spin α (α = majoritaire ou minoritaire) est exprimée en fonction de la partie imaginaire de la fonction diélectrique de spin α par :

$$\sigma^{\alpha}(\omega) = \varepsilon_0 \omega \varepsilon_2^{\alpha}(\omega, q \to 0). \tag{5.19}$$

Nous rappelons que pour un métal, la partie imaginaire de la fonction diélectrique de spin α est décomposée en une contribution intrabande (Drude) et une contribution interbande. Ces deux termes sont inclus dans l'expression suivante de la fonction diélectrique:

$$\varepsilon^{\alpha}(\omega) = 1 - \frac{\omega_{p,\alpha}^2}{\omega(\omega + i/\tau)} + \frac{8\pi e^2 \hbar^2}{3m^2(2\pi)^3} \int dk \sum_{n \neq m} \frac{2 f_{k,n}(1 - f_{k,m}) \left| \langle k,n | p | k,m \rangle \right|^2}{(E_{k,m} - E_{k,n}) + \left[\left(E_{k,m} - E_{k,n}\right)^2 - (\hbar\omega)^2 + i\delta \right]}, \tag{5.20}$$

La contribution de Drude de la conductivité optique pour le spin α est:

$$\sigma^{D,\alpha}(\omega) = \frac{\omega_{p,\alpha}^2 / \tau}{\left(\omega^2 + 1/\tau^2\right)} \tag{5.21}$$

$\omega_{p,\alpha}$ est la fréquence plasma pour le spin α. Elle est liée à la vitesse de Fermi et intégrée sur toute la surface de Fermi. Son expression est donnée par :

$$\omega_{p,\alpha}^2 = \frac{8\pi e^2}{3\Omega}\sum_{k,n}\left|\frac{1}{\hbar}\frac{\partial E_{k,n}^{\alpha}}{\partial k}\right|^2 \delta\left(E_{k,n}^{\alpha} - E_F^{\alpha}\right). \qquad (5.22)$$

5.5.2 Calcul *ab-initio*

a) ***Détails techniques***

Nous étudions le manganèse dans des cellules cubiques dont la taille est proportionnelle au nombre d'atomes choisis, 16 et 54 atomes, et dont la dimension est déduite de la densité expérimentale 5,95g/cc au voisinage de température de fusion.

La solution du problème de la structure électronique à chaque étape de la dynamique moléculaire, l'évaluation des forces sur les atomes pendant l'étape suivante de la dynamique moléculaire ainsi que l'imposition du couplage au thermostat sont organisés dans le code *SIESTA* (Ordejón *et al* 1996, Soler *et al* 2002). Ce code se base sur des pseudopotentiels à norme-conservée, qui ont été construits selon la méthode de Troullier-Martin (Troullier et Martin 1991) (voir chapitre2), en utilisant la configuration de valence et les rayons atomiques de pseudoization suivants (les rayons sont entre parenthèses et en unité de Bohr pour chaque l) :

Mn $4s^2(1.98)\,3p^6(1.88)\,3d^5(1.88)\,4f^0(1.48)$.

En ce qui concerne la construction de l'ensemble de base, la qualité des orbitales double-ζ avec polarisation (DZP) fournit une assez bonne densité d'états (voir figure 5.6) bien au-delà du niveau de Fermi pour décrire les excitations optiques dans l'intervalle d'énergie qui nous intéresse. Avec le paramètre de décalage d'énergie $\delta = 0.02$ Ryd.

La version 2.0 du code *SIESTA* permet une évaluation immédiate de la conductivité optique par un calcul direct des éléments de matrice dipolaire avec les pseudopotentials non-locaux (voir partie 2 dans le chapitre 4).

Il est important de rappeler que le code *SIESTA* utilisé dans ce mémoire est basé sur une théorie *ab initio*. Il est donc naturel que son utilisation nécessite des réglages et que ses résultats ne soient pas considérés comme absolus. En pratique, il apparaît que quelques mises au point sont absolument essentielles. Pour un calcul *ab initio* dans le cas d'un formalisme de pseudopotentiels par exemple, il y a deux ajustements à effectuer:

- un échantillonnage de la zone de Brillouin par des points k suffisamment nombreux.
- un nombre suffisant de bandes électroniques pour le calcul optique.

Pour exécuter pratiquement les calculs, nous avons essayé d'optimiser la quantité de travail reliée à la nécessité:

i) d'avoir beaucoup d'atomes par cellule, pour une simulation raisonnable du liquide ;

ii) d'utiliser une grille suffisante de points k pour la bonne évaluation des forces dans le processus de la dynamique moléculaire ainsi que pour le calcul de la conductivité optique ;

iii) de prévoir un temps de calcul assez long en dynamique moléculaire pour équilibrer le système et pour effectuer la moyenne sur les résultats de conductivité pour un nombre suffisant de configurations.

Notre choix s'est porté sur des cellules à 16 et 54 atomes, sur 8×8×8 divisions de la zone de Brillouin dans un calcul régulier de la structure électronique, et sur 12×12×12 divisions dans le calcul de la conductivité optique. Il ne faut pas moins de ~ 10^3 pas de dynamique moléculaire pour atteindre l'équilibre pour une configuration et la moyenne de $\sigma(\omega)$ est effectuée sur ~20 configurations ayant atteint l'équilibre thermique.

Pour l'extrapolation de la conductivité à la fréquence nulle, la contribution de Drude doit être prise en considération (équation1.24 dans le premier chapitre) qui inclut le temps de relaxation τ comme seul paramètre empirique dans notre calcul. La fréquence de plasma ω_p (équation1.25 dans le premier chapitre) est rapportée de la conductivité optique calculée dans le code *SIESTA*. La valeur τ est très problématique. Il est difficile d'établir cette valeur des mesures optiques infrarouge pour les métaux de transition (Johnson et Christy 1974 ; Nestell et Christy 1980) et particulièrement aucune valeur de temps de relaxation est connue pour Mn. Nous discuterons dans la suite comment nous pouvons résoudre ce problème.

b) *Dynamique des atomes*

La dynamique moléculaire produit les trajectoires des atomes permettant d'étudier les phénomènes et les coefficients de transport atomique en fonction de temps. Ce faisant elle fournit des informations importantes, puisque les propriétés dynamiques du manganèse liquide sont à priori inconnues.

Nous limitons ici l'analyse de nos données à la fonction de corrélation de paire, la constante de diffusion D et la fonction d'autocorrélation de vitesse.

Fonction de corrélation de paire

Pour confirmer que la simulation de la dynamique moléculaire quantique a convergé vers l'équilibre thermique, la fonction de corrélation de paire a été calculée pour le manganèse et représentée sur la Fig 5.3.

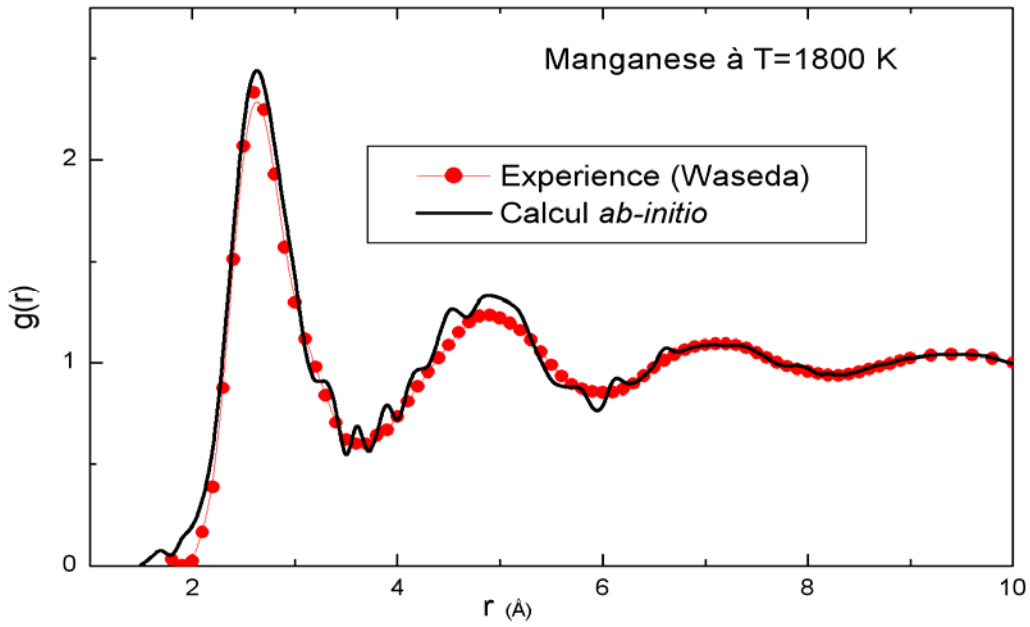


Figure 5.3 : Fonction de corrélation de paire de manganèse à T=1800 K

Carré moyen du déplacement

Nous avons calculé le coefficient de diffusion à partir du carré moyen de déplacement atomique (Hansen et McDonald 1976) dont l'expression est :

$$R^2(t) = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\left[R_I(t) - R_I(0)\right]^2 \qquad (5.23)$$

$$\approx 6Dt + c \qquad \text{quand} \quad t \to \infty$$

D est le coefficient de diffusion et c est une constante (Croxton 1974). La variation de $R^2(t)$ est représenté sur la figure 5.4.

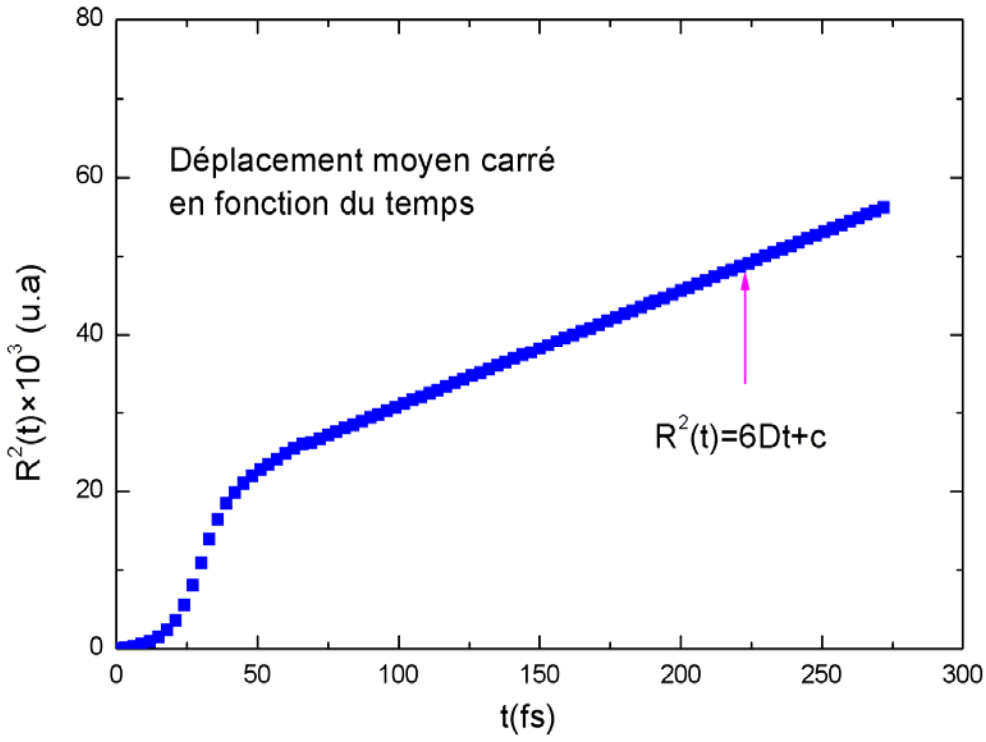


Figure 5.4 : Calcul du carré moyen du déplacement en fonction du temps pour le manganèse.

Pour une longue durée, $R^2(t)$ a un comportement quasi linéaire. En utilisant la formule précédente, nous extrayons D=1,3 10^{-6} cm^2/s. La valeur de D que nous avons trouvé indique une diffusion ionique plutôt modérée (D=2.26 10^{-4} pour Si liquide). D'après notre connaissance, il n'y a aucune mesure expérimentale de D pour le manganèse solide ou liquide jusqu'à ce jour.

Fonction d'autocorrélation de vitesse

La fonction d'autocorrélation de vitesse (VACF) s'écrit :

$$Z(t) = \frac{\langle v(0).v(t)\rangle}{\langle v(0).v(0)\rangle} \qquad (5.24)$$

La VACF est représentée sur la figure 5.5.

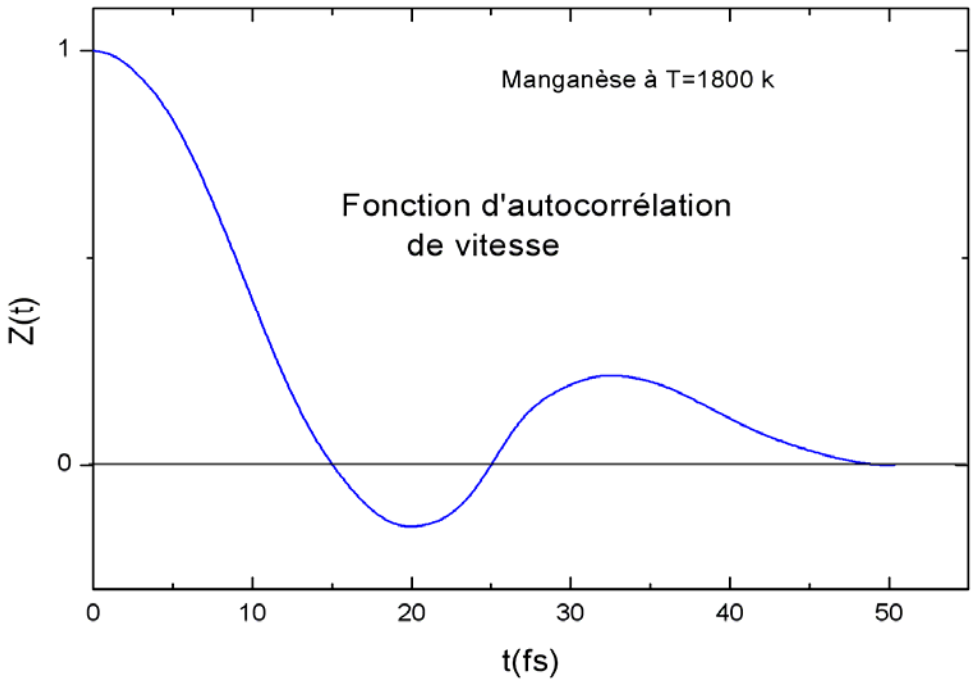


Figure 5.5 : Calcul de la fonction d'autocorrélation de vitesse en fonction du temps pour le manganèse.

Nous observons sur la figure sur la figure 5.5 que $Z(t)$ est positive pour t entre [0 et 15 fs], négative entre [15 et 25 fs] et elle devient nulle à partir de $t \approx 50$ fs.

5.5.3 Densité d'états

Nous avons calculé la densité d'états (DOS) du manganèse à T=1600 K juste au dessus de température de fusion (1517 K). La grille de points k de l'espace réciproque est déterminée en divisant par huit les longueurs des vecteurs de translation primitifs. Le schéma 5.1 montre la distribution des atomes du manganèse pour une configuration arbitraire à l'équilibre thermique d'une cellule de 16 atomes à une température de 1600 K. Nous prenons arbitrairement les atomes 1 et 2 premiers voisins, indiqués sur le schéma 5.1 et nous calculons leurs densités d'états partielles.

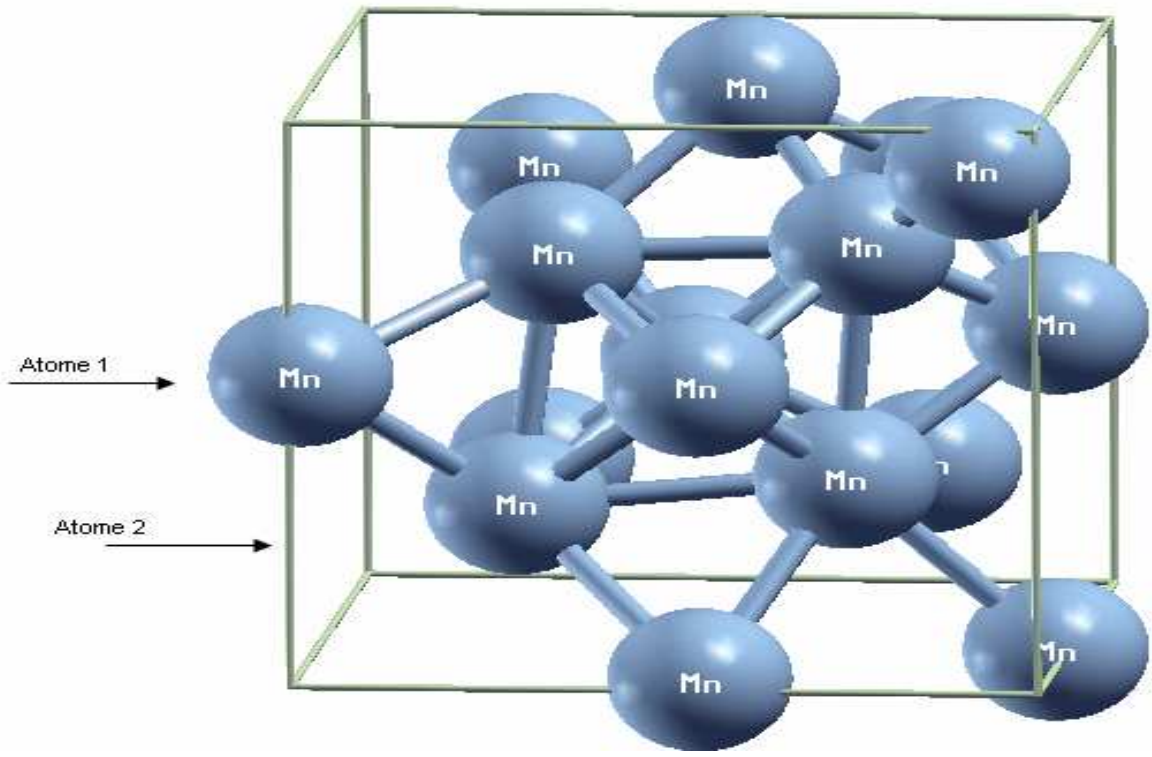


Schéma 5.1 : Distribution des atomes de Mn dans une cellule cubique à une température de 1600 K pour une configuration arbitraire à l'équilibre thermique.

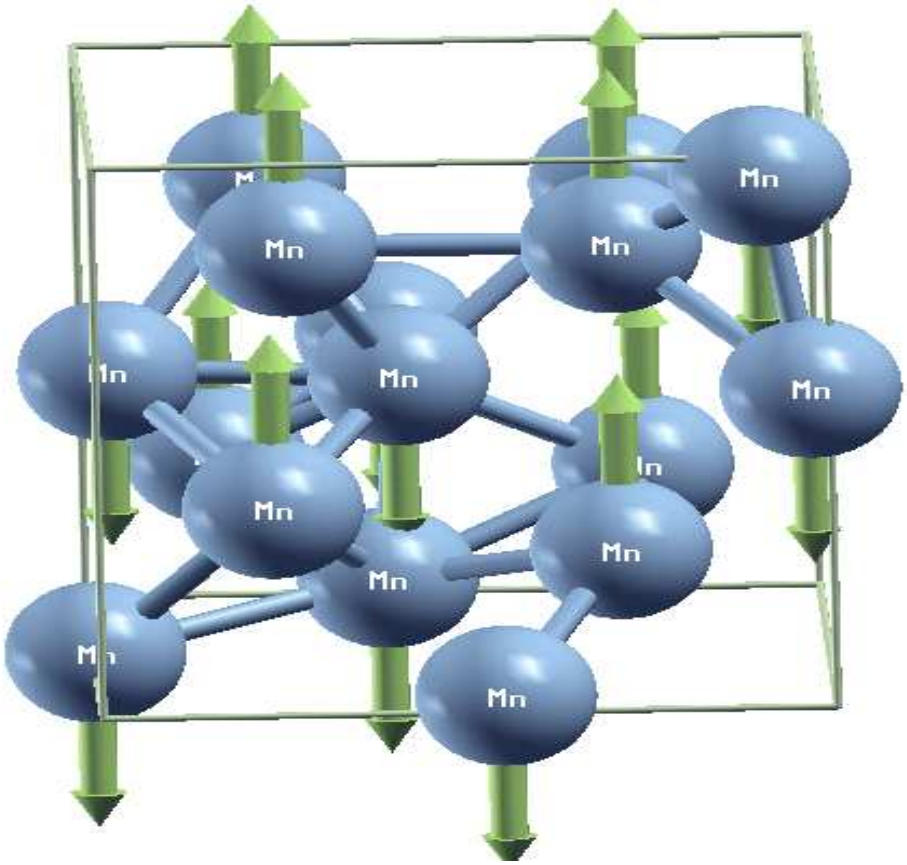


Schéma 5.2 : Orientation des spins de chaque atome de Mn dans une cellule cubique à une température de 1600 K pour une configuration arbitraire à l'équilibre thermique.

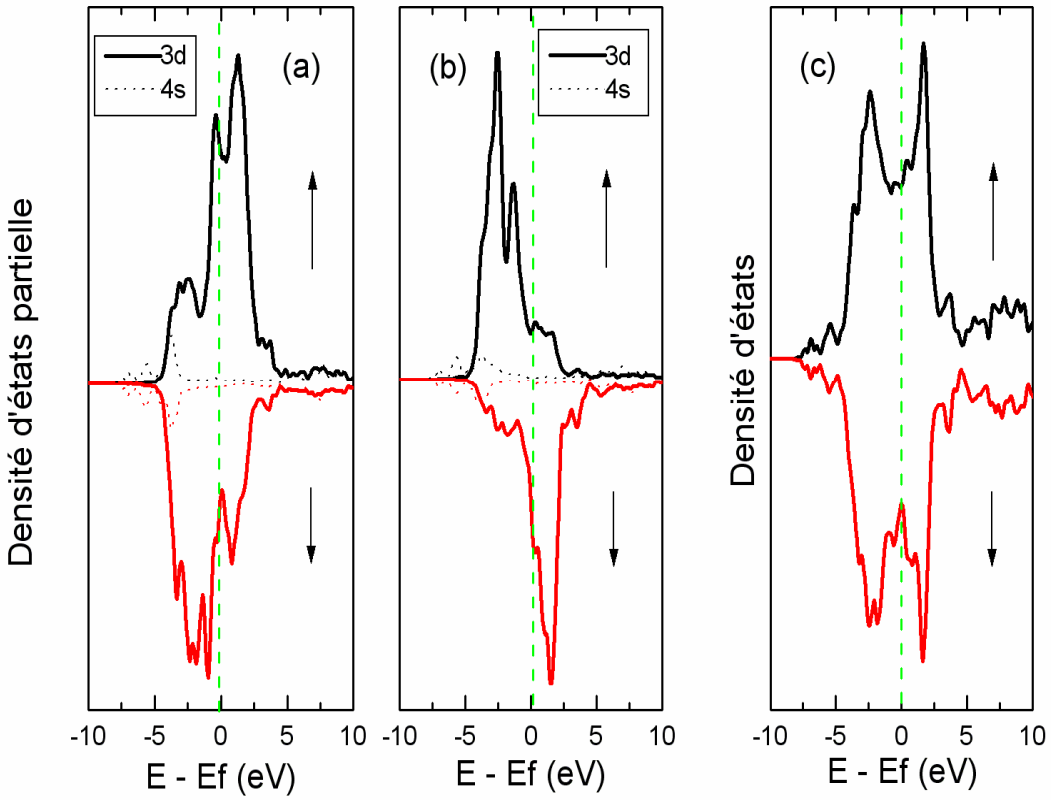


Figure 5.6 : (a) et (b) Densités d'états partielles des atomes 1 et 2 pris arbitrairement dans une cellule à 16 atomes, (c) densité d'états totale du manganèse à T=1600 K.

Sur les figures 5.6a, b et c sont représentées les densités d'états partielles des deux atomes voisins ainsi que la densité d'états totale de la cellule. Par convention nous disposons les densités à spin majoritaire dans le panneau supérieur et les densités minoritaires dans le panneau inférieur. L'observation des densités partielles se rapportant aux atomes 1 et 2 indique que les moments résultants attachés à chacun des atomes sont orientés au sens contraire. Nous avons vérifié que cette situation se reproduit pour toutes les paires d'atomes plus proches voisins donnant lieu à une organisation antiferromagnétiques des moments locaux (voir schéma 5.2).

La densité d'états totale de la cellule pour chaque direction de spin est la somme des densités partielles de même spin. Il apparaît sur la figure 5.6c que la densité d'états totale à spin majoritaire est pratiquement identique à celle à spin minoritaire. Ce résultat confère à la cellule un moment total nul, ce qui a été confirmé par le calcul.

5.5.4 Conductivité optique

Nous rappelons que la conductivité se compose de deux parties indépendantes qui sont dues aux transitions des électrons « quasi libres » de conduction à l'intérieur d'une bande d'une part (absorption intrabande) et aux électrons liés passant d'une bande à une autre (absorption interbande) d'autre part.

Pour déterminer la contribution intrabande, il faut connaitre le temps de relaxation τ, qui est une valeur externe dans notre calcul. Pour les métaux alcalins ce terme est trouvable dans la littérature. Mais dans le cas des métaux de transition, il est difficile de l'établir à partir des mesures optiques infrarouges. En particulier aucune valeur n'est connue pour le manganèse solide ou liquide. Afin de déterminer cette valeur, nous avons calculé la contribution interbande de la conductivité représentée sur la figure 5.7.

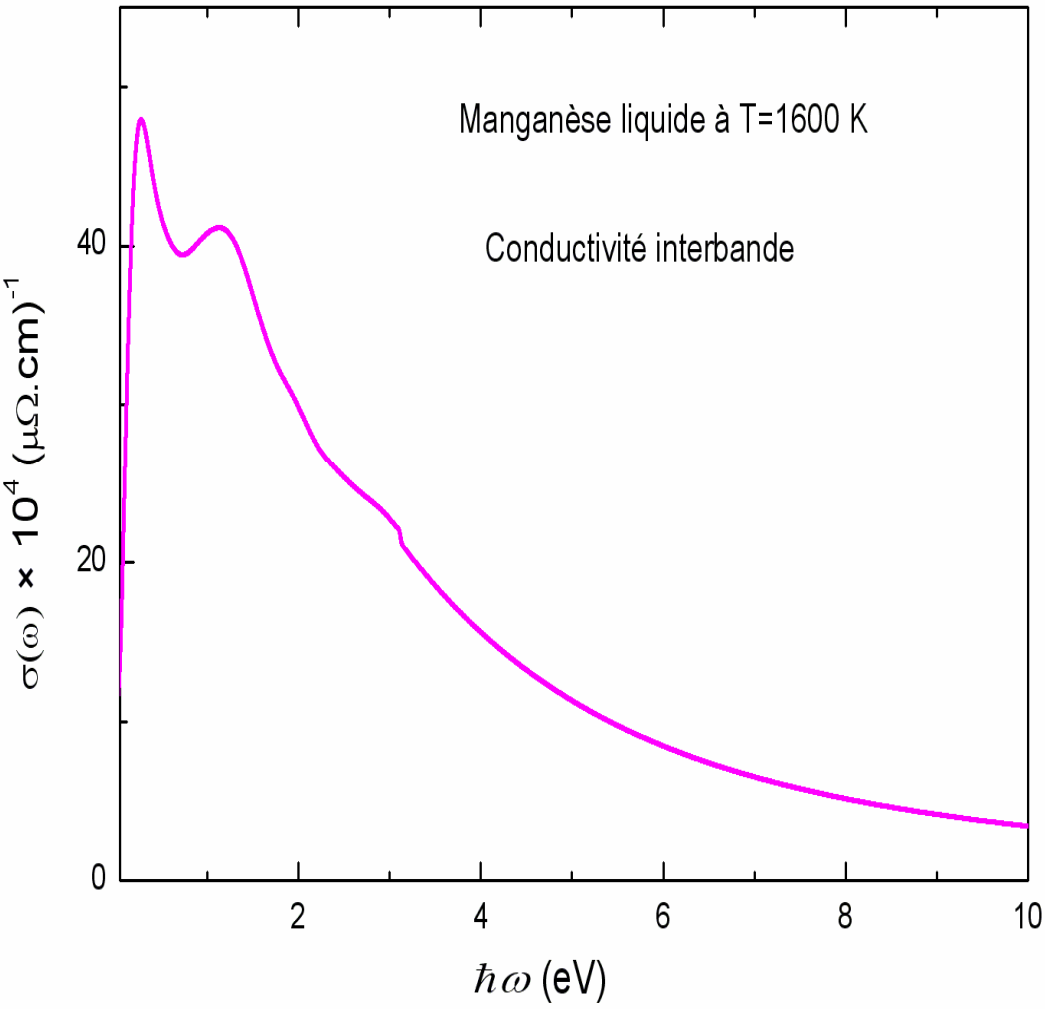


Figure 5.7 : Contribution interbande totale à la conductivité optique du manganèse liquide à T=1600 K.

Nous déduisons la conductivité optique à partir de la courbe de la conductivité interbande totale en faisant l'approximation d'interpoler cette courbe aux basses fréquences par l'expression de la conductivité totale de Drude $\sigma(\omega) = \sigma_{dc} / (1 + \omega^2 \tau^2)$. Les deux inconnues σ_{dc} et τ sont ajustées de manière à ce que l'expression de Drude coincide avec les valeurs des deux pics présents au voisinage de $\omega \approx 0$ de la conductivité interbande.

Les valeurs trouvées sont τ =1,38 10^{-15} s pour le temps de relaxation et $\sigma_{dc} = 4,57\times10^{-3}(\mu\Omega.cm)^{-1}$.

La courbe de conductivité optique $\sigma(\omega)$ interpolée et la courbe interbande totale sont représentées pour comparaison sur la figure 5.8. La différence entre les deux tracés correspond à la contribution intrabande.

Avec la valeur de τ déterminée précédemment nous avons effectué le calcul de la conductivité optique totale selon la relation (5.19) pour deux tailles de supercellules à 16 et à 54 atomes. Pour la taille à 16 atomes l'aspect magnétique et non magnétique a été considéré. Les résultats sont rassemblés dans la figure 5.9.

On constate que l'augmentation de la taille de la cellule provoque une diminution de la résistivité (218 $\mu\Omega.cm$ pour 16 atomes contre 207 $\mu\Omega.cm$ pour 54 atomes). L'indication significative est que le calcul non magnétique augmente sensiblement la résistivité qui atteint dans ce cas 343 $\mu\Omega.cm$.

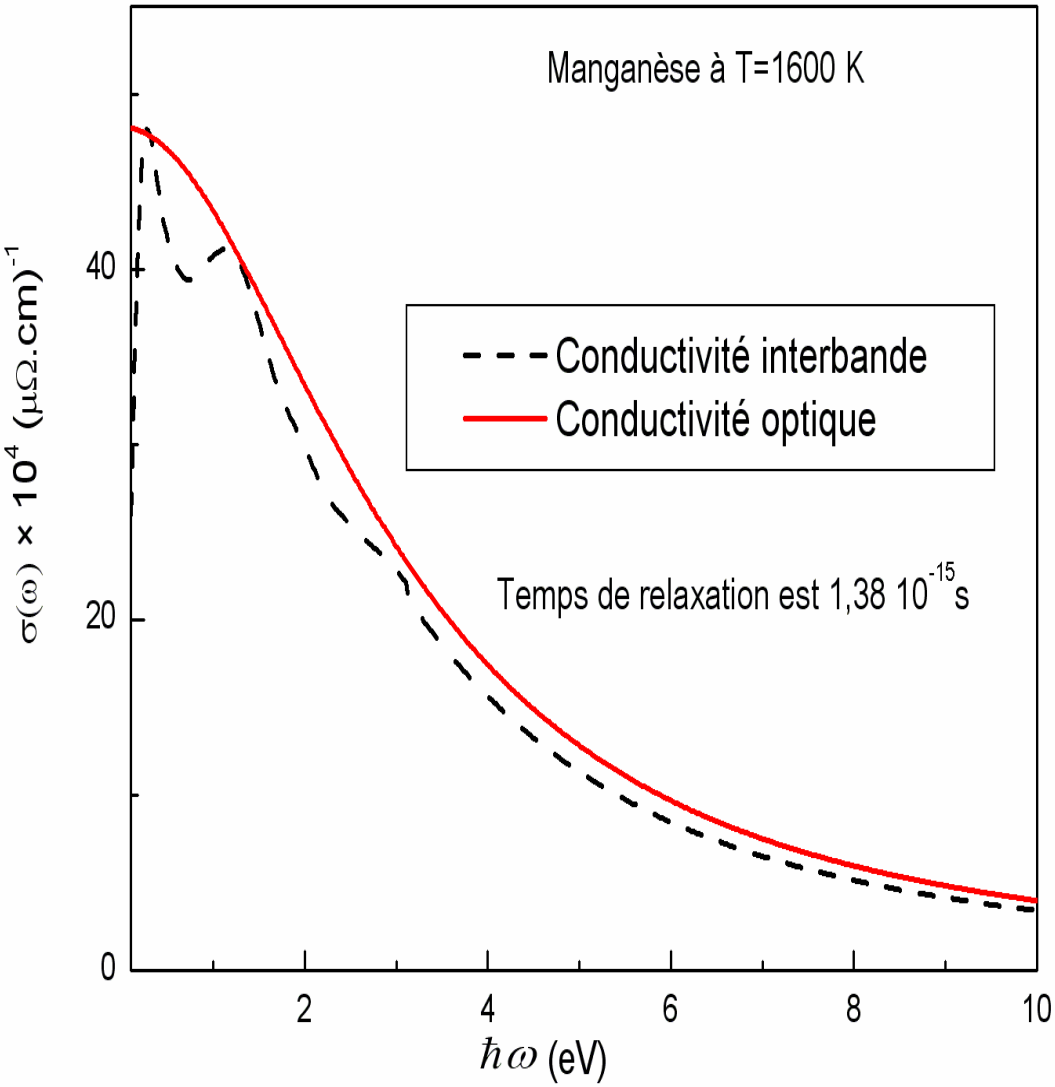


Figure 5.8: Conductivités optique et interbande calculées pour le manganèse liquide à T=1600 K.

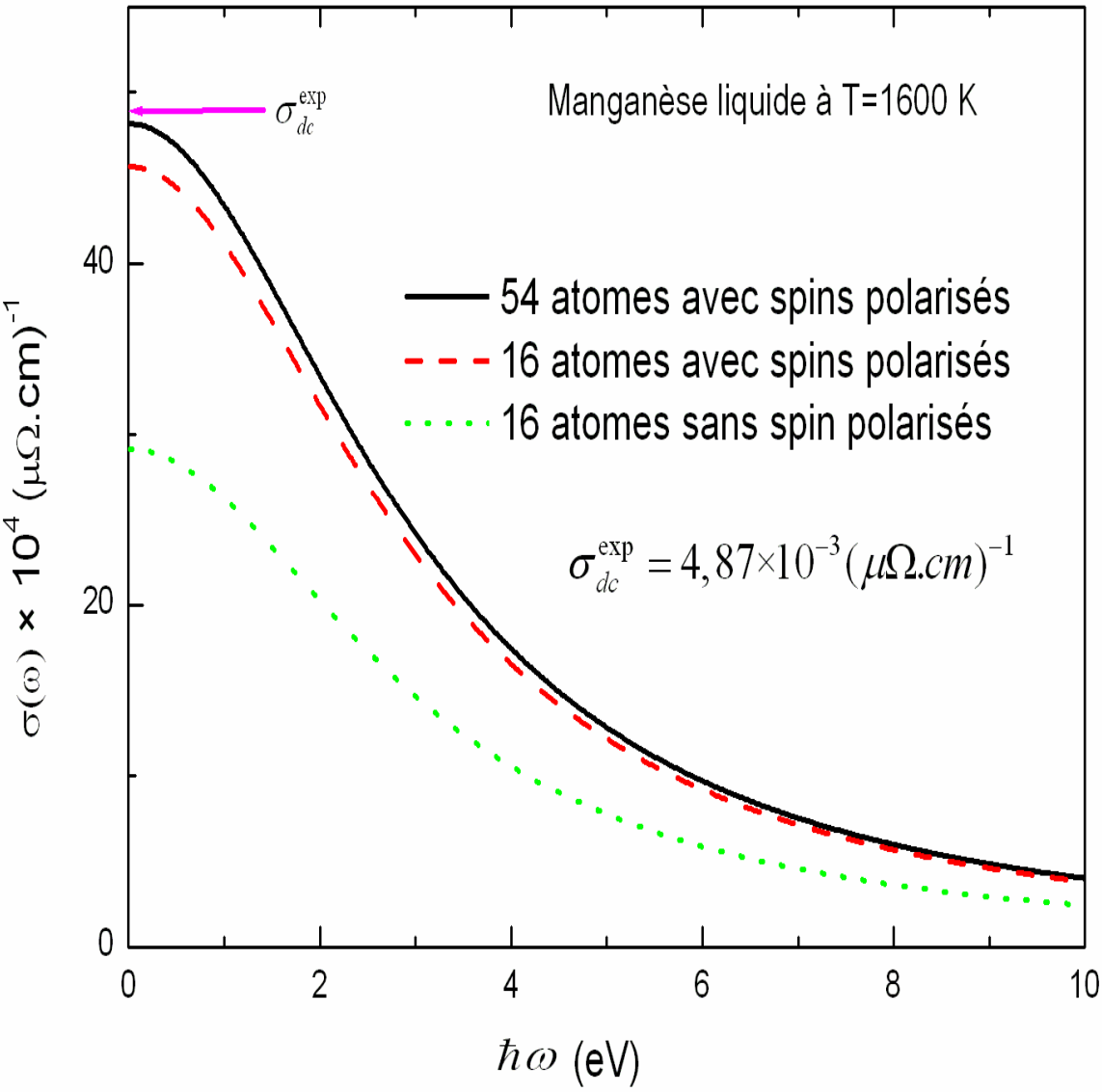


Figure 5.9 : Conductivités optiques calculées pour une cellule de 16 atomes dans le cas de spins polarisée et non polarisée et pour une cellule de 54 atomes avec spins polarisés.

5.6 Discussion

Dans l'approche de Ziman la résistivité du manganèse est attribuée sans conteste à la diffusion des électrons $3d$ qui en termes de déphasage se traduit par un phénomène de résonance. L'implication majeure des électrons $3d$ dans la résistivité se retrouve aussi dans l'approche Greenwood-Kubo. En effet aux faibles énergies de photons la courbe de la conductivité optique (figure 5.9) présente deux structures qui sont le reflet de la DOS qui elle aussi est caractérisée par la présence de deux pics bien marqués.
Les transitions optiques intrabande $d-d$ sont à exclure à cause des règles de sélection dipolaire, mais les transitions entre p et d sont largement présentes à cause de la forte densité d'états $3d$ au niveau de Fermi.

Le moment magnétique moyen par atome dans la phase liquide étudiée avec le code *SIESTA* est de 2,8 μ_B alors que celui de la phase solide étudiée avec le code *TBLMTO* avoisine 1 μ_B. Cette différence ne doit pas nous surprendre car l'évaluation du moment individuel ne se fait pas de la même manière. Alors que dans le code *SIESTA* le moment est calculé sur un volume propre à chaque atome, celui calculé par le code *TBLMTO* tient compte du recouvrement des volumes des sphères de potentiel muffin-tin de deux atomes voisins. Les densités de spins majoritaires et minoritaires se superposent dans le volume commun et diminuent la valeur du moment.

5.7 Conclusion

La résolution de l'équation de Kohn-Sham appliquée au manganèse dans son état solide (code *TBLMTO*) et dans son état liquide (code *SIESTA*) conduit à une solution non magnétique et magnétique dans les deux états physiques considérés.

En nous basant sur les valeurs de la résistivité nous trouvons que les résultats sont nettement en faveur de l'existence d'une phase magnétique à la fois dans les approches de Ziman et de Greenwood-Kubo. L'approche de Greenwood- Kubo grâce à la disponibilité de codes *ab-initio* comme *SIESTA* est actuellement supérieure à l'approche Ziman. La réalisation d'un calcul par la relation de Greenwood-Kubo est exempte de paramètre alors que l'on ne dispose pas de calculs autocohérents appliqués à la relation de Ziman pour les liquides.

Bibliographie

Ben Abdellah A, Gasser J G and Grosdidier B 2005 *Phil. Mag.* **85** 1949-66

Busch G. and Gûntherodt H. –J. ; in *Solid State Physics : Advances in Research and Applications,* edited by Ehrenreich H., Seitz F. and Turnbull (Academic, London, 1974) vol. **290.**

Croxton C A 1974, *Liquis state Physics* (Cambridge University Press, Cambridge, England)

Dreirach O, Evans R, Güntherodt H J and Künzi U J 1972 *Phys. F: Met. Phys*. **2** 709.

El-Hanany U and Warren Jr W W 1974 *Phys. Rev. B* **12** 861.

Esposito E, Ehrenreich H and Gelatt C D 1978 *Phys. Rev. B* **18** 3913

Evans R Greenwood D A and Lloyd P 1971 *Phys. Letters A* **35** 57

Gallagher B L and Greig D 1982; *J. Phys. F.: M et. Phys.* **12** 1721.

Hansen J P and McDonald I R 1976 , *Theory of simple liquids* (Academic, London)

Herman FC and Skilman 1963 *Atomic Structure Calculations* (Prentice Hall New Jersey)

Hirata K., Waseda Y., Jain A. and Srivastava R. 1977; *J. Phys. Metal Phys*. **7** 419.

Johnson P B and Christy R W 1974 *Phys. Rev.* B **9** 5056

Junquera J, Paz Ó, Sánchez-Portal D and Artacho E 2001 *Phys. Rev.* B **64** 235111

Kübler J 1980 *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **20** 107

Lloyd P *1967 Proc. Phys. Soc*. **90** 207

Löwdin P O, Scull H 1956, *Phys. Rev* **101** 1730-1739

Matheiss L F 1964 *Phys. Rev* **134** A970

Moriya T 1978 *Solid State Comm*. **26** 483

Mukhopadhyay G Jain A 1973 and Ratti V K *Solid State Com*. **13** 1623

Nardi E 1996 *Phys. Rev. E* **54** 1899.

Nestell J E and Christy R W 1980 *Phys. Rev.* B **21** 3173

Ordejón P, Artacho E and Soler J M 1996 *Phys. Rev.* B **53** R10441-4

Rinker G. A. 1988; *Phys. Rev. A* **37** 1284.

Soler J M, Artacho E, Gale J D, García A, Junquera J, Ordejón P and Sánchez-Portal D 2002 *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 2745-79

Tatsuya O and Satow O 1986*; J. Phys. Soc.* **55** 599

Troullier N and Martins J L 1991 *Phys. Rev.* B **43** 1993-2006

Waseda Y 1980 The structure of non cristalline material (Mc Graw Hill Int. Book Company)

Ziman J M 1961b *Phil. Mag.* **6** 1013-34

Ziman J.M.1967 ; *Adv. Phys.* **16** 551.

Zrouri H, Hugel J, Makradi A et Gasser J G 2001 *Phys. Rev.* B **64** 094202

Conclusion générale

L'approche ab-initio de la conductivité des métaux liquides, basée sur des simulations dynamiques et le formalisme de Kubo-Greenwood, n'est pas originale car elle a déjà été utilisée dans l'étude des métaux simples et polyvalents. Les simulations numériques antérieures ont été effectuées à l'aide d'un pseudopotentiel en combinaison avec des ondes planes. Dans notre mémoire nous avons opté pour le code *SIESTA* qui à cause de sa base compacte peut se montrer plus efficace pour l'étude de certains éléments du tableau périodique.

L'emploi dans *SIESTA* de fonctions de base numériques locales demande une attention particulière dans la description de la densité d'états. On doit notamment tester l'extension spatiale des fonctions de base et la dimension de cette dernière. Nous pouvons noter que le cas du plomb potentiellement problématique pour un traitement en ondes planes s'avère être le plus aisé pour le code *SIESTA*. Au contraire, les métaux typiques à électrons presque libres comme le sodium et l'aluminium dont le calcul est facile en ondes planes rencontrent certaines difficultés pour choisir une base appropriée. Elles sont facilement aplanies grâce à la flexibilité de la base constituée des fonctions double zéta avec polarisation.

Dans l'évaluation de la résistivité nous avons montré l'importance des corrections aux calculs des éléments de matrice dipôlaire lorsqu'on utilise un pseudopotentiel non local et qu'on est confronté à des transitions $s - p$. Cette situation est illustrée par le sodium qui est apparu très sensible aux corrections non locales sans lesquelles un accord avec l'expérience ne peut pas être réalisé.

Concernant le manganèse en phase liquide nous avons établi toujours avec le code *SIESTA ab initio* l'existence d'une solution magnétique et non magnétique. Que ce soit l'approche de Ziman ou celle de Greenwood-Kubo nous obtenons le meilleur accord avec la résistivité expérimentale pour la solution magnétique. La solution magnétique est de type antiferromagnétique où chaque paire d'atomes plus proches voisins portent des moments locaux en sens opposés donnant lieu à un moment total nul pour la cellule. Il serait intéressant que ce résultat soit confirmé par l'expérience.

L'apport de notre travail vient de la mise en évidence des possibilités du code *SIESTA* qui a donné des résultats probants pour l'aluminium, le sodium, le plomb et le manganèse et ceci

avec des cellules de taille raisonnable. Le code *SIESTA* présente ainsi l'avantage de s'appliquer à tous les types des métaux qu'ils soient simples, polyvalents légers ou lourds, ou de transition dès lors qu'on a pris la précaution de décrire correctement la densité d'états du système liquide. L'extension au cas des alliages liquides ne pose aucun problème de principe et constitue une perspective de travail futur.

.