



## 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](mailto: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.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

# THÈSE

présentée et soutenue publiquement le 19 octobre 2000

pour l'obtention du titre de

**Docteur de l'Université de Metz**

**Spécialité : Physique de la Matière Condensée et des Matériaux**

par

Olivier BENGONE

## **Etude des propriétés électroniques et structurales de NiO massif et des surfaces NiO(001) et NiO(111)**

devant le Jury composé de

*Rapporteurs :* C. Brouder  
A. Postnikov

*Examineurs :* J. Angyan  
A. Barbier  
H. Dreyssé

*Directeurs de thèse :* M. Alouani  
J. Hugel

# THÈSE

présentée et soutenue publiquement le 19 octobre 2000

pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université de Metz

Spécialité : Physique de la Matière Condensée et des Matériaux

par

Olivier BENGONE

## Etude des propriétés électroniques et structurales de NiO massif et des surfaces NiO(001) et NiO(111)

devant le Jury composé de

*Rapporteurs :* C. Brouder

A. Postnikov

*Examineurs :* J. Angyan

A. Barbier

H. Dreyssé

*Directeurs de thèse :* M. Alouani

J. Hugel

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	2000.1315
Cote	S/M3 00/43
Loc	Magasin

*Ce travail de thèse a été effectué à l'Institut de Physique et Chimie de Metz, ainsi que à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg.*

*J'exprime ma sincère gratitude à Mébarek Alouani et à Joseph Hugel qui ont dirigé mon travail avec beaucoup de patience et amitié durant ces années de thèse.*

*Je remercie Christian Brouder et Andreï Postnikov qui ont bien voulu juger ce travail en tant que rapporteur ainsi que pour m'avoir intronisé à la théorie des subductions et pour les cours de russe.*

*Je remercie Hugues Dreyssé d'avoir accepté d'examiner ce travail et présidé le jury.*

*J'exprime également toute ma reconnaissance à Messieurs J. Angyan, et Antoine Barbier d'avoir accepté de juger ce travail.*

*Je remercie Peter Blöchl pour m'avoir permis d'utiliser son code PAW*

*Merci à Alain Bérard, Yves Grandati et Luc Johann pour les nombreuses discussions physiques.*

*Merci aux amis thésards, postdocs, permanents et visiteurs à Strasbourg et à Metz pour l'ambiance chaleureuse: Brice avec qui j'ai galéré pour comprendre PAW et pour les nombreuses discussions (de Formule 1), Michel pour tous les fichiers .TeX et les soirées au Nelson, Christian, Marco, Wilfried et Yannick pour les pauses cafés-clopes, Iosif pour son rire communicatif, Guillaume, Peter, Pizza, Salvador et Victor pour les matchs de foot, Elise et Sébastien les nouveaux locataires de l'Aquarium. Merci à Alberto, Léon et Vassyl pour les discussions physiques et culturelles, et pour les soirées Ligue des Champions, et à tous ceux que j'aurais oublié pour leur compréhension.*

*Merci à Aotmane, Ismaël, Lahcen et Momo pour m'avoir hébergé à Metz, pour le thé à la menthe, et pour les cours de Berbère, Barth, Franck, Gérald, Jo, Johann, Isabelle, Sam et Spiff pour les voyages en Pologne, en Italie, en Espagne, à Prague, et toutes les autres aventures.*

*Merci à Pop' et Fred pour les soirées Playstation, mes colocataires successifs Christophe, Farid, Joël, Pascale, Pierre et Vicky ainsi qu'à Fred, Tex, Yann et les autres pour les pokéteufs.*

*Enfin je remercie ma famille et Catherine pour leurs encouragements et pour m'avoir supporté et poussé pour aller jusqu'au bout.*

# Table des matières

Table des figures	vii
Liste des tableaux	xiii
Acronymes	xv
Introduction générale	1
<b>1 Formalisme de la fonctionnelle de la densité et méthode PAW</b>	<b>5</b>
1.1 Introduction . . . . .	6
1.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité . . . . .	7
1.3 Résolution des équations de Kohn-Sham . . . . .	14
1.3.1 Problème aux valeurs propres et procédure auto-cohérente . . . . .	14
1.3.2 Dynamique moléculaire . . . . .	15
1.4 Décomposition de la fonction d'onde PAW . . . . .	18
1.4.1 Introduction . . . . .	18
1.4.2 Région d'augmentation: Fonctions $\Phi^{at}$ et $\tilde{\Phi}^{at}$ . . . . .	21
1.4.3 Région interstitielle . . . . .	23
1.5 Opérateurs et valeurs moyennes en PAW . . . . .	27
1.6 Conclusion . . . . .	34
<b>2 Correction à l'approximation de la densité locale</b>	<b>35</b>
2.1 Introduction . . . . .	35
2.2 Approximation généralisée du gradient . . . . .	36
2.3 Correction de Self-Interaction . . . . .	37
2.4 Problème de la bande interdite en DFT . . . . .	38
2.5 Correction de Hubbard: méthode LDA+U . . . . .	41
2.5.1 Origines de la méthode . . . . .	41

2.5.2	Formalisme de la méthode LDA+U . . . . .	42
2.6	Implémentation de la méthode LDA+U . . . . .	47
2.6.1	Occupations des orbitales . . . . .	48
2.6.2	Energie d'interaction de Coulomb et énergie d'échange . . . . .	50
2.6.3	Hamiltonien LDA+U dans le formalisme PAW . . . . .	53
2.7	Procédure de calcul . . . . .	54
2.8	Conclusion . . . . .	57
<b>3</b>	<b>Structure électronique et propriétés optiques de l'oxyde de nickel massif</b>	<b>59</b>
3.1	Introduction . . . . .	59
3.2	Etat fondamental de NiO en LSDA . . . . .	62
3.3	Etat fondamental en LDA+U . . . . .	64
3.3.1	Spectres de Densité d'états en LDA+U . . . . .	65
3.3.2	Structure de bande de NiO . . . . .	66
3.4	Propriétés optiques de NiO . . . . .	71
3.4.1	Fonction diélectrique en LSDA . . . . .	71
3.4.2	Fonction diélectrique en LDA+U . . . . .	74
3.4.3	Spectres optiques de NiO . . . . .	75
3.4.4	Analyse des transitions optiques de NiO . . . . .	76
3.5	Conclusion . . . . .	79
<b>4</b>	<b>Propriétés électroniques et structurales des surfaces (001) et (111) de NiO</b>	<b>81</b>
4.1	Introduction . . . . .	81
4.2	Modèle de <i>slab</i> répété et terminaison de surface . . . . .	83
4.3	Classification des surfaces . . . . .	85
4.4	Stabilité des surfaces: énergie de surface . . . . .	86
4.5	Densités d'états locales et image électronique STM et STS . . . . .	88
4.5.1	Relation entre LDOS et STM . . . . .	88
4.5.2	LDOS et simulation STM . . . . .	89
4.6	Etude de la surface (001) de NiO . . . . .	90
4.6.1	Modélisation de la surface (001) . . . . .	90
4.6.2	Relaxation de la surface (001) . . . . .	91
4.6.3	Structure électronique de la surface (001) . . . . .	94

4.6.4	Densité de charge de la surface(001) . . . . .	101
4.7	Etude de la surface O-(111) en reconstruction p(2×2) de NiO . . . . .	101
4.7.1	Modélisation de la surface (111) en reconstruction p(2×2) . . . . .	102
4.7.2	Relaxation de la surface O-(111) p(2×2) . . . . .	104
4.7.3	Structure électronique de la surface O-(111) p(2×2) de NiO . . . . .	113
4.7.4	Densité de charge et simulation STM de la surface O-(111) p(2×2) . . . . .	121
4.8	Conclusion . . . . .	126

<b>Conclusion générale</b>	<b>129</b>
----------------------------	------------

---



---

## Annexes

---



---

<b>A</b>	<b>Construction des ‘Setups’ atomiques de la méthode PAW</b>	<b>133</b>
A.1	Construction des ondes partielles <i>All-Electron</i> $\{ \Phi\rangle\}$ . . . . .	133
A.2	Construction des <i>Pseudo (PS)</i> ondes partielles $\{ \tilde{\Phi}\rangle\}$ . . . . .	134
A.3	Fonctions projecteurs $\{ \tilde{p}\rangle\}$ . . . . .	135
<b>B</b>	<b>Evaluation de l’énergie totale en PAW</b>	<b>137</b>
<b>C</b>	<b>Expressions de l’opérateur Hamiltonien dans le formalisme PAW</b>	<b>145</b>
C.1	Opérateur de recouvrement . . . . .	145
C.2	Opérateur Hamiltonian effectif . . . . .	146
C.2.1	Terme d’énergie cinétique . . . . .	147
C.2.2	Terme d’énergie Hartree . . . . .	147
C.2.3	Dérivée du terme d’échange corrélation . . . . .	151
C.2.4	Hamiltonien $\bar{H}$ . . . . .	151

<b>Bibliographie</b>	<b>153</b>
----------------------	------------



# Table des figures

1.1	Illustration de la différence de comportement du potentiel dans la région proche des noyaux (région d'augmentation) et entre les noyaux (zone interstitielle). La figure représente le potentiel auto-cohérent <b>total</b> (surface du bas) et la contribution en ondes planes (pseudo) du potentiel (surface du haut) du Silicium. . . . .	19
2.1	Illustration de la différence $\Delta$ entre la bande d'énergie interdite $E_g^{DFT}$ obtenue dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité et la bande d'énergie interdite exacte $E_g$ . $\mu^M$ est le potentiel chimique du système à $M$ électrons. . . . .	41
2.2	Dépendance en fonction du nombre d'électrons localisés de la correction LDA+ $U$ apportée à l'énergie et au potentiel . . . . .	44
3.1	Les deux possibilités d'ordre antiferromagnétique pour les monoxydes de métaux de transition de fin de série. . . . .	60
3.2	Densité d'états projetée (PDOS) dans les sphères d'augmentation de NiO calculées en LSDA. La bande interdite de 0.1 eV environ, est considérablement sous-estimée comparée à l'expérience. Le moment magnétique de spin est $0.95 \mu_B$ . . . . .	63
3.3	Densité d'états projetée (PDOS) dans les sphères d'augmentation du nickel $r_c = 2.1a.u.$ et de l'oxygène $r_c = 1.7a.u.$ , calculée en LDA+ $U$ ( $U = 5$ eV). La bande d'énergie interdite calculée est de 2.8 eV et le moment antiferromagnétique de spin de $1.73 \mu_B$ sont en bon accord avec l'expérience. . . . .	66

- 3.4 Densité d'états projetée (PDOS) dans les sphères d'augmentation du nickel  $r_c = 2.1a.u.$  et de l'oxygène  $r_c = 1.7a.u.$ , calculée en LDA+U ( $U = 8$  eV). La bande d'énergie interdite calculée est de 4.1 eV et le moment antiferromagnétique de spin de  $1.83 \mu_B$  sont en bon accord avec l'expérience. . . . 67
- 3.5 Structure de bandes de NiO calculée en LSDA et en LDA+U ( $U = 5$  eV) comparée aux expériences de Shen *et al* [64] et de Kuhlenbeck *et al* [67] . . . 69
- 3.6 Partie imaginaire de la fonction diélectrique  $\epsilon_2(\omega)$  de NiO évaluée en LSDA. En comparant à l'expérience (figure 3.7), le gap optique est sous-estimé et le premier pic d'excitation est très intense. Ce pic intense est dû aux transitions entre le haut de la bande de valence de caractère  $O_{2p}$  et le bas de la bande de conduction de type  $Ni_{eg}$ . . . . . 73
- 3.7 Partie imaginaire de la fonction diélectrique de NiO calculée en LDA+U pour  $U = 5$  eV (ligne solide) et pour  $U = 8$  eV (ligne pointillée) comparée à l'expérience (point) [80]. Les spectres calculés ont été convolués par des gaussiennes de 0.3 eV de largeur à mi-hauteur. le spectre théorique s'accorde le mieux avec l'expérience pour une valeur de  $U$  de 5 eV. La contribution majeure des transitions interbandes responsables de la première structure, provient des états du haut de la bande de valence de caractère  $O_{2p}$  vers les états de conduction de caractère  $Ni_{eg}$ . . . . . 75
- 3.8 Figure de gauche: structure de bande de NiO calculée en LDA+U pour  $U = 5$  eV pour différentes directions de haute symétrie de la zone de Brillouin. Figure de droite: Densité d'états projetée pour les états initiaux et finaux responsables de la première structure de la partie imaginaire de la fonction diélectrique. Les transitions interbandes entre bandes parallèles contribuant le plus au premier pic du gap optique, sont indiquées par des flèches. . . . 77

- 3.9 Densité de charge par spin de l'état initial de la plus haute bande de valence (16) à gauche et l'état final de la seconde plus basse bande de conduction (18) à droite, au point  $\mathbf{k} = (\frac{127}{120}, \frac{127}{360}, \frac{\sqrt{3}}{90})\frac{\pi}{a}$ , situé entre les points de haute symétrie K et U, pour lequel la valeur de la force de l'oscillateur est la plus importante. La figure illustre bien le type de transitions interbandes responsables du premier pic dans le gap optique de NiO qui sont dues aux transitions électroniques autorisées entre les états initiaux  $2p$  de l'oxygène et  $3d$  du nickel. . . . . 78
- 4.1 Représentation schématique de la cellule élémentaire en structure *slab* pour simuler les surfaces. La rupture de la périodicité suivant la perpendiculaire à la surface est obtenue par l'introduction d'un espace vide entre les extrémités du slab représentant la surface. . . . . 84
- 4.2 Classification des surfaces d'isolants selon Tasker [92].  $Q$  représente la charge globale du motif et  $\mu$  est le moment dipolaire du motif . . . . . 87
- 4.3 Représentation schématique de la géométrie initiale du slab utilisé pour simuler la surface (001) . . . . . 91
- 4.4 Vue transversale de la relaxation de la surface (001). Les distances sont données en Bohrs (a.u.). Seuls les 2 plans de surface autorisés à relaxés ainsi que le premier plan maintenu fixe ( $z = 3.93a.u.$ ) sont représentés. . . 94
- 4.5 Densité d'états projetée (PDOS) sur les atomes de nickel (figure du bas) et d'oxygène (figure du haut) du plan central du slab de la surface (001) et du bulk. La courbe en trait plein correspond au spectre PDOS du bulk, simulé par une supercellule à 32 atomes. La courbe pointillée représente le spectre PDOS des atomes de nickel d'oxygène du plan central de la surface (001) relaxée. . . . . 95
- 4.6 Densité d'états projetée (PDOS) calculée en LDA+U ( $U = 5$  eV) sur les atomes de nickel (à gauche) et les atomes d'oxygène (à droite), pour chaque plans du demi-slab de la cellule élémentaire de la surface (001) relaxée. La courbe en trait plein correspond à la PDOS du bulk calculée en utilisant une supercellule de 32 atomes et les courbes pointillées à la PDOS des atomes des plans de la surface. . . . . 97

- 
- 4.7 Densité d'états projetée (PDOS) sur un atome de nickel ( $\text{Ni}_{14}$ ) en surface (001) calculée en LDA+U ( $U = 5$  eV) illustrant la levée de dégénérescence des états  $\epsilon_g$  du nickel dans la bande de conduction. . . . . 99
- 4.8 Densité d'états projetée (PDOS) calculée en LDA+U ( $U = 5$  eV) sur les atomes de surface nickel  $\text{Ni}_{14}$  (figure du bas) et oxygène  $\text{O}_{13}$  (figure du haut), pour la surface (001) relaxée (courbe pointillée) et gelée (courbe en trait continu). . . . . 100
- 4.9 Figure de gauche: Densité de charge pour le plan de surface dans la direction (001). Seule la contribution de la pseudo fonction d'onde est pris en compte ici. Le plan représenté est doublé suivant la direction  $\vec{T}_1$  comparé à la cellule primitive de la figure (4.3). Figure de droite: Vue transversale de la densité de charge correspondant à la pseudo fonction d'onde, pour les deux derniers plans de la surface(001). . . . . 101
- 4.10 Représentation de la variation spatiale du champ électrique et du potentiel électrostatique (figure du haut dans le système d'unité MKSA), pour le slab (figure du bas) reproduisant la surface (111) avec adjonction d'un dipôle en surface, ce qui correspond à la reconstruction  $p(2 \times 2)$ .  $R$  est la distance interplan. On observe que la valeur moyenne du potentiel électrostatique est nulle, stabilisant la surface. . . . . 104
- 4.11 Représentation schématique de la reconstruction octopolaire à partir de la cellule conventionnelle de NiO. . . . . 105
- 4.12 Illustration (vue de dessus) de la surface octopolaire  $O - (111)p(2 \times 2)$ . Les différentes couleurs correspondent aux atomes des quatre premiers plans de la surface. Rouge: atome de surface, cyan: atomes de la 1<sup>ère</sup> subsurface, violet: atomes de la 2<sup>nde</sup> subsurface et vert: atomes de la 3<sup>ième</sup> subsurface. le plan de surface ne possède que 25% d'atomes par rapport à l'empilement bulk. Dans le plan en dessous de la surface, 25% des atomes sont manquants. Les autres plans en dessous ont le même empilement que le système cristallin suivant la direction (111) . . . . . 107

- 
- 4.13 Projection sur le plan (111) des positions des atomes de la surface (111)  $p(2 \times 2)$ . Le plan de la surface de la cellule primitive ne comprend qu'un seul atome sur 4 par rapport au même plan du système cristallin. Le premier plan sous la surface ne comprend que 3 atomes sur 4 par rapport au bulk. Les autres plans conservent le même empilement que dans le système cristallin. Au bas de la figure sont représentés les déplacements radiaux  $\delta_{1s}, \delta_{2s}$  et  $\delta_{3s}$ . L'orientation des flèches définit un déplacement radial positif. . . . . 109
- 4.14 Densité d'états projetée (PDOS) calculée en LDA+U ( $U = 5$  eV) pour les atomes de nickel et les atomes d'oxygène, des plans centraux du slab pour la surface (111) (ligne tiretée), comparée à la densité d'états projetée du bulk (ligne en trait plein). . . . . 115
- 4.15 Densité d'états projetée (PDOS) calculée en LDA+U ( $U = 5$  eV) sur les atomes de nickel et les atomes d'oxygène, pour chaque plan du demi-slab de la cellule élémentaire de la surface (111) relaxée. Pour cette surface, les atomes de nickel d'un même plan (111) ont leur spin parallèle, et antiparallèle aux atomes de nickel du plan (111) suivant. . . . . 116
- 4.16 Densité d'états projetée (PDOS) calculée en LDA+U ( $U = 5$  eV) sur les atomes de nickel et les atomes d'oxygène, pour les trois plans de la surface (111) (ligne tiretée), comparée à la densité d'états projetée du bulk (ligne en trait plein). . . . . 118
- 4.17 Densité d'états projetée (PDOS) calculée en LDA+U ( $U = 5$  eV) sur les atomes de nickel et d'oxygène, pour les trois plans de la surface (111) relaxée (courbe pointillé) et gelée dans la terminaison octopolaire idéale (courbe en trait plein). . . . . 119
- 4.18 Densité de charge dans le plan (x,y) pour le plan d'oxygène en surface  $p=0$  (gauche) et le plan de nickel  $p=1$  (droite). Sur la figure à droite, les régions de forte densité correspondant aux atomes de nickel du plan, ont été "décolorées", afin de mieux visualiser la densité de charge entre les atomes. 122

---

4.19	Densité de charge dans le plan $(x,z)$ . Les atomes appartenant au plan de la figure sont désignés par leur appellation dans la cellule primitive (Fig.4.13) et (Tab.4.6). A gauche, densité de charge dans le plan $(x,z)$ comprenant l'atome d'oxygène en surface $O_1$ . A droite, densité de charge dans le plan $(x,z)$ comprenant deux des trois atomes du plan $p=1$ . . . . .	124
4.20	Contribution de la densité d'états provenant de la région interstitielle calculée en LDA+U ( $U = 5$ eV) pour la surface (111) relaxée. . . . .	125
4.21	Densité d'états locale (LDOS) dans le plan $(x,y)$ et à une hauteur de 2.1 a.u. au-dessus de l'atome d'oxygène en surface. A gauche pour une énergie de -0.1 eV par rapport à l'énergie au haut de la bande de valence, et à droite pour une énergie de +2.3 eV dans la bande de conduction . . . . .	126

# Liste des tableaux

2.1	Comparaison entre les bandes d'énergie interdite évaluées en LSDA [34] $E_g^{LSDA}$ et les bandes d'énergie interdite expérimentales $E_g^{Expt}$ pour quelques oxydes de métaux de transition de fin de série . . . . .	39
3.1	Moment magnétique de spin (en $\mu_B$ ) et bande d'énergie interdite (en eV) théoriques selon différentes études, comparés aux résultats expérimentaux pour NiO. . . . .	71
4.1	Projection sur le plan (001) des positions atomiques. $a_0 = 7.86 a.u.$ est le paramètre de réseau du système cristallin. . . . .	90
4.2	Positions initiales des atomes du demi-slab modélisant la surface (001). Les distances sont données en Bohr (a.u). La distance interplan est $\Delta z = \frac{a_0}{2}$ . avec $a_0$ ( $=7.86$ a.u) le paramètre de réseau du système cristallin. Les différents types de position (colonne 3) correspondent aux positions initiales dans le plan {001} reportées dans le tableau 4.1. . . . .	92
4.3	Relaxation des atomes de la surface (001). $z$ est donnée en Bohr (a.u). Pour cette surface, aucune reconstruction appréciable (déviations supérieures à 0.01 a.u. par rapport au bulk) n'est détectée dans le plan $(x, y)$ . Le type d'atome (colonne 3) est donné dans le tableau 4.1. . . . .	93
4.4	Moment magnétique et charge dans la sphère d'augmentation pour les atomes du demi-slab représentant la surface relaxée (001) et la surface figée (résultats entre parenthèses), ainsi que pour le bulk simulé par une supercellule. $Q_{part}$ représente la charge de symétrie $d$ et $p$ respectivement pour les atomes de nickel et oxygène. $Q_{tot}$ est la charge totale dans la région d'augmentation pour les atomes de nickel et les atomes d'oxygène. . . . .	96

- 4.5 Projection sur le plan (111) des positions atomiques des 3 types de surface de l'empilement cristallographique **ABC**.  $x_0 = \frac{a_0\sqrt{2}}{4}$  et  $y_0 = \frac{a_0\sqrt{6}}{12}$  avec  $a_0$  le paramètre de réseau du système cristallin. . . . . 105
- 4.6 Positions initiales des atomes du demi-slab modélisant la surface (111) p(2×2) terminées par un plan d'atomes d'oxygène. Les distances sont données en Bohr (a.u). La distance interplan est  $\Delta z = \frac{a_0\sqrt{3}}{6}$ . avec  $a_0$  (=7.86 a.u) le paramètre de réseau du système cristallin. Les types de position (colonne 4) correspondent aux positions reportées dans le tableau 4.5. L'indice S précédant l'atome (colonne 3), indique les atomes du plan possédant le même environnement et donc symétriques. . . . . 106
- 4.7 Positions relaxées des atomes de la surface (111) p(2×2) terminée par un plan d'atomes d'oxygène. Les distances sont données en Bohr (a.u.) Les types de position (colonne 4) correspondent aux positions reportées dans le tableau 4.5. La valeur de  $z$  (1<sup>ière</sup> colonne) définit la position du plan non relaxé. Le slab étant symétrique, seuls les atomes relaxés d'une face du slab sont reportés. La position des atomes des 5 plans centraux maintenus fixes n'est pas reportée. . . . . 111
- 4.8 Relaxation des atomes de la surface (111) de NiO terminée par un plan d'atomes d'oxygène.  $\xi_p$  et  $\xi_{ps}$  représentent respectivement les déplacements verticaux des atomes non-symétriques et symétriques du plan  $p$ .  $\delta_{ps}$  définit le déplacement radial dans le plan  $p$  des atomes symétriques par rapport à l'atome de surface comme indiqué sur la figure (4.13). . . . . 112
- 4.9 Distances interatomiques pour différentes liaisons de la surface NiO O-(111)p(2×2) relaxée. . . . . 113
- 4.10 Relaxation des atomes de la surface Ni- {111} p(2×2) de NiO obtenue par Barbier *et al* [104]. . . . . 114
- 4.11 Moment magnétique et charge pour différents atomes de la surface O - {111}p(2×2) relaxée et gelée (entre parenthèses).  $Q_{part}$  représente la charge de symétrie  $d$  et  $p$  pour les atomes de nickel et oxygène respectivement.  $Q_{tot}$  est la charge totale dans la région d'augmentation pour les atomes de nickel et les atomes d'oxygène. Les valeurs entre parenthèses correspondent à la surface gelée dans la terminaison du bulk. . . . . 120

# Acronymes

DFT	<i>Density Functional Theory</i>	Théorie de la fonctionnelle de la densité
LDA	<i>Local density approximation</i>	Approximation de la densité locale
LSDA	<i>Local Spin Density Approximation</i>	Approximation de la densité locale de spin
PAW	<i>Projector-Augmented-Wave</i>	Ondes planes augmentées par projection
DOS	<i>Density of states</i>	Densité d'états
PDOS	<i>Projected Density of states</i>	Densité d'états projetée
LDOS	<i>Local Density of states</i>	Densité d'états locale
LMTO	<i>Linear Muffin-tin Orbitals</i>	Orbitales muffin-tin linéarisées
STM	<i>Scanning tunneling microscope</i>	Microscopie à effet tunnel
LEED	<i>Low-energy electron diffraction</i>	diffraction d'électrons de faible énergie
GIXD	<i>Glancing-incidence x-ray diffraction</i>	Diffraction de rayon-X sous incidence rasante
EELS	<i>Electron energy loss spectroscopy</i>	Spectroscopie de perte d'énergie d'électron

HREELS *High Resolution Electron energy loss spectroscopy*

Spectroscopie haute résolution de perte d'énergie d'électron

# Introduction générale

L'objectif essentiel de ce travail est d'étudier la structure électronique et notamment l'importance des effets de corrélation sur les propriétés électroniques et optiques de l'oxyde de nickel massif, ainsi que les propriétés structurales des surfaces NiO (001) et NiO (111) en reconstruction octopolaire  $p(2\times 2)$  terminée par un plan d'atomes d'oxygène.

Les composés à base de métaux de transition exhibent une extraordinaire variété de propriétés magnétiques et électroniques. En effet, ils peuvent être caractérisés par un ordre ferromagnétique, ferrimagnétique ou antiferromagnétique. L'état fondamental peut être isolant, semi-conducteur, métallique ou même supraconducteur pour une température supérieure à celle de l'azote liquide. Cette transition vers un état supraconducteur que l'on rencontre pour certains composés d'oxydes de métaux de transition, ouvre tout un champ de réflexions et d'applications nouvelles.

En particulier, la diversité des propriétés rencontrées pour les composés à base d'oxydes de métaux de transition, est attribuée aux effets de corrélation électronique dus à la répulsion de Coulomb des électrons des orbitales  $d$ . Ainsi les oxydes de métaux de transition de fin de série MnO, FeO, CoO et NiO, qui possèdent une structure cristalline relativement simple, sont considérés comme des prototypes pour étudier les effets de corrélation électronique. Parmi ces oxydes, les composés MnO et NiO ont sans doute été les plus étudiés. Cela tient au problème de dégénérescence des états  $d$  de symétrie  $t_{2g}$  minoritaires qui sont partiellement occupés pour FeO et CoO, à l'origine de distorsions structurales. L'oxyde de nickel que nous avons choisi d'étudier dans ce travail, est un minéral transparent s'il est sans lacunes, appelé bunsénite, et cristallise dans la structure cubique à faces centrées NaCl. En dessous de sa température de Néel ( $T_N=523$  K), NiO est caractérisé par un ordre antiferromagnétique des ions métalliques, et constitue un excellent candidat pour

étudier les effets de corrélation électronique dans les cristaux.

L'étude des surfaces d'oxydes de métaux de transition constitue également un domaine d'intense activité. Cet intérêt a été encouragé par les récents développements de techniques expérimentales d'élaboration ainsi que des méthodes de caractérisation. Ainsi, il est désormais possible de contrôler de manière précise, la croissance de films sur un substrat et de produire des échantillons de dimensionnalité réduite telles que les surfaces ou les couches minces, possédant des propriétés très diverses et différentes du cristal. La présence d'états de surface influence de manière importante l'adsorption d'atomes à la surface et peut déterminer les processus catalytiques à la surface, qui joue un rôle important notamment en pétrochimie pour la décomposition des hydrocarbures. Les surfaces d'oxydes de métaux de transition ont révélé des propriétés particulièrement intéressantes. Pour NiO, il a été observé, une activité catalytique élevée notamment la face (111) [81]. En outre, les surfaces polaires d'oxydes de métaux de transition, présentent des effets de reconstruction importants, à cause de la divergence du potentiel électrostatique avec le nombre de couches anion-cation. Les surfaces polaires présentent également un intérêt d'un point de vue fondamental, puisqu'elles permettent d'appréhender les mécanismes de reconstruction qui stabilisent ces surfaces.

Nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées par projection (PAW) [29], qui est fondée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, dans le cadre de l'approximation de la densité locale de spin. La méthode PAW, permet de calculer la structure électronique des systèmes périodiques tels que les solides cristallins. Elle permet en outre, d'accéder aux propriétés structurales des matériaux, grâce au concept de dynamique moléculaire développé par Car et Parrinello [26], qui est implémenté dans cette méthode. Afin de tenir compte des interactions de Coulomb quasi-atomiques, auxquelles sont sujets les électrons  $d$  des oxydes de métaux de transition, nous avons implémenté une correction de Hubbard, conduisant à la méthode LDA+U [38]. Cette méthode LDA+U reste cependant une théorie de champ-moyen et les effets dynamiques sont négligés.

Dans un premier temps, nous avons déterminé la structure électronique de NiO massif en utilisant notre implémentation LDA+U dans la méthode PAW. Pour les calculs en

---

LDA+U, nous avons utilisé une valeur intermédiaire de l'interaction de Hubbard  $U$  de 5 eV et une valeur plus communément utilisée de 8 eV. Si l'état fondamental calculé avec ces deux valeurs s'accorde bien avec les résultats expérimentaux, en revanche seule la valeur intermédiaire de 5 eV permet également de reproduire le spectre optique expérimental [80].

Dans une seconde partie nous avons calculé les propriétés structurales et électroniques des surfaces de NiO (001) et O-(111)p(2×2) avec la méthode PAW dans l'approximation LDA+U pour une valeur  $U$  de 5 eV. La surface (001) est une surface très stable, par conséquent les effets de reconstruction ainsi que les modifications de la structure électronique sont faibles. En revanche la surface (111) de NiO en reconstruction octopolaire terminée par un plan d'atomes d'oxygène, présente des modifications importantes par rapport au système cristallin. En particulier, la bande d'énergie interdite est considérablement réduite, ce qui lui confère un caractère semi-conducteur alors que NiO massif est un parfait isolant. En outre, des effets de relaxation non négligeables stabilisant davantage la surface, sont observés pour cette surface, par rapport à la terminaison octopolaire idéale.

L'organisation de ce mémoire est la suivante:

Dans le premier chapitre, nous introduisons les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité et donnons une description succincte de la méthode des ondes planes augmentées par projection (PAW).

Dans le second chapitre nous présentons l'approximation LDA+U et développons son implémentation dans le formalisme PAW.

La structure électronique de NiO massif calculée par la méthode PAW dans l'approximation LDA+U est présentée dans le chapitre 3. Plus précisément, la première partie traite de l'état fondamental, puis sont abordées les propriétés optiques évaluées en calculant la partie imaginaire de la fonction diélectrique.

Enfin, nos résultats concernant les propriétés structurales et électroniques des surfaces NiO (001) et (111) en reconstruction octopolaire p(2×2) terminée par un plan d'atomes d'oxygène, sont exposés dans le chapitre 4.



# Chapitre 1

## Formalisme de la fonctionnelle de la densité et méthode des ondes planes augmentées par projection

Dans ce chapitre nous donnerons les ingrédients nécessaires à une bonne compréhension de la méthode PAW. Pour cela, nous rappellerons brièvement les approximations successives permettant de simplifier la résolution d'un système à  $N$ -corps en interaction tel qu'il apparaît en physique du solide. Nous introduirons alors la théorie de la fonctionnelle de la densité qui permet de substituer ce système en interaction par un système d'électrons indépendants dans le cadre de l'approximation de la densité locale. Nous présenterons alors la méthode des ondes planes augmentées par projection (PAW) qui permet de résoudre le nouveau problème. Dans cette présentation de la méthode PAW, nous aborderons la résolution du problème aux valeurs propres puis la dynamique moléculaire. La description se veut la plus concise possible pour ménager le lecteur, mais suffisamment détaillée, notamment avec les annexes, afin que le lecteur (en particulier les futurs thésards ayant à utiliser cette méthode) puisse y trouver tous les ingrédients pour une bonne compréhension.

## 1.1 Introduction

En physique du solide, la détermination des propriétés électroniques d'un système à  $N$  particules nécessite *en principe* la résolution de l'équation de Schrödinger pour une fonction d'onde à  $N$  particules  $\Psi(x_1, \dots, x_N)$  où  $x_i$  représente la position  $r_i$  et le spin  $\sigma_i$  de la particule  $i$ :

$$H\Psi = E\Psi, \quad (1.1)$$

où  $H$  est l'opérateur Hamiltonien définissant la contribution énergétique du système. La connaissance de la fonction d'onde à  $N$  particules permet ensuite d'accéder à toutes les propriétés du système. Malgré sa simplicité formelle, le problème posé est d'une extraordinaire complexité et s'apparente à un nœud gordien. En effet, en physique du solide, le nombre de particules en interaction est de l'ordre du nombre d'Avogadro  $N \sim 10^{23}$ , alors que le problème à  $N$ -corps n'est résolu analytiquement que pour  $N=2$ !!! Il est dès lors nécessaire de recourir à plusieurs approximations de manière à ramener le problème de la résolution du problème compliqué d'un système à  $N$  particules en interaction à un problème plus simple. Une première approximation, dite adiabatique ou de Born-Oppenheimer du nom de ses auteurs, consiste à découpler le mouvement des électrons particules légères de celui des noyaux environ 2000 fois plus lourds. 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 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 [1], 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  $n(\mathbf{r})$  plutôt que par la fonction d'onde à  $N$  particules  $\Psi(x_1, \dots, x_N)$ . Ces travaux qui font suite à ceux de Thomas-Fermi et de Slater, constituent une avancée significative puisque dès lors, la détermination des propriétés du système interagissant ne nécessite plus la connaissance de la fonction d'onde complète, donc de la position de chaque électron, mais d'un nouveau paramètre variationnel qui est

représenté par la densité monoélectronique. L'avantage est de taille, puisque au contraire des autres modèles de systèmes à  $N$  particules en interaction caractérisés par des Hamiltoniens idéalisés (Anderson, modèle de Kondo, Luttinger, Hubbard, *etc.*), la DFT permet la description du système physique d'une manière *ab-initio* quantitative et ne dépendant plus de paramètres ajustables.

Ceci constitue une caractéristique très attrayante de la théorie de la fonctionnelle de la densité qui en fit une méthode de choix pour décrire un large éventail de systèmes. En sus, la DFT dans le cadre de l'approximation de la densité locale (LDA), a permis d'expliquer un grand nombre de phénomènes expérimentaux. La méthode des ondes planes augmentées par projection (PAW: Projector-augmented-Wave) sur laquelle repose notre travail utilise la DFT, c'est pourquoi nous nous attacherons tout d'abord à rappeler les fondements de cette théorie, puis nous développerons l'approximation de la densité locale. Enfin, nous présenterons la méthode PAW qui fournit un schéma pratique pour résoudre les équations de Kohn-Sham de la DFT.

## 1.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité

Comme beaucoup d'autres méthodes *ab-initio*, la méthode PAW repose sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité dans le cadre de l'approximation de la densité locale. La théorie de la fonctionnelle de la densité permet de substituer rigoureusement la détermination de l'état fondamental d'un système à  $N$  particules en interaction par la résolution de l'état fondamental d'un système de particules indépendantes, chacune évoluant dans un potentiel effectif  $V_{eff}(\mathbf{r})$  tenant compte des effets d'interaction des autres particules.

La DFT repose sur deux théorèmes dus à Hohenberg et Kohn[1], 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  $n_0(\mathbf{r})$ . Formellement Hohenberg et Kohn définissent leur fonctionnelle énergie de la manière suivante:

$$E[n(\mathbf{r}); \mathbf{R}_i] = T_o[n(\mathbf{r})] + E_H[n(\mathbf{r})] + E_{ext} + E_{xc}[n(\mathbf{r})], \quad (1.2)$$

où  $\mathbf{R}_i$  est la position atomique du noyau  $i$  et  $n(\mathbf{r})$  est la densité monoélectronique donnée par:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (1.3)$$

$T_0$  représente l'énergie cinétique d'un gaz fictif d'électrons non-intéragissants mais de même densité  $n(\mathbf{r})$ .  $E_H$  est l'énergie classique 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  $V(\mathbf{r})$ , qui dans un problème de physique du solide est généré par les noyaux atomiques, ainsi que l'énergie électrostatique des noyaux.

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

$$\begin{aligned} T_0[n(\mathbf{r})] &= \sum_i \int d\mathbf{r} \Psi_i^*(\mathbf{r}) \frac{-\nabla^2}{2} \Psi_i(\mathbf{r}) \\ E_H[n(\mathbf{r})] &= \frac{1}{2} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \\ E_{ext} &= \int \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r})V(\mathbf{r}) + \int \int d\mathbf{r} n^Z(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) \\ E_{xc} &= T^i[n(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} [g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - 1], \end{aligned} \quad (1.4)$$

où nous avons utilisé les unités atomiques.  $E_{xc}$  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:

$$\frac{1}{2} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} [g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - 1], \quad (1.5)$$

où  $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  est la fonction de corrélation de paire, qui décrit la réponse de la densité  $n(\mathbf{r})$  à son environnement en  $\mathbf{r}'$  par  $n(\mathbf{r}')$ , qui elle-même réagit à la présence de la charge  $n(\mathbf{r})$ . La fonction de corrélation de paire  $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  contient entre autre les effets d'échange et corrélation au-delà de l'approximation de Hartree. Une partie est due au principe d'exclusion de Pauli qui interdit à deux fermions de même spin d'occuper la même région de l'espace et une autre partie dite corrélation de Coulomb qui tend à éloigner deux électrons de spin antiparallèle en raison de la répulsion électrostatique entre les deux charges identiques.

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  $n(\mathbf{r})$  de l'état fondamental du système correspond au minimum de cette fonctionnelle énergie totale, assujettie à la condition de conservation du nombre de particules  $\delta N[n] = \int \delta n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0$ , nous donne la relation:

$$\begin{aligned} \frac{\delta}{\delta \Psi_i^*(\mathbf{r})} \left[ E[n(\mathbf{r})] - \sum_j \epsilon_j \int d\mathbf{r} \Psi_j^*(\mathbf{r}) \Psi_j(\mathbf{r}) \right] &= 0 \\ \left[ \frac{-\nabla^2}{2} + \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + V(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right] \Psi_i(\mathbf{r}) &= 0, \end{aligned} \quad (1.6)$$

où  $\epsilon_j$  est un paramètre de Lagrange. On obtient alors un système d'équations dites de Kohn-Sham [2]:

$$\left[ \frac{-\nabla^2}{2} + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] \Psi_j(\mathbf{r}) = \epsilon_j \Psi_j(\mathbf{r}), \quad (1.7)$$

avec

$$\begin{aligned} V_{eff}(\mathbf{r}) &= \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + V(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) \\ v_{xc}(\mathbf{r}) &= \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})}. \end{aligned} \quad (1.8)$$

Ces équations doivent être résolues de manière auto-cohérente puisque les états électroniques occupés recherchés  $\Psi_j(\mathbf{r})$ , sont utilisés pour générer la densité de charge qui intervient dans le potentiel  $V_{eff}(\mathbf{r})$  qui permet de construire les équations. La forme des équations de Kohn-Sham n'est pas sans rappeler l'équation de Schrödinger avec un Hamiltonien de Kohn-Sham  $H = \left[ \frac{-\nabla^2}{2} + V_{eff}(\mathbf{r}) \right]$  et d'interpréter ainsi les valeurs propres  $\epsilon_j$  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:

$$E[n(\mathbf{r})] = \sum_{j,occ} \epsilon_j - \int d\mathbf{r} V_{eff}(\mathbf{r}) + E_H[n(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(\mathbf{r})] + E_{ext}. \quad (1.9)$$

Les valeurs propres de Kohn-Sham n'ont donc 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  $\epsilon_j$ , 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 [3]. Seule la plus haute valeur propre, correspondant à un état occupé, est égale à l'énergie d'ionisation du système, d'après le théorème des valeurs propres [4].

On constate alors que la résolution du système à  $N$  électrons interagissants est ramenée à la résolution d'un système de  $N$  équations couplées, d'un système d'électrons indépendants soumis 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  $n(\mathbf{r})$ , soit  $v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})}$ . L'avantage d'une telle formulation des équations de Kohn-Sham réside dans le fait que désormais, il suffit seulement, 'en principe', d'approximer la fonctionnelle énergie d'échange-corrélation  $E_{xc}[n]$ , qui traduit tous les effets du problème à  $N$ -corps.

Kohn et Sham [2] 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  $\mathbf{r}$  de l'espace. Cette approximation constitue l'approximation de la densité locale (LDA). Dans cette approximation, on remplace l'énergie d'échange-corrélation de la densité électronique de notre système inhomogène  $\epsilon_{xc}^{inhom}$  au point  $\mathbf{r}$ , par l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz homogène d'électrons de même densité au point  $\mathbf{r}$ ,  $n(\mathbf{r}) = n$ . En d'autres termes, si la densité électronique au point  $\mathbf{r}$  de notre système inhomogène est  $n(\mathbf{r})$  et que  $\epsilon_{xc}^{inhom}(\mathbf{r})$  est l'énergie d'échange-corrélation **exacte** par particule, alors l'énergie d'échange-corrélation totale pour le système est donnée par:

$$E_{xc}[n(\mathbf{r})] = \int \epsilon_{xc}^{inhom}[n(\mathbf{r})]n(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (1.10)$$

A présent, si l'on remplace l'énergie d'échange-corrélation  $\epsilon_{xc}^{inhom}(\mathbf{r})$  du système inhomogène par l'énergie d'échange-corrélation par particule  $\epsilon_{xc}^{hom}(\mathbf{r})$  d'un gaz homogène d'électrons de même densité au point  $\mathbf{r}$ , on obtient l'approximation de la densité locale pour l'énergie d'échange-corrélation:

$$E_{xc}[n(\mathbf{r})] = \int \epsilon_{xc}^{hom}[n]n(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (1.11)$$

L'énergie d'échange-corrélation par particules  $\epsilon_{xc}^{hom}$  du gaz homogène est au préalable obtenue par paramétrisation de calculs 'Monte-Carlo quantique' [5, 6] pour différents régimes de densité  $n(\mathbf{r}) = n$  et amenée sous une forme adaptée pour les calculs numériques. Dès lors, le potentiel d'échange-corrélation s'en déduit aisément:

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{d[n(\mathbf{r})\epsilon_{xc}[n]]}{dn(\mathbf{r})}. \quad (1.12)$$

La LDA peut facilement être généralisée aux systèmes magnétiques polarisés en spin et l'on obtient l'approximation de la densité locale de spin (LSDA). Dans cette approximation chaque population de spin est traitée séparément et le potentiel d'échange-corrélation en LSDA est donné par:

$$v_{xc}^{\sigma, LSDA}(\mathbf{r}) = \frac{d}{dn_{\sigma}(\mathbf{r})} \left\{ [n_{\uparrow}(\mathbf{r}), n_{\downarrow}(\mathbf{r})] \epsilon_{xc}[n_{\uparrow}(\mathbf{r}), n_{\downarrow}(\mathbf{r})] \right\}. \quad (1.13)$$

Par la suite toute référence à l'approximation de la densité locale (LDA), sous-entendra son extension avec une polarisation en spin, c'est-à-dire l'approximation de la densité locale de spin (LSDA). Ainsi, les effets d'échange-corrélation du problème à  $N$ -corps en interaction, impliquant par définition des processus complexes non-locaux, sont pris en compte dans le terme d'échange-corrélation qui dans le cadre de la LSDA sont approximés par un terme local. En raison du caractère local du potentiel effectif  $V_{eff}(\mathbf{r})$  intervenant alors dans les équations de Kohn-Sham, la résolution s'en trouve simplifiée comparée à l'équation de Schrödinger du problème à  $N$ -corps initial. En outre, ces équations de Kohn-Sham dépassent l'approximation des électrons indépendants par l'incorporation des effets d'échange et de corrélation pris en compte dans  $v_{xc}(\mathbf{r})$ .

Cette approximation de la densité locale reste justifiée tant que le système est faiblement inhomogène, soit  $n(\mathbf{r}) \simeq n_o + \tilde{n}(\mathbf{r})$  avec  $\frac{\tilde{n}(\mathbf{r})}{n_o} \ll 1$ . Malgré le caractère restrictif de l'approximation de la densité locale aux systèmes faiblement inhomogène, cette approximation a prouvé toute sa puissance dans les succès à reproduire nombre de résultats expérimentaux [7]. En outre, l'application avec succès de la LDA à la détermination des propriétés de l'état fondamental de systèmes à caractère plus ou moins fortement inhomogène au-delà des limites de sa validité, constitue une surprise. De nombreuses recherches ont été entreprises pour tenter d'expliquer cette performance de la LDA [8]. Pour cela Gunnarsson et Lundquist [8] définissent la quantité:

$$n_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = n(\mathbf{r}') [g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - 1]. \quad (1.14)$$

référée comme le trou d'échange-corrélation. Physiquement, ce trou représente la variation spatiale de la déplétion de charge autour de l'électron en  $\mathbf{r}$ . Cette déplétion est une conséquence du principe d'exclusion de Pauli, interdisant à deux électrons de même spin d'occuper la même région d'espace, et de la répulsion de Coulomb forçant deux électrons de spin quelconque à s'éviter, désignée sous le terme d'effets de corrélation. Ces effets se reflètent dans la forme de la fonction de corrélation de paire  $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ , et donc du trou d'échange-corrélation, de telle sorte que la déplétion est importante proche de l'électron  $\mathbf{r} = \mathbf{r}'$ , et tend vers zéro lorsque l'on s'éloigne de l'électron,  $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rightarrow 1$ . Ainsi, on peut considérer que chaque électron entraîne un trou (une déplétion) de densité de charge autour de lui. Le mouvement corrélé de l'électron représenté par sa densité  $n(\mathbf{r})$  et de son trou d'échange-corrélation  $n_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  forment ce que l'on appelle une *quasi-particule*. On peut décomposer le trou d'échange-corrélation en deux contributions, d'après son origine: le trou d'échange  $n_x(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  dû au principe d'exclusion de Pauli, et le trou de corrélation  $n_c(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ , conséquence des corrélations. L'expression de l'énergie d'échange-corrélation:

$$E_{xc} = \frac{1}{2} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (1.15)$$

s'interprète alors comme la somme des énergies d'interaction de Coulomb de chaque électron avec son propre trou d'échange-corrélation  $n_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ . On comprend ainsi le rôle important d'une bonne description de ce trou d'échange-corrélation pour obtenir l'énergie d'échange-corrélation. A présent, compte tenu de la symétrie sphérique de l'interaction de Coulomb,  $v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$ , une connaissance exacte du trou d'échange-corrélation n'est pas nécessaire pour obtenir  $E_{xc}$ . Seule la distribution sphérique de ce trou contribue à l'énergie  $E_{xc}$ . En définissant la moyenne sphérique du trou d'échange-corrélation par [8]:

$$n_{xc}(\mathbf{r}, R) = \int n_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{R}) d\Omega_{\mathbf{r}}, \quad (1.16)$$

$n_{xc}(\mathbf{r}, R)$  est la densité de probabilité du trou d'échange-corrélation autour de l'électron en  $\mathbf{r}$ , dans un rayon  $R$ . L'énergie d'échange-corrélation exacte dans le formalisme de la DFT devient:

$$\begin{aligned} E_{xc}[n] &= \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \int dR v(R) \times n_{xc}(\mathbf{r}, R) \\ &= \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \times \epsilon_{xc}[n(\mathbf{r})], \end{aligned} \quad (1.17)$$

où  $V(R)$  est l'interaction de Coulomb entre un électron en  $\mathbf{r}$  et son trou d'échange-corrélation situé à une distance  $R$ . Si l'on note que la moyenne sphérique du trou d'échange-corrélation  $n_{xc}(\mathbf{r}, R)$  ne dépend que de la distance  $R$  à partir de l'électron considéré, les succès de la LDA s'explique alors par le fait que le trou d'échange-corrélation exact en DFT possède certaines propriétés importantes en commun avec le trou d'échange-corrélation en LDA, qui est également à symétrie sphérique puisque le système est alors supposé de densité homogène. Une propriété commune importante est la règle de somme:

$$\int dR n_{xc}(\mathbf{r}, R) = \int dR n_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}, R) = -1, \quad (1.18)$$

qui correspond à la charge totale du trou et qui exprime le fait que chaque électron repousse l'équivalent d'une charge négative unité, soit un électron, de son voisinage immédiat. En outre le trou d'échange-corrélation **exacte** et le trou d'échange-corrélation LDA obéissent aux relations:

$$n_{xc}(\mathbf{r}, R) \leq 0, \quad (1.19)$$

$$n_{xc}(\mathbf{r}, 0) \geq -n(\mathbf{r}). \quad (1.20)$$

La première de ces expressions est strictement valide pour le trou d'échange seul, mais approximativement vérifiée par le trou d'échange-corrélation.

A présent se pose le problème de la résolution de ce système d'équations. Il est facile de se convaincre que plus efficace sera la méthode de résolution, plus la taille du système pouvant être traité sera importante. Par conséquent le système physique simulé se rapprochera d'autant plus de la situation physique expérimentale. On comprend dès lors l'intérêt porté ces dernières années à la recherche de méthodes et algorithmes les plus performants qui soient, c'est-à-dire les plus rapides, pour obtenir les solutions auto-cohérentes de l'état fondamental du système étudié. Ces méthodes peuvent se classer en deux catégories: les méthodes de diagonalisation et les méthodes de dynamique moléculaire. Dans la prochaine section, nous montrerons comment les équations de Kohn-Sham peuvent se ramener à un problème aux valeurs propres standard que l'on pourra résoudre de manière auto-cohérente par diagonalisation, puis nous développerons la méthode de dynamique moléculaire de Car-Parrinello [26] qui est utilisée dans la version originelle de PAW.

## 1.3 Résolution des équations de Kohn-Sham

### 1.3.1 Problème aux valeurs propres et procédure auto-cohérente

Grâce à l'utilisation de la théorie de la fonctionnelle de la densité dans le cadre de l'approximation L(S)DA, le problème complexe de la résolution d'un Hamiltonien à  $N$ -corps est réduit à celui d'un Hamiltonien monoélectronique plus simple  $H = -\frac{\nabla^2}{2} + V_{eff}(\mathbf{r})$ . 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 une 'ansatz' pour la fonction d'onde  $\Psi(\mathbf{r})$  sous la forme d'un simple développement sur un ensemble complet et donc infini de fonctions de base, pour le moment indéterminées  $v_j(\mathbf{r})$ , avec  $j = 1..\infty$ :

$$|\Psi_n\rangle = \sum_{j=1}^{\infty} c_{j,n} |v_j\rangle, \quad (1.21)$$

$n$  est un indice permettant de différencier les fonctions d'onde  $\Psi$ . Nous verrons par la suite qu'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:

$$\sum_{j=1}^{\infty} c_{j,n} \langle v_i | H | v_j \rangle = E_n \sum_{j=1}^{\infty} c_{j,n} \langle v_i | v_j \rangle. \quad (1.22)$$

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:

$$H\vec{c}_n = E_n O\vec{c}_n, \quad (1.23)$$

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 Kohn-Sham pour un nouveau cycle d'itération. La procédure auto-cohérente est convergée lorsque la densité ne varie plus.

Cependant, le problème aux valeurs propres à résoudre est un système infini d'équations ( $i = 1..\infty$ ) avec une infinité d'inconnues ( $j = 1..\infty$ ). Le problème reste donc insoluble si l'on utilise une telle base composée d'un ensemble infini de fonctions de base. C'est pourquoi on impose à cet ensemble de fonctions de base de pouvoir décrire les fonctions d'onde

$|\Psi_n\rangle$  à partir d'un sous-ensemble limité ( $v_j^n(\mathbf{r}); j = 1 \dots N$ ) de fonctions de base. Bien évidemment, la définition "limité" dépend des capacités informatiques dont on dispose. On comprend dès lors l'enjeu de la recherche d'ensembles de fonctions de base restreints ( $N$  le plus petit possible) pour représenter le mieux possible la fonction d'onde  $|\Psi_n\rangle$  du système. Une fois la fonction d'onde développée sur l'ensemble de fonctions de base choisi, nous obtenons un problème aux valeurs propres que l'on peut résoudre par diagonalisation ce qui nous fournira les coefficients du développement.

Cependant, les techniques de diagonalisation deviennent inefficaces voir impossibles à utiliser, lorsque la taille du système, soit le nombre d'atomes dans la cellule primitive, est très importante. En effet, le coût, c'est-à-dire le nombre d'opérations à effectuer et donc le temps nécessaire pour les réaliser, augmente comme la puissance cubique du nombre de fonctions de base ( $O(N^3)$ ). La mémoire requise pour enregistrer la matrice Hamiltonien augmente également comme le carré du nombre de fonctions de base  $O(N^2)$ . Par conséquent, les techniques conventionnelles de diagonalisation de matrices avec des ondes planes pour fonctions de base, comme c'est le cas en PAW, LAPW et également en Pseudopotentiel, ne sont actuellement efficaces que pour des systèmes comportant environ une dizaine d'atomes dans la cellule primitive. Il existe cependant des techniques alternatives, 'conjugate gradient', 'steepest descent' et 'Car-Parrinello', qui permettent de minimiser la fonctionnelle énergie de Kohn-Sham. Ces techniques sont mieux adaptées aux calculs d'énergie totale lorsque le système de fonctions de base est représenté par des ondes planes comme en PAW ou LAPW. Dans la prochaine section nous décrirons succinctement la méthode itérative dite de Car-Parrinello [26], du nom de ses auteurs, qui permet de minimiser la fonctionnelle énergie de Kohn-Sham de façon avantageuse d'un point de vue temps de calcul.

### 1.3.2 Dynamique moléculaire

Pour étudier des systèmes de taille importante telles que les surfaces, il est nécessaire d'avoir recours à des méthodes itératives de minimisation, moins coûteuses que les méthodes conventionnelles de diagonalisation. Dans ces techniques alternatives, le temps de calcul et les besoins en mémoire requis croissent plus lentement lorsque la taille du système augmente, autorisant des simulations de système plus important et plus complexe que ne le permettent les techniques de diagonalisation standard. Ces méthodes sont ba-

sées sur une approche différente, minimisant la fonctionnelle énergie de Kohn-Sham, sans utiliser les équations de Kohn-Sham. De telles minimisations, sont rendues possibles en introduisant une dynamique fictive appropriée dans l'espace des degrés de liberté électroniques qui sont ici les fonctions d'onde  $\Psi_i$ . En PAW, l'état fondamental est obtenue en utilisant la méthode Car-Parrinello [26]. Cette méthode présente l'avantage de pouvoir traiter **simultanément** la dynamique des ions ainsi que la relaxation des électrons. Pour cela, le système physique est décrit par un Lagrangien **fictif** donné par:

$$L_{CP} = \mu \sum_i \langle \dot{\Psi}_i | \dot{\Psi}_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_I M_I \dot{R}_I^2 - E[\{\Psi_i\}, \{\mathbf{R}_I\}] + \sum_{i,j} \Lambda_{ij} [\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle - \delta_{ij}] , (1.24)$$

où  $\mu$  est un paramètre fictif nécessaire à la dynamique des électrons,  $M_I$  est la masse du noyau en  $R_I$  et les quantités  $\Lambda_{ij}$  sont des paramètres de Lagrange assurant l'orthonormalisation des fonctions d'onde. Dans l'équation ci-dessus, le premier terme représente l'énergie cinétique classique, **fictive** des électrons et le second terme l'énergie cinétique réelle des noyaux.  $E[\Psi_i, \mathbf{R}_i]$  est la fonctionnelle énergie totale de Kohn-Sham que l'on cherche à minimiser. Enfin, le dernier terme correspond à la contrainte d'orthonormalisation des fonctions d'onde. La raison pour laquelle la dynamique décrite par ce Lagrangien est fictive est simplement liée au fait que la fonctionnelle énergie de Kohn-Sham qui apparaît ici dans le Lagrangien comme une énergie potentielle, n'a de signification physique réelle que lorsqu'elle est minimale par rapport aux degrés de liberté électroniques  $\Psi_i$ , d'après le second théorème de Hohenberg-Kohn. Dans ce cas la dynamique s'effectue sur la surface dite de 'Born-Oppenheimer' si les noyaux ne sont pas dans leur position d'équilibre et décrivent une trajectoire dans l'espace réel. Si la fonctionnelle énergie  $E[\{\Psi_i\}, \{\mathbf{R}_I\}]$  est minimale à la fois par rapport aux fonctions d'onde  $\Psi_i$ , et positions atomiques  $\mathbf{R}_I$ , le système se trouve alors dans son état fondamental en vertu du théorème de Hohenberg et Kohn. Les termes d'énergie cinétique électronique et ionique peuvent être reliés à la température du système, et sous hypothèse d'ergodicité du système, mesurent alors la vitesse de variation des degrés de liberté respectivement  $\Psi_i$  et  $\mathbf{R}_i$ , dans l'espace des configurations des paramètres couplés électrons-noyaux, d'où le nom de dynamique. Le temps  $t$  intervenant dans les dérivées  $\dot{\Psi}_i$  et  $\dot{\mathbf{R}}_i$  est alors un simple paramètre permettant d'indexer les différentes configurations. Si l'on suppose des noyaux atomiques dans leur configuration atomique de l'état fondamental, et lorsque la température du système ainsi définie est non nulle, par conséquent l'énergie cinétique fictive des électrons aussi,

la vitesse de variation des degrés de liberté  $\Psi_i$  est non nulle et le système est dans un mouvement "thermique aléatoire", c'est-à-dire explore toutes les configurations électroniques possibles. L'abaissement progressif de la température, rendra de moins en moins probables les sauts entre les différentes configurations électroniques. Pour des vitesses de refroidissement suffisamment lentes, le système convergera alors vers l'état fondamental, correspondant à la minimisation de la fonctionnelle énergie de Kohn-Sham par rapport aux fonctions d'onde  $\Psi_i$ . On notera cependant qu'en pratique l'abaissement de la température est réalisé par l'introduction d'un terme de friction dans le Lagrangien. Cette dynamique "simulated annealing" [27] peut être également opérée en incluant les degrés de liberté ioniques  $\{\mathbf{R}_i\}$ . La dynamique fictive générée par le Lagrangien postulé par Car et Parrinello s'interprète alors comme une minimisation globale d'une fonction objective donnée ici par la fonctionnelle énergie totale de Kohn-Sham.

L'application des équations de Lagrange correspondant au principe de minimisation de l'action du système décrit ici par le Lagrangien postulé, nous fournit les équations du mouvement pour les fonctions d'onde:

$$\mu \ddot{\Psi}_i(\mathbf{r}, t) = -H\Psi_i(\mathbf{r}, t) + \sum_j \Lambda_{ij} \Psi_j(\mathbf{r}, t), \quad (1.25)$$

ainsi que les équations du mouvement vérifiées par les noyaux atomiques:

$$M_{\mathbf{R}_I} \ddot{\mathbf{R}}_I = -\frac{\partial E_T}{\partial \mathbf{R}_I} = F_{\mathbf{R}_I}, \quad (1.26)$$

où  $F_{\mathbf{R}_i}$  est la force agissant sur le noyau en  $\mathbf{R}_i$ . La résolution des équations du mouvement s'opère par intégration numérique grâce à l'algorithme de Verlet [28]. Les fonctions d'onde et les positions des noyaux à l'instant  $t + \Delta t$  se déduisent de celles à l'instant  $t$  par les relations suivantes:

$$\begin{cases} \mathbf{R}_I(t + \Delta t) &= 2\mathbf{R}_I(t) - \mathbf{R}_I(t - \Delta t) - \frac{(\Delta t)^2}{M_{\mathbf{R}_I}} F_{\mathbf{R}_I} \\ \Psi_i(\mathbf{r}, t + \Delta t) &= 2\Psi_i(\mathbf{r}, t) - \Psi_i(\mathbf{r}, t - \Delta t) + \frac{(\Delta t)^2}{\mu} \left[ -H\Psi_i(\mathbf{r}, t) + \sum_j \Lambda_{ij} \Psi_j(\mathbf{r}, t) \right] \end{cases}$$

Si  $\frac{(\Delta t)^2}{\mu} \gg \frac{(\Delta t)^2}{M_{\mathbf{R}_i}}$  alors la dynamique associée aux degrés de liberté électroniques évoluent plus rapidement que celle associée aux noyaux. Pour chaque position différente des noyaux, les électrons sont dans l'état fondamental correspondant, et le système décrit alors la surface de Born-Oppenheimer. Ainsi, l'utilisation de la méthode Car-Parrinello autorise la

simulation de système à température non nulle.

Dans les précédentes sections, nous avons montré que l'utilisation de la DFT-LDA permettait de transformer le problème de physique du solide à  $N$  électrons interagissant mutuellement, par un problème monoélectronique plus simple. En approximant les fonctions d'onde par un développement sur un ensemble tronqué de fonctions de base, nous avons montré que la recherche des solutions de l'équation différentielle de Schrödinger se ramenait à la résolution d'un problème aux valeurs propres de taille raisonnable ( $N$ ). Les solutions de ce problème peuvent alors être obtenues soit par des techniques de diagonalisation du système matriciel correspondant ou par des techniques de dynamique moléculaire.

A ce stade, la détermination de la structure électronique dans un problème de physique du solide passe donc par la recherche d'un ensemble minimal de fonction de base sous-tendant au mieux l'espace de Hilbert des fonctions d'onde du système, que nous allons décrire à présent.

## 1.4 Décomposition de la fonction d'onde PAW

### 1.4.1 Introduction

Afin de résoudre les équations de Kohn-Sham, il nous faut développer la fonction d'onde du système sur un ensemble minimal mais complet de fonctions de base. L'utilisation de techniques de diagonalisation ou de dynamique moléculaire, nous fournira alors la fonction d'onde, solution du problème de physique du solide. Le problème semble désormais relativement simple si ce n'est l'existence d'une divergence du potentiel de Coulomb associée à chaque position des noyaux. Dans un système de coordonnées sphériques la solution est simple: fonctions de type atomique, comme dans la méthode LCAO. Le problème réel réside dans le fait que le potentiel, par conséquent la fonction d'onde, possède des caractéristiques radicalement différentes pour différentes régions de l'espace. Dans la région éloignée des noyaux atomiques appelée région interstitielle, le potentiel est relativement plat. En omettant la présence du potentiel atomique attractif (et des électrons de cœur), les fonctions d'onde seraient bien représentées par un développement restreint en terme d'ondes planes, puisque ces dernières sont solutions d'une équation de Schrödin-

ger pour un potentiel constant ( figure (1.1)). Dans ces deux régions au comportement radicalement différent, nous connaissons donc un système de fonctions de base pouvant décrire la fonction d'onde mais uniquement dans l'une des deux régions.

Il est dès lors très difficile de construire un ensemble limité de fonctions de base qui permettent de décrire correctement la fonction d'onde dans tout l'espace.

Une solution globale réside alors dans l'utilisation d'un système mixte de fonctions de

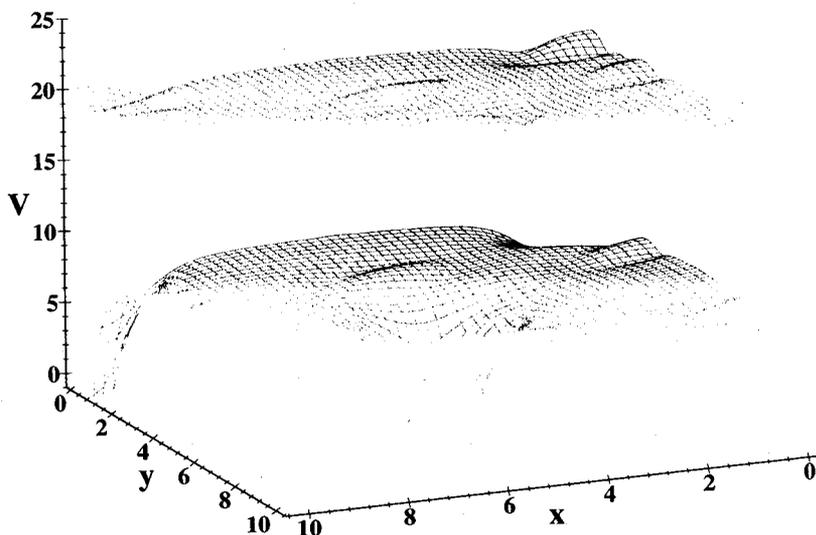


FIG. 1.1 – Illustration de la différence de comportement du potentiel dans la région proche des noyaux (région d'augmentation) et entre les noyaux (zone interstitielle). La figure représente le potentiel auto-cohérent **total** (surface du bas) et la contribution en ondes planes (pseudo) du potentiel (surface du haut) du Silicium. Ce potentiel  $V_{eff}(x, y, z = 0)$  est évalué pour un plan d'une face de la cellule conventionnelle (cubique à faces centrées). Les atomes se trouvent aux coins et au milieu de la surface. Pour des raisons de clarté, le pseudo-potential est déplacé de 20 Hartree vers les plus hautes énergies.

base, combinant les deux types de fonctions, ondes planes et fonctions sphériques adaptées à chacune des régions. Cette stratégie est habituellement dénommée comme la stratégie d'augmentation". PAW, tout comme les méthodes LMTO et LAPW sont des méthodes construites dans l'esprit de cette stratégie d'augmentation". Dans ces méthodes,

la fonction d'onde complète  $\Psi$  est formée à partir d'une combinaison linéaire de fonctions de type atomique, qui reproduit précisément la vraie fonction d'onde dans les régions d'"augmentation" proches des noyaux, et dans la région interstitielle la fonction d'onde  $\Psi$  est décrite par une combinaison linéaire de fonctions plus lisses, particulièrement adaptées pour reproduire le comportement de la vraie fonction d'onde dans cette région. La fonction d'onde  $\Psi$  est donc différentiable par morceaux dans les régions d'augmentation et la région interstitielle. On impose également à la fonction d'onde  $\Psi$  d'être différentiable à la traversée des deux régions. Ainsi la fonction d'onde totale est correctement représentée dans tout l'espace, même dans les régions d'augmentation.

Il est donc possible de construire une fonction d'onde  $\Psi$ , à partir d'un ensemble mixte de fonctions de base. Dans les régions atomiques où le potentiel présente une divergence à l'origine des positions atomiques, les fonctions de base peuvent être choisies comme des fonctions de type atomique. Dans la région interstitielle où le potentiel est plat, il existe plusieurs types de fonctions de base capable de représenter la fonction d'onde correspondant à ce potentiel lisse. Par exemple, en LMTO, des fonctions de Hankel, sont choisies comme fonctions de base, alors qu'en LAPW ou PAW ce sont des ondes planes. L'avantage de l'utilisation de fonctions de Hankel en LMTO repose essentiellement dans le nombre limité de ces fonctions de base à inclure pour représenter le potentiel lisse de la région interstitielle. L'inconvénient majeur est leur formulation mathématique très lourde et leur représentation numérique très complexe qui limite leur manipulation notamment dans l'évaluation des forces. En PAW et LAPW, les fonctions de base de la région interstitielle sont des ondes planes plus faciles à manipuler en raison de leur formulation très simple. Le nombre d'onde planes nécessaires pour représenter la région interstitielle est quelque peu plus important qu'en LMTO, mais une représentation en ondes planes possède l'avantage d'être plus précise et autorise également un calcul de forces relativement aisé sur les noyaux.

La différence majeure entre les méthodes LAPW et PAW réside dans la manière dont sont raccordés les deux ensembles de fonctions, fonctions de type atomique dans la région d'augmentation et ondes planes dans la région interstitielle. En effet, en LAPW les deux ensembles de fonctions dans chacune des régions distinctes de l'espace, sont raccordées continûment et différentiablement en imposant la continuité de la dérivée logarithmique sur chaque sphère d'augmentation entourant les noyaux atomiques. En revanche en PAW,

ce raccordement est réalisé à partir d'une technique de projection. Grâce à cette technique de projection, la fonction d'onde totale *All-Electron* ( $AE$ ), qui signifie que l'on traite correctement la fonction d'onde dans tout l'espace, par opposition aux méthodes pseudo-potentiels, peut-être transformée *via* une transformation linéaire  $T$ , en une pseudo-fonction d'onde  $\tilde{\Psi}$  en ondes planes, plus simple d'utilisation:

$$\Psi = T\tilde{\Psi}. \quad (1.27)$$

Ainsi on utilisera des ondes planes plus simple d'emploi que la fonction d'onde originale. Cependant, une présentation de la méthode PAW par l'introduction directe de la technique de projection pourrait apparaître obscure et rebutante au lecteur, aussi par souci de clarté et afin de le ménager, avons nous pris le parti d'introduire la méthode PAW en considérant les caractéristiques de la fonction d'onde totale, et les contraintes qu'elle doit satisfaire. Ainsi la technique de projection intervenant dans le raccordement de la fonction d'onde dans les différentes régions de l'espace découlera naturellement, et s'imposera comme un outil puissant et élégant à la fois pour résoudre ce problème.

Dans la méthode PAW basée sur la stratégie d'augmentation citée précédemment, l'espace est partitionné en deux régions distinctes. La région d'augmentation est composée exclusivement de l'ensemble des régions de cœur de tous les atomes, que l'on appelle parfois régions atomiques ou sphères d'augmentation, entourant les noyaux du système, et la région interstitielle constituée du reste de l'espace.

### 1.4.2 Région d'augmentation: Fonctions $\Phi^{at}$ et $\tilde{\Phi}^{at}$

Au centre de chaque position atomique le potentiel exhibe une symétrie sphérique très prononcée. On définit la région d'augmentation comme l'ensemble des sphères entourant chaque atome du système. Même si nous ne pouvons attribuer de valeur précise et sans ambiguïté au rayon de chacune des sphères, chaque région atomique (chaque sphère) doit vérifier quelques règles.

Tout d'abord chacune des sphères de ce système doit être suffisamment petite, de manière à interdire tout recouvrement entre elles. En outre, le rayon de ces sphères doit être petit afin que le potentiel dans ces régions atomiques conserve une symétrie sphérique importante. En revanche le rayon de ces sphères ne peut être choisi trop petit pour que le potentiel profond des régions de cœur ne sorte pas de ces sphères et ne s'infilte pas

dans la région interstitielle. En pratique, on choisit le rayon des sphères atomiques  $r_c$  légèrement inférieur au rayon covalent ( $r_c = 0.9 r_{covalent}$ ). Pour les atomes de nickel  $r_c = 2.1$  Bohr (a.u.) tandis que le rayon de coupure pour l'atome d'oxygène est donné par  $r_c = 1.7$  Bohr. En raison du caractère atomique important ces régions qui constituent la région d'augmentation, un choix naturel pour les fonctions de base dans cette région est l'ensemble des fonctions à symétrie sphérique  $\Phi_{\ell m, \alpha}^{at}(\mathbf{r}) = \Phi_{\ell, \alpha}^{at}(r) Y_{\ell m}(\hat{\mathbf{r}})$ .  $\ell$  et  $m$  sont les nombres quantiques, azimutal et magnétique respectivement, et  $\alpha$  est un indice permettant de distinguer les énergies de référence  $E_\alpha$ . Ces fonctions de base satisfont l'équation de Schrödinger radiale dans une version DFT-LDA, et pour un atome isolé à l'origine:

$$H^{at} |\Phi_{\ell, \alpha}^{at}\rangle = \left[ -\frac{\nabla^2}{2} + V_{eff}^{at} \right] |\Phi_{\ell, \alpha}^{at}\rangle = E_\alpha |\Phi_{\ell, \alpha}^{at}\rangle. \quad (1.28)$$

Le potentiel  $V_{eff}^{at}(\mathbf{r})$  est obtenu de façon auto-cohérente par la DFT-LDA.  $E_\alpha$  est l'énergie de référence indexée par le nombre  $\alpha$ , pour laquelle l'équation de Schrödinger est résolue. Ainsi dans la région d'augmentation centrée sur l'atome en  $\mathbf{R}$  la fonction d'onde du système  $\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  pour la bande  $n$  et vecteur d'onde  $\mathbf{k}$ , s'exprime comme une combinaison linéaire de ces fonctions propres de type atomique:

$$\begin{aligned} \Psi_{n\mathbf{k}}^{aug}(\mathbf{r}_{\mathbf{R}}) &= \sum_{\ell, m, \alpha} a_{\ell, m, \alpha, \mathbf{R}}^{n, \mathbf{k}} \Phi_{\ell m \alpha}^{at}(\mathbf{r}_{\mathbf{R}}) \\ &= \sum_{\ell, m, \alpha} a_{\ell, m, \alpha, \mathbf{R}}^{n, \mathbf{k}} \Phi_{\ell m \alpha}^{at}(|\mathbf{r}_{\mathbf{R}}|) Y_{\ell m}(\hat{\mathbf{r}}_{\mathbf{R}}), \end{aligned} \quad (1.29)$$

où  $\mathbf{r}_{\mathbf{R}} = \mathbf{r} - \mathbf{R}$ . Une base complète pour la région atomique centrée autour de l'atome  $\mathbf{R}$  correspond donc à l'ensemble des fonctions propres de type atomique de différents nombres quantiques  $\ell m$  et plusieurs énergies de référence  $E_\alpha$ . Ainsi dans la région d'augmentation, qui est la somme de toutes les régions atomiques, la fonction d'onde  $\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  du système pour la bande  $n$  et le vecteur d'onde  $\mathbf{k}$  est la somme des fonctions de type atomique de  $(\ell m, \alpha)$  de tous les sites atomiques soit:

$$\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} \left[ \sum_{\ell m \alpha} a_{\ell, m, \alpha, \mathbf{R}}^{n, \mathbf{k}} \Phi_{\ell m \alpha}^{at}(\mathbf{r}_{\mathbf{R}}) \right] = \Psi_{n\mathbf{k}}^{aug} \quad (1.30)$$

$$= \sum_{\ell m \alpha, \mathbf{R}} a_{\ell, m, \alpha, \mathbf{R}}^{n, \mathbf{k}} \Phi_{\ell m \alpha}^{at}(|\mathbf{r}_{\mathbf{R}}|) Y_{\ell m}(\hat{\mathbf{r}}_{\mathbf{R}}). \quad (1.31)$$

### 1.4.3 Région interstitielle

La région interstitielle correspond à l'ensemble de tous les points de l'espace en dehors de la région d'augmentation et donc à l'extérieur de toutes les sphères atomiques. Dans cette région le potentiel doit être suffisamment lisse et posséder également les propriétés de symétrie du système. En PAW, le potentiel et les fonctions d'onde correspondantes sont représentés par des ondes planes. La fonction d'onde PAW  $\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  dans cette région est donc développée en termes d'onde planes:

$$\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \tilde{\Psi}_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} b_n^{(\mathbf{k}+\mathbf{G})} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}}, \quad (1.32)$$

$\Omega$  est le volume de la cellule primitive. La somme sur  $\mathbf{G}$  inclut tous les vecteurs de translation primitive dans l'espace réciproque. Une fois définies les fonctions de base qui servent à développer la fonction d'onde complète de notre système, nous pouvons écrire cette fonction d'onde:

$$\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \Psi_{n\mathbf{k}}^{aug}(\mathbf{r}) = \sum_{\ell m \alpha, \mathbf{R}} a_{\ell, m, \alpha, \mathbf{R}}^{n, \mathbf{k}} \Phi_{\ell m \alpha}^{at}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) & \text{dans la région d'augmentation,} \\ \tilde{\Psi}_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} b_n^{(\mathbf{k}+\mathbf{G})} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}} & \text{dans la région interstitielle.} \end{cases} \quad (1.33)$$

Nous avons donc obtenu un développement de notre fonction d'onde, adapté au comportement différent de la fonction d'onde dans la région d'augmentation et la région interstitielle. Cependant cette fonction d'onde ne peut être utilisée en l'état et il est nécessaire d'opérer quelques modifications. En effet, nous devons nous assurer que la fonction d'onde complète du système soit continue et différentiable lorsque l'on passe de la région interstitielle vers chacune des sphères atomiques. En outre, les ondes planes étant définies partout dans l'espace, y compris dans chaque sphère d'augmentation, il nous faut éliminer cette contribution des ondes planes dans cette dernière région puisque déjà prise en compte par le développement des fonctions propres de type atomique. Enfin, il est nécessaire de rendre identiquement nul la contribution des ondes partielles à l'extérieur des sphères d'augmentation. Ces conditions sont élégamment réalisées dans la méthode PAW par l'introduction de deux nouveaux ensembles de fonctions, des "pseudo" fonctions d'ondes de type atomique appelées "pseudo" ondes partielles  $\left\{ \left| \tilde{\Phi}_{\ell, m, \alpha, \mathbf{R}}^{at} \right\rangle \right\}$ , et des fonctions projecteurs  $\left\{ \left| \tilde{p}_{\ell, m, \alpha, \mathbf{R}}^{at} \right\rangle \right\}$ , tous deux isomorphes à l'ensemble des ondes partielles  $AE \left\{ \left| \Phi_{\ell, m, \alpha, \mathbf{R}}^{at} \right\rangle \right\}$ .

Les trois ensembles de fonctions, ondes partielles  $AE \left\{ \left| \Phi_{\ell,m,\alpha,\mathbf{R}}^{at} \right\rangle \right\}$ , “pseudo” (PS) ondes partielles  $\left\{ \left| \tilde{\Phi}_{\ell,m,\alpha,\mathbf{R}}^{at} \right\rangle \right\}$  et fonctions projecteurs  $\left\{ \left| \tilde{p}_{\ell,m,\alpha,\mathbf{R}}^{at} \right\rangle \right\}$  constituent les ‘setups’ atomiques de la méthode PAW.

Afin d’alléger l’écriture, nous introduisons à présent un indice global  $\Lambda = \{\ell, m, \alpha, \mathbf{R}\}$  pour représenter le moment angulaire  $\ell$ , le nombre magnétique quantique  $m$  ainsi que l’indice  $\alpha$ , numérotant l’énergie de référence  $E_\alpha$  pour laquelle l’équation de Schrödinger radiale est résolue.  $\mathbf{R}$  repère le site atomique. Ainsi l’ensemble des ondes partielles  $AE$  et PS ondes partielles seront notés  $\left\{ \left| \Phi_\Lambda^{at} \right\rangle \right\}$ ,  $\left\{ \left| \tilde{\Phi}_\Lambda^{at} \right\rangle \right\}$ .

Afin d’annuler la contribution de chaque onde partielle  $AE \left\{ \left| \Phi_\Lambda^{at} \right\rangle \right\}$  en dehors de la région d’augmentation, PAW lui fait correspondre une PS onde partielle  $\left\{ \left| \tilde{\Phi}_\Lambda^{at} \right\rangle \right\}$ . Ces PS ondes partielles sont centrées sur l’atome et on impose par construction qu’elles soient exactement égales à l’onde partielle correspondante  $AE \left\{ \left| \Phi_\Lambda^{at} \right\rangle \right\}$  partout en dehors de la sphère d’augmentation:

$$\Phi_\Lambda^{at}(r) = \tilde{\Phi}_\Lambda^{at}(r) \quad \text{pour } r > r_{\mathbf{R}}. \quad (1.34)$$

Ainsi, si à chaque terme du développement en  $AE$  onde partielle  $a_\Lambda^{n,\mathbf{k}} \Phi_\Lambda^{at}$ , on lui soustrait la contribution de la PS onde partielle correspondante  $a_\Lambda^{n,\mathbf{k}} \tilde{\Phi}_\Lambda^{at}$  avec le même coefficient de développement, alors la contribution de toutes les ondes partielles  $AE$  en dehors de la sphère d’augmentation en  $\mathbf{r}_{\mathbf{R}}$  sera annulée et l’on obtient le résultat requis.

Si les PS ondes partielles sont identiques aux ondes partielles  $AE$  correspondantes, en dehors de chaque sphère d’augmentation, en revanche rien n’a été spécifié sur leurs caractéristiques à l’intérieur de ces dernières sphères. Aussi nous n’avons toujours pas éliminé la contribution des ondes planes à l’intérieur des régions atomiques. On impose alors à ces PS ondes partielles de pouvoir représenter la contribution des ondes planes dans les régions d’augmentation avec toujours les mêmes coefficients de développement  $a_\Lambda^{n,\mathbf{k}}$ .

La contribution des ondes planes dans la région d’augmentation s’écrit alors:

$$\left| \tilde{\Psi}_{n\mathbf{k}} \right\rangle = \sum_{\Lambda} a_\Lambda^{n\mathbf{k}} \left| \tilde{\Phi}_\Lambda^{at} \right\rangle \quad \text{pour } r < r_{\mathbf{R}}. \quad (1.35)$$

Afin d’alléger l’écriture, nous introduisons à présent les notations ‘bra-ket’ de Dirac. Ainsi notre fonction d’onde complète PAW s’écrit:

$$\left| \Psi_{n\mathbf{k}} \right\rangle = \sum_{\mathbf{G}} b_n^{(\mathbf{k}+\mathbf{G})} \left| \mathbf{k} + \mathbf{G} \right\rangle + \sum_{\Lambda} a_\Lambda^{n\mathbf{k}} \left[ \left| \Phi_\Lambda^{at} \right\rangle - \left| \tilde{\Phi}_\Lambda^{at} \right\rangle \right] \quad \forall r. \quad (1.36)$$

Dans la région interstitielle où  $\Phi_{\Lambda}^{at} = \tilde{\Phi}_{\Lambda}^{at}$ , le second et troisième terme de l'expression de la fonction d'onde PAW précédente (1.36) se réduit à :

$$|\Psi_{n\mathbf{k}}\rangle = \sum_{\mathbf{G}} b_n^{(\mathbf{k}+\mathbf{G})} |\mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle = |\tilde{\Psi}_{n\mathbf{k}}\rangle. \quad (1.37)$$

En revanche dans la région d'augmentation le développement en ondes planes coïncide avec le développement en PS ondes partielles :

$$|\tilde{\Psi}_{n\mathbf{k}}\rangle = \sum_{\Lambda} a_{\Lambda}^{n\mathbf{k}} |\tilde{\Phi}_{\Lambda}^{at}\rangle, \quad (1.38)$$

de sorte que le premier et troisième terme de l'expression (1.36) de la fonction d'onde PAW s'annule et la fonction d'onde totale du système dans la région d'augmentation se réduit au développement en ondes partielles  $AE$  :

$$|\Psi_{n\mathbf{k}}\rangle = \sum_{\Lambda} a_{\Lambda}^{n\mathbf{k}} |\Phi_{\Lambda}^{at}\rangle. \quad (1.39)$$

Pour résumer, une simple superposition de fonctions en ondes planes  $\Psi_{n\mathbf{k}}$  et d'un ensemble de  $PS$  et  $AE$  ondes partielles  $\{|\Phi_{\Lambda}^{at}\rangle\}$ ,  $\{|\tilde{\Phi}_{\Lambda}^{at}\rangle\}$  conduit à une fonction d'onde complète  $\Psi_{n\mathbf{k}}$  qui est exclusivement représentée par des ondes planes dans la région interstitielle et exclusivement de fonctions d'onde de type atomique dans les régions de cœur atomiques. Cependant les coefficients  $a_{\Lambda}^{n,\mathbf{k}}$  n'ont toujours pas été explicités. Ils réalisent le développement de la vraie fonction d'onde sur l'ensemble des  $AE$  ondes partielles  $\Phi_{\Lambda}^{at}$  ainsi que le développement de la fonction d'onde représentée en ondes planes dans la région d'augmentation. En outre, ils doivent permettre un raccordement continu et différentiable de la fonction d'onde totale dans tout l'espace, notamment à la traversée de chacune des sphères d'augmentation.

En PAW, ces conditions sont réalisées par l'introduction d'un nouvel ensemble de fonctions appelées : fonctions projecteurs. Au contraire des ondes partielles  $AE$  et  $PS$ , les fonctions projecteurs n'ont pas d'interprétation physique évidente. Ils interviennent dans le formalisme PAW comme un outil mathématique qui réalise le raccordement entre la région interstitielle et les sphères d'augmentation de manière élégante. Afin de révéler leur nature et leur interprétation, on peut les définir en rappelant les propriétés que ces fonctions projecteurs doivent satisfaire. Supposons que l'on construise un ensemble de fonctions  $\langle \tilde{p}_{\Lambda} |$  qui satisfassent la relation suivante :

$$\sum_{\Lambda} |\tilde{\Phi}_{\Lambda}\rangle \langle \tilde{p}_{\Lambda}| = 1. \quad (1.40)$$

A chaque  $PS$  onde partielle  $|\tilde{\Phi}_\Lambda\rangle$  doit donc correspondre une fonction  $\tilde{p}_\Lambda$  ainsi la  $PS$  fonction d'onde  $|\tilde{\Psi}\rangle$  peut s'écrire:

$$|\tilde{\Psi}\rangle = \left( \sum_{\Lambda} |\tilde{\Phi}_\Lambda\rangle \langle \tilde{p}_\Lambda | \right) |\tilde{\Psi}\rangle. \quad (1.41)$$

Le développement de la pseudo fonction d'onde en terme de  $PS$  ondes partielles est alors accompli naturellement. Pour que les coefficients de ce développement soient définis de manière unique, les deux ensembles  $\{|\tilde{\Phi}_\Lambda^{at}\rangle\}$  et  $\{|\tilde{p}_\Lambda^{at}\rangle\}$  doivent satisfaire à une relation de bi-orthogonalité:

$$\langle \tilde{p}_{\Lambda_1} | \tilde{\Phi}_{\Lambda_2} \rangle = \delta_{\Lambda_1 \Lambda_2}, \quad (1.42)$$

et donc:

$$\langle \tilde{p}_{\Lambda_1} | \tilde{\Psi} \rangle = \langle \tilde{p}_{\Lambda_1} | \left[ \sum_{\Lambda_2} |\tilde{\Phi}_{\Lambda_2}\rangle \langle \tilde{p}_{\Lambda_2} | \tilde{\Psi} \rangle \right] \quad (1.43)$$

$$= \sum_{\Lambda_2} \langle \tilde{p}_{\Lambda_1} | \tilde{\Phi}_{\Lambda_2} \rangle \langle \tilde{p}_{\Lambda_2} | \tilde{\Psi} \rangle \quad (1.44)$$

$$= \sum_{\Lambda_2} \delta_{\Lambda_1 \Lambda_2} \langle \tilde{p}_{\Lambda_2} | \tilde{\Psi} \rangle \quad (1.45)$$

$$= \delta_{\Lambda_1 \Lambda_2} \langle \tilde{p}_{\Lambda_1} | \tilde{\Psi} \rangle. \quad (1.46)$$

Ainsi, les quantités  $\langle \tilde{p}_{\Lambda_1} | \tilde{\Psi} \rangle$  qui apparaissent comme les coefficients du développement de  $|\tilde{\Psi}\rangle$  sur la base des  $PS$  ondes partielles  $\{|\tilde{\Phi}_{\Lambda_1}^{at}\rangle\}$ , sont définis de manière unique. En composant les expressions (Eq. 1.35) et (Eq. 1.41) de la pseudo fonction d'onde:

$$\sum_{\Lambda_1} |\tilde{\Phi}_{\Lambda_1}\rangle a_{\Lambda_1} = \sum_{\Lambda_1} |\tilde{\Phi}_{\Lambda_1}\rangle \langle \tilde{p}_{\Lambda_1} | \tilde{\Psi} \rangle \text{ dans } \Omega_{\mathbf{R}}, \quad (1.47)$$

on obtient alors une expression des coefficients  $a_\Lambda$ :

$$a_\Lambda = \langle \tilde{p}_\Lambda | \tilde{\Psi} \rangle. \quad (1.48)$$

Ces coefficients ont été introduits afin de réaliser le développement de la pseudo fonction d'onde  $|\tilde{\Psi}\rangle$  en terme de  $PS$  ondes partielles dans la région d'augmentation, ainsi que le développement de la fonction totale  $AE$  en terme de  $AE$  ondes partielles dans les sphères d'augmentation. D'après l'expression (1.48) ci-dessus, ces coefficients s'interprètent donc comme le recouvrement de la  $PS$  fonction d'onde, en ondes planes, avec les fonctions

projecteurs  $\tilde{p}_\Lambda$  dans la région d'augmentation. On a ainsi opéré la projection de la *PS* fonction d'onde  $|\tilde{\Psi}\rangle$  représentée par un développement en ondes planes, sur la base des *PS* ondes partielles  $\{|\tilde{\Phi}_\Lambda\rangle\}$ . Les fonctions  $|\tilde{p}_\Lambda\rangle$  qui réalisent cette projection sont appelées naturellement **fonctions projecteurs**.

Finalement, la fonction d'onde de Bloch complète PAW pour la bande d'indice  $n$  et le vecteur d'onde  $\mathbf{k}$  s'écrit:

$$|\Psi_{n\mathbf{k}}\rangle = |\tilde{\Psi}_{n\mathbf{k}}\rangle + \sum_{\Lambda} \left[ |\Phi_\Lambda\rangle - |\tilde{\Phi}_\Lambda\rangle \right] \langle \tilde{p}_\Lambda | \tilde{\Psi}_{n\mathbf{k}} \rangle, \quad (1.49)$$

ou sous forme d'opérateur:

$$|\Psi_{n\mathbf{k}}\rangle = \left[ 1 + \sum_{\Lambda} \left( |\Phi_\Lambda\rangle - |\tilde{\Phi}_\Lambda\rangle \right) \langle \tilde{p}_\Lambda | \right] |\tilde{\Psi}_{n\mathbf{k}}\rangle \quad (1.50)$$

$$= T |\tilde{\Psi}_{n\mathbf{k}}\rangle. \quad (1.51)$$

La fonction d'onde de Bloch PAW  $|\Psi_{n\mathbf{k}}\rangle$  s'obtient à partir de la *PS* fonction d'onde  $|\tilde{\Psi}_{n\mathbf{k}}\rangle$  en ondes planes, au moyen d'une transformation linéaire  $T$ , opérée par une technique de projection.

En résumé, la fonction d'onde PAW est continue et différentiable dans tout l'espace. Dans la région interstitielle, où chaque  $|\Phi_\Lambda\rangle = |\tilde{\Phi}_\Lambda\rangle$ , et donc  $|\Psi_{n\mathbf{k}}\rangle = |\tilde{\Psi}_{n\mathbf{k}}\rangle$  on a alors un développement en ondes planes. Dans chaque région d'augmentation, la technique de projection permet de décrire  $|\Psi_{n\mathbf{k}}\rangle = \sum_{\Lambda} |\tilde{\Phi}_\Lambda\rangle \langle \tilde{p}_\Lambda | \tilde{\Psi}_{n\mathbf{k}} \rangle$  de sorte que la fonction d'onde PAW se réduit à un développement en ondes partielles  $AE |\Psi_{n\mathbf{k}}\rangle = \sum_{\Lambda} |\tilde{\Phi}_\Lambda\rangle \langle \tilde{p}_\Lambda | \tilde{\Psi}_{n\mathbf{k}} \rangle$ . La description de la construction des trois ensembles de fonctions  $\{|\Phi_\Lambda\rangle\}$ ,  $\{|\tilde{\Phi}_\Lambda\rangle\}$  et  $\{|\tilde{p}_\Lambda\rangle\}$  a été reportée en Annexe A.

## 1.5 Opérateurs et valeurs moyennes en PAW

Nous avons montré que la fonction d'onde totale PAW, s'obtenait à partir de la *PS* fonction d'onde  $|\tilde{\Psi}_{n\mathbf{k}}\rangle$  via une transformation linéaire:

$$|\Psi_{n\mathbf{k}}\rangle = \left[ 1 + \sum_{\Lambda} \left( |\Phi_\Lambda\rangle - |\tilde{\Phi}_\Lambda\rangle \right) \langle \tilde{p}_\Lambda | \right] |\tilde{\Psi}_{n\mathbf{k}}\rangle = T |\tilde{\Psi}_{n\mathbf{k}}\rangle. \quad (1.52)$$

Toute quantité relative à la vraie fonction d'onde  $|\Psi_{n\mathbf{k}}\rangle$  peut être représentée par la *PS* fonction d'onde  $|\tilde{\Psi}\rangle$  grâce à cette transformation  $T$ . On dit également que l'espace de

Hilbert sous-tendu par la vraie fonction d'onde  $|\Psi\rangle$  peut être atteint à partir de l'espace de Hilbert sous-tendu par la *PS* fonction d'onde en ondes planes  $|\tilde{\Psi}\rangle$  grâce à cette transformation linéaire  $T$ . L'avantage d'une telle représentation réside essentiellement dans la relative simplicité du formalisme basé sur des ondes planes qui autorise un calcul aisé des forces appliquées aux noyaux atomiques, indispensables pour un calcul de relaxation des positions atomiques. La *PS* fonction  $|\tilde{\Psi}\rangle$  joue alors le rôle de paramètre variationnel dans la méthode PAW, à la place de la vraie fonction d'onde *AE*. Dès lors, tout observable  $A$  agissant dans l'espace des fonctions d'onde *AE*, peut être transformé en un nouvel opérateur  $\bar{A}$  agissant dans l'espace des *PS* fonctions d'onde.

$$\bar{A} = T^+AT \quad (1.53)$$

$$= \left[ 1 + \sum_{\Lambda_1} \left( |\Phi_{\Lambda_1}\rangle - |\tilde{\Phi}_{\Lambda_1}\rangle \right) \langle \tilde{p}_{\Lambda_1}| \right] \cdot A \cdot \left[ 1 + \sum_{\Lambda_2} \left( |\Phi_{\Lambda_2}\rangle - |\tilde{\Phi}_{\Lambda_2}\rangle \right) \langle \tilde{p}_{\Lambda_2}| \right] \quad (1.54)$$

**Remarque:** Contrairement à la notation utilisée dans l'article de référence de la méthode PAW de Blöchl [29], les opérateurs agissant dans l'espace PAW seront notés  $\bar{A}$  et non plus  $\tilde{A}$ . La notation  $\tilde{A}$  sera réservée pour représenter la contribution en ondes planes de la valeur moyenne de l'opérateur  $A$ .

En utilisant les propriétés des fonctions de base PAW:

$$|\Phi_{\Lambda}\rangle = |\tilde{\Phi}_{\Lambda}\rangle \quad \text{pour} \quad r \geq r_c \quad (1.55)$$

$$\sum_{\Lambda} |\tilde{\Phi}_{\Lambda}\rangle \langle \tilde{p}_{\Lambda}| = 1 \quad , \quad (1.56)$$

$r_c$ : rayon de la sphère d'augmentation entourant chaque noyaux l'équation se simplifie et on obtient la formulation finale pour l'expression d'un opérateur quasi-local agissant dans l'espace des *PS* fonctions d'onde  $|\tilde{\Psi}\rangle$ :

$$\bar{A} = A + \sum_{\Lambda_1, \Lambda_2} |\tilde{p}_{\Lambda_1}\rangle \left[ \langle \Phi_{\Lambda_1}| A |\Phi_{\Lambda_2}\rangle - \langle \tilde{\Phi}_{\Lambda_1}| A |\tilde{\Phi}_{\Lambda_2}\rangle \right] \langle \tilde{p}_{\Lambda_2}| \quad (1.57)$$

Ainsi, toute valeur moyenne d'un observable en PAW s'exprime:

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \langle \Psi| A |\Psi \rangle = \langle \tilde{\Psi}| \bar{A} |\tilde{\Psi} \rangle \\ &= \langle \tilde{\Psi}| A |\tilde{\Psi} \rangle + \sum_{\Lambda_1, \Lambda_2} \langle \tilde{\Psi}| \tilde{p}_{\Lambda_1} \rangle \left[ \langle \Phi_{\Lambda_1}| A |\Phi_{\Lambda_2}\rangle - \langle \tilde{\Phi}_{\Lambda_1}| A |\tilde{\Phi}_{\Lambda_2}\rangle \right] \langle \tilde{p}_{\Lambda_2}| \tilde{\Psi} \rangle , \end{aligned} \quad (1.58)$$

Dans le formalisme PAW, un opérateur s'écrit donc comme la somme de trois contributions, tout comme la fonction d'onde totale PAW. Le premier terme représente la contribution en ondes planes définie pour tout l'espace, et correspond à la vraie contribution provenant de la région interstitielle. Le second terme correspond à la contribution de chaque sphère d'augmentation. Le troisième terme annule la contribution non désirée de la *PS* fonction d'onde dans les sphères d'augmentation:

$$\langle A \rangle = \langle \bar{A} \rangle = \tilde{A} + A^{at} - \tilde{A}^{at}. \quad (1.59)$$

On remarquera que pour un opérateur complètement localisé dans la région d'augmentation, la contribution en ondes planes et la contribution en *PS* ondes partielles sont rigoureusement identiques et leur contribution totale s'annule. Conservant toujours à l'esprit le fait que nous voulons utiliser la théorie DFT, il nous faut donc pouvoir évaluer la densité électronique, l'énergie totale  $E$  ainsi que l'Hamiltonien de Kohn-Sham dans le formalisme PAW, c'est-à-dire en utilisant la *PS* fonction d'onde  $|\tilde{\Psi}\rangle$  comme paramètre variationnel. La dérivation des expressions de ces trois valeurs moyennes d'opérateur est décrite dans la section suivante.

Dans la théorie DFT, la résolution du problème à  $N$ -électrons interagissants est remplacé par la résolution d'un problème à un seul électron décrit par une densité électronique  $n(\mathbf{r})$ , évoluant dans un potentiel effectif représentant le champ moyen créé par l'ensemble des électrons. Il apparaît donc nécessaire de pouvoir décrire cette densité électronique dans le formalisme PAW. La densité électronique au point  $\mathbf{r}$  peut s'exprimer comme la valeur moyenne de l'opérateur de projection  $|r\rangle\langle r|$ . Par conséquent, la densité de charge s'écrit:

$$\begin{aligned} n(\mathbf{r}) &= \sum_{n,\mathbf{k}} \langle \Psi_{n\mathbf{k}} | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \Psi_{n\mathbf{k}} \rangle = \sum_{n,\mathbf{k}} \langle \tilde{\Psi}_{n\mathbf{k}} | [|\mathbf{r}\rangle\langle \mathbf{r}|] | \tilde{\Psi}_{n\mathbf{k}} \rangle \\ &= \tilde{n}(\mathbf{r}) + n^{at}(\mathbf{r}) - \tilde{n}^{at}(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (1.60)$$

avec les définitions suivantes:

$$\begin{aligned} \tilde{n}(\mathbf{r}) &= \sum_{n,\mathbf{k}} f_{n\mathbf{k}} \langle \tilde{\Psi}_{n\mathbf{k}} | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \tilde{\Psi}_{n\mathbf{k}} \rangle \\ n^{at}(\mathbf{r}) &= \sum_{n,\mathbf{k}} \sum_{\Lambda_1, \Lambda_2} f_{n\mathbf{k}} \langle \tilde{\Psi}_{n\mathbf{k}} | \tilde{p}_{\Lambda_1} \rangle \langle \Phi_{\Lambda_1} | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \Phi_{\Lambda_2} \rangle \langle \tilde{p}_{\Lambda_2} | \tilde{\Psi}_{n\mathbf{k}} \rangle \\ \tilde{n}^{at}(\mathbf{r}) &= \sum_{n,\mathbf{k}} \sum_{\Lambda_1, \Lambda_2} f_{n\mathbf{k}} \langle \tilde{\Psi}_{n\mathbf{k}} | \tilde{p}_{\Lambda_1} \rangle \langle \tilde{\Phi}_{\Lambda_1} | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \tilde{\Phi}_{\Lambda_2} \rangle \langle \tilde{p}_{\Lambda_2} | \tilde{\Psi}_{n\mathbf{k}} \rangle. \end{aligned} \quad (1.61)$$

Le second théorème de Hohenberg et Kohn stipule que la fonctionnelle énergie  $E[\{|\Psi_{n\mathbf{k}}\rangle\}, \{\mathbf{R}_i\}]$  où  $|\Psi_{n\mathbf{k}}\rangle$  est la vraie fonction d'onde et  $\mathbf{R}_i$  les positions atomiques, est minimale lorsque la densité électronique  $n(\mathbf{r})$  correspond à la vraie densité électronique. Aussi, les forces agissant sur les noyaux des atomes s'obtiennent à partir de l'énergie totale par une dérivation de cette dernière par rapport aux positions des noyaux. Il apparaît donc nécessaire d'avoir une expression permettant d'évaluer simplement la fonctionnelle de l'énergie totale. Dans l'espace de Hilbert de la vraie fonction d'onde  $\Psi_{n\mathbf{k}}$  l'énergie totale est obtenue par l'expression:

$$E = \sum_{n,\mathbf{k}} \langle \Psi_{n\mathbf{k}} | \frac{-\nabla^2}{2} | \Psi_{n\mathbf{k}} \rangle + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{(n + n^Z)(n + n^Z)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[n(\mathbf{r})]. \quad (1.62)$$

La dépendance en  $\mathbf{r}$  ou  $\mathbf{r}'$  de l'argument  $n$ , étant implicite.  $n^Z$  est la charge ponctuelle portée par les noyaux atomiques. Ici l'approximation de la densité locale a été retenue pour évaluer l'énergie d'échange-corrélation  $E_{xc}$ :

$$E_{xc} = \int d\mathbf{r} \epsilon_{xc}[n(\mathbf{r})] n(\mathbf{r}) \quad (1.63)$$

L'évaluation en PAW de cette fonctionnelle énergie totale peut être également divisée en trois contributions:  $E = \tilde{E} + E^{at} - \tilde{E}^{at}$ . Avec  $\tilde{E}$  évaluée sur grille dans l'espace de Fourier ou l'espace réel,  $E^{at}$  et  $\tilde{E}^{at}$  étant évaluées sur une grille radiale dans la représentation du moment angulaire. Cependant, l'expression en PAW des trois contributions de la fonctionnelle énergie totale n'est pas précisément sous la forme attendue donnée par la relation (1.58) en ce qui concerne l'évaluation de l'énergie de Hartree. C'est pourquoi nous introduisons ici quelque peu la formulation de cette fonctionnelle telle qu'elle intervient dans le formalisme PAW. Néanmoins, nous ne donnerons dans cette section que les expressions et les caractéristiques de la fonctionnelle énergie totale, laissant le soin au lecteur de se reporter en Annexe **B** (évaluation de l'énergie totale en PAW) pour une description plus détaillée de cette fonctionnelle, ainsi que son évaluation dans la méthode PAW.

La valeur moyenne de l'opérateur énergie cinétique est obtenue en PAW directement par

application de l'expression (1.58):

$$\begin{aligned}
\left\langle \frac{-\nabla}{2} \right\rangle &= \sum_{n,\mathbf{k}} f_{n\mathbf{k}} \langle \Psi_{n\mathbf{k}} | \frac{-\nabla}{2} | \Psi_{n\mathbf{k}} \rangle \\
&= \sum_{n,\mathbf{k}} f_{n\mathbf{k}} \left\langle \tilde{\Psi}_{n\mathbf{k}} \left| \frac{-\nabla}{2} \right| \tilde{\Psi}_{n\mathbf{k}} \right\rangle \\
&+ \sum_{n,\mathbf{k}} \sum_{\Lambda_1, \Lambda_2} f_{n\mathbf{k}} \left\langle \tilde{\Psi}_{n\mathbf{k}} | \tilde{p}_{\Lambda_1} \right\rangle \langle \Phi_{\Lambda_1} | \frac{-\nabla}{2} | \Phi_{\Lambda_2} \rangle \langle \tilde{p}_{\Lambda_2} | \tilde{\Psi}_{n\mathbf{k}} \rangle \\
&- \sum_{n,\mathbf{k}} \sum_{\Lambda_1, \Lambda_2} f_{n\mathbf{k}} \left\langle \tilde{\Psi}_{n\mathbf{k}} | \tilde{p}_{\Lambda_1} \right\rangle \langle \tilde{\Phi}_{\Lambda_1} | \frac{-\nabla}{2} | \tilde{\Phi}_{\Lambda_2} \rangle \langle \tilde{p}_{\Lambda_2} | \tilde{\Psi}_{n\mathbf{k}} \rangle . \quad (1.64)
\end{aligned}$$

De même, l'évaluation de l'énergie d'échange-corrélation s'obtient simplement avec la forme standard donnée par la relation (1.58), et en utilisant les propriétés des différentes composantes de la densité de charge exprimées par dans les expressions (1.61):

$$\begin{aligned}
E_{xc} &= \tilde{E}_{xc} + E_{xc}^{at} - \tilde{E}_{xc}^{at} \\
&= \int_V \mathbf{dr} \epsilon_{xc} [\tilde{n}(\mathbf{r})] \tilde{n}(\mathbf{r}) + \int_{aug} \mathbf{dr} \epsilon_{xc} [n^{at}(\mathbf{r})] n^{at}(\mathbf{r}) - \int_{aug} \mathbf{dr} \epsilon_{xc} [\tilde{n}^{at}(\mathbf{r})] \tilde{n}^{at}(\mathbf{r}) , \quad (1.65)
\end{aligned}$$

où l'on a utilisé le fait que:

$$\epsilon_{xc} [\tilde{n} + n^{at} - \tilde{n}^{at}] = \epsilon_{xc} [\tilde{n}] + \epsilon_{xc} [n^{at}] - \epsilon_{xc} [\tilde{n}^{at}] . \quad (1.66)$$

L'évaluation de l'énergie de Hartree dans la fonctionnelle énergie totale est quelque peu différente de la formulation standard. Dans l'espace de Hilbert de la vraie fonction d'onde, elle s'écrit:

$$E_H = \int \mathbf{dr} \int \mathbf{dr}' \frac{[\tilde{n} + n^{at} + n^Z - \tilde{n}^{at}] [\tilde{n} + n^{at} + n^Z - \tilde{n}^{at}]}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} . \quad (1.67)$$

On souhaiterait évidemment pouvoir décomposer  $E_{Hartree}$  en une somme de trois contributions,  $\tilde{E}_H$ ,  $\tilde{E}_H^{at}$  et  $E_H^{at}$ . Cependant une telle décomposition n'est pas aussi immédiate. En effet, en inspectant la formulation de l'énergie de Hartree ci-dessus (Eq.1.67), on constate que la densité de charge dans les sphères d'augmentation interagit avec la densité de charge dans la région interstitielle, ce qui a priori, interdit une stricte séparation en trois contributions. Ce problème peut tout de même être circonvenu par l'utilisation d'une astuce bien connue. On introduit une densité de charge de compensation  $\hat{n}$ . Cette densité de charge de compensation est localisée dans les régions d'augmentation et est définie de

telle sorte que la densité  $(n^{at} + n^Z - \tilde{n}^{at} - \hat{n})$  ne produisent pas de potentiel à l'extérieur de chaque sphère d'augmentation via ses moments multipolaires. Ainsi, cette densité n'interagira pas avec la densité de charge dans la région interstitielle. Il suffit alors d'ajouter et retrancher cette densité de charge de compensation à l'expression de la densité de charge totale  $n(\mathbf{r})$  et de regrouper les termes convenablement:

$$\begin{aligned}
 n &= \tilde{n} + (n^{at} + n^Z) - \tilde{n}^{at} \\
 &= (\tilde{n} + \hat{n}) + (n^{at} + n^Z) - (\tilde{n}^{at} + \hat{n}) \\
 &= (\tilde{n} + \hat{n}) + (n^{at} + n^Z - \tilde{n}^{at} - \hat{n}) .
 \end{aligned} \tag{1.68}$$

Dès lors, d'après la définition même de la densité de charge de compensation  $\hat{n}$ , il n'est plus nécessaire d'inclure explicitement l'interaction entre les densités de charge dans les régions interstitielle et d'augmentation. Le lecteur intéressé par un développement plus détaillé sur cette évaluation est renvoyé en Annexe **B**. On peut dès lors séparer l'énergie de Hartree en une somme de trois contributions:

$$\begin{aligned}
 E_H &= \frac{1}{2} \int_V \mathbf{dr} \int_V \mathbf{dr}' \frac{(\tilde{n} + \hat{n})(\tilde{n} + \hat{n})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{1}{2} \int_{aug} \mathbf{dr} \int_{aug} \mathbf{dr}' \frac{(n^{at} + n^Z)(n^{at} + n^Z)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \\
 &\quad - \frac{1}{2} \int_{aug} \mathbf{dr} \int_{aug} \mathbf{dr}' \frac{(\tilde{n}^{at} + \hat{n})(\tilde{n}^{at} + \hat{n})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} .
 \end{aligned} \tag{1.69}$$

Nous sommes à présent en mesure d'écrire la formulation finale pour la fonctionnelle de l'énergie totale:

$$E = \tilde{E} + E^{at} - \tilde{E}^{at} , \tag{1.70}$$

avec chacune des contributions de  $E$  donnée par les expressions suivantes:

$$\begin{aligned} \tilde{E} &= \sum_{n,\mathbf{k}} f_{n\mathbf{k}} \left\langle \tilde{\Psi}_{n\mathbf{k}} \left| \frac{-\nabla}{2} \right| \tilde{\Psi}_{n\mathbf{k}} \right\rangle + \frac{1}{2} \int_V \mathbf{dr} \int_V \mathbf{dr}' \frac{(\tilde{n} + \hat{n})(\tilde{n} + \hat{n})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \\ &+ \int_V \mathbf{dr} \epsilon_{xc} [\tilde{n}(\mathbf{r})] \tilde{n}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (1.71)$$

$$\begin{aligned} E^{at} &= \sum_{n,\mathbf{k}} \sum_{\Lambda_1, \Lambda_2} f_{n\mathbf{k}} \left\langle \tilde{\Psi}_{n\mathbf{k}} | \tilde{p}_{\Lambda_1} \right\rangle \left\langle \Phi_{\Lambda_1} \left| \frac{-\nabla}{2} \right| \Phi_{\Lambda_2} \right\rangle \left\langle \tilde{p}_{\Lambda_2} | \tilde{\Psi}_{n\mathbf{k}} \right\rangle \\ &+ \frac{1}{2} \int_{aug} \mathbf{dr} \int_{aug} \mathbf{dr}' \frac{(n^{at} + n^Z)(n^{at} + n^Z)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \int_{aug} \mathbf{dr} \epsilon_{xc} [n^{at}(\mathbf{r})] n^{at}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (1.72)$$

$$\begin{aligned} \tilde{E}^{at} &= \sum_{n,\mathbf{k}} \sum_{\Lambda_1, \Lambda_2} f_{n\mathbf{k}} \left\langle \tilde{\Psi}_{n\mathbf{k}} | \tilde{p}_{\Lambda_1} \right\rangle \left\langle \tilde{\Phi}_{\Lambda_1} \left| \frac{-\nabla}{2} \right| \tilde{\Phi}_{\Lambda_2} \right\rangle \left\langle \tilde{p}_{\Lambda_2} | \tilde{\Psi}_{n\mathbf{k}} \right\rangle \\ &+ \frac{1}{2} \int_{aug} \mathbf{dr} \int_{aug} \mathbf{dr}' \frac{(\tilde{n}^{at} + \hat{n})(\tilde{n}^{at} + \hat{n})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \int_{aug} \mathbf{dr} \epsilon_{xc} [\tilde{n}^{at}(\mathbf{r})] \tilde{n}^{at}(\mathbf{r}) . \end{aligned} \quad (1.73)$$

Afin de pouvoir résoudre le problème aux valeurs propres correspondant à l'équation de Schrödinger du système, il nous reste à formuler dans le formalisme PAW les opérateurs de recouvrement  $\bar{O}$  et Hamiltonien  $\bar{H}$ . La dérivation de la partie énergie cinétique de l'opérateur recouvrement  $\bar{O}$  est triviale en considérant la relation (1.58) et l'on obtient:

$$\bar{O} = 1 + \sum_{\Lambda_1, \Lambda_2} |\tilde{p}_{\Lambda_1}\rangle \left[ \langle \Phi_{\Lambda_1} | \Phi_{\Lambda_2} \rangle - \langle \tilde{\Phi}_{\Lambda_1} | \tilde{\Phi}_{\Lambda_2} \rangle \right] \langle \tilde{p}_{\Lambda_2} | . \quad (1.74)$$

L'expression de la partie cinétique de l'opérateur Hamiltonien s'écrit tout aussi aisément:

$$\bar{T} = \frac{-\nabla^2}{2} + \sum_{\Lambda_1, \Lambda_2} |\tilde{p}_{\Lambda_1}\rangle \left[ \langle \Phi_{\Lambda_1} | \frac{-\nabla^2}{2} | \Phi_{\Lambda_2} \rangle - \langle \tilde{\Phi}_{\Lambda_1} | \frac{-\nabla^2}{2} | \tilde{\Phi}_{\Lambda_2} \rangle \right] \langle \tilde{p}_{\Lambda_2} | . \quad (1.75)$$

La dérivation de la partie énergie potentielle de l'Hamiltonien est tout aussi rapide, une fois que l'on aura remarqué que l'opérateur énergie potentielle pouvait se réécrire (voir Annexe C Expressions des opérateurs dans le formalisme PAW):

$$V_{eff} = |\mathbf{r}\rangle \frac{\partial E_V}{\partial n(\mathbf{r})} \langle \mathbf{r}| , \quad (1.76)$$

où  $E_V$  représente la partie énergie potentielle de la fonctionnelle énergie totale. On obtient finalement l'expression de l'opérateur Hamiltonien dans le formalisme PAW:

$$\bar{H} = \frac{-\nabla^2}{2} + \tilde{V}_{eff} + \sum_{\Lambda_1, \Lambda_2} |\tilde{p}_{\Lambda_1}\rangle \left[ \langle \Phi_{\Lambda_1} | \frac{-\nabla^2}{2} + V_{eff}^{at} | \Phi_{\Lambda_2} \rangle - \langle \tilde{\Phi}_{\Lambda_1} | \frac{-\nabla^2}{2} + \tilde{V}_{eff}^{at} | \tilde{\Phi}_{\Lambda_2} \rangle \right] \langle \tilde{p}_{\Lambda_2} | . \quad (1.77)$$

Le lecteur intéressé par la dérivation détaillée des opérateurs dans le formalisme est renvoyé en Annexe C.

## 1.6 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons introduit brièvement les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Nous avons également présenté la méthode PAW, qui est une méthode de calcul de structure électronique dite *All-Electron*, et ne repose sur aucune approximation sur la forme du potentiel, permettant ainsi de décrire les fonctions d'onde des électrons de valence dans tout l'espace.

Néanmoins, cette méthode de calcul de structure électronique est basée sur l'approximation de la densité locale de spin (LSDA). Or il est reconnu que la LSDA, bien qu'incluant une partie des effets d'échange-corrélation, ne peut décrire la structure électronique de certains composés tels que les oxydes de métaux de transition comportant des électrons  $d$  en couche ouverte.

Dans le chapitre suivant nous détaillerons la méthode LDA+U, qui prend en compte les interactions quasi-atomiques auxquelles sont sujets les électrons  $d$  du nickel, responsables des déficiences de la LSDA pour décrire les oxydes de métaux de transition, et permet de restaurer l'accord avec les résultats expérimentaux de structure électronique.

# Chapitre 2

## Correction à l'approximation de la densité locale

### 2.1 Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité dans le cadre de l'approximation de la densité locale a été reconnue pour son aptitude théorique à décrire les propriétés de l'état fondamental des molécules et des solides [7]. Cette méthode est valable en principe pour des densités lentement variables. Son mérite tient essentiellement au fait qu'elle traite de manière égale l'énergie d'échange et l'énergie de corrélation, ce qui n'est pas réalisé dans la méthode de Hartree-Fock.

Malgré les progrès et les succès incontestables observés dans l'évaluation des grandeurs physiques de l'état fondamental, certaines prédictions de la LDA ne s'accordent pas avec l'expérience. Par exemple, l'énergie de cohésion de la plupart des solides et l'énergie de liaisons des molécules sont souvent surestimées, alors que leur distance à l'équilibre est sous-estimée [7]. La phase magnétique de l'état fondamental du fer massif est incorrectement prédite Aussi, pour les oxydes de métaux de transition dans la phase antiferromagnétique, le calcul conduit à un comportement métallique dans le cas de FeO et CoO alors que ce sont de parfaits isolants. En revanche pour NiO, on obtient une bande interdite étroite, suffisante pour expliquer les propriétés électriques, mais loin de la valeur expérimentale située entre 3.2 [60] et 4.3 eV [61]. Comme l'approximation LSDA est fondée sur la théorie du gaz homogène d'électrons, il semble logique d'imputer le désaccord

relevé pour ce type de matériaux à la présence d'électrons fortement localisés. Cette forte localisation donne lieu à une densité qui n'est plus lentement variable et engendre des inhomogénéités. L'énergie de corrélation évaluée par LSDA est alors sous-évaluée et ne corrige pas suffisamment le terme de répulsion coulombienne. Ce défaut apparaît essentiellement pour des systèmes comportant des électrons  $d$  ou  $f$  en couche ouverte. Pour réduire le désaccord survenant lors de l'application pratique de la théorie de Kohn-Sham, de nombreuses améliorations ont été proposées. Elles tentent de corriger l'approximation de la densité locale.

## 2.2 Approximation généralisée du gradient

Par construction, l'approximation de la densité locale est exacte pour le gaz homogène d'électrons et reste valable pour des systèmes faiblement inhomogènes avec des densités lentement variables. Un pas supplémentaire au-delà de l'approximation de la densité locale consisterait naturellement à autoriser la fonctionnelle énergie à dépendre de la valeur locale de la densité, mais également de ses différents gradients [9, 10, 11, 12, 13, 14, 15]. L'énergie d'échange-corrélation en tenant compte de ces effets d'inhomogénéité, s'écrit alors [2] sous la forme générale suivante:

$$E_{xc}[n(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r} \epsilon_{xc}[n, |\nabla n|] \quad (2.1)$$

De telles corrections de gradients ont été introduites en utilisant la théorie de la réponse linéaire en perturbation du gaz homogène d'électrons [1]. Cependant ces corrections, même valides pour des densités pouvant varier rapidement à l'échelle des distances, ne sont valables que pour des variations relatives restant faibles [16]. En effet, le solide ne peut être assimilé à une perturbation linéaire du gaz homogène d'électrons. Ce désaccord trouve son explication dans le fait que les corrections de gradient représentent des développements asymptotiques, permettant d'améliorer les résultats de l'approximation de la densité locale mais pour de faibles variations relative de la densité. Lorsque l'amplitude de variation de la densité est importante, il se peut alors que la LDA soit préférable à la GGA. En effet, les critères de validité de la LDA n'apparaissent pas aussi restrictifs sur la densité que les critères d'applicabilité d'un développement en gradient. Cette fonctionnelle qui n'est plus locale a permis néanmoins d'améliorer certains résultats LSDA lors de son application pour

des atomes, des molécules et des solides. On obtient de meilleures énergies de cohésion et distances à l'équilibre pour des solides et des molécules contenant des atomes qui apparaissent avant les éléments  $3d$  du tableau périodique. En revanche pour des composés comportant des atomes plus lourds, la GGA fournit des valeurs trop larges. Récemment Dufek *et al* [33] ont montré que pour FeO et CoO la GGA améliore la séparation des bandes de manière à être sur le point d'ouvrir une bande interdite et que pour NiO la valeur du gap passe de 0.4 eV [34] à 1.2 eV [33]. Dans le cas des monoxydes de métaux de transition, la GGA ne permet pas d'atteindre la valeur expérimentale de la bande interdite mais affecte les bandes d'énergie et le moment magnétique en augmentant leur valeur. Les précédents auteurs ont montré en outre que pour CoO le gradient angulaire augmente l'asphéricité du potentiel d'échange-corrélation par particule et contribue à stabiliser l'état magnétique.

## 2.3 Correction de Self-Interaction

L'approximation LDA dans laquelle le potentiel d'échange-corrélation non-local est remplacé par un potentiel local, ne compense pas exactement les contributions des potentiels de Coulomb et d'échange-corrélation d'une particule avec elle-même. L'effet du potentiel local contribue à introduire un terme excédentaire que la correction appelée Correction de Self-Interaction (SIC en abréviation anglo-saxonne) doit retrancher [35]. En revanche, pour des états non occupés qui ne contribuent pas à la densité de charge, la SIC est inopérante. De manière générale la SIC abaisse globalement l'énergie des bandes occupées et maintient les bandes de conduction, ce qui entraîne l'élargissement de la bande interdite.

Un autre aspect de la correction de la SIC est qu'elle dépend de l'extension spatiale des orbitales considérées. Ainsi, dans le cas de NiO, où les orbitales  $3d$  du métal sont localisées et où les orbitales  $2p$  de l'oxygène sont délocalisées, on observe un renversement de la position des bandes d'énergie lorsqu'on introduit la SIC. L'organisation finale des bandes de valence fait apparaître les bandes  $2p$  de l'oxygène au-dessus des bandes  $3d$  du métal, ce qui confère à la bande interdite un caractère ( $p \rightarrow d$ ) de type transfert de charge puisque les premières bandes inoccupées sont des bandes  $3d$  appartenant au métal. Cette situation correspond à un isolant de type transfert de charge par opposition au type Mott-Hubbard

où la bande interdite est de caractère ( $d \rightarrow d$ ).

Les résultats de calculs auto-cohérents *ab-initio* effectués sur les oxydes de métaux de transition avec la correction SIC [35, 36, 37] montrent un élargissement substantiel de la bande interdite ainsi qu'une augmentation du moment magnétique. La bande interdite de NiO est alors de 2.54 eV [36]. Cependant la même correction appliquée à FeO et CoO ne reproduit pas la tendance de la série. Expérimentalement [80], les bandes interdites de FeO et CoO sont plus petites que celle de NiO alors que les calculs théoriques avec la correction SIC conduit à un résultat contraire.

## 2.4 Problème de la bande interdite en DFT

Dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1], la recherche de l'état fondamental d'un système de  $N$  électrons en interaction est substituée rigoureusement par la résolution plus simple d'un système d'électrons indépendants évoluant dans un potentiel effectif  $V_{eff}(\mathbf{r})$ . On est alors ramené à résoudre un ensemble d'équations effectives de type Schrödinger appelées équations de Kohn-Sham [2]. Dans le paragraphe (1.2) sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, nous avons déjà souligné le fait que les valeurs propres des équations de Kohn-Sham n'avaient pas de signification physique effective, excepté la plus haute valeur propre des états occupés qui par le théorème des valeurs propres, est égale à l'énergie d'ionisation [2, 4]. Ces valeurs propres ne peuvent donc à ce titre être utilisées rigoureusement pour interpréter les spectres d'excitations à une particule qui requiert l'énergie des quasi-particules. Néanmoins, ces valeurs propres sont largement utilisées, et souvent avec succès pour interpréter les spectres de photo-émission (excitation d'un électron de la bande de valence). Cependant il fut reconnu que pour des systèmes isolants ou semi-conducteurs, la DFT dans le cadre de l'approximation de la densité locale (LDA), ne permettait pas de reproduire les spectres de photo-émission. En particulier, pour les systèmes évalués en LDA, où le potentiel d'échange-corrélation est approximé par celui du gaz homogène d'électrons, les bandes interdites sont sous-estimées de 30 à 100%. Dans le tableau (2.1) ci-après, nous avons reporté les bandes interdites calculées dans l'approximation de la densité locale pour quelques oxydes de métaux de transition.

On peut tout d'abord penser que la DFT qui est une théorie destinée à décrire les propriétés de l'état fondamental des systèmes électroniques, n'est pas à même de détermi-

	MnO	FeO	CoO	NiO
$E_g^{Expt}$ (eV)	3.6-3.8 <sup>a</sup>	2. <sup>b</sup> 4	2.4 <sup>c</sup>	3.2 <sup>d</sup> -4.3 <sup>e</sup>
$E_g^{LDA}$ (eV)	0.8	0.0	0.0	0.2

TAB. 2.1 – Comparaison entre les bandes d'énergie interdite évaluées en LSDA [34]  $E_g^{LSDA}$  et les bandes d'énergie interdite expérimentales  $E_g^{Expt}$  pour quelques oxydes de métaux de transition de fin de série. <sup>a</sup> Référence[84]. <sup>b</sup> Référence[86]. <sup>c</sup> Référence[80]. <sup>d</sup> Référence[60]. <sup>e</sup> Référence[61]

ner la bande interdite nécessitant l'évaluation des énergies d'excitation qui par définition ne constitue pas une propriété de l'état fondamental. Cependant, pour les oxydes de métaux de transition, le moment magnétique qui est une propriété de l'état fondamental est également sous-évalué en DFT-LDA. La question est donc de savoir si ces désaccords et notamment l'erreur sur la prédiction de la bande interdite dans les calculs DFT-LDA est imputable à l'utilisation de la LDA ou inhérente à la DFT elle-même. La différence entre l'énergie d'ionisation et l'affinité électronique détermine rigoureusement la valeur de la bande interdite  $E_g$ :

$$E_g = E_0^{(N+1)} + E_0^{(N-1)} - 2E_0^{(N)}, \quad (2.2)$$

$E_0^{(M)}$  représente l'énergie de l'état fondamental du système comportant  $M$  électrons. Par conséquent, la bande interdite est reliée à l'énergie de l'état fondamental de systèmes différant uniquement dans leur nombre de particules, et donc accessible strictement à partir de la DFT. Afin de relier la bande interdite aux valeurs propres de la DFT, il est utile de rappeler la définition des valeurs propres en DFT [17, 18, 19]:

$$\frac{\partial E^{(N)}}{\partial n_i} = \epsilon_i^{(N)}, \quad (2.3)$$

où  $\epsilon_i^{(N)}$  est la  $i$ -ème valeur propre DFT du système à  $N$  électrons, et  $n_i$  le nombre d'occupation de l'orbitale associée. Si l'on suppose que le changement dans le potentiel effectif, fonction de la densité, et entrant dans les équations de Kohn-Sham, lorsque l'on soustrait un électron, doit être de l'ordre de  $1/N$ , donc négligeable, on obtient alors  $\epsilon_{N-1}^{(N)} = \epsilon_N^{(N)}$  et il viendrait pour la bande interdite:

$$E_g^{DFT} = \epsilon_{N+1}^{(N)} - \epsilon_N^{(N)}, \quad (2.4)$$

$\epsilon_N^{(N)}$  est la plus haute valeur propre des états occupés du système à  $N$  électrons et correspond, en vertu du théorème des valeurs propres, à l'opposé de l'énergie d'ionisation. A présent, si la  $N + 1$ -ème valeur propre du système à  $N + 1$  électrons était également équivalente à la  $N + 1$ -ème valeur propre du système à  $N$  électrons, la variation du potentiel effectif dans les équations de Kohn-Sham serait négligeable lorsque l'on rajoute un électron au système, et la détermination de la bande interdite serait alors immédiate par un calcul DFT. Cependant il a été reconnu que le potentiel d'échange-corrélation entrant dans le potentiel effectif des équations de Kohn-Sham, présentait une discontinuité entre le système à  $N$  électrons (bande de valence exactement remplie) et le système à  $(N + 1)$  électrons [20, 21, 22, 23, 13]. Ainsi, la bande interdite exacte des quasi-particules  $E_g$  diffère de la bande interdite évaluée à partir des valeurs propres DFT d'une quantité  $\Delta$ :

$$E_g = E_g^{DFT} + \Delta = E_g^{DFT} + V_{xc}^{(N+1)}(\mathbf{r}) - V_{xc}^{(N)}(\mathbf{r}), \quad (2.5)$$

$E_g^{DFT} = \epsilon_{N+1}^{N,DFT} - \epsilon_N^{N,DFT}$  et  $V_{xc}^{(N)}(\mathbf{r})$  le potentiel d'échange-corrélation exact du système à  $N$  électrons. Cette discontinuité a été évaluée [23, 24, 25] pour certains semi-conducteurs et les résultats indiquent que la discontinuité  $\Delta$  peut contribuer de manière importante à la valeur de la bande interdite, et que la sous-estimation de cette dernière était imputable à la DFT et non à la LDA. Ces résultats ont été obtenus dans le cadre de l'approximation dite 'GW', dans laquelle le potentiel d'échange-corrélation local de la DFT est remplacé par l'opérateur de Self-Energie  $\Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \tilde{\epsilon}_i)$  qui est un opérateur non-local car dépendant de  $(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ , et dépendant de l'énergie des quasi-particules  $\tilde{\epsilon}_i$ . Il semble donc possible de remédier à ce problème de la bande interdite dû à la discontinuité du potentiel d'échange-corrélation, et donc d'accéder aux spectres d'excitation qui traduisent la réalité observée expérimentalement. Cependant les calculs GW sont très lourds d'un point de vue numérique. En outre, la validité des modèles de plasmons-pôles qui régissent habituellement la dépendance en énergie  $\tilde{\epsilon}_i$  de l'opérateur  $\Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \tilde{\epsilon}_i)$  n'est pas avérée pour les oxydes de métaux de transition. Il est donc nécessaire de recourir à d'autres approximations moins coûteuse numériquement que GW et qui permettent de remédier au problème de la sous-estimation de la bande interdite en DFT. Ceci est possible en reconsidérant la fonctionnelle énergie de Kohn-Sham dans le cadre de la LDA. En modifiant quelque peu l'énergie d'échange-corrélation il est possible de corriger les valeurs des bandes interdites.

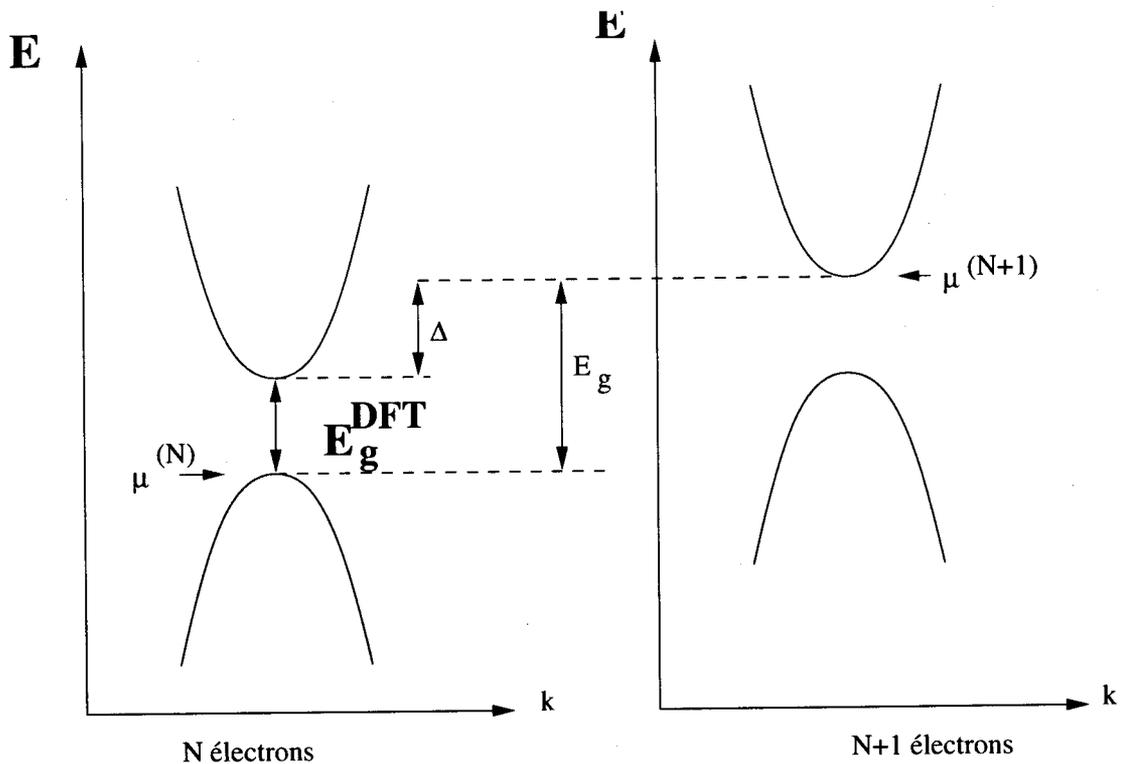


FIG. 2.1 – Illustration de la différence  $\Delta$  entre la bande d'énergie interdite  $E_g^{DFT}$  obtenue dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité et la bande d'énergie interdite exacte  $E_g$ .  $\mu^M$  est le potentiel chimique du système à  $M$  électrons.

## 2.5 Correction de Hubbard: méthode LDA+U

### 2.5.1 Origines de la méthode

En dépit de ses nombreux succès, la L(S)DA rencontre des problèmes pour traiter les matériaux fortement corrélés. Les corrélations électroniques sont fortes lorsque les répulsions électron-électron intrasites  $U$  sont beaucoup plus importantes que les énergies associées au recouvrement des orbitales appartenant à des atomes différents. Ces dernières sont caractérisées dans un solide par la largeur de bande  $W$ . Le problème de la LDA est que, bien qu'elle puisse reproduire la première règle de Hund (multiplicité de spin  $S$  maximale) liée à la polarisation en spin, elle ne peut pas vérifier la seconde règle de Hund qui définit la configuration électronique la plus stable pour un moment angulaire total  $L$  maximal. Les corrélations électroniques à l'origine de la seconde règle de Hund sont responsables de la polarisation orbitale et de la formation de moments locaux. C'est

précisément, en raison de cette incapacité à reproduire la polarisation des orbitales, que la LDA basée sur le modèle du gaz d'électrons ne peut décrire les systèmes fortement corrélés tels que les isolants de Mott.

Les systèmes fortement corrélés sont généralement décrits par des modèles du type Hubbard ou Anderson. L'idée à la base de ces modèles est que les électrons  $d$  ou  $f$ , fortement corrélés (descriptibles dans une base de liaisons fortes), sont sujets à des interactions intrasites quasi-atomiques. L'interaction électron-électron est décrite par le paramètre de Hubbard  $U$ , défini par

$$U = E[d^{n+1}] + E[d^{n-1}] - 2E[d^n] \quad (2.6)$$

c'est à dire l'énergie de Coulomb nécessaire pour placer deux électrons  $d$  sur le même site. En toute rigueur, cette énergie de Coulomb dépend également de l'occupation des autres orbitales délocalisées ( $s, p$ ) qui renormalisent l'interaction de Coulomb. Cette question sera abordée plus tard lorsque l'on définira la valeur des paramètres d'échange  $J$  et de Coulomb  $U$  au paragraphe (2.6.2).

### 2.5.2 Formalisme de la méthode LDA+U

L'idée principale de la méthode LDA+ $U$  est la même que pour le modèle d'impureté d'Anderson ou le modèle de Hubbard: séparer les électrons en deux sous-systèmes, les électrons  $d$  localisés pour lesquels l'interaction de Coulomb  $d-d$  est prise en compte *via* un terme de Hubbard, et les électrons  $s, p$  délocalisés décrit par un potentiel à un électron indépendant de l'orbitale (LDA). Il s'agit donc de modifier la partie de l'énergie LDA qui est responsable de l'interaction entre les électrons localisés en se basant sur un Hamiltonien modèle de type Hubbard [38, 40]. On introduit donc une correction pour les états localisés, et la fonctionnelle de l'énergie devient

$$E[n, n_i] = E^{LDA}[n] + \Delta E_{cor}[n_i], \quad (2.7)$$

où  $n$  est la densité de charge totale et  $n_i$  l'ensemble des occupations des orbitales des états localisés.  $\Delta E_{cor}$  est de la forme

$$\Delta E_{cor}[n_i] = -E_{dd}^{LDA}[n_d] + E^H[n_i], \quad (2.8)$$

où  $E_{dd}^{LDA}$  est l'interaction électron-électron pour les états localisés en LDA (nous prendrons dans la suite de ce travail l'exemple d'une couche  $d$  puisque c'est cette couche qui nous intéresse principalement dans notre étude) et qui ne dépend que du nombre total d'électrons  $n_d = \sum_i n_i$ . Cette dépendance n'est évidemment pas satisfaisante si l'on veut respecter les règles de Hund. Ce terme est donc soustrait à l'énergie totale LDA et d'un autre côté nous ajoutons une expression de Hartree pour l'interaction  $d-d$  avec un paramètre de Coulomb  $U$ . Dans un souci de compréhension nous omettons pour l'instant l'interaction d'échange et la non-sphéricité des termes d'interaction. L'énergie d'interaction de Hartree entre les orbitales  $d$  est fonction de l'occupation particulière de chacune des orbitales.

$$E^H[n_i] = \frac{U}{2} \sum_{i \neq j} n_i n_j \quad (2.9)$$

En revanche, l'énergie de Hartree prise en compte en LDA, ne dépend pas de l'occupation particulière de chaque orbitale, mais de l'occupation totale des orbitales  $n_d = \sum_i n_i$ .

$$E_{dd}^{LDA} = \frac{U}{2} n_d (n_d - 1). \quad (2.10)$$

La correction  $\Delta E_{cor}[n_i]$  à apporter à la LDA s'écrit donc sous la forme suivante:

$$\Delta E_{cor}[n_i] = -\frac{U}{2} n_d (n_d - 1) + \frac{U}{2} \sum_{i \neq j} n_i n_j. \quad (2.11)$$

Examinons en détail l'énergie de Hartree (2.9) pour mettre en évidence une caractéristique importante de la nouvelle fonctionnelle et pour se faire supposons  $N \leq n_d \leq N+1$  (où  $N$  est entier). Ainsi nous avons  $N$  orbitales occupées avec  $n_i = 1$ , et une orbitale partiellement occupée contenant  $x = n_d - N$  électrons, l'expression (2.9) devient:

$$E^H[n_d] = \frac{U}{2} N(N-1) + UNx. \quad (2.12)$$

Pour  $x = 0$  nous avons donc  $E^H[N] = UN(N-1)/2$  et pour  $x = 1$ ,  $E^H[N+1] = E^H[N] + UN$ . Il vient ainsi

$$E^H[N+x] = (1-x)E^H[N] + xE^H[N+1]. \quad (2.13)$$

La courbe  $E^H$  en fonction de  $n_d$  est donc une série de segments et sa dérivée  $\partial E^H[n_d]/\partial n_d$  possède des discontinuités pour les valeurs entières de  $n_d$  ainsi que le montre la figure

(2.2). Le terme de Hartree (2.9), qui tient compte des corrélations électroniques pour les orbitales  $d$ , restaure donc la propriété de discontinuité du potentiel. En soustrayant à (2.12) l'énergie d'interaction  $d-d$  donnée par la LDA sous la forme (2.10), nous trouvons que dans l'intervalle  $N \leq n_d \leq N+1$ ,  $\Delta E_{cor}$  s'écrit

$$\Delta E_{cor}[x] = -\frac{U}{2}x(x-1) \quad (2.14)$$

et sa dérivée  $\partial\Delta E_{cor}/\partial x$ , c'est à dire la correction apportée au potentiel monoélectronique, est

$$\Delta V_{cor}(x) = \frac{\partial\Delta E_{cor}}{\partial x} = U\left(\frac{1}{2} - x\right) \quad (2.15)$$

Pour les valeurs entières,  $\Delta E_{cor}$  disparaît et ses dérivées premières subissent un saut de

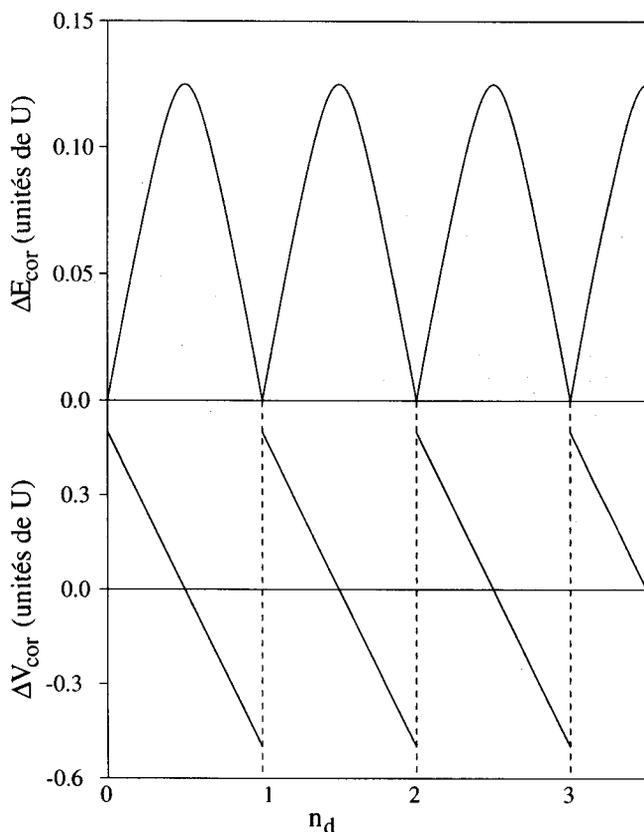


FIG. 2.2 – Dépendance en fonction du nombre d'électrons localisés de la correction LDA+U apportée à l'énergie et au potentiel

$U$ . Les énergies à une particule des états localisés sont également redéfinies

$$\epsilon_d^{LDA+U}(N) = \epsilon_d^{LDA}(N) \pm \frac{U}{2} \quad (2.16)$$

où les signes "+" et "-" correspondent aux états vides et occupés. L'expression (2.16) peut être rapprochée du formalisme des états de transition de Slater [46]. En effet Slater a montré que les énergies d'excitation définies comme une différence d'énergie totale entre les états finaux et initiaux (par exemple  $E(N-1) - E(N)$ ) pouvait être approximées avec une bonne précision par les énergies des orbitales LDA calculées non pas dans l'état fondamental mais dans un état de transition avec des occupations demi-entières  $N \pm \frac{1}{2}$ . En remarquant que  $U = \partial \epsilon_d^{LDA} / \partial n_d |_{n_d=N}$  on trouve

$$\epsilon_d^{LDA+U}(N) \simeq \epsilon_d^{LDA}(N \pm \frac{1}{2}) \quad (2.17)$$

On voit ainsi que les valeurs propres pour les états  $d$  en LDA+U peuvent être associées aux énergies d'ionisation et d'affinité pour les états vides et occupés. Toute déviation du nombre total d'électrons localisés par rapport à une valeur entière augmente l'énergie totale en accord avec la dépendance parabolique (2.14). Le terme  $\Delta E_{cor}$  peut ainsi être considéré comme une contrainte supplémentaire forçant une population entière des états localisés. La fonctionnelle (2.11) négligeait l'échange et la non-sphéricité des interactions  $d-d$ . Pour prendre en compte l'échange entre électrons de même spin  $\sigma$  introduisons l'Hamiltonien modèle [47]

$$\hat{H} = \frac{U}{2} \sum_{m,m',\sigma} \hat{n}_{m,\sigma} \hat{n}_{m',-\sigma} + \frac{(U-J)}{2} \sum_{m,m'(\neq m),\sigma} \hat{n}_{m,\sigma} \hat{n}_{m',\sigma} \quad (2.18)$$

où la sommation s'effectue sur les projections du moment orbital ( $m, m' = -2, -1 \dots 2$  pour des électrons  $d$ ) et  $\hat{n}_{m,\sigma} = \hat{c}_{m\sigma}^\dagger \hat{c}_{m\sigma}$  est l'opérateur nombre d'électrons. Le premier terme de cet Hamiltonien décrit l'interaction de Coulomb entre les électrons de spin opposé, tandis que le second terme représente l'interaction entre électrons de même spin, c'est-à-dire l'interaction de Coulomb diminuée de l'énergie d'échange. Dans l'approximation du champ moyen, où les fluctuations autour des occupations moyennes sont négligées nous pouvons écrire:

$$\hat{n}_{m\sigma} \hat{n}_{m'\sigma'} = \hat{n}_{m\sigma} n_{m'\sigma'} + \hat{n}_{m'\sigma'} n_{m\sigma} - n_{m\sigma} n_{m'\sigma'} \quad (2.19)$$

où  $n_{m\sigma}$  est la valeur moyenne de  $\hat{n}_{m\sigma}$  et  $n_\sigma = \sum_m n_{m\sigma}$ . En introduisant cette approximation dans (2.18) on obtient

$$\langle H \rangle^{MF} = \frac{U}{2} \sum_{m,m',\sigma} (n_{m,\sigma} n_{m',-\sigma}) + \frac{U-J}{2} \sum_{m,m'(\neq m),\sigma} (n_{m,\sigma} n_{m',\sigma}) \quad (2.20)$$

$$\langle H \rangle^{LDA} = \frac{U}{2} \sum_\sigma n_\sigma n_{-\sigma} + \frac{U-J}{2} \sum_\sigma n_\sigma (n_\sigma - 1) \quad (2.21)$$

L'approche LDA+ $U$  est basée sur la conjecture que  $\langle H \rangle^{MF}$  représente la forme correcte de la fonctionnelle densité correspondant à l'Hamiltonien  $\hat{H}$ . En soustrayant  $\langle H \rangle^{LDA}$  de  $\langle H \rangle^{MF}$  dans l'expression (2.20), en ajoutant le résultat issu de la fonctionnelle LDA habituelle, et en utilisant à nouveau la relation  $n_\sigma = \sum_m n_{m,\sigma}$ , nous arrivons à une approche où toutes les orbitales, excepté celles incluses dans l'Hamiltonien (2.18), sont traitées dans le cadre de la LDA tandis que les états  $d$  localisés sont traités par l'approximation LDA+ $U$

$$E^{LDA+U} = E^{LSDA} + \frac{U-J}{2} \sum_{m,\sigma} (n_{m,\sigma} - n_{m,\sigma}^2) \quad (2.22)$$

Notons immédiatement que les équations LDA+ $U$  étant résolues de manière auto-cohérente, les fortes corrélations associées aux états  $d$  vont affectés les autres états par les termes d'hybridation. On remarque également que le second terme de (2.22) disparaît dans la limite où les occupations  $n_{m,\sigma}$  sont entières. La correction de Hubbard étant une quantité positive, l'énergie de cohésion en LDA+ $U$  est toujours inférieure à la quantité correspondante calculée en LDA.

Cependant, les occupations  $n_{m\sigma}$  intervenant dans la fonctionnelle (2.22) dépendent de l'orientation du référentiel choisi, puisqu'elles se réfèrent à l'axe de quantification global habituellement choisi suivant  $Oz$ . Si l'on effectue une rotation quelconque du système d'axes, l'occupation des orbitales dans ce nouveau système s'exprimera comme une combinaison des anciennes occupations avant rotation. Pour obtenir une formulation indépendante du système d'axes, il suffit de remarquer que les termes  $\sum_m n_{m\sigma}$  et  $\sum_m n_{m\sigma}^2$  représentent les traces des opérateurs  $\hat{\rho}^\sigma$  et  $(\hat{\rho}^\sigma)^2 = \hat{\rho}^\sigma \times \hat{\rho}^\sigma$  respectivement, où  $\hat{\rho}^\sigma$  est l'opérateur matrice densité des électrons  $d$  ou  $f$ . Or une propriété particulièrement intéressante de la trace d'un opérateur, est qu'elle soit indépendante du référentiel. Ainsi la fonctionnelle  $E^{LDA+U}$  sous une forme rotationnellement invariante s'écrit [47, 48]:

$$\begin{aligned} E^{LDA+U} &= E^{LSDA} + \frac{U-J}{2} \sum_{\sigma} \left[ \text{Tr}(\hat{\rho}^\sigma) - \text{Tr}((\hat{\rho}^\sigma)^2) \right] \\ &= E^{LSDA} + \frac{U-J}{2} \left[ \sum_{m,\sigma} \rho_{mm}^\sigma - \sum_{m,m',\sigma} (\rho_{mm'}^\sigma \rho_{m'm}^\sigma) \right] \end{aligned} \quad (2.23)$$

Dans la formulation de la fonctionnelle  $E^{LDA+U}$  donné par (2.23) il est implicitement supposé que l'interaction de Coulomb  $U$  et l'énergie d'échange  $J$  entre deux électrons, est la même, quelles que soient les orbitales auxquelles appartiennent ces électrons. Toutefois, les effets de non-sphéricité de l'interaction de Coulomb et de l'interaction d'échange

peuvent aisément être pris en compte par l'introduction des coefficients:

$$\langle \chi_{m_1}^a; \chi_{m_3}^a | V_{ee} | \chi_{m_2}^a; \chi_{m_4}^a \rangle = \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \chi_{m_1}^{a*}(\mathbf{r}_1) \chi_{m_3}^{a*}(\mathbf{r}_2) v_{ee}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \chi_{m_2}^a(\mathbf{r}_1) \chi_{m_4}^a(\mathbf{r}_2), \quad (2.24)$$

Dans le cas simplifié où  $(m_1 = m_2)$  et  $(m_3 = m_4)$ , ces coefficients s'interprètent aisément comme l'énergie d'interaction coulombienne écrantée entre deux densités de charge  $|\chi_{m_1}^a(\mathbf{r}_1)|^2$  en  $\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_a$  et  $|\chi_{m_1}^a(\mathbf{r}_2)|^2$  en  $\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_a$ . Pour  $(m_1 = m_4)$  et  $(m_3 = m_2)$ , ces coefficients représentent alors l'énergie d'échange entre ces deux mêmes densités de charge. La fonctionnelle énergie LDA+U correspondante s'écrit finalement [49]:

$$E^{LDA+U} = E^{LSDA} + E^{e-e} - E_{dc}^{LSDA} \quad (2.25)$$

$$E^{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{\sigma, \sigma'} \sum_{m_1, m_2} \sum_{m_3, m_4} n_{m_1 m_2}^{\sigma} \left[ \langle \chi_{m_1}^a; \chi_{m_3}^a | V_{ee} | \chi_{m_2}^a; \chi_{m_4}^a \rangle - \delta_{\sigma, \sigma'} \langle \chi_{m_1}^a; \chi_{m_3}^a | V_{ee} | \chi_{m_4}^a; \chi_{m_2}^a \rangle \right] n_{m_3 m_4}^{\sigma'} \quad (2.26)$$

$$E_{dc}^{LSDA} = \frac{U}{2} n(n-1) - \frac{J}{2} \sum_{\sigma} n^{\sigma} (n^{\sigma} - 1) \quad (2.27)$$

**Remarque:** Seule la contribution sphérique du terme LSDA est soustrait dans l'expression (2.25).

## 2.6 Implémentation de la méthode LDA+U

Ainsi, pour les oxydes de métaux de transition, la théorie de la fonctionnelle de la densité dans le cadre de l'approximation de la densité locale de spin (LSDA), est inadéquate pour décrire les propriétés de l'état fondamental. Il est cependant possible de dépasser cette approximation LSDA et de prendre en compte l'interaction électron-électron intra-site  $U$ , et qui est implicitement négligée en LSDA, conduisant à la méthode LDA+U [38, 40, 41, 45]. Cette méthode dépasse ainsi le cadre de l'approximation LSDA et permet de restaurer la discontinuité du potentiel d'échange-corrélation à la traversée de la bande interdite, c'est-à-dire lorsque l'on passe du système à  $N$  électrons, au système à  $N + 1$  électrons. Nous avons montré dans la section précédente que ceci était rendu possible par l'introduction d'une nouvelle fonctionnelle énergie totale de la densité (voir équation 2.25)

dans laquelle les corrélations pour les électrons des états localisés étaient pris en compte de manière explicite. Dans cette nouvelle expression de la fonctionnelle énergie totale, les effets d'échange, de non-sphéricité des orbitales  $d$ , ainsi que l'invariance du système par rapport au système d'axes choisi sont inclus. A présent, il nous faut préciser l'évaluation de cette nouvelle fonctionnelle énergie totale, l'expression des équations de Kohn-Sham correspondantes, ainsi que les caractéristiques de son implémentation dans le formalisme des ondes planes augmentées par projection (PAW)[29].

### 2.6.1 Occupations des orbitales

Dans la fonctionnelle énergie totale de la densité postulée par Anisimov [38], l'énergie d'interaction intrasite entre les états  $d$  localisés est prise en compte de manière explicite bien qu'approximée par un modèle de Hubbard. Ceci est réalisé grâce à l'introduction de l'occupation de ces états dans les sphères d'augmentation entourant les noyaux des atomes. Afin d'évaluer cette occupation, il nous faut au préalable définir ces états  $d$  localisés. Dans le formalisme des ondes planes augmentées par projection (PAW), la fonction d'onde dans la région d'augmentation est représentée par un développement en ondes partielles *all electron* ( $AE$ ). Ces ondes partielles  $AE$  s'expriment comme un produit de fonction harmonique sphérique par une fonction radiale solution de l'équation de Schrödinger radiale correspondant à la partie sphérique du potentiel réel dans cette région de l'espace. Il serait tentant d'assimiler les ondes partielles  $AE$  de symétrie  $d$ , aux orbitales atomiques  $d$  localisées que nous recherchons. Cependant ces ondes partielles de la méthode PAW ne sont pas normalisées dans la région d'augmentation et à ce titre, on ne peut invoquer de relation de type "*relation de fermeture*" pour évaluer l'occupation. Afin d'obtenir les éléments de la matrice densité, on effectue une projection des fonctions d'onde  $\Psi_{n\mathbf{k}}$  dans le sous-espace des harmoniques sphériques  $Y_{\ell m}$  de moment angulaire  $\ell = 2$  de symétrie  $d$ , pour lesquelles existent une relation de fermeture. Cet opérateur de projection doit être localisé dans la région d'augmentation pour ne comptabiliser que la contribution dans chacune des sphères d'augmentation entourant les noyaux des atomes. Avec ces considérations, nous pouvons écrire l'opérateur de projection pour le site  $\mathbf{R}_a$  et pour les nombres magnétiques quantiques  $m, m'$  sous la forme:

$$P_{m,m'}^a(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \theta_{\Omega_a}(r) \delta(|\mathbf{r}' - \mathbf{R}_a| - |\mathbf{r} - \mathbf{R}_a|) Y_{d,m}^a(\mathbf{r}) Y_{d,m'}^{a*}(\mathbf{r}'), \quad (2.28)$$

La fonction escalier  $\theta_{\Omega_a}(r)$  est unité pour  $|\mathbf{r} - \mathbf{R}_a| < r_c^a$ , c'est-à-dire dans la sphère d'augmentation autour de l'atome en  $\mathbf{R}_a$ , et nulle partout ailleurs, assurant ainsi la prise en compte uniquement des états dans les sphères d'augmentation. Les éléments de la matrice densité pour l'atome en  $\mathbf{R}_a$  et pour la direction de spin  $\sigma$ , dans l'expression de la fonctionnelle énergie totale s'écrivent alors:

$$n_{m,m'}^{a,\sigma} = \sum_{n\mathbf{k}} f_{n\mathbf{k}} \left\langle \Psi_{n\mathbf{k}}^\sigma \left| P_{m,m'}^a \right| \Psi_{n\mathbf{k}}^\sigma \right\rangle, \quad (2.29)$$

$\Psi_{n\mathbf{k}}^\sigma$  est la fonction d'onde totale pour la bande  $n$  et le vecteur d'onde  $\mathbf{k}$ , et  $f_{n\mathbf{k}}$  est l'occupation de cet état. Dans le formalisme PAW, toute quantité relative à la vraie fonction d'onde  $\Psi_{n\mathbf{k}}$  peut être représentée à partir de la *PS* fonction d'onde  $\tilde{\Psi}_{n\mathbf{k}}$  correspondante, paramètre variationnel de la méthode PAW d'après la transformation (1.52). Aussi l'opérateur  $P_{m,m'}^a(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  agissant dans l'espace de la vraie fonction d'onde  $\Psi_{n\mathbf{k}}$  est remplacé par un opérateur agissant dans l'espace des *PS* fonctions d'onde, et la valeur moyenne de cet opérateur définissant la matrice densité s'écrit comme la somme de trois contributions d'après l'équation (1.51) de la section (1.5):

$$\begin{aligned} n_{m,m'}^{a,\sigma} = & \sum_{n,\mathbf{k}} f_{n\mathbf{k}} \left\langle \tilde{\Psi}_{n\mathbf{k}}^\sigma \left| P_{m,m'}^a \right| \tilde{\Psi}_{n\mathbf{k}}^\sigma \right\rangle \\ & - \sum_{n,\mathbf{k}} \sum_{\Lambda_1, \Lambda_2} f_{n\mathbf{k}} \left\langle \tilde{\Psi}_{n\mathbf{k}}^\sigma \left| \tilde{p}_{\Lambda_1} \right\rangle \left\langle \tilde{\Phi}_{\Lambda_1} \left| P_{m,m'}^a \right| \tilde{\Phi}_{\Lambda_2} \right\rangle \left\langle \tilde{p}_{\Lambda_2} \left| \tilde{\Psi}_{n\mathbf{k}}^\sigma \right\rangle \right. \\ & + \sum_{n,\mathbf{k}} \sum_{\Lambda_1, \Lambda_2} f_{n\mathbf{k}} \left\langle \tilde{\Psi}_{n\mathbf{k}}^\sigma \left| \tilde{p}_{\Lambda_1} \right\rangle \left\langle \tilde{\Phi}_{\Lambda_1} \left| P_{m,m'}^a \right| \tilde{\Phi}_{\Lambda_2} \right\rangle \left\langle \tilde{p}_{\Lambda_2} \left| \tilde{\Psi}_{n\mathbf{k}}^\sigma \right\rangle \right. \end{aligned} \quad (2.30)$$

$\Lambda_1$  ou  $\Lambda_2 = (\ell, m, \alpha, a)$  est un indice global représentant le moment angulaire  $\ell$ , le nombre magnétique quantique  $m$ , et l'indice  $\alpha$  numérotant l'énergie de référence  $E_\alpha$  pour laquelle l'équation de Schrödinger radiale est résolue. Le premier terme de cette expression correspond à la contribution en ondes planes, définit dans toute la région d'espace. Toutefois, l'opérateur de projection étant complètement localisé dans la région d'augmentation, ce premier terme ne donnera aucune contribution dans la région interstitielle, et ne comptabilise que la contribution des ondes planes dans la région d'augmentation. D'un autre côté, les pseudo (*PS*) ondes partielles reproduisent exactement la (*PS*) fonction d'onde en ondes planes dans la région d'augmentation, ainsi les deux premiers termes de l'expression ci-dessus s'annulent mutuellement. Il ne subsiste alors que la contribution des ondes partielles *AE* du troisième terme, ce qui correspond bien au résultat escompté puisque

la matrice densité définit l'occupation dans la région d'augmentation et que la fonction d'onde est précisément développée en ondes partielles  $AE$  dans cette région. Finalement, la matrice densité pour la sphère d'augmentation de l'atome en  $\mathbf{R}_a$  et pour la direction de spin  $\sigma$  s'écrit:

$$n_{m,m'}^{a,\sigma} = \sum_{n,\mathbf{k}} \sum_{\Lambda_1,\Lambda_2} f_{n\mathbf{k}} \langle \tilde{\Psi}_{n\mathbf{k}}^\sigma | \tilde{p}_{\Lambda_1} \rangle \langle \Phi_{\Lambda_1} | P_{m,m'}^a | \Phi_{\Lambda_2} \rangle \langle \tilde{p}_{\Lambda_2} | \tilde{\Psi}_{n\mathbf{k}}^\sigma \rangle. \quad (2.31)$$

Le recouvrement des ( $PS$ ) fonction d'onde avec les projecteurs  $\langle \tilde{\Psi}_{n\mathbf{k}} | \tilde{p}_{\Lambda_1} \rangle$  étant connu, il reste à évaluer les quantités  $\langle \Phi_{\Lambda_1} | P_{m,m'}^a | \Phi_{\Lambda_2} \rangle$ . En utilisant la définition de l'opérateur de projection, et la décomposition des ondes partielles ( $AE$ )  $\Phi_\Lambda^a(\mathbf{r}) = \Phi_{\alpha,\ell m}^a(\mathbf{r}) = \Phi_{\alpha,\ell}^a(r) Y_{\ell m}^a(\hat{\mathbf{r}})$ , on obtient finalement:

$$n_{m,m'}^{a,\sigma} = \sum_{n\mathbf{k}} \sum_{\alpha_{\Lambda_1}, \alpha_{\Lambda_2}} f_{n\mathbf{k}} \langle \tilde{\Psi}_{n\mathbf{k}}^\sigma | \tilde{p}_{\alpha_{\Lambda_1}, \ell m}^a \rangle \left( \Phi_{\alpha_{\Lambda_1}, \ell}^a | \Phi_{\alpha_{\Lambda_2}, \ell}^a \right)_{r_c^a} \langle \tilde{p}_{\alpha_{\Lambda_2}, \ell m'}^a | \tilde{\Psi}_{n\mathbf{k}}^\sigma \rangle, \quad (2.32)$$

où  $\ell = 2$  pour les états  $d$ . La notation  $\left( \Phi_{\alpha_{\Lambda_1}, \ell}^a | \Phi_{\alpha_{\Lambda_2}, \ell}^a \right)_{r_c^a}$  désigne l'intégration radiale jusqu'au rayon  $r_c^a$  de la sphère d'augmentation de l'atome en  $\mathbf{R}_a$ , des ondes partielles  $AE$   $\Phi_{\alpha_{\Lambda_1}, \ell}^a(r)$  et  $\Phi_{\alpha_{\Lambda_2}, \ell}^a(r)$ :

$$\left( \Phi_{\alpha_{\Lambda_1}, \ell}^a | \Phi_{\alpha_{\Lambda_2}, \ell}^a \right)_{r_c^a} = \int_0^{r_c^a} r^2 dr \Phi_{\alpha_{\Lambda_1}, \ell}^a(r) \Phi_{\alpha_{\Lambda_2}, \ell}^a(r). \quad (2.33)$$

## 2.6.2 Energie d'interaction de Coulomb et énergie d'échange

Il nous reste à présent à évaluer les termes d'interaction électron-électron intrasite, qui dans le cas général, c'est-à-dire où ils sont indépendants de l'axe de quantification global choisi, s'exprime par une intégrale à 2 centres du produit de 4 orbitales définie par:

$$\langle \chi_{m_1}^a; \chi_{m_3}^a | V_{ee} | \chi_{m_2}^a; \chi_{m_4}^a \rangle = \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \chi_{m_1}^{a*}(\mathbf{r}_1) \chi_{m_3}^{a*}(\mathbf{r}_2) v_{ee}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \chi_{m_2}^a(\mathbf{r}_1) \chi_{m_4}^a(\mathbf{r}_2), \quad (2.34)$$

$v_{ee}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  est l'interaction électrostatique de Coulomb écrantée entre deux électrons et n'est fonction que de la distance  $v_{ee}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\epsilon |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}$ .  $\epsilon$  est la fonction diélectrique traduisant les effets d'écrantage et renormalise ainsi l'interaction à longue portée.  $\chi_m^a(\mathbf{r})$  est une orbitales  $d$  localisées pour lesquelles on cherche à évaluer l'interaction.

Nous avons donc  $5^4 = 625$  termes à évaluer correspondant aux 5 valeurs possibles que

peuvent prendre les indices  $m_1, m_2, m_3, m_4$  représentant la symétrie de l'orbitale  $d$ . Néanmoins, le nombre de termes indépendants peut être grandement réduit, en introduisant quelques approximations. Les fonctions  $\chi_{d,m}^a(\mathbf{r})$  représentent les orbitales localisées et doivent à ce titre conserver un caractère atomique important. Par conséquent, on peut donc raisonnablement supposer qu'elles peuvent s'écrire sous la forme séparée  $\chi_{d,m}^a(\mathbf{r}) = i^\ell \chi_d(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_a|) Y_{d,m}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a)$  comme dans le cas atomique. Si l'on suppose en outre que la fonction diélectrique  $\epsilon$  est constante dans l'espace, on peut tirer avantage de la séparation en partie angulaire et radiale de la fonction d'onde, et exploiter l'expression du développement multipolaire de l'interaction  $v_{ee}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ :

$$v_{ee}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\epsilon |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \frac{1}{\epsilon} \sum_{\ell=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2\ell+1} \frac{r_{<}^\ell}{r_{>}^{\ell+1}} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} Y_{\ell m}(\mathbf{r}_1) Y_{\ell m}^*(\mathbf{r}_2). \quad (2.35)$$

ici,  $r_{<}$  et  $r_{>}$  représente respectivement la plus petite et la plus grande valeur de  $r_1$  et  $r_2$ . Avec ces relations, chaque intégration sur  $\mathbf{r}_1$  et  $\mathbf{r}_2$  dans l'expression de l'interaction électron-électron intrasite peut être séparée en une intégration sphérique et une intégration radiale. L'expression de l'intégrale (2.34) devient:

$$\langle \chi_{m_1}^a; \chi_{m_3}^a | V_{ee} | \chi_{m_2}^a; \chi_{m_4}^a \rangle = \sum_{\ell=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2\ell+1} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} \langle \ell_1, m_1 | Y_{\ell, m} | \ell_2, m_2 \rangle \langle \ell_3, m_3 | Y_{\ell, m}^* | \ell_4, m_4 \rangle F^\ell, \quad (2.36)$$

où  $(\ell_i, m_i)$  sont les nombres quantiques de  $|\chi_{\ell_i, m_i}^a\rangle$  et  $\langle \ell, m | Y_{\ell, m} | \ell', m' \rangle$  sont les coefficients de Gaunt bien connus, qui représentent une intégration angulaire de trois fonctions harmoniques sphériques. Les quantités  $F^\ell$  sont les intégrales de Slater écrantées. En raison des règles de sélection imposées par les coefficients de Gaunt, seules les quantités  $F^0, F^2$ , et  $F^4$  contribuent à l'intégrale de Coulomb:

$$F^\ell = \frac{1}{\epsilon} \int_0^\infty dr_1 \int_0^\infty dr_2 r_1^2 r_2^2 \chi_d^2(r_1) \chi_d^2(r_2) \frac{r_{<}^\ell}{r_{>}^{\ell+1}}. \quad (2.37)$$

Les coefficients de Gaunt étant calculables exactement, il ne reste que trois termes  $F^0, F^2$  et  $F^4$  à évaluer au lieu des 625 termes initiaux. On identifie ensuite les interactions de Coulomb  $U$  et d'échange  $J$ , aux moyennes respectives des intégrales de Coulomb et d'échange qui sont reliées aux intégrales de Slater  $F^0, F^2$ , et  $F^4$  par les propriétés des coefficients de

Gaunt.

$$U \simeq \frac{1}{(2\ell + 1)^2} \sum_{m, m'} \langle \chi_m^t; \chi_{m'}^t | V_{ee} | \chi_m^t; \chi_{m'}^t \rangle = F^0, \quad (2.38)$$

$$J \simeq \frac{1}{(2\ell)(2\ell + 1)} \sum_{m \neq m', m'} \langle \chi_m^t; \chi_{m'}^t | V_{ee} | \chi_m^t; \chi_{m'}^t \rangle = (F^2 + F^4)/14, \quad (2.39)$$

Finalement, De Groot et ses collaborateurs [50] ont montré que le rapport  $F^4/F^2$ , pour les oxydes de métaux de transition est quasiment constant et se situe entre les valeurs 0.62 et 0.63. Par conséquent, nous adoptons le rapport  $F^4/F^2 = 0.625$ .

Se pose cependant le problème de la détermination des valeurs  $U$  de l'interaction électron-électron intrasite et de l'interaction d'échange  $J$  à utiliser dans notre calcul LDA+U. La valeur de  $U$  généralement utilisée dans les calculs LDA+U, est obtenue à partir de calculs annexes dits "calculs LSDA contraints" [40] qui donnent une valeur de  $U$  d'environ 8 eV pour NiO. Toutefois, le bien fondé de cette procédure reste incertain, et nous montrerons notamment dans la section suivante, concernant les propriétés optiques de NiO, que cette valeur  $U$  de 8 eV ne permet pas de reproduire le spectre optique expérimental. Un problème similaire survient pour calculer le fer massif en LDA+U. Un calcul 'LSDA contraint' produit une valeur élevée de 8 eV [40] bien que l'on s'attende à une valeur plus faible en raison de l'écrantage métallique du fer, considéré très efficace. Les auteurs avancent le fait que cette valeur surestimée pourrait être due à l'emploi de l'approximation de la sphère atomique (ASA), et qu'un calcul avec le potentiel complet "Full-Potential", devrait produire une valeur réduite de 4 eV. Au contraire un calcul Full-Potential par la méthode des orbitales muffin-tin linéaires (FP-LMTO) non publié de Wills et Alouani, produit une valeur  $U$  pour le fer massif légèrement supérieure à la valeur obtenue en ASA. En outre, Bulut, Scalapino et White [51] ont montré que la renormalisation de l'interaction de Coulomb dépend du modèle utilisé. Les effets de corrélation pris en compte en LSDA ne sont pas déduit d'un développement perturbatif diagrammatique, et on ne sait pas quel type de renormalisation est le plus approprié pour le modèle LDA+U. Bulut *et al* [51] démontrent que pour accorder les calculs RPA (Random Phase Approximation) de la susceptibilité de spin et de la self-energie, aux résultats de Monte-Carlo quantiques (QMC), l'interaction électron-électron intrasite renormalisée  $U$  doit être la moitié de la valeur  $U$  en QMC, soit  $U = 4t$  au lieu de  $U = 2t$  où  $t$  est le paramètre d'hybridation. Il apparaît dès lors, que la valeur de  $U$  dépend du type de modèle utilisé pour décrire les

résultats expérimentaux. Puisque la méthode LDA+U s'apparente plus à une approche de type RPA, que d'une approche de type QMC, il semble que la valeur  $U$  à utiliser dans un calcul LDA+U soit inférieure à la valeur  $U$  utilisé en QMC pour reproduire l'expérience. Si l'on s'accorde que dans l'approche QMC la valeur  $U$  expérimentale est nécessaire pour décrire l'expérience, alors la valeur  $U$  à utiliser en LDA+U doit être inférieure à la valeur expérimentale.

Dans ce travail, nous résolvons ce problème en considérant la répulsion de Coulomb  $U$  comme un paramètre ajustable puisque la méthode LDA+U est un modèle, et cherchons à déterminer la dépendance des propriétés électroniques et optiques par rapport à cette valeur.

A présent, connaissant toutes les quantités intervenant dans l'expression de la fonctionnelle énergie totale dans l'approximation LDA+U, nous pouvons déterminer les nouvelles équations de Kohn-Sham correspondantes.

### 2.6.3 Hamiltonien LDA+U dans le formalisme PAW

Les nouvelles équations de Kohn-Sham s'obtiennent en suivant la procédure de minimisation de la fonctionnelle énergie totale, en remplaçant la fonctionnelle de Kohn-Sham par la nouvelle fonctionnelle LDA+U. Le principe variationnel qui stipule la stationnarité de la fonctionnelle de la densité électronique, en tenant compte des contraintes d'orthonormalisation devient:

$$\frac{\delta}{\delta\Psi_{nk}^{\sigma*}} \left[ E^{LDA+U} - \sum_{n'\mathbf{k}'} \epsilon_{n'\mathbf{k}'}^{\sigma,LDA+U} f_{n'\mathbf{k}'} \langle \Psi_{n'\mathbf{k}'}^{\sigma} | \Psi_{n'\mathbf{k}'}^{\sigma} \rangle \right] = 0 \quad (2.40)$$

Seules les termes faisant intervenir l'interaction électron-électron intrasite apporte une contribution supplémentaire aux équations de Kohn-Sham LSDA:

$$\begin{aligned} \frac{\delta}{\delta\Psi_{nk}^{\sigma*}} \left[ E^{LSDA} \right] + \frac{\delta}{\delta\Psi_{nk}^{\sigma*}} \left[ E^{e-e} - E_{dc}^{LSDA} \right] - \frac{\delta}{\delta\Psi_{nk}^{\sigma*}} \left[ \sum_{n'\mathbf{k}'} \epsilon_{n'\mathbf{k}'}^{\sigma,LDA+U} f_{n'\mathbf{k}'} \langle \Psi_{n'\mathbf{k}'}^{\sigma} | \Psi_{n'\mathbf{k}'}^{\sigma} \rangle \right] = 0 \\ \left[ -\nabla^2 + V_{LSDA}^{\sigma}(\mathbf{r}) \right] \Psi_{nk}^{\sigma}(\mathbf{r}) + \sum_{a,m,m'} \frac{\delta}{\delta n_{m,m'}^{a,\sigma}} \left[ E^{e-e} - E_{dc}^{LSDA} \right] \frac{\delta n_{m,m'}^{a,\sigma}}{\delta\Psi_{nk}^{\sigma*}} = \epsilon_{nk}^{\sigma,LDA+U} \Psi_{nk}^{\sigma}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.41)$$

En introduisant le potentiel  $V_{m,m'}^{a,\sigma}$  agissant sur les états  $d$  localisés, qui est donné par la dérivée par rapport à la matrice densité à deux centres  $n_{m,m'}^{a,\sigma}$ , de la contribution non-LSDA

de l'énergie totale:

$$\begin{aligned}
V_{m_1, m_2}^{a, \sigma} &= \frac{\delta}{\delta n_{m_1, m_2}^{a, \sigma}} \left[ E^{e-\epsilon} - E_{dc}^{LSDA} \right] \\
&= \sum_{m_3, m_4} \langle \chi_{m_1}^a; \chi_{m_3}^a | V_{ee} | \chi_{m_2}^a; \chi_{m_4}^a \rangle n_{m_3, m_4}^{a, -\sigma} \\
&+ \sum_{m_3, m_4} \left[ \langle \chi_{m_1}^a; \chi_{m_3}^a | V_{ee} | \chi_{m_2}^a; \chi_{m_4}^a \rangle - \langle \chi_{m_1}^a; \chi_{m_3}^a | V_{ee} | \chi_{m_4}^a; \chi_{m_2}^a \rangle \right] n_{m_3, m_4}^{a, \sigma} \\
&- \sum_{\sigma'} \left[ U(N^{a, \sigma'} - \frac{1}{2} \delta_{\sigma, \sigma'}) - \delta_{\sigma, \sigma'} J(N^{a, \sigma'} - \frac{1}{2}) \right] \delta_{m_1, m_2}. \tag{2.42}
\end{aligned}$$

Le lecteur avisé aura alors sans doute remarqué, que la dérivée de la matrice densité à deux centres  $n_{m_1, m_2}^{a, \sigma}$  par rapport à la fonction d'onde  $\Psi_{nk}^{\sigma*}(\mathbf{r})$  est simplement l'opérateur de projection  $P_{m_1, m_2}^{a, \sigma}$  appliqué à la fonction d'onde.

Finalement, la contribution non-LSDA dans le formalisme PAW s'écrit:

$$\begin{aligned}
[\overline{H}_\sigma^U] &= \sum_{a, m_1, m_2} [\overline{P}_{m_1, m_2}^a] V_{m_1, m_2}^{a, \sigma} \\
&= \sum_{nk} \sum_a \sum_{\Lambda_1, \Lambda_2} |\tilde{p}_{\Lambda_1}\rangle \langle \Phi_{\Lambda_1} | V_{m_1, m_2}^{a, \sigma} \times P_{m_1, m_2}^a | \Phi_{\Lambda_2} \rangle \langle \tilde{p}_{\Lambda_2} | \tag{2.43}
\end{aligned}$$

et l'Hamiltonien total dans l'approximation LDA+U s'écrit sous la forme suivante:

$$\overline{H}_\sigma^{LDA+U} = \overline{H}_\sigma^{LDA} + \overline{H}_\sigma^U \tag{2.44}$$

où  $\overline{H}_\sigma^U$  est défini par la relation (2.43), et la contribution LSDA de l'Hamiltonien a la forme habituelle:

$$\overline{H}_\sigma^{LDA} = -\frac{\nabla^2}{2} + \tilde{v}_{eff}^\sigma + \sum_{\Lambda_1, \Lambda_2} |\tilde{p}_{\Lambda_1}\rangle \left[ \langle \Phi_{\Lambda_1} | -\frac{\nabla^2}{2} + v_{eff}^{at, \sigma} | \Phi_{\Lambda_2} \rangle - \langle \tilde{\Phi}_{\Lambda_1} | -\frac{\nabla^2}{2} + \tilde{v}_{eff}^{at, \sigma} | \tilde{\Phi}_{\Lambda_2} \rangle \right] \langle \tilde{p}_{\Lambda_2} | \tag{2.45}$$

## 2.7 Procédure de calcul

Le code PAW (Projector-Augmented-Wave) développé par Peter Blöchl a initialement été conçu pour l'étude des molécules ou les amas d'atomes. Par conséquent, un nombre restreint de points  $\mathbf{k}$  de la zone de Brillouin sont nécessaires pour décrire ces systèmes. Ainsi, 8 points  $\mathbf{k}$  de l'espace réciproque sont disponibles dans la version originelle du code PAW. En revanche, pour l'étude de systèmes à base d'oxyde de métaux de transition

en volume tel que NiO avec 4 atomes dans la cellule primitive, un échantillonnage de seulement 8 points  $\mathbf{k}$  est insuffisant pour décrire correctement les états  $d$  localisés du nickel et assurer la convergence. C'est pourquoi, pour étudier l'oxyde de nickel massif, nous avons utilisé la méthode PAW dans une version modifiée (par J. Lepage et M. Alouani), qui autorise un échantillonnage complet de la zone de Brillouin. Dans cette version, nous effectuons tout d'abord un calcul PAW 'normal' dans l'approximation de la densité locale de spin (LSDA) avec les 8 points  $\mathbf{k}$  disponibles. Une fois le système convergé, nous extrayons plusieurs quantités importantes qui nous serviront à reconstruire l'Hamiltonien dans la base des ondes planes, que nous pourrons alors diagonaliser pour n'importe quel point  $\mathbf{k}$  de la zone de Brillouin. Pour se faire à la fin du calcul PAW LSDA 'normal', nous extrayons les quantités suivantes:

- le potentiel en ondes planes  $V^\sigma(\mathbf{G})$  pour chaque vecteur  $\mathbf{G}$  du réseau réciproque et pour chaque direction de spin.
- les matrices Hamiltonien  $dH_{\Lambda_1, \Lambda_2}^\sigma$  et recouvrement  $dO_{\Lambda_1, \Lambda_2}$  correspondant à la région d'augmentation:

$$\begin{aligned} dH_{\Lambda_1, \Lambda_2}^\sigma &= \left\langle \Phi_{\Lambda_1} \left| \frac{-\nabla^2}{2} + v_{eff}^{at, \sigma} \right| \Phi_{\Lambda_2} \right\rangle - \left\langle \tilde{\Phi}_{\Lambda_1} \left| \frac{-\nabla^2}{2} + \tilde{v}_{eff}^{at, \sigma} \right| \tilde{\Phi}_{\Lambda_2} \right\rangle \\ dO_{\Lambda_1, \Lambda_2} &= \left\langle \Phi_{\Lambda_1} \left| \Phi_{\Lambda_2} \right\rangle - \left\langle \tilde{\Phi}_{\Lambda_1} \left| \tilde{\Phi}_{\Lambda_2} \right\rangle \end{aligned} \quad (2.46)$$

- les fonctions projecteurs  $\tilde{p}_\Lambda(r)$ , ondes partielles *All-Electron*  $\Phi_\Lambda(r)$  et pseudo-ondes partielles  $\tilde{\Phi}_\Lambda(r)$  distribuées sur une grille radiale logarithmique.

A partir de ces ingrédients, nous pouvons reconstruire l'Hamiltonien du système dans la base des ondes planes et effectuer les calculs pour n'importe quel point  $\mathbf{k}$  de la zone de Brillouin, et en ajoutant la correction de Hubbard, qui tient compte des interactions électron-électron intrasites importantes parmi les états  $d$  localisés. La procédure est la suivante:

### 1. Construction de l'Hamiltonien du système

Dans les régions atomiques, la fonction d'onde PAW du cristal est représentée par un développement de fonctions à un centre. L'Hamiltonien de chaque région atomique  $dH_{\Lambda_1, \Lambda_2}^\sigma$ , donné dans cette base de fonctions, est alors transformé dans la base des ondes planes. Après sommation des Hamiltoniens de chaque région atomique, et de l'Hamiltonien qui décrit la région interstitielle, (représenté dans la base des ondes

planes), nous obtenons un Hamiltonien total dans une base d'ondes planes.

$$\bar{H}_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}^{\mathbf{k},\sigma} = \left\langle \mathbf{k} + \mathbf{G} \left| \frac{-\nabla}{2} \right| \mathbf{k} + \mathbf{G}' \right\rangle + \tilde{V}(\mathbf{G}) + \sum_{\Lambda_1, \Lambda_2} \left\langle \mathbf{G} \left| \tilde{p}_{\Lambda_1} \right\rangle dH_{\Lambda_1, \Lambda_2}^{\sigma} \left\langle \tilde{p}_{\Lambda_2} \left| \mathbf{k} + \mathbf{G}' \right\rangle \right. \quad (2.47)$$

où  $\left| \mathbf{k} + \mathbf{G} \right\rangle$  est l'onde plane de vecteur  $\mathbf{k} + \mathbf{G}$  de l'espace réciproque qui s'écrit dans la représentation des positions:

$$\left\langle \mathbf{r} \left| \mathbf{k} + \mathbf{G} \right\rangle = \frac{1}{\Omega} e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G})\mathbf{r}} \quad (2.48)$$

Nous construisons également la matrice de recouvrement dans la base des ondes planes:

$$\bar{O}_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}^{\mathbf{k}} = \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} + \sum_{\Lambda_1, \Lambda_2} \left\langle \mathbf{k} + \mathbf{G} \left| \tilde{p}_{\Lambda_1} \right\rangle dO_{\Lambda_1, \Lambda_2} \left\langle \tilde{p}_{\Lambda_2} \left| \mathbf{k} + \mathbf{G}' \right\rangle \right. \quad (2.49)$$

La résolution du problème aux valeurs propres généralisé correspondant, nous donne la pseudo fonction d'onde en ondes planes  $\tilde{\Psi}_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  qui à son tour, permet de reconstruire la fonction d'onde complète *All-Electron*  $\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  via la transformation donnée par l'expression (1.52).

## 2. Détermination de l'occupation

A partir de ces fonctions d'onde, nous calculons par projection (sur les fonctions à un centre) la probabilité d'occupation de chaque orbitale atomique pour tous les points  $\mathbf{k}$  choisis dans la zone de Brillouin. Nous calculons alors la densité d'états par intégration dans l'espace réciproque, de la probabilité d'occupation via la méthode des tétraèdres. Nous pouvons alors déterminer l'occupation dans les régions atomiques de chaque orbitale atomique.

## 3. Evaluation du potentiel non local agissant sur les électrons localisés.

Les orbitales  $d$  du métal de transition sont localisées car les électrons  $d$  sont concentrés dans les régions d'augmentation. Nous calculons alors le potentiel agissant sur chaque orbitale  $d$  à partir de l'occupation des états  $d$ . Ce potentiel est non local (dépend de l'occupation) et permet de déterminer la polarisation orbitale des états  $d$ . Les autres états délocalisés sont décrits correctement par la LSDA. Dans l'Hamiltonien associé à chaque région atomique, on remplace le potentiel LSDA agissant sur les états  $d$  par le potentiel non local.

#### 4. Convergence.

Le cycle d'itérations recommence alors à partir de la construction de l'Hamiltonien total du système. Ce cycle est poursuivi jusqu'à convergence de l'occupation de chaque orbitale atomique.

## 2.8 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit la méthode LDA+U qui permet de dépasser l'approximation de la densité locale en prenant en compte les effets de corrélation parmi les électrons  $d$  localisés du nickel. Nous avons ensuite présenté l'implémentation de cette méthode dans le formalisme PAW. La méthode PAW est basée sur l'approximation des états de cœur gelé, traduisant le fait que les états des électrons de cœur de l'atome isolé ne sont pas modifiés dans un environnement cristallin. Ainsi, au cours du cycle auto-cohérent de résolution des équations de Kohn-Sham dans l'approximation LSDA ou LDA+U, les états des électrons de valence restent orthogonaux aux états de cœur. Ceci permet une implémentation plus aisée de la méthode LDA+U dans le formalisme PAW, contrairement à d'autres méthodes pour lesquelles l'implémentation LDA+U nécessite l'emploi du '*second principe variationnel*' [49].

Dans le prochain chapitre, nous appliquerons la méthode LDA+U à la détermination de la structure électronique du système cristallin de NiO.



# Chapitre 3

## Structure électronique et propriétés optiques de l'oxyde de nickel massif

### 3.1 Introduction

Au-dessus de la température de Néel, les oxydes de métaux de transition MnO, FeO, CoO and NiO sont paramagnétiques et cristallisent dans la structure de type chlorure de sodium NaCl. Dans cette configuration, nous avons deux sous-réseaux à faces centrées (*cfc*) imbriqués et décalés de  $1/2$  suivant la direction (100) des plus proches voisins<sup>1</sup> L'un de ces sous-réseaux est associé aux atomes d'oxygène et l'autre aux cations métalliques.

En dessous de la température de Néel, ces oxydes deviennent magnétiques caractérisés par un ordre antiferromagnétique des ions métalliques. En effet, les atomes métalliques possèdent un moment magnétique non nul dû à la différence de population des orbitales atomiques  $d$  pour les deux directions de spin majoritaire et minoritaire. Toutefois dans le solide, l'antiferromagnétisme généré par les atomes métalliques peut-être réalisé de deux façons différentes. Une situation antiferromagnétique pour laquelle les moments magnétiques des ions métalliques d'un même plan (001) sont parallèles entre eux tandis que les atomes métalliques des plans (001) suivant sont antiparallèles aux premiers. Un second ordre antiferromagnétique, pour lequel deux ions métalliques seconds voisins,

---

1. Nous utiliserons tout au long de ce manuscrit les notations cristallographiques internationales. On désignera ainsi une famille de plans par les indices ( $hkl$ ) et une rangée sera notée  $[hkl]$ .

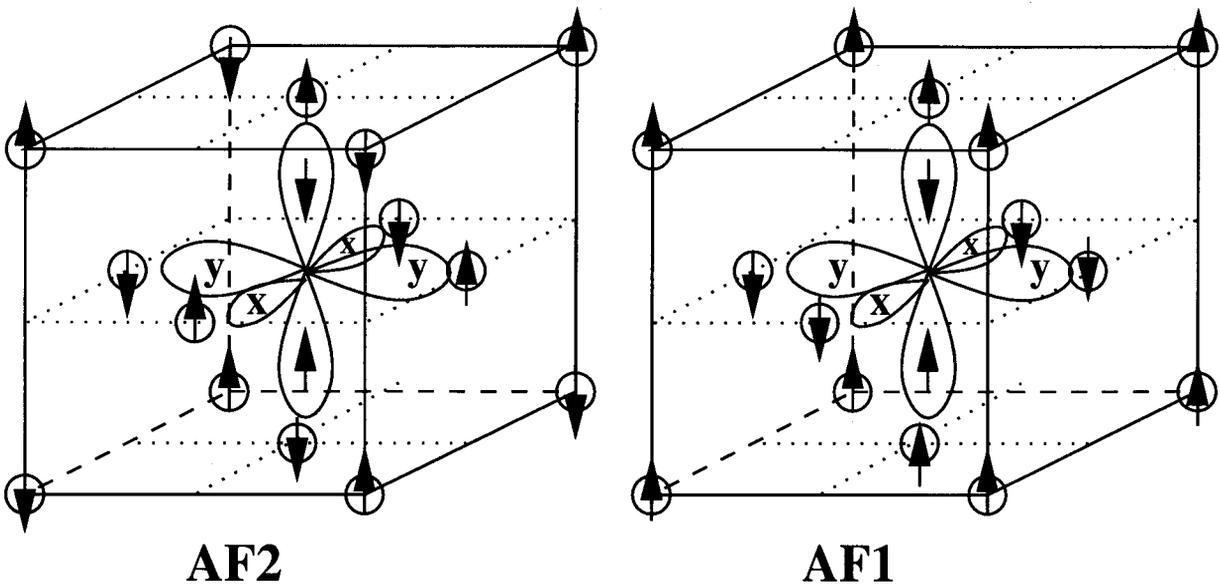


FIG. 3.1 – Les deux possibilités d'ordre antiferromagnétique pour les monoxydes de métaux de transition de fin de série.

avec un atome d'oxygène entre les deux, possèdent des moments magnétiques de directions contraires, comme indiqué sur la figure (3.1). Dans cette dernière situation, les ions métalliques d'un même plan (111) ont leur direction de spin parallèle entre eux et anti-parallèle aux ions métalliques du plan (111) suivant. Toutefois, les stabilités de ces deux configurations ne sont pas équivalentes, et seule la deuxième phase antiferromagnétique par plans (111) a pu être révélée. Pour préciser les mécanismes favorisant cet ordre antiferromagnétique de type 2, considérons l'oxyde de nickel. Le raisonnement restant valable pour la série MnO-NiO, pour laquelle l'occupation des états  $3d$  l'atome de métal de transition est supérieur à 5, c'est-à-dire plus que la moitié. L'orbitale  $2p$  de l'oxygène suivant une direction quelconque (disons  $z$  pour fixer les idées) est occupée par deux électrons de spin contraire. L'interaction entre les deux sous-réseaux, associé à l'oxygène et l'autre aux atomes de nickel, favorise un ordre antiferromagnétique pour cations seconds voisins des faces opposées de la cellule conventionnelle, puisque dans cette configuration, chaque électron  $2p$  de l'oxygène peut "sauter" sur l'orbitale  $3d$  de spin minoritaire du cation. En revanche, dans la configuration antiferromagnétique par plan suivant la direction (001) (AF1), l'interaction entre premier voisin, entre l'oxygène et le cation nécessite un renversement de spin. La stabilisation de l'antiferromagnétisme de type 2 (AF2), et donc due à la conservation du spin dans l'interaction premier voisin, mécanisme désigné de super-

échange. L'un de ces électrons peut sauter sur l'orbitale  $3d$  de l'atome métallique d'une des faces du cube. Or, si l'occupation de la couche  $3d$  de l'atome de métal de transition est supérieure à la moitié, le saut de l'électron de l'orbitale  $2p$  de l'oxygène sur la couche  $3d$  du nickel est favorisé si le spin de cet électron est différent. La direction suivant laquelle les moments de spins sont orientés n'est pas encore clarifiée. L'orientation des spins fut initialement prédite dans la direction  $[110]$  par Roth [55, 56, 57]. Des expériences ultérieures réalisées par Yamada [58] suppose un alignement différent suivant la direction  $[11\bar{2}]$ . Plus récemment Grimsditch [59] a prédit une orientation des spins suivant  $[100]$ . Seule une approche de type spins colinéaires permettrait d'appréhender d'un point de vue théorique, le problème de la direction d'alignement des spins. De tels calculs sont cependant très coûteux d'un point de vue temps de calcul et la plupart sont alors réalisées dans une approche semi-empirique. Dans un calcul de structure électronique à spin polarisé non-colinéaire (LSDA), seul le nombre d'électrons pour chaque direction de spin importe et intervient dans le potentiel d'échange-corrélation. Par conséquent, l'orientation des moments de spin ne joue aucun rôle dans les calculs de structure électronique à spin polarisé.

D'un point de vu cristallographique, deux atomes métalliques possédant des moments magnétiques de spin de direction contraire peuvent être considérés comme des atomes de nature chimique différente. Ainsi la cellule élémentaire contient 4 atomes: un atome métallique de spin "up"  $M(\uparrow)$ , un atome métallique de spin "down"  $M(\downarrow)$ , et deux atomes d'oxygène non magnétiques. Le réseau cristallographique correspondant est un réseau rhomboédrique (ou trigonal) de symétrie  $D_{3d}^5$ . Les vecteurs de translation de la cellule primitive sont:

$$\begin{aligned}\vec{a} &= a_0(1, 1/2, 1/2) \\ \vec{b} &= a_0(1/2, 1, 1/2) \\ \vec{c} &= a_0(1/2, 1/2, 1),\end{aligned}\tag{3.1}$$

où  $a_0$  est le paramètre de maille.

### 3.2 Etat fondamental de NiO en LSDA

La théorie de la densité fonctionnelle de la densité dans le cadre de l'approximation de la densité locale (LDA), a été reconnue pour son aptitude théorique à décrire les propriétés de l'état fondamental des molécules et des solides [7]. Cependant, il a été reconnu très tôt que certains composés comme les oxydes de métaux de transition ne pouvaient être décrits par une simple théorie des bandes. Par exemple, la théorie des bandes attribue un caractère métallique à NiO alors que c'est un parfait isolant. Pour expliquer ce désaccord, Mott [30] suggéra que l'énergie de corrélation entre les électrons  $d$  rend impossible la conduction dans les bandes issues de ces électrons. Hubbard montra que l'interaction de Coulomb  $U$  entre électrons  $d$ , sépare les bandes occupées et vides en deux bandes distinctes, introduisant une bande d'énergie interdite [31]. Il montra également que la théorie des bandes donne le comportement électronique correct lorsque le recouvrement entre les orbitales, caractérisé par la largeur de bande  $W$ , est très grand devant l'énergie de Coulomb  $U$ . En revanche, le simple modèle de bande est en défaut pour  $U \gg W$ . Ainsi Mott et Hubbard associent l'incapacité de la théorie des bandes à décrire la nature isolante de ces composés, à une limitation intrinsèque de l'approche monoélectronique. Au contraire, Slater [32] suggéra que la prise en compte de l'ordre magnétique, devrait rétablir la nature isolante de ces composés et que la théorie des bandes restait valable. Cette approche, conduisant aux calculs de bandes polarisées en spin (LSDA), s'est concrétisée par un accord de principe intéressant puisque car appliqué à NiO, Terakura *et al* [34] montrèrent l'existence d'une bande d'énergie interdite modeste certes, mais qui suffit à expliquer les propriétés électriques de NiO.

Cependant, la bande d'énergie interdite et le moment magnétique restent sous estimés d'un ordre de magnitude par rapport aux valeurs expérimentales. Néanmoins ce succès a été considéré comme une démonstration de la validité de l'approche monoélectronique de la théorie des bandes. L'état fondamental a été calculé en suivant la procédure indiquée dans la section (2.7). La densité d'états est calculée à partir du potentiel PAW LSDA convergé et l'intégration dans la zone de Brillouin est réalisée par la méthode des tétraèdres [68] avec 116 points  $k$  irréductibles dans la zone de Brillouin. Le paramètre de réseau utilisé correspond à la valeur expérimentale de 4.16 Å[72].

Sur la figure (3.2) est représenté la DOS projetée dans les sphères d'augmentation. On

constate que la LSDA produit un état fondamental antiferromagnétique isolant avec une très faible bande interdite de 0.1 eV. Le moment magnétique de spin LSDA de  $0.95\mu_B$ , est principalement dû à la séparation entre les états  $d$  de symétrie  $e_g$  du Nickel.

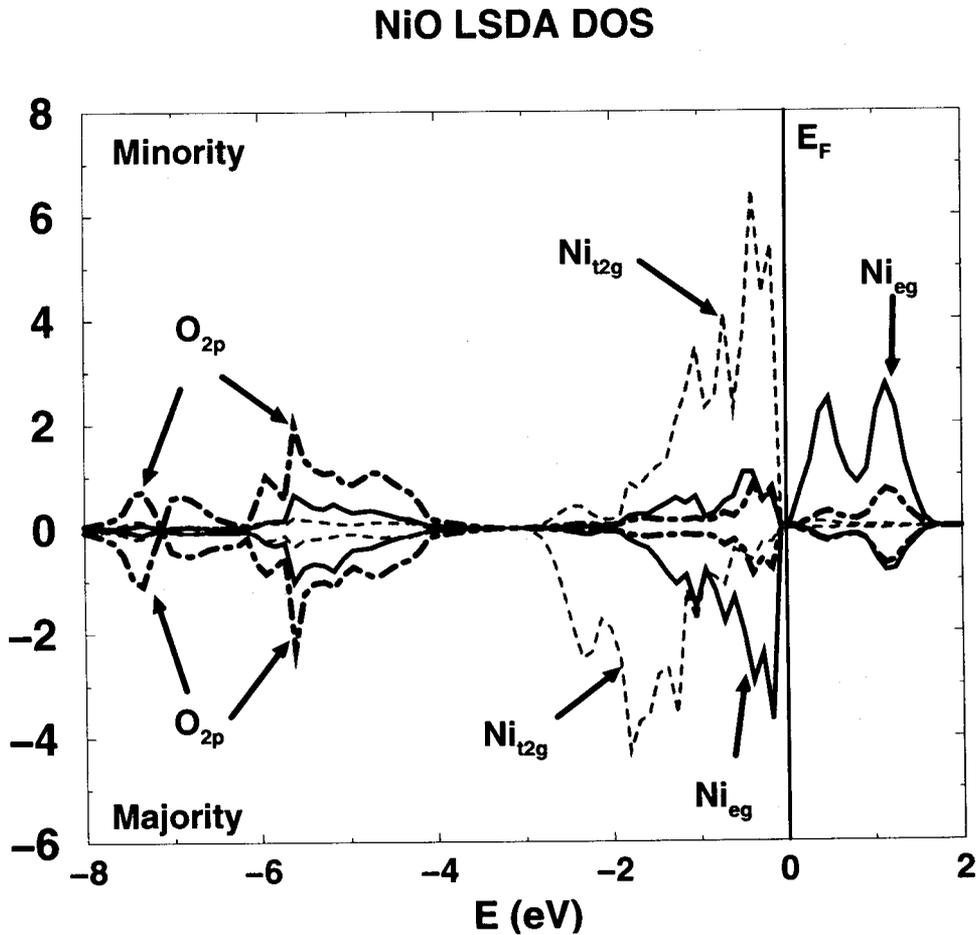


FIG. 3.2 – Densité d'états projetée (PDOS) dans les sphères d'augmentation de NiO calculées en LSDA. La bande interdite de 0.1 eV environ, est considérablement sous-estimée comparée à l'expérience. Le moment magnétique de spin est  $0.95 \mu_B$ .

Cette valeur est beaucoup plus petite que la valeur expérimentale comprise entre  $1.6$  et  $1.9\mu_B$  ([69, 70, 71]). La bande interdite calculée de 0.1 eV est également trop faible d'un ordre de grandeur comparée à l'expérience (3.0-4.3 eV) [61, 60, 62]. Une caractéristique importante de la DOS en LSDA est que la région autour de la bande interdite est dominée par les états  $d$  du Nickel. En particulier le haut de la bande de valence est composé

d'états  $3d$  de symétrie  $e_g$  pour la direction de spin majoritaire et de symétrie  $T_{2g}$  pour la direction de spin minoritaire. La structure électronique en LSDA suggère donc une bande interdite de type Mott-Hubbard. Par conséquent l'image de NiO en LSDA est en profond désaccord avec l'expérience. Il est surprenant de constater que des calculs de quasi-particules dans l'approximation GW réalisés par Aryasetiawan et Gunnarsson [73] produisent des résultats qualitativement similaires à la LSDA excepté l'augmentation du moment magnétique à  $1.6\mu_B$  et le développement d'une bande interdite de 6 eV. Toutefois, de récents calculs basés sur un modèle GW auto-cohérent, réalisés par Massida *et al*, où les effets dynamiques sont négligés produisent des résultats très différents de ceux de Aryasetiawan and Gunnarsson [73]. Massida *et al* avancent le fait que les résultats GW de Aryasetiawan *et al* ne sont pas suffisamment convergés, vraisemblablement en raison du potentiel non-local *ad-hoc* additionnel qui est ajusté au calcul GW à chaque itération du calcul auto-cohérent. La principale différence entre les deux calculs GW cités précédemment, est que ces derniers produisent (i) un étalement des états  $d$  du nickel sur toute la largeur de la bande de valence, (ii) aucune séparation entre les états  $2p$  de l'oxygène et les états  $3d$  du Nickel, et plus important, (iii) une augmentation des états  $2p$  de l'oxygène au haut de la bande de valence. Ce dernier effet, confère à NiO un gap de type transfert de charge puisque à présent la bande interdite se situe entre états  $O - 2p$  dans la bande de valence et les états de conduction  $Ni - 3d$

### 3.3 Etat fondamental en LDA+U

Bien que l'approximation de la densité locale de spin (LSDA), permette d'obtenir la nature isolante antiferromagnétique de NiO, la valeur de la bande d'énergie interdite ainsi que le moment magnétique de spin sont sous estimés par rapport à l'expérience.

La prise en compte de l'interaction de Coulomb  $U$ , pour les électrons localisés conduisant à la méthode LDA+U, permet de remédier à ce désaccord. La méthode LDA+U a largement été employée pour décrire la structure électronique des composés comportant des électrons  $d$  ou  $f$  en couche ouverte. Anisimov *et al* [38], les auteurs de la méthode, l'ont appliquée aux monoxydes de métaux de transition NiO et CoO ainsi qu'à  $\text{CaCuO}_2$  et  $\text{LiNiO}_2$ . Cette méthode a également été appliquée pour décrire la structure électronique des perovskites [48], ainsi que pour des composés à base de terres-rares comportant des

électrons  $f$  comme le Gadolinium Gd ou le monopnictide de Cérium CeSb [89]. A chaque fois, l'introduction de l'interaction de Coulomb  $U$  en LDA+U, permet de restaurer l'accord avec l'expérience contrairement à la LSDA.

Nous avons utilisé notre implémentation de la méthode LDA+U pour déterminer l'état fondamental et la structure électronique de NiO. Bien qu'il soit d'un usage courant d'utiliser la valeur de  $U$  obtenue à partir d'un calcul 'LSDA contraint', nous adoptons ici un point de vue différent. Comme déjà mentionné plus tôt dans la section dédiée à la détermination de l'énergie d'interaction de Coulomb (2.6.2), et en accord avec de récents calculs reportés dans la littérature [42, 47], nous pensons que la valeur  $U$  extraite d'un calcul 'LSDA contraint' ne représente pas nécessairement le meilleur choix. Nous avons donc déterminé la structure électronique de NiO, pour une valeur intermédiaire  $U$  de 5 eV, ainsi que pour la valeur communément utilisée de 8 eV.

### 3.3.1 Spectres de Densité d'états en LDA+U

Les figures (3.3) et (3.4) représentent respectivement les spectres de densité d'états projetée (PDOS) obtenus en LDA+U pour les deux valeurs de  $U$  de 5 et 8 eV. La bande interdite obtenue est respectivement de 2.8 et 4.1 eV pour  $U$  égale à 5 et 8 eV. Le moment antiferromagnétique est de 1.73 et 1.83  $\mu_B$  respectivement. Pour les deux spectres PDOS calculés en LDA+U pour  $U = 5$  et 8 eV, on observe l'ouverture d'une bande d'énergie interdite comparé au spectre LSDA. On peut voir également que tout le poids du bas de bande de conduction est concentré dans le pic étroit d'états  $\text{Ni-}e_g^\downarrow$ , en accord avec l'expérience [61]. La différence principale entre les deux spectres PDOS calculés réside dans l'existence d'un pic intense de symétrie  $\text{Ni}t_{2g}^\downarrow$  au haut de la bande de valence du spectre PDOS calculé pour  $U = 5$  eV. En revanche, pour  $U = 8$  eV, ces états  $\text{Ni}t_{2g}^\downarrow$  sont poussés vers les plus hautes énergies de liaison. Le haut de la bande de valence est alors majoritairement composé des états  $2p$  de l'oxygène. Le spectre PDOS calculé pour  $U = 8$  eV s'accorde avec les précédents calculs utilisant la même méthode LDA+U [38, 44, 49, 53, 54], bien que les résultats diffèrent quelque peu selon la méthode utilisée. Cependant, le spectre PDOS pour  $U = 5$  eV, est en meilleur accord avec les calculs de quasi-particules de type GW de Massida *et al* [74] ou basés sur la théorie de la diffusion

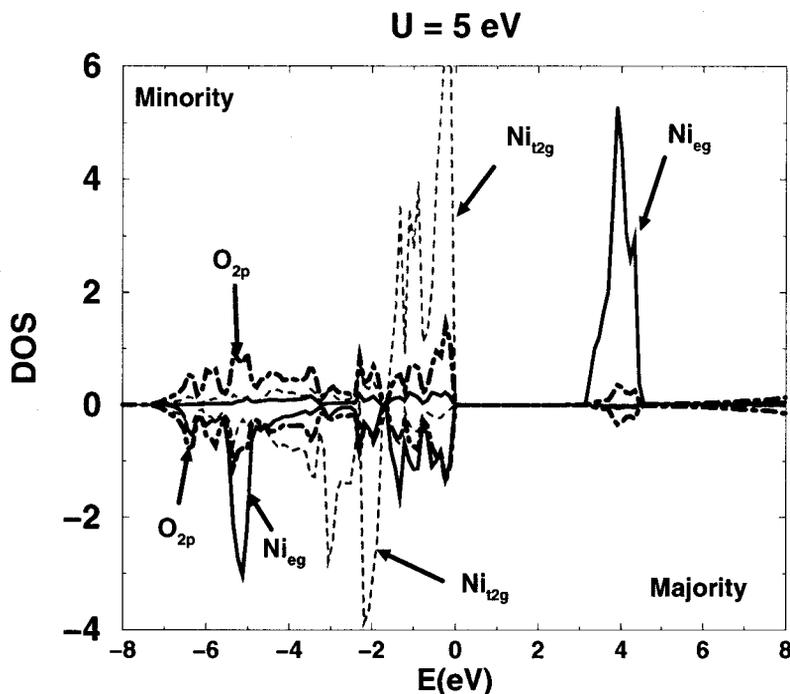


FIG. 3.3 – Densité d'états projetée (PDOS) dans les sphères d'augmentation du nickel  $r_c = 2.1a.u.$  et de l'oxygène  $r_c = 1.7a.u.$ , calculée en LDA+U ( $U = 5 eV$ ). La bande d'énergie interdite calculée est de  $2.8 eV$  et le moment antiferromagnétique de spin de  $1.73 \mu_B$  sont en bon accord avec l'expérience.

à trois corps [75] où les effets dynamiques sont pris en compte. Le haut de la bande de valence est renforcé par la présence d'états  $O2p$ , conférant au gap un caractère mélangé de type transfert de charge et d'excitations  $Ni d \rightarrow d$ . En accord avec d'autres calculs LDA+U, les états  $Ni e_g$  de spin majoritaire sont repoussés vers les plus hautes énergies de liaisons, et la différence entre les états  $e_g^\uparrow$  et  $e_g^\downarrow$  est de  $11 eV$  pour  $U = 8 eV$  et  $8.6 eV$  pour  $U = 5 eV$ . Ici encore le modèle GW produit une valeur d'environ  $9 eV$  pour cette séparation, en bon accord avec nos résultats pour  $U = 5 eV$ .

### 3.3.2 Structure de bande de NiO

Dans le but d'approfondir la structure électronique de NiO, nous avons comparé sur la figure (3.5) les résultats de calcul de structure de bande LSDA et LDA+U ( $U = 5$

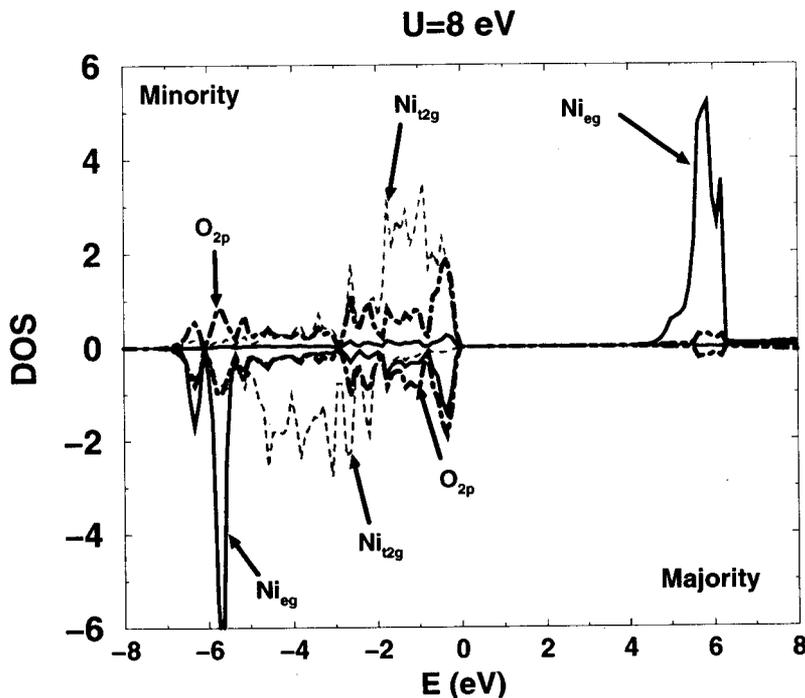


FIG. 3.4 – Densité d'états projetée (PDOS) dans les sphères d'augmentation du nickel  $r_c = 2.1a.u.$  et de l'oxygène  $r_c = 1.7a.u.$ , calculée en LDA+U ( $U = 8 \text{ eV}$ ). La bande d'énergie interdite calculée est de  $4.1 \text{ eV}$  et le moment antiferromagnétique de spin de  $1.83 \mu_B$  sont en bon accord avec l'expérience.

eV), avec les résultats disponibles d'expériences de photo-émission angulaire (ARPES) [64, 65, 66, 67]. L'alignement entre les résultats expérimentaux et théoriques est choisi arbitrairement afin d'ajuster les données expérimentales aux calculs théoriques LDA+U, au haut de la bande de valence pour le point  $\Gamma$ . La structure de bande LSDA qui s'ajuste à celle obtenue en LDA+U dans la région des hautes énergies de liaison, s'étend d'environ 1 eV au-dessus de la structure de bande LDA+U dans la région des faibles énergies de liaison. Ce comportement est en accord avec les résultats de spectroscopie photo-émission de rayons X (XPS) [63], et de spectroscopie d'émission de rayon X (XES) au seuil O  $K\alpha$ [41], qui montrent que la LSDA (et donc la LDA+U) décrit correctement la région des hautes énergies de liaison correspondant aux états 2p de l'oxygène, tandis que la région des états 3d du nickel aux faibles énergies de liaisons en LSDA, est déplacé d'environ 2 eV vers les plus hautes énergies de liaisons. Les états 3d du nickel obtenus en LSDA

doivent donc être déplacés d'environ 2 eV vers les plus hautes énergies de liaisons afin de reproduire les spectres XPS et XES [63, 41]. Par conséquent, la séparation plus faible en LDA+U comparé à LSDA, entre les états  $3d$  du nickel et  $2p$  de l'oxygène correspond à une observation expérimentale et justifie ainsi l'alignement des expériences ARPES avec les bandes LDA+U plutôt que LSDA.

La comparaison entre la structure de bande calculée en LDA+U avec les résultats expérimentaux ARPES de Shen *et al* [64] et de Kuhlenbeck *et al* [67] montrent un accord général très satisfaisant. En particulier, tous les points expérimentaux de Kuhlenbeck dans la région des faibles énergies de liaison  $[-1;0.5]$  eV, correspondent à des bandes calculées en LDA+U, à l'exception des quelques points au milieu de la direction  $\Gamma$ -X à  $-0.5$  eV. Shen *et al.* distinguent 3 composantes de bande dans cette même région et certains de leurs points ne s'accordent pas avec nos résultats LDA+U, en particulier les quelques points à  $-0.5$  eV, dans la première partie de la direction  $\Gamma$ -X. Cependant les autres points coïncident avec les bandes calculées en LDA+U. Dans le domaine d'énergie  $[-3.5;-2]$  eV, on observe une série de points correspondant à deux bandes dans l'expérience de Kuhlenbeck et de ces collaborateurs [67], et à trois bandes dans celle de Shen et de ces collaborateurs [64]. La première bande de plus faible énergie de liaisons dans le domaine  $[-2.5;-2]$  eV, qui est une bande relativement peu dispersive dans les deux expériences est très bien reproduite par les bandes calculées LDA+U sur toute la direction  $\Gamma$ -X. La seconde bande dans ce même domaine d'énergie, commençant à  $-2$  eV au point  $\Gamma$  pour atteindre le point X à  $-3$  eV est également en accord avec les deux expériences, excepté les points proches du point  $\Gamma$ . Dans le domaine d'énergie  $[-4,-3]$  eV, Shen *et al* distinguent une troisième bande non détectée dans les expériences de Kuhlenbeck *et al* et ne s'accorde avec les bandes LDA+U que semi-quantitativement. La région de hautes énergies de liaisons correspondant aux états  $2p$  de l'oxygène est correctement reproduite par nos résultats LDA+U, excepté le repliement de bande à  $-5.5$  eV qui est situé à 1 eV en dessous des points de Shen *et al.* et à 1 eV au-dessus de ceux de Kuhlenbeck *et al.* Néanmoins, Kuhlenbeck *et al.* interprètent cette dernière structure autour de  $-7$  eV, comme étant un état satellite de  $Ni3d$ . Cette dernière structure satellite ne peut être obtenue dans une théorie à un électron. En revanche, dans les approches localisées de telles que les modèles de clusters permettent de décrire ces états de multiplet, mais ne peuvent reproduire la dispersion des

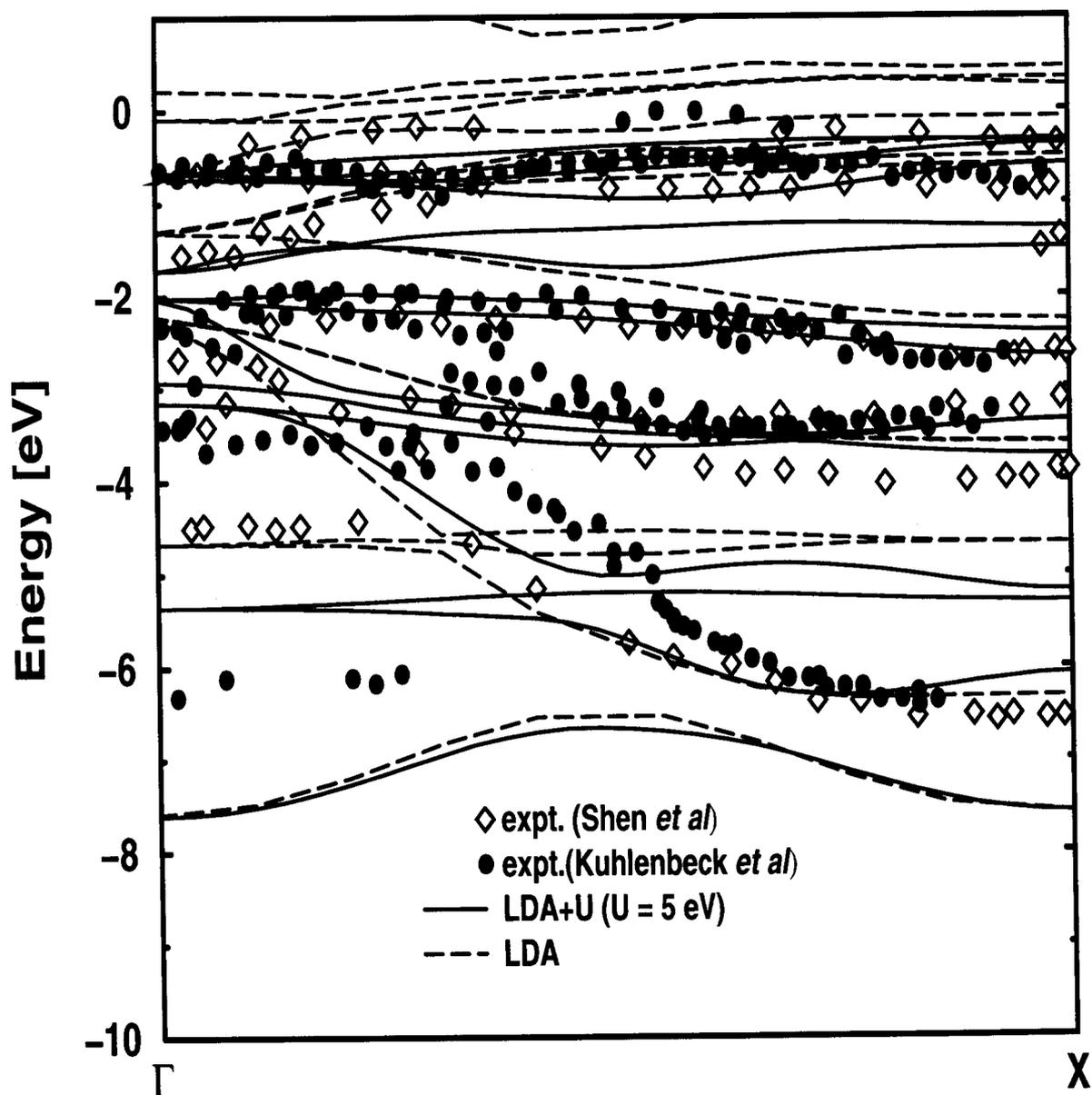


FIG. 3.5 – Structure de bandes de NiO calculée en LSDA et en LDA+U ( $U = 5$  eV) comparée aux expériences de Shen et al [64] et de Kuhlbeck et al [67]

bandes, conséquence des effets d'invariance par translation. Dans le langage de la théorie des multiplets, cet état satellite est interprété comme étant une transition vers l'état final  $d^7$ , c'est-à-dire un trou non-écranté ou vacance électronique sur la couche  $3d$  du nickel. Cette structure satellite d'origine atomique est due aux effets de corrélation à courte portée, associés à l'interaction entre deux ou plusieurs trous en même temps, désigné par les diagrammes 'ladder'. Par conséquent, la méthode LDA+U qui est une méthode de type RPA (random Phase approximation), ne peut espérer décrire ces processus et accéder à cette structure satellite, tout comme ne le peuvent les méthodes de type 'GW' actuellement [73]. Massida et ses collaborateurs [74] ont estimé les effets de la prise en compte de ce satellite dans le spectre de bande calculé. D'après ces auteurs, la formation d'un tel satellite devrait déplacer la bande non dispersive et plate à  $-5.5$  eV (LDA+U), vers les énergies de liaisons plus faibles, en raison du transfert de poids spectral de cette bande vers le satellite. Ainsi la bande plate à  $-5.5$  eV dans le spectre LDA+U se rapprocherait des points expérimentaux de Shen *et al* à  $-4.75$  eV, attribué au repliement de bande due aux interactions magnétiques.

Sur le tableau ci-après (Tab.3.1), nous comparons nos résultats pour le moment magnétique de spin et la bande d'énergie interdite avec les résultats d'autres études théoriques ainsi qu'avec les résultats expérimentaux. Hormis les résultats LSDA, le moment magnétique et la bande d'énergie interdite calculée en LDA+U dans notre étude sont proches des autres résultats théoriques ainsi que de l'expérience. L'introduction de l'interaction de Coulomb pour les calculs LDA+U améliore considérablement l'accord avec l'expérience.

	U (eV)	moment magnétique ( $\mu_B$ )	gap (eV)
Expt.		1.6-1.9 <sup>a,b</sup>	3.2-4.3 <sup>c,d</sup>
LSDA (present)		0.95	0.1
LDA+U (present)	5	1.73	2.8
LDA+U (present)	8	1.83	4.1
LDA+U <sup>e</sup>	8	1.7	3.7
LDA+U <sup>f</sup>	6.2	?	3.0
GW model <sup>g</sup>		1.83	3.1

TAB. 3.1 – Moment magnétique de spin (en  $\mu_B$ ) et bande d'énergie interdite (en eV) théoriques selon différentes études, comparés aux résultats expérimentaux pour NiO. Les auteurs de la référence <sup>f</sup> [47] ne précisent pas la valeur du moment magnétique. <sup>a</sup> Référence[69]. <sup>b</sup> Référence[71]. <sup>c</sup> Référence[60]. <sup>d</sup> Référence[61]. <sup>e</sup> Référence[39]. <sup>f</sup> Référence[47]. <sup>g</sup> Référence[74].

## 3.4 Propriétés optiques de NiO

### 3.4.1 Fonction diélectrique en LSDA

Adler and Wiser [76, 77] ont dérivé, dans l'approximation de la phase aléatoire (RPA), l'expression de la matrice de la fonction diélectrique:

$$\begin{aligned} \epsilon_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}(\mathbf{q}, \omega) = & \delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} - \frac{8\pi}{\Omega|\mathbf{q} + \mathbf{G}||\mathbf{q} + \mathbf{G}'|} \sum_{v,c,\mathbf{k}} \frac{f_0[\epsilon_{c,\mathbf{k}}] - f_0[\epsilon_{v,\mathbf{k}-\mathbf{q}}]}{\epsilon_{c,\mathbf{k}} - \epsilon_{v,\mathbf{k}-\mathbf{q}} + \omega + i\delta} \\ & \times \left\langle \Psi_{c,\mathbf{k}} \left| e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \right| \Psi_{v,\mathbf{k}-\mathbf{q}} \right\rangle \times \left\langle \Psi_{v,\mathbf{k}-\mathbf{q}} \left| e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}} \right| \Psi_{c,\mathbf{k}} \right\rangle \end{aligned} \quad (3.2)$$

où  $\mathbf{G}$  et  $\mathbf{G}'$  sont des vecteurs du réseau réciproque. La somme sur  $v$  et  $c$  s'étend respectivement sur les bandes de valence et de conduction.  $\epsilon_{v,\mathbf{k}-\mathbf{q}}$  et  $\epsilon_{c,\mathbf{k}}$  sont les énergies des bandes de valence  $v$  et de conduction  $c$  pour les vecteurs d'onde  $\mathbf{k} - \mathbf{q}$  et  $\mathbf{k}$ .  $\Omega$  est le volume de la cellule primitive et  $f_0$  est la fonction de distribution de Fermi à température nulle.  $\Psi_{n,\mathbf{k}}$  est la fonction d'onde *All-Electron* du cristal. Si l'on néglige les effets de champs locaux c'est-à-dire si l'on ne considère que les termes  $\mathbf{G} = \mathbf{G}'$  et dans la limite des grandes longueurs d'onde  $q \rightarrow 0$ , la partie imaginaire de la fonction diélectrique de l'équation 3.2

se simplifie[78]:

$$\epsilon_2(\omega) = \lim_{q \rightarrow 0} \sum_{v,c} \sum_{\mathbf{k}} \frac{8\pi^2}{\Omega q^2} \left| M_{v,\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{c,\mathbf{k}} \right|^2 f_{v,\mathbf{k}} (1 - f_{c,\mathbf{k}}) \delta(\epsilon_{c,\mathbf{k}} - \epsilon_{v,\mathbf{k}} - \hbar\omega). \quad (3.3)$$

où l'on a défini les éléments de matrice de transitions interbandes  $M_{v,\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{c,\mathbf{k}}$  donnés par:

$$M_{v,\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{c,\mathbf{k}} = \left\langle \Psi_{v,\mathbf{k}-\mathbf{q}} \left| e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \right| \Psi_{c,\mathbf{k}} \right\rangle \quad (3.4)$$

L'évaluation de ces éléments de matrice est réalisée en faisant apparaître le commutateur d'opérateurs fermioniques  $[H, e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}]_-$  où  $H$  est l'Hamiltonien du système électronique:

$$\begin{aligned} M_{v,\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{c,\mathbf{k}} &= \left\langle \Psi_{v,\mathbf{k}-\mathbf{q}} \left| e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \right| \Psi_{c,\mathbf{k}} \right\rangle = \frac{\left\langle \Psi_{v,\mathbf{k}-\mathbf{q}} \left| (\epsilon_{v,\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \epsilon_{c,\mathbf{k}}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \right| \Psi_{c,\mathbf{k}} \right\rangle}{\epsilon_{v,\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \epsilon_{c,\mathbf{k}}} \\ &= \frac{\left\langle \Psi_{v,\mathbf{k}-\mathbf{q}} \left| H e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} - e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} H \right| \Psi_{c,\mathbf{k}} \right\rangle}{\epsilon_{v,\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \epsilon_{c,\mathbf{k}}} = \frac{\left\langle \Psi_{v,\mathbf{k}-\mathbf{q}} \left| [H, e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}]_- \right| \Psi_{c,\mathbf{k}} \right\rangle}{\epsilon_{v,\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \epsilon_{c,\mathbf{k}}}. \end{aligned} \quad (3.5)$$

Le commutateur impliquant la contribution LSDA  $H^{\text{LSDA}}$  de l'Hamiltonien s'écrit:

$$[H^{\text{LSDA}}, e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}]_- = -\frac{1}{2} [\nabla^2, e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}]_- = -\frac{1}{2} (-2i\mathbf{q}\cdot\nabla + q^2) = -\mathbf{q}\cdot\mathbf{p} + O(q^2). \quad (3.6)$$

Les termes quadratiques et d'ordre supérieur en  $\mathbf{q}$  peuvent être ignorés dans la limite des grandes longueurs d'onde, ce qui est approprié pour les transitions optiques. Dans le formalisme PAW, les éléments de matrice de transition interbandes seront représentés par une somme de trois contributions d'après l'expression 1.58 et s'écrivent:

$$\begin{aligned} \lim_{q \rightarrow 0} M_{v,\mathbf{k}}^{c,\mathbf{k}+\mathbf{q}} &= \left\langle \tilde{\Psi}_{v,\mathbf{k}} \left| -q \mathbf{p} \right| \tilde{\Psi}_{c,\mathbf{k}+\mathbf{q}} \right\rangle \\ &+ \sum_{\Lambda_1, \Lambda_2} \left\langle \tilde{\Psi}_{v,\mathbf{k}} \left| \tilde{p}_{\Lambda_1} \right. \right\rangle \\ &\quad \left[ \left\langle \Phi_{\Lambda_1}^{at} \left| -q \mathbf{p} \right| \Phi_{\Lambda_2}^{at} \right\rangle \left\langle \tilde{p}_{\Lambda_2} \left| \tilde{\Psi}_{v,\mathbf{k}} \right. \right\rangle \left\langle \tilde{\Phi}_{\Lambda_1}^{at} \left| -q \mathbf{p} \right| \tilde{\Phi}_{\Lambda_2}^{at} \right\rangle \right] \\ &\quad \left\langle \tilde{p}_{\Lambda_2} \left| \tilde{\Psi}_{c,\mathbf{k}+\mathbf{q}} \right. \right\rangle \end{aligned} \quad (3.7)$$

Le calcul de la partie imaginaire de la fonction diélectrique est réalisée en utilisant l'expression 3.3. Les vecteurs propres et valeurs propres sont obtenues en suivant la procédure de calcul LDA+U, détaillée dans la section 2.7, mais dans le cas d'un calcul LSDA, en effectuant une seule itération sans prendre en compte la correction de Hubbard. Pour NiO, l'énergie de coupure  $E_{cut}$  qui détermine le nombre de vecteurs  $\mathbf{G}$  du réseau réciproque

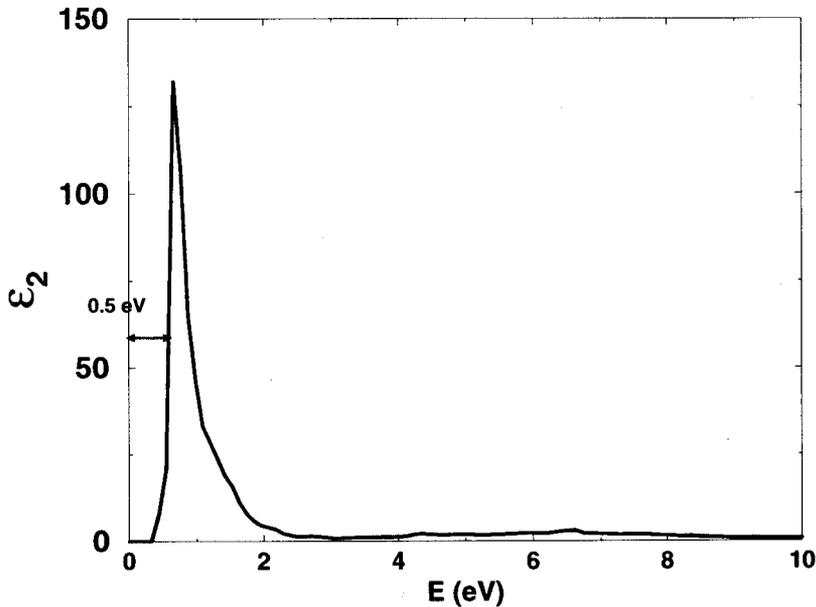


FIG. 3.6 – Partie imaginaire de la fonction diélectrique  $\epsilon_2(\omega)$  de NiO évaluée en LSDA. En comparant à l'expérience (figure 3.7), le gap optique est sous-estimé et le premier pic d'excitation est très intense. Ce pic intense est dû aux transitions entre le haut de la bande de valence de caractère  $O_{2p}$  et le bas de la bande de conduction de type  $Ni_{eg}$ .

utilisé pour décrire la pseudo fonction d'onde  $\tilde{\Psi}_{nk}$  est de 40 Rydberg soit 517 vecteurs  $\mathbf{G}$ . L'intégration dans la zone de Brillouin est réalisée par la méthode des tétraèdres [68] en utilisant 116 points  $\mathbf{k}$  irréductibles. La figure (3.6) représente la partie imaginaire de la fonction diélectrique calculée dans l'approximation de la densité locale de spin LSDA. Le gap optique définit par la position de la première structure, de l'ordre de 0.5 eV est largement sous-estimé par rapport à l'expérience [80] reportée sur la figure 3.7. Ce faible gap illustre ici encore le désaccord entre la LSDA où la bande d'énergie interdite est sous estimée par rapport à l'expérience. En outre, l'intensité de cette structure est beaucoup trop intense comparée à l'expérience. Il apparaît dès lors évident de dépasser l'approximation LSDA pour arriver à une description correcte de la structure électronique de NiO.

### 3.4.2 Fonction diélectrique en LDA+U

Le calcul de la fonction diélectrique dans l'approximation LDA+U, à partir de l'expression 3.3 nécessite l'introduction d'une correction dans l'expression des éléments de matrice de transition interbandes (Eq. 3.7). En effet, dans l'approximation LDA+U la correction de Hubbard introduit un potentiel non-local car dépendant de l'occupation des orbitales  $3d$ . De ce fait, des termes supplémentaires apparaissent dans l'expression du commutateur fermionique entrant dans les éléments de matrice de transitions interbandes [79]. Le commutateur impliquant la contribution non-LSDA  $\bar{H}^U$  (Eq. 2.43) est obtenu de la façon suivante:

$$[H^U, e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}}]_- = -i\mathbf{q}[H^U, \mathbf{r}]_- + O(q)^2 = -i\mathbf{q} \sum_{t,m,m'} V_{m,m',\sigma}^t [P_{m',m}^t, \mathbf{r}]_- + O(q)^2 \quad (3.8)$$

Ensuite, nous utilisons la définition de l'opérateur de projection présentée dans l'équation (2.28)

$$P_{m'',m'}^{a'} |\Phi_{a,\ell,m,\alpha}\rangle = \theta_{\Omega_a}(\mathbf{r}) |\Phi_{a,\ell,m'',\alpha}\rangle \delta_{a,a'} \delta_{\ell,2} \delta_{m,m'}, \quad (3.9)$$

Ainsi l'opérateur de projection change le nombre magnétique quantique d'une onde partielle  $d$ , de  $m$  en  $m''$  et tronque cette onde partielle au-delà du rayon atomique  $\Omega_a$ . Par conséquent, nous obtenons:

$$\langle \Phi_{\Lambda} | [P_{m',m}^a, \mathbf{r}]_- | \Phi_{\Lambda'}^t \rangle = \langle P_{m',m}^{a\dagger} \Phi_{\Lambda} | \theta_{\Omega_a}(\mathbf{r}) \mathbf{r} | \Phi_{\Lambda'} \rangle - \langle \Phi_{\Lambda} | \theta_{\Omega_a}(\mathbf{r}) \mathbf{r} | P_{m,m'}^a \Phi_{\Lambda'} \rangle. \quad (3.10)$$

Finalement, on obtient l'expression des éléments de matrice pour des transitions dipolaires dans le formalisme PAW avec la correction de Hubbard LDA+U:

$$\begin{aligned} \lim_{q \rightarrow 0} M_{v,\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{c,\mathbf{k}} &= \frac{-\mathbf{q}}{(\epsilon_{v,\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \epsilon_{c,\mathbf{k}})} \left\{ \langle \tilde{\Psi}_{v,\mathbf{k}} | \mathbf{p} | \tilde{\Psi}_{c,\mathbf{k}} \rangle + \sum_{\Lambda,\Lambda'} \delta_{a,a'} \langle \tilde{\Psi}_{v,\mathbf{k}} | \tilde{p}_{\Lambda} \rangle \left[ \langle \Phi_{\Lambda} | \mathbf{p} | \Phi_{\Lambda'} \rangle - \langle \tilde{\Phi}_{\Lambda} | \mathbf{p} | \tilde{\Phi}_{\Lambda'} \rangle \right] \right. \\ &\quad \left. + i \sum_{m,m'} V_{m,m'} (\langle P_{m,m'}^{a\dagger} \Phi_{\Lambda} | \theta_{\Omega_a}(\mathbf{r}) \mathbf{r} | \Phi_{\Lambda'} \rangle - \langle \Phi_{\Lambda} | \theta_{\Omega_a}(\mathbf{r}) \mathbf{r} | P_{m,m'}^a \Phi_{\Lambda'} \rangle) \right\} \langle \tilde{p}_{\Lambda'} | \tilde{\Psi}_{c,\mathbf{k}} \rangle \end{aligned} \quad (3.11)$$

La différence entre les fonctions d'onde  $|\tilde{\Psi}_{v,\mathbf{k}}\rangle$  et  $|\tilde{\Psi}_{v,\mathbf{k}-\mathbf{q}}\rangle$  peut être ignorée puisqu'elle ne contribue que dans les termes proportionnels à  $q^2$  qui sont négligés dans la limite des grandes longueurs d'onde.

### 3.4.3 Spectres optiques de NiO

La figure 3.7 présente la partie imaginaire de la fonction diélectrique calculée dans l'approximation LDA+U pour deux valeurs de  $U$  de 5 et 8 eV, ainsi que le spectre optique expérimental [80]. Contrairement à l'approximation de la densité locale de spin,

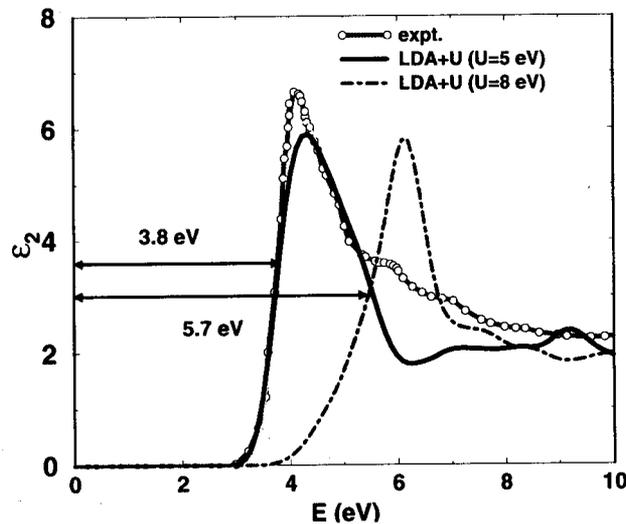


FIG. 3.7 – Partie imaginaire de la fonction diélectrique de NiO calculée en LDA+U pour  $U = 5$  eV (ligne solide) et pour  $U = 8$  eV (ligne pointillée) comparée à l'expérience (point) [80]. Les spectres calculés ont été convolués par des gaussiennes de 0.3 eV de largeur à mi-hauteur. Le spectre théorique s'accorde le mieux avec l'expérience pour une valeur de  $U$  de 5 eV. La contribution majeure des transitions interbandes responsables de la première structure, provient des états du haut de la bande de valence de caractère  $O_{2p}$  vers les états de conduction de caractère  $Ni_{eg}$ .

les spectres calculés sont en meilleur accord avec l'expérience. En particulier, pour une valeur intermédiaire de l'interaction de Hubbard  $U$  de 5 eV, le spectre optique calculé est en excellent accord avec l'expérience. Le seuil d'absorption à 3.0 eV, ainsi que le gap optique de 3.8 eV est en très bon accord avec le spectre expérimental [80], et la valeur donnée par des expériences de spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons (EELS) [81]. La position ainsi que la force d'oscillateur de la première structure sont également bien reproduites en LDA+U pour  $U = 5$  eV. En revanche pour des énergies d'excitation plus importantes, l'accord avec l'expérience devient seulement qualitatif. La détérioration de

l'accord entre les spectre calculés et l'expérience pour les hautes énergies d'excitation provient du fait que la LDA+U, bien qu'incorporant une partie des effets de corrélation de l'interaction intrasite, reste une théorie de champ-moyen et ne peut à se titre prétendre décrire les hautes excitations où les effets dynamiques ne peuvent être négligés. A notre connaissance, aucun calcul incluant les effets excitoniques n'a été réalisés à ce jour[87].

Une valeur plus élevée de l'interaction de Hubbard de 8 eV, habituellement utilisée dans les calculs LDA+U pour NiO, produit un gap optique plus important de 5.5 eV environ en désaccord avec l'expérience. Ainsi, bien que plusieurs valeurs pour l'interaction de Hubbard entre 5 et 8 eV, puissent reproduire l'état fondamental de NiO, seule une valeur de  $U$  de 5 eV permet de reproduire correctement à la fois l'état fondamental ainsi que le spectre optique de NiO. Dudarev *al* [47], ont également reporté qu'une valeur réduite de l'interaction de Coulomb  $U = 6.2$  eV permettait de reproduire le paramètre de réseau expérimental ainsi que le spectre de perte d'énergie d'électrons (EELS).

### 3.4.4 Analyse des transitions optiques de NiO

L'analyse des transitions optiques responsables de la première structure dans le spectre optique de NiO entre 4.1 et 4.4 eV, révèlent que 40.2% de l'intensité du pic provient de la contribution de la transition de la bande 15 (second bande occupée la plus élevée) à la bande 17 (bande de conduction de plus basse énergie), 36.2% de la transition 16→18, et 15.9% de la transition entre les bandes 16→17. Afin d'analyser le caractère des états initiaux et finaux de plus grande contribution dans les transitions interbandes, nous avons calculé la structure de bande suivant plusieurs directions de haute symétrie, associée à la densité d'états correspondant aux états contribuant au premier pic optique (bande 15 à 18) (figure 3.8). Sur la figure 3.8, plusieurs transitions interbandes responsables de la première structure de la partie imaginaire de la fonction diélectrique ont été révélées et sont désignées par des flèches verticales. Sur la figure 3.9, est représentée la densité de charge dans le plan (001), des états initial et final  $\Psi_{n\mathbf{k}}$  pour la transition entre les bandes 16 (bande occupée de plus haute énergie) et 18 (seconde bande vide de plus basse énergie) au point de la zone de Brillouin  $\mathbf{k} = (\frac{127}{120}, \frac{127}{360}, \frac{\sqrt{3}}{90})\frac{\pi}{a}$  situé entre les points de haute symétrie  $\mathbf{K}$  et  $\mathbf{U}$ , et pour laquelle l'élément de matrice transition optique est parmi les plus importants. Le plan (001) considéré est de 15.72 Bohr de coté, soit un doublement

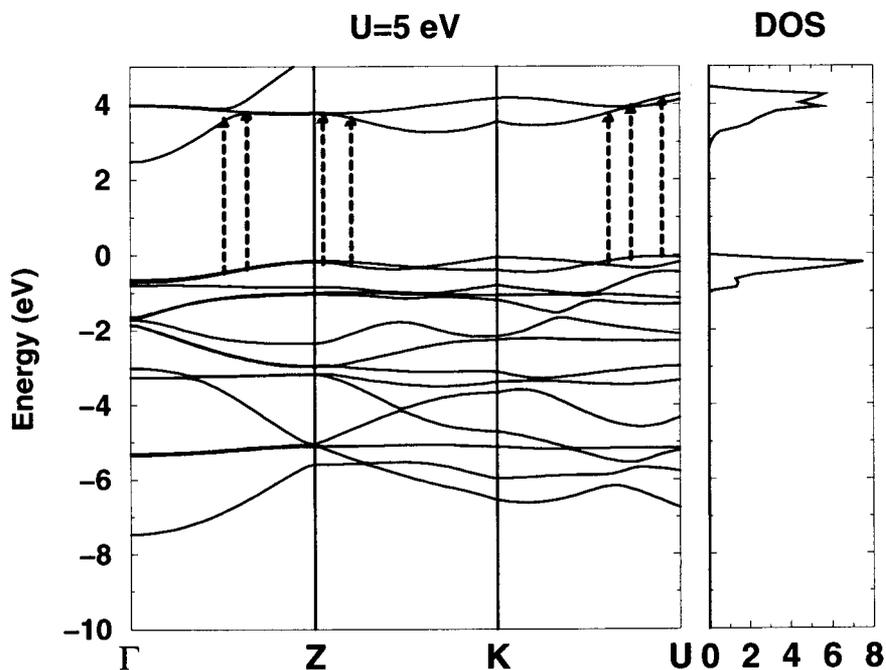


FIG. 3.8 – *Figure de gauche: structure de bande de NiO calculée en LDA+U pour  $U = 5$  eV pour différentes directions de haute symétrie de la zone de Brillouin. Figure de droite: Densité d'états projetée pour les états initiaux et finaux responsables de la première structure de la partie imaginaire de la fonction diélectrique. Les transitions interbandes entre bandes parallèles contribuant le plus au premier pic du gap optique, sont indiquées par des flèches.*

par rapport au plan de la cellule conventionnelle. La figure 3.9 révèlent très clairement la symétrie des états à l'origine du gap optique. On constate que l'état initial est un mélange d'états  $2p$  de l'oxygène et d'états  $3d$  du nickel. En revanche, l'état final de la transition est exclusivement composé d'états  $3d$  du Nickel, en accord avec le fait que la bande de conduction est majoritairement composé d'états  $3d$  du nickel de symétrie  $e_g$ . Puisque les éléments de matrice de transition interbandes ont été évalué dans l'approximation dipolaire,  $\Delta\ell = \pm 1$ , les transitions responsables du gap optique sont des transitions entre les états  $2p$  de l'oxygène et les états  $3d$  du nickel, résultant d'excitations de type transfert de charge. Notre interprétation diffère de celle avancée par Fujimori et Minami [82, 83]. Ces derniers, en utilisant une méthode de cluster métal-ligand en tenant compte de de

l'interaction de configurations, assimilent les transitions au seuil d'absorption comme des transitions  $d \leftarrow d$ . L'inconvénient majeur des calculs basés sur les clusters, est qu'on ne peut décrire le caractère délocalisé des orbitales  $2p$  de l'oxygène dû aux effets de symétrie de translation. D'un autre coté, une étude plus ancienne basée sur des calculs de structure de bande par Messick *et al* [84] interprètent la première structure dans le spectre optique à un électron comme étant due aux transitions interbandes entre les états  $3d$  du nickel vers les états  $4s$  du nickel. Cette interprétation n'est pas correcte puisque les états  $4s$  du nickel sont situés bien au-dessus de la bande de valence (au-delà de 8 eV) [85], et seules les transitions quadripolaires sont autorisées entre les états  $3d$  et  $4s$ , ce qui tendrait à réduire de façon significative l'intensité du pic.

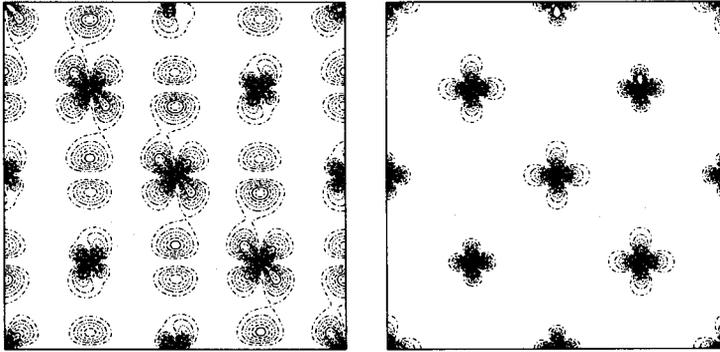


FIG. 3.9 – *Densité de charge par spin de l'état initial de la plus haute bande de valence (16) à gauche et l'état final de la seconde plus basse bande de conduction (18) à droite, au point  $\mathbf{k} = (\frac{127}{120}, \frac{127}{360}, \frac{\sqrt{3}}{90})\frac{\pi}{a}$ , situé entre les points de haute symétrie  $K$  et  $U$ , pour lequel la valeur de la force de l'oscillateur est la plus importante. La figure illustre bien le type de transitions interbandes responsables du premier pic dans le gap optique de NiO qui sont dues aux transitions électroniques autorisées entre les états initiaux  $2p$  de l'oxygène et  $3d$  du nickel.*

## 3.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté nos résultats LSDA et LDA+U concernant la structure électronique de NiO. Nous retrouvons les résultats d'autres études théoriques sur NiO [38, 47, 74], qui montrent que l'inclusion des effets de corrélation pour les électrons  $d$  du nickel améliore considérablement les résultats LSDA et permet de reproduire les propriétés électroniques de NiO observées expérimentalement [60, 64, 67].

L'état fondamental a été évalué en LSDA et LDA+U en utilisant une valeur intermédiaire  $U$  de 5 eV, et une valeur plus grande de 8 eV. L'introduction de l'interaction de Coulomb  $U$  ouvre une bande d'énergie interdite entre les états de valence et les états de conduction d'autant plus importante, que la valeur de  $U$  est élevée. En LDA+U les états  $d$  du nickel de la bande de valence sont repoussés vers les plus hautes énergies de liaison, augmentant ainsi la proportion d'états  $p$  de l'oxygène au haut de la bande de valence. Ainsi, la bande d'énergie interdite est de type transfert de charge pour  $U$  égale à 8 eV, tandis qu'on obtient un mélange transfert de charge-isolant de Mott, pour une valeur de  $U$  de 5 eV.

Le calcul de la partie imaginaire de la fonction diélectrique pour la valeur intermédiaire  $U$  de 5 eV est en excellent accord avec le spectre optique expérimental [80], pour les faibles énergies d'excitation. Dans ce cas, les transitions interbandes à l'origine du gap optique sont des transitions de type transfert de charge entre les états  $p$  de l'oxygène du haut de la bande de valence vers les états  $d$  du nickel de la bande de conduction, En revanche, pour une valeur plus importante  $U$  de 8 eV, le spectre optique calculé est déplacé vers les plus hautes énergies d'excitation, détériorant l'accord avec l'expérience.

Dans le prochain chapitre nous étudions les propriétés structurales et électroniques des surfaces de NiO (001) et O-(111)p(2×2). Pour se faire, nous avons utilisé notre implémentation LDA+U dans le formalisme PAW, avec la valeur de l'interaction de Coulomb  $U$  de 5 eV qui nous a permis de reproduire l'état fondamental et les faibles énergies d'excitation de NiO massif.



# Chapitre 4

## Propriétés électroniques et structurales des surfaces (001) et (111) de NiO

### 4.1 Introduction

Les surfaces polaires sont instables à cause du potentiel électrostatique divergent. Ces surfaces doivent donc subir d'importants effets de reconstruction afin d'être stabilisées. Récemment, Lacmann [97] et Wolf [98] ont prédit que ces surfaces pouvaient être stabilisées par une reconstruction octopolaire  $p(2\times 2)$  particulière, qui annule la divergence du champ électrique. De récents résultats expérimentaux ont révélé une telle reconstruction octopolaire pour la surface NiO (111) sur un substrat d'or (Au(111)) par STM [101], GIXD [104] ou LEED [102]. Cette reconstruction de surface a également été observée sur un substrat de nickel (Ni(100) et Ni(111)) par LEED [105], HREELS [106] ou LEED [107]. Cependant, la détermination précise des caractéristiques de la surface NiO-(111) $p(2\times 2)$  est difficile expérimentalement.

Les développements récents de méthodes de calcul de structure électronique combiné à une optimisation de la géométrie, ont ouvert la voie à l'étude des phénomènes en surface à l'échelle microscopique. La méthode PAW qui est une méthode *ab-initio* de calcul de structure électronique, permet également d'effectuer des calculs de dynamique moléculaire. Cette caractéristique en fait une méthode de choix puisqu'il est alors possible

d'accéder aux propriétés structurales et électroniques des surfaces.

L'approximation LDA+U permet de remédier à certaines déficiences de la LSDA pour décrire les propriétés électroniques des composés comportant des électrons  $d$  ou  $f$  en couche ouverte comme les oxydes de métaux de transition de fin de série, les lanthanides ou les actinides. Néanmoins se pose la question de la validité de la méthode LDA+U quant à la description des propriétés structurales de ces matériaux.

Anisimov *et al* [88] ont étudié les effets polaroniques pour les composés  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  et  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ . Ces auteurs montrent que pour ces composés, la fréquence du mode de vibration de pulsation des phonons calculée en LDA+U est en meilleur accord avec l'expérience qu'elle ne l'est en LSDA. Liechtenstein *et al* [48] ont montré également que la polarisation des orbitales dans la méthode LDA+U dans une version rotationnellement invariante, permettait de révéler une distorsion de Jahn-Teller pour le composé perovskite  $\text{KCuF}_3$ , contrairement à l'approximation LSDA. Pour la phase  $\delta$  du plutonium, la LDA sous estime le volume d'équilibre de l'ordre de 25%. J. Bouchet *et al* [90] ont montré que la méthode LDA+U permettait de restaurer l'accord avec l'expérience, puisque alors la différence entre le volume d'équilibre expérimental de  $24.9\text{\AA}^3$  et le volume calculé, est inférieure à 2%. Dudarev *et al* [47], en appliquant la méthode LDA+U à NiO, ont montré que l'introduction d'une correction de Hubbard pour les états  $d$  localisés, permettait un meilleur accord avec l'expérience pour décrire les paramètres structuraux, par rapport à la LSDA. En particulier, ces derniers auteurs montrent que pour une valeur de l'interaction de Coulomb de 6.2 et 8 eV respectivement, le paramètre de réseau calculé de 4.19 et 4.22 Å, se rapprochait de la valeur expérimentale à température ambiante de 4.17Å, alors que la LSDA prédit une valeur plus faible de 4.08Å. En outre, les auteurs précédents montrent que les valeurs LSDA des constantes élastiques ainsi que l'énergie de cohésion, sont améliorées en LDA+U et se rapprochent des valeurs expérimentales. On peut donc conclure que la méthode LDA+U permet de reproduire la structure électronique ainsi que les paramètres structuraux de NiO et par conséquent peut être considérée comme une méthode de choix pour étudier les propriétés électroniques et structurales des surfaces de NiO.

Nous avons calculé les effets de reconstruction qui stabilisent davantage les surfaces NiO(001) et (111)p(2×2) terminée par un plan d'atomes d'oxygène. Nous avons également

calculé la structure électronique correspondante de ces surfaces. Cette étude a été réalisée en utilisant la méthode PAW avec l'implémentation LDA+U pour une valeur de  $U$  de 5 eV.

Ce chapitre commence par une discussion des techniques générales utilisées pour simuler les surfaces. En raison de la taille des structures des surfaces ainsi que de leur complexité, les ressources informatiques nécessaires pour des calculs *ab-initio* de ces systèmes sont importantes<sup>1</sup>. Par conséquent, plusieurs techniques telles que le modèle de *slab* ont été développées pour simuler les surfaces. Ensuite, nous développerons les outils permettant de rapprocher les résultats théoriques aux expériences de microscopie à effet tunnel. Enfin, nous présenterons nos résultats concernant les propriétés structurales et électroniques des surfaces NiO (001) et (111)-p(2×2) terminée par un plan d'oxygène de l'oxyde de nickel.

## 4.2 Modèle de *slab* répété et terminaison de surface

Dans le premier chapitre, destiné à introduire les approximations de base ainsi que la méthode employée, nous avons montré que la méthode PAW était conçue afin de tirer largement avantage d'un formalisme basé sur les ondes planes. L'inconvénient majeur de l'utilisation d'un ensemble de fonctions de base telles que les ondes planes, est que le système étudié doit posséder une symétrie de translation dans les trois directions ( $x, y, z$ ), tel que les cristaux considérés infinis à l'échelle microscopique. La méthode PAW semble *a priori* inadaptée pour les systèmes à symétrie réduite comme les surfaces (2 dimensions), les chaînes (1 dimension) ou bien encore les clusters ou agrégats (0 dimension). Le problème de l'étude des surfaces, peut néanmoins être surmonté, par l'introduction de quelques approximations simplificatrices. Pour cela, on modélise la surface, qui contient un nombre "semi-infini" de plans cristallographiques, par un empilement fini de plans atomiques appelé *slab*, orienté de telle sorte que le plan de surface soit parallèle au plan ( $x, y$ ) et donc perpendiculaire à l'axe  $z$ . Le système doit être globalement neutre pour réduire les interactions électrostatiques entre les images périodiques. Afin de reproduire la

---

1. L'ensemble de notre étude sur les surfaces de NiO a nécessité environ 40000 heures de calculs sur supercalculateur IBM SP2 à architecture parallèle au CINES, en plus des quelques milliers d'heures de test consommées sur IBM RS6000 à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg.

périodicité suivant l'axe  $z$ , le *slab* est répété infiniment, en séparant deux *slabs* consécutifs par un espace vide. Ainsi, le dernier plan du *slab* peut être considéré comme la dernière monocouche d'atomes, représentant la surface du système étudié. Afin de représenter le système "semi-infini" que constitue la surface, il est nécessaire que l'épaisseur du *slab*, c'est-à-dire le nombre de plans cristallographiques à prendre en compte, soit suffisante pour que l'on retrouve approximativement les propriétés du système cristallin dans l'un des plans du *slab*. Le résultat de cette construction illustrée sur la figure (4.1), est donc un super-réseau infini composé successivement d'un empilement de plans atomiques représentant le matériau, et d'un espace vide.

La cellule élémentaire de cette alternance infinie de *slabs* et d'espaces vides de séparation,

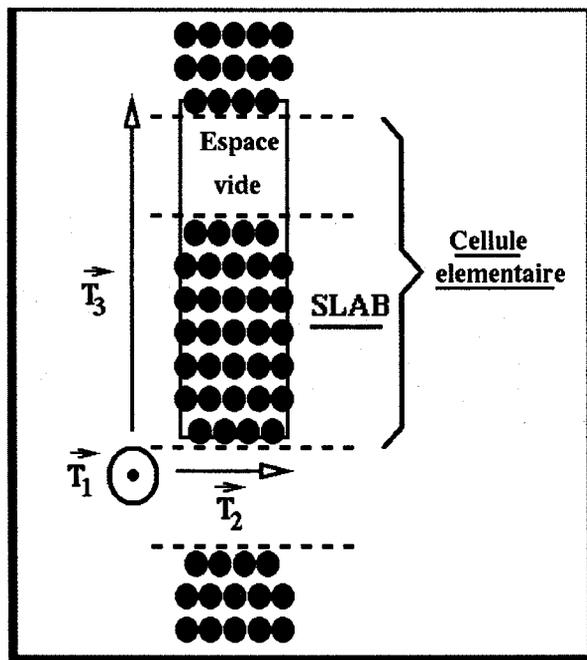


FIG. 4.1 – Représentation schématique de la cellule élémentaire en structure *slab* pour simuler les surfaces. La rupture de la périodicité suivant la perpendiculaire à la surface est obtenue par l'introduction d'un espace vide entre les extrémités du *slab* représentant la surface.

est appelée supercellule [91]. Afin de simuler au mieux la surface, l'espace vide entre deux *slabs* doit être suffisamment conséquent pour supprimer toute interaction mutuelle entre eux. Se pose en outre le problème du nombre de plans atomiques constituant le *slab* et simulant le système "semi-infini", ainsi que le choix du plan censé représenter les propriétés

du système cristallin. Typiquement la cellule élémentaire est composée de quelques plans atomiques (une dizaine pour les calculs *ab-initio* avec relaxation) dont quelques-uns sont maintenus fixes afin d'imposer les propriétés du système cristallin. Il existe cependant plusieurs possibilités, dans le choix de ces plans fixes. Une première solution consiste à les placer à l'une des extrémités du *slab*, et la surface étudiée est représentée par les plans atomiques à l'autre extrémité du *slab*. Ainsi, la géométrie de l'environnement cristallin est imposée sur un plan d'une face du *slab*, et tous les autres atomes du *slab* sont autorisés à relaxer pour atteindre la configuration de l'état fondamental de la structure. Cependant, pour que cette méthode soit valable, la surface étudiée doit être une surface non-polaire, c'est-à-dire que le motif ne doit pas exhiber de moment dipolaire perpendiculairement à la surface. En effet, l'existence d'un moment dipolaire va engendrer une contribution électrostatique importante non désirable, du fait de l'interaction du *slab* avec les images électrostatiques périodiques des autres *slabs* de la supercellule. Puisque la surface (111) de NiO possède un tel moment dipolaire, dû à l'alternance de plans d'atomes de nickel et de plans d'atomes d'oxygène, cette méthode fut rejetée pour modéliser les surfaces que nous voulons étudier.

Une seconde approche consiste à placer ces plans fixes, au milieu du *slab*. Dans ce cas, la reconstruction de la surface se trouve dupliquée à chaque extrémité du *slab*. Ce type de *slab* possède en outre l'avantage de réduire grandement les interactions électrostatiques entre *slabs*. Pour ces raisons, cette structure correspond à la modélisation retenue dans notre travail pour simuler les différentes surfaces de l'oxyde de nickel.

### 4.3 Classification des surfaces

Une surface apparaît donc comme une rupture de périodicité dans une direction donnée de l'empilement de plans cristallographiques. A partir d'un système cristallin, il existe par conséquent, plusieurs directions possibles pour tronquer la surface et donc couper le cristal. Cependant pour un matériau donné, les surfaces correspondant à différentes orientations ne sont pas toutes équivalentes et en particulier ne présentent pas la même stabilité. Les forces électrostatiques prépondérantes qui interviennent en physique du solide, sont responsables de la cohésion des différents édifices cristallins et structures observées. Les

oxydes isolants sont constitués d'au moins deux types d'ions portant des charges de signe opposé. Par suite, les effets électrostatiques seront importants pour ces systèmes, tels que les oxydes de métaux de transition et en particulier l'oxyde de nickel. Aussi est-il intéressant de classifier les différentes surfaces correspondant à l'orientation de la surface et la coupe du cristal qui a été réalisée, d'après les caractéristiques électrostatiques de la surface. Tasker [92] a proposé de classifier les surfaces en trois catégories, illustrées sur la figure (4.2) qui permettent d'apprécier la stabilité relative des surfaces:

- surface de type 1: pour lesquelles chaque plan parallèle à la surface est globalement neutre. En outre, l'arrangement des plans de ces surfaces est tel que le moment dipolaire total du motif soit identiquement nul. Pour NiO, cette situation se rencontre pour les surfaces orientées suivant les directions (001) et (110), pour lesquelles chaque plan contient autant d'anions que de cations.
- surface de type 2 se rencontrent dans le cas où les anions et cations ne sont pas coplanaires chargeant ainsi les plans. Toutefois, la séquence des plans est telle que le moment dipolaire total du motif est nul. Ce type de surface ne s'obtient pas à partir de la structure NaCl dans laquelle cristallise NiO, mais existe pour la surface (110) du rutile terminée par des oxygènes pontants, ou la surface (111) de la structure fluorite terminée par des anions.
- surface de type 3 appelée surface polaire. Dans ces surfaces, le motif exhibe un moment dipolaire non nul dû à l'alternance de plans chargés d'anions et de cations. Les faces (111) de la structure NaCl et donc NiO présentent cette caractéristique.

Ces considérations électrostatiques et cette classification vont nous permettre d'appréhender la stabilité des surfaces étudiées ici et de construire le plus intelligemment la cellule élémentaire et les slabs qui les modélisent.

## 4.4 Stabilité des surfaces: énergie de surface

La stabilité d'une surface est déterminée par l'énergie de surface. L'énergie de surface est l'énergie nécessaire pour séparer le cristal en deux surfaces libres. Dans le cas d'une

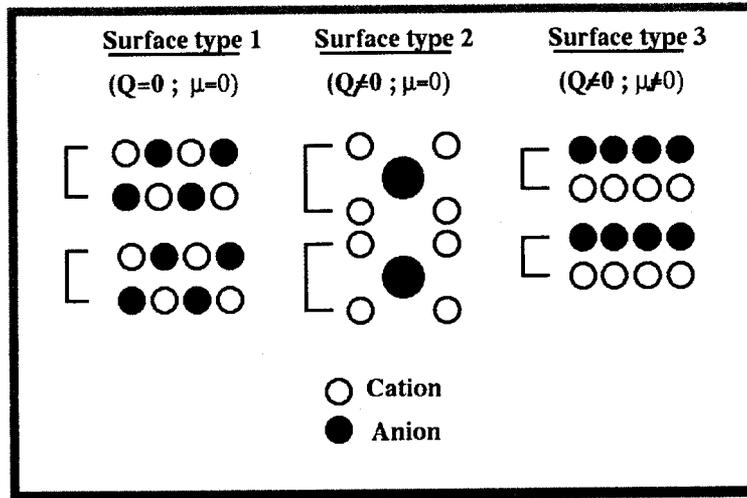


FIG. 4.2 – Classification des surfaces d'isolants selon Tasker [92].  $Q$  représente la charge globale du motif et  $\mu$  est le moment dipolaire du motif

surface avec un seul type d'atomes, l'énergie de surface s'écrit [92, 93]:

$$E_s = (\text{Energie de cohésion du Slab}) - (\text{Nombre d'atomes}) \times (\text{Energie de cohésion par atomes du système cristallin infini}) \quad (4.1)$$

Cette énergie de surface ainsi définie représente l'excès d'énergie, par rapport au bulk, associé à la création de la surface. En d'autres termes, cette énergie de surface correspond à la perte de stabilité par rapport au bulk, due à la rupture de liaisons à la surface. Ainsi, une faible énergie de surface correspondra à une surface dont la stabilité est proche du bulk et donc d'autant plus stable. En revanche, une énergie de surface importante traduira l'instabilité d'une surface, susceptible de se réorganiser, par des mécanismes de reconstruction et relaxation, afin de se stabiliser. Bertaut [94] a montré que lorsqu'il existe un moment dipolaire dans la cellule primitive, perpendiculaire à la surface, l'énergie de surface diverge et devient infinie. Par conséquent de telles surfaces ne peuvent exister en l'état. L'existence de ces surfaces dipolaires, est associée à l'adsorption d'atomes en surface, la création de facettes ou bien encore la présence de défauts. Dans notre cas pour les surfaces de NiO avec deux espèces chimiques, modélisée par un slab, l'énergie de surface devient:

$$E_s = \frac{1}{2} \left[ E^{slab} - N_{\text{NiO}}^{slab} \times E_{\text{NiO}}^{bulk} \right], \quad (4.2)$$

$E^{slab}$  est l'énergie totale de notre slab représentant la surface étudiée.  $E_{NiO}^{bulk}$  est l'énergie de cohésion par formule unité NiO dans le cristal, et  $N_{NiO}^{slab}$  est le nombre de formule NiO dans notre slab. Le facteur  $\frac{1}{2}$  provient du fait que dans notre modélisation de la surface par un slab, nous avons créé deux surfaces, à chaque extrémité du slab.

## 4.5 Densités d'états locales et image électronique STM et STS

Dans ce chapitre, nous présentons les détails relatifs au calcul de densité d'états locale (LDOS) pour les surfaces. Nous montrerons tout d'abord que la densité d'états locale peut être reliée directement aux résultats des expériences de microscopie à effet tunnel (STM) pour Scanning Tunneling Microscopy en abréviation anglo-saxonne, ou de spectroscopie à effet tunnel (STS).

### 4.5.1 Relation entre LDOS et STM

Sous certaines approximations, le courant tunnel mesuré dans les expériences STM peut être simplement relié à la densité d'états locale. La densité d'états locale est définie par:

$$g(E, \mathbf{r}) = \sum_{\text{états } i} |\Psi_i(\mathbf{r})|^2 \delta(E - E_i) \quad (4.3)$$

ou la somme sur les états  $i$  correspond à une somme sur tous les états d'indice de bande  $n$  et de vecteurs d'onde  $\mathbf{k}$ . Le courant tunnel est donné par[95]:

$$I_{STM} = 2\pi \sum_{\text{états } i,j} f(E_i) [1 - f(E_j + V)] |M_{i,j}|^2 \delta(E_i - E_j) \quad (4.4)$$

avec  $f(E_i)$  l'occupation de l'état  $i$  de la pointe, et  $E_i, E_j$  sont les énergies des états  $i$  et  $j$  de la pointe et la surface étudiée, respectivement.  $M_{i,j}$  est l'élément de matrice du courant tunnel défini par:

$$M_{i,j} = \frac{1}{2} \int d\vec{S} (\Psi_i^* \nabla \Psi_j - \Psi_j^* \nabla \Psi_i) \quad (4.5)$$

Dans la limite des températures faibles et pour de faibles voltages, le courant tunnel se réduit à

$$I_{STM} = 2\pi V \sum_{i,j} |M_{i,j}|^2 \delta(E_i - E_f) \delta(E_f - E_j) \quad (4.6)$$

Et dans le cas d'une pointe idéale, parfaitement localisée et non-intrusive, cette expression se réduit à nouveau:

$$I_{STM} \propto g(E, \mathbf{r}) = \sum_{\text{états } i} |\Psi_i(\mathbf{r})|^2 \delta(E - E_i) \quad (4.7)$$

D'un autre coté, la densité d'états locale peut être reliée au signal mesuré dans les expériences STS. Feenstra [96] a montré que la densité d'états locale peut être approximée par la conductance différentielle normalisée:

$$g(V_s + E_f) \sim \left. \frac{d(\ln I)}{d(\ln V)} \right|_{V=V_s} \quad (4.8)$$

où  $V_s$  est le voltage appliqué à l'échantillon et  $E_f$  est l'énergie de Fermi de l'échantillon.

### 4.5.2 LDOS et simulation STM

Dans le formalisme PAW, il est relativement aisé de générer les densités d'états locales et les densités de charge. A partir d'un calcul PAW convergé, nous obtenons la configuration atomique de l'état fondamental, ainsi que les fonctions d'onde monoélectroniques  $\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ . Ces fonctions d'onde dans l'espace réel sont distribuées sur une grille suivant les vecteurs de translation du système. Si la surface est bien définie perpendiculairement à l'un de ces vecteurs de translation, il est dès lors facile de représenter en surface la densité de charge ou la densité d'états locale pour une énergie précise. Une représentation d'une isosurface de la densité d'états est ainsi essentiellement équivalente, d'après l'équation (4.7), à une topographie à courant constant obtenu en STM. Au contraire, une représentation de la densité d'états pour une hauteur constante au-dessus de la surface fournit une fonction qui est similaire à une image STS.

## 4.6 Etude de la surface (001) de NiO

### 4.6.1 Modélisation de la surface (001)

La surface (001) de NiO, qui est une surface de type 1 selon la classification de Tasker [92], a été modélisée dans notre étude par une cellule élémentaire avec un slab de 7 plans atomiques, soit 14 atomes de nickel et 14 atomes d'oxygène, et un espace vide correspondant à 6 plans, soit une distance inter-slab de 23.58 a.u. Chaque plan atomique contient donc autant d'atomes d'oxygène que d'atomes de nickel et s'en trouve donc globalement neutre. Afin d'imposer la géométrie du système cristallin pour les plans intérieurs, nous avons fixé les 3 plans centraux du slab, laissant relaxer les autres atomes. L'empilement des plans cristallographiques correspond à celui du système cristallin suivant la direction (001), avec le paramètre de réseau expérimental du volume  $a_0$  égale à 7.86 a.u., soit 4.166 Å. Si l'on tient compte de l'ordre antiferromagnétique engendré par les atomes de nickel, le slab n'est pas parfaitement symétrique et ne possède pas de centre d'inversion, puisque l'empilement suivant la direction (001) est alors de type **(ABC)**. Toutefois, d'un point de vue électrostatique, c'est-à-dire en ne considérant que la charge portée par chaque atome, les deux atomes de métal de transition pour les deux directions de spin sont parfaitement équivalents. Ainsi, le slab construit possède un centre d'inversion ce qui réduit grandement les interactions électrostatiques dipolaires entre les slabs. La cellule élémentaire utilisée pour simuler la surface (001) de NiO, commune aux monoxydes de métaux de transition MnO, FeO, et CoO est représentée sur la figure schématique (4.3) ci-après. La position des atomes du slab simulant la surface (001) est donné dans le tableau (4.2). Dans notre simulation de la surface (001) de NiO, nous avons utilisé 4 points  $\mathbf{k}$  dans la zone de Brillouin, parallèles au plan de la surface. Le nombre de vecteurs du réseau réciproque pris en compte pour décrire la pseudo fonction d'onde  $\tilde{\Psi}_{n\mathbf{k}}$  est de 4069.

	pos1	pos2	pos3	pos4
bulk	(0,0)	$(\frac{a_0}{2}, 0)$	$(\frac{a_0}{2}, \frac{a_0}{2})$	$(a_0, \frac{a_0}{2})$

TAB. 4.1 – *Projection sur le plan (001) des positions atomiques.  $a_0 = 7.86a.u.$  est le paramètre de réseau du système cristallin.*

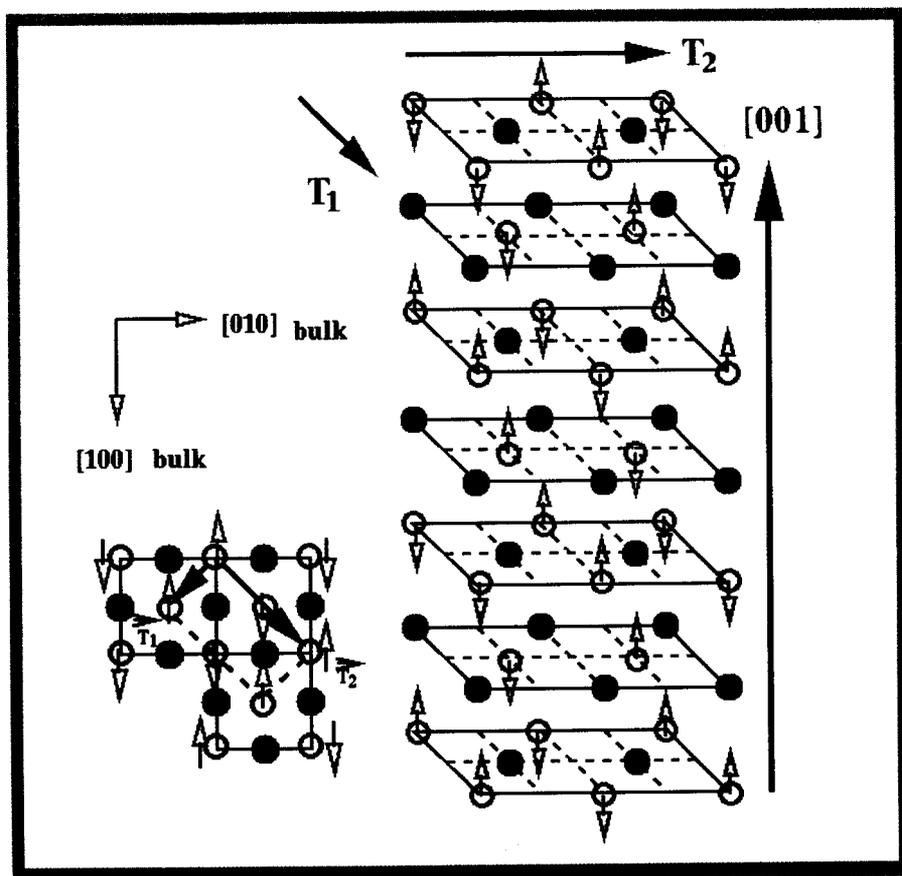


FIG. 4.3 – Représentation schématique de la géométrie initiale du slab utilisé pour simuler la surface (001)

#### 4.6.2 Relaxation de la surface (001)

Les effets de relaxation atomiques et ioniques, entraînent une diminution de l'énergie du système, et permettent donc de stabiliser les surfaces. Il est donc indispensable d'en tenir compte pour prédire leur stabilité relative. La surface (001) de NiO est une surface de type 1 suivant la classification de Tasker [92]. Les plans comportent donc autant d'anions (oxygène) que de cations (nickel) et sont donc globalement neutres. Par conséquent, cette face de la surface (001) de NiO est relativement stable, ce qui se traduit par une énergie de surface assez faible. Dans notre simulation de la face (001) de NiO nous obtenons une énergie de surface de  $1.41 \text{ J.m}^{-2}$  pour la surface dans la terminaison gelée du bulk et de  $1.33 \text{ J.m}^{-2}$  lorsque la relaxation est prise en compte. Ces valeurs relativement faibles illustrent bien la stabilité de la surface. La faible différence entre ces deux valeurs, montrent

plan ( $p$ )	atome	type position	coordonnées
$p = 0$ (surface) ( $z=11.79$ )	O <sub>14</sub>	4	(7.86,3.93)
	O <sub>13</sub>	2	(3.93,0.00)
	Ni <sub>14</sub>	3	(3.93,3.93)
	Ni <sub>13</sub>	1	(0.00,0.00)
$p = 1$ ( $z = 7.86$ )	O <sub>12</sub>	3	(3.93,3.93)
	O <sub>11</sub>	1	(0.00,0.00)
	Ni <sub>12</sub>	4	(7.86,3.93)
	Ni <sub>11</sub>	2	(3.93,0.00)
$p = 2$ ( $z = 3.93$ ) (FIXE)	O <sub>10</sub>	4	(7.86,3.93)
	O <sub>9</sub>	2	(3.93,0.00)
	Ni <sub>10</sub>	3	(3.93,3.93)
	Ni <sub>9</sub>	1	(0.00,0.00)
$p = 3$ ( $z = 0.00$ ) (central) (FIXE)	O <sub>8</sub>	3	(3.93,3.93)
	O <sub>7</sub>	3	(0.00,0.00)
	Ni <sub>8</sub>	3	(7.86,3.93)
	Ni <sub>7</sub>	3	(3.93,0.00)

TAB. 4.2 – Positions initiales des atomes du demi-slab modélisant la surface (001). Les distances sont données en Bohr (*a.u.*). La distance interplan est  $\Delta z = \frac{a_0}{2}$ . avec  $a_0$  ( $=7.86$  *a.u.*) le paramètre de réseau du système cristallin. Les différents types de position (colonne 3) correspondent aux positions initiales dans le plan  $\{001\}$  reportées dans le tableau 4.1.

également que les effets de relaxation sont faibles. Cette énergie de surface est très difficile à déterminer d'un point de vue expérimental et peu de données expérimentales sont disponibles dans la littérature. Pour NiO nous n'avons pas trouvé de référence expérimentale pour cette énergie de surface. Seules quelques études théoriques donnent une valeur de cette énergie de surface. En utilisant un modèle de charges ponctuelles en tenant compte de la relaxation des positions des charges, Wolf [98] trouve une valeur légèrement supérieure de  $1.74 \text{ J.m}^{-2}$ , ce qui traduit le fait que les degrés de liberté électroniques pris en compte dans notre simulation permettent de stabiliser davantage la surface. Malheureusement, l'auteur ne précise pas les positions des charges après relaxation. Oliver *et al* [99],

en utilisant une méthode de dynamique moléculaire semi-empirique, trouvent une valeur constante de l'énergie de surface d'environ  $1\text{J.m}^{-2}$ . jusqu'à 3000 K. Expérimentalement, par diffraction d'électrons à faible énergie (LEED) [108, 109], une très faible relaxation vers l'intérieur de l'ordre de 2% est observée. Dans ces mêmes expériences, aucune ondulation du plan de surface n'est détectée. Des expériences similaires de diffraction d'atomes d'hélium métastables (MHAS) [110, 111], n'ont pu révéler une quelconque reconstruction de la surface (001) ce qui traduit sa grande stabilité. Les positions des atomes relaxés de la surface (001) obtenues dans la présente étude sont reportées dans le tableau (4.3). Notre simulation n'a révélé aucune reconstruction appréciable dans le plan de la surface en accord avec les résultats expérimentaux. Afin d'illustrer la relaxation obtenue dans notre simulation, la structure de la surface relaxée dans le plan  $\{(110), (001)\}$  est représentée sur la figure 4.4. On observe tout d'abord une faible contraction vers l'intérieur, en accord avec l'expérience de 2.7% et 1.3% respectivement de la distance interplan, pour les 2 plans de surface autorisés à relaxer.

plan ( $p$ )	atome	type position ( $x, y$ )	relaxation ( $z$ )
$p = 0$ (surface)	O <sub>14</sub>	4	11.65
	O <sub>13</sub>	2	11.65
	Ni <sub>14</sub>	3	11.62
	Ni <sub>13</sub>	1	11.62
$p = 1$	O <sub>12</sub>	3	7.83
	O <sub>11</sub>	1	7.83
	Ni <sub>12</sub>	4	7.80
	Ni <sub>11</sub>	2	7.80

TAB. 4.3 – Relaxation des atomes de la surface (001).  $z$  est donnée en Bohr (a.u). Pour cette surface, aucune reconstruction appréciable (déviations supérieures à 0.01 a.u. par rapport au bulk) n'est détectée dans le plan ( $x, y$ ). Le type d'atome (colonne 3) est donné dans le tableau 4.1.

On observe également que la relaxation ne s'effectue pas uniformément pour les atomes de nickel et les atomes d'oxygène. En effet, pour le plan de surface, les atomes d'oxygène sont moins contractés vers l'intérieur que les atomes de nickel, ce qui tend à "onduler"

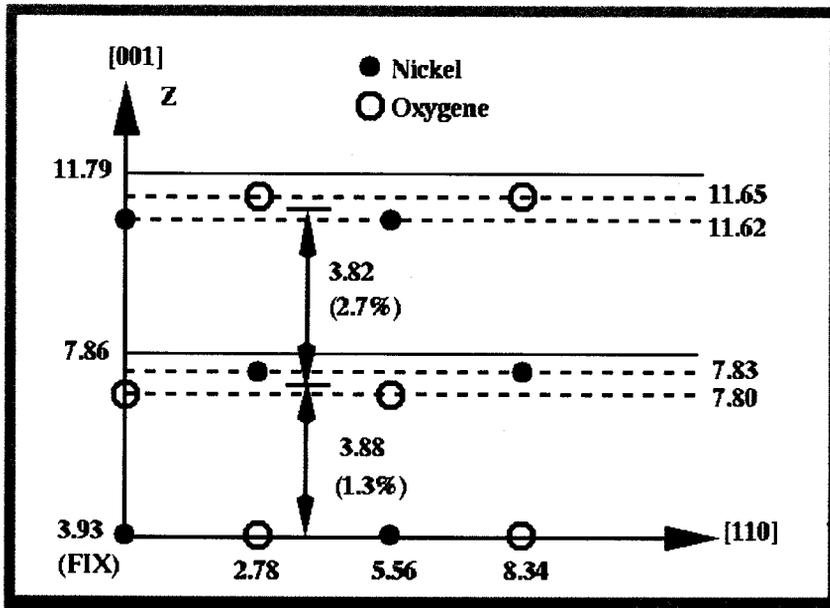


FIG. 4.4 – Vue transversale de la relaxation de la surface (001). Les distances sont données en Bohrs (a.u.). Seuls les 2 plans de surface autorisés à relaxés ainsi que le premier plan maintenu fixe ( $z = 3.93a.u.$ ) sont représentés.

(rumpling) le plan de la surface. Cette ondulation reste cependant très faible de l'ordre de 0.03 a.u. ce qui explique la difficulté à mettre en évidence dans les expériences.

### 4.6.3 Structure électronique de la surface (001)

Tout d'abord il est intéressant de comparer les spectres PDOS du bulk simulé par une supercellule à 32 atomes dans la maille primitive, et le système à 4 atomes de la figure (3.3). Rappelons que le spectre PDOS du système à 4 atomes a été obtenu en suivant la procédure détaillée dans la section (2.7), pour une énergie de coupure  $E_{cut}$  de 40 Ry, soit 517 vecteurs  $\mathbf{G}$  du réseau réciproque et un maillage de 116 points  $\mathbf{k}$  dans la zone de Brillouin. Le spectre PDOS de la supercellule avec 32 atomes dans la maille primitive, est obtenu pour une énergie de coupure  $E_{cut}$  de 30 Ry soit 4069 vecteurs  $\mathbf{G}$ , et 8 points  $\mathbf{k}$  dans la zone de Brillouin. Le gap est de 2.8 eV pour le système à 4 atomes et de 2.6 eV pour la supercellule. Le moment magnétique est de  $1.73\mu_B$  et de  $1.66\mu_B$  respectivement pour les systèmes à 4 et 32 atomes. Pour le système à 4 atomes, le potentiel en ondes planes décrivant la région interstitielle, est constant et égale au potentiel LSDA durant

tout le cycle d'itération LDA+U. Malgré l'accord général entre les deux spectres, certaines différences existent, principalement au haut de la bande de valence où le spectre PDOS du système à 4 atomes présente un pic intense associé aux états  $d$  du nickel, et qui n'apparaît pas dans le spectre PDOS de la supercellule. L'existence de ce pic intense provient sans doute de la contribution de quelques points  $k$  de haute symétrie de la zone de Brillouin. En effet, pour les points de haute symétrie, les bandes d'énergie sont souvent non-dispersives et plates. Par conséquent, le gradient en ce point de l'énergie, intervenant au dénominateur dans l'évaluation de la densité d'états s'annule, entraînant ainsi l'apparition d'une singularité dite de 'Van Hove' dans le spectre PDOS. On peut toutefois s'accorder au caractère concordant des deux méthodes de calculs. Sur la figure (4.5), est reporté le spectre PDOS du plan central du slab, ainsi que le spectre PDOS du système cristallin infini, simulé par une supercellule à 32 atomes. En comparant le spectre

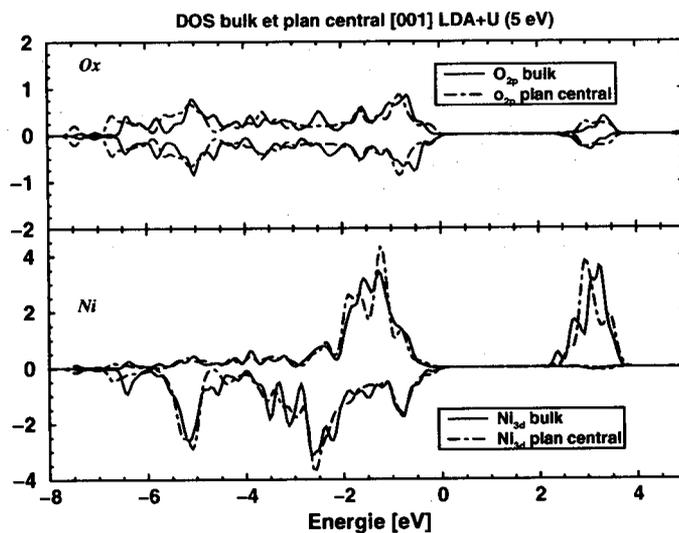


FIG. 4.5 – Densité d'états projetée (PDOS) sur les atomes de nickel (figure du bas) et d'oxygène (figure du haut) du plan central du slab de la surface (001) et du bulk. La courbe en trait plein correspond au spectre PDOS du bulk, simulé par une supercellule à 32 atomes. La courbe pointillée représente le spectre PDOS des atomes de nickel d'oxygène du plan central de la surface (001) relaxée.

PDOS du plan central du slab de notre surface(001) à celui du bulk sur la figure (4.5), on remarque la faible différence entre les deux systèmes, bulk et plan central, confirmant

ainsi le fait que notre plan central reproduit bien les propriétés électroniques du bulk. Dans le tableau (4.4), sont rassemblés les moments magnétiques et les charges dans les sphères d'augmentation des atomes de nickel et d'oxygène pour les plans de la surface (001) relaxée et gelée dans la terminaison du bulk (résultats entre parenthèses). On constate tout d'abord une très faible différence entre les résultats pour la surface relaxée et non-relaxée et même comparé au bulk, ce qui traduit ici encore la stabilité de la surface. On remarque cependant, l'existence d'un moment magnétique très faible mais non nul de l'atome d'oxygène du plan de surface. Ce moment est lié à la rupture de liaisons en surface, ce qui modifie l'environnement de l'atome d'oxygène en surface et le polarise sensiblement.

plan ( $p$ )	atome	$\mu$ ( $\mu_B$ )	$Q_{part}$	$Q_{tot}$
$p=0$ (surface)	O <sub>13</sub>	0.03 (0.04)	3.17 (3.18)	4.6 (4.6)
	Ni <sub>14</sub>	1.65 (1.66)	8.22 (8.19)	8.75 (8.68)
$p=1$	O <sub>12</sub>	0.02 (0.02)	3.19 (3.2)	4.6 (4.6)
	Ni <sub>12</sub>	1.64 (1.65)	8.26 (8.23)	8.84 (8.79)
$p=2$	O <sub>10</sub>	0.0 (0.0)	3.18 (3.2)	4.6 (4.6)
	Ni <sub>9</sub>	1.64 (1.64)	8.25 (8.24)	8.81 (8.79)
$p=3$ (central)	O <sub>7</sub>	0.0 (0.0)	3.18 (3.2)	4.6 (4.6)
	Ni <sub>7</sub>	1.65 (1.65)	8.25 (8.23)	8.82 (8.78)
bulk (supercellule)	O	0.0	3.18	4.6
	Ni	1.66	8.23	8.79

TAB. 4.4 – Moment magnétique et charge dans la sphère d'augmentation pour les atomes du demi-slab représentant la surface relaxée (001) et la surface figée (résultats entre parenthèses), ainsi que pour le bulk simulé par une supercellule.  $Q_{part}$  représente la charge de symétrie  $d$  et  $p$  respectivement pour les atomes de nickel et oxygène.  $Q_{tot}$  est la charge totale dans la région d'augmentation pour les atomes de nickel et les atomes d'oxygène.

Sur la figure (4.6) est reportée la densité d'états projetée dans les sphères d'augmentation, pour les états  $3d$  du nickel (figure de gauche) et  $2p$  de l'oxygène (oxygène) pour les différents plans de la surface (001) (ligne tiretée). Sur la même figure, nous avons également reporté le spectre PDOS du bulk (ligne solide) afin d'observer les différences engendrées par la présence de la surface. La figure (4.6) montre une réduction de la bande

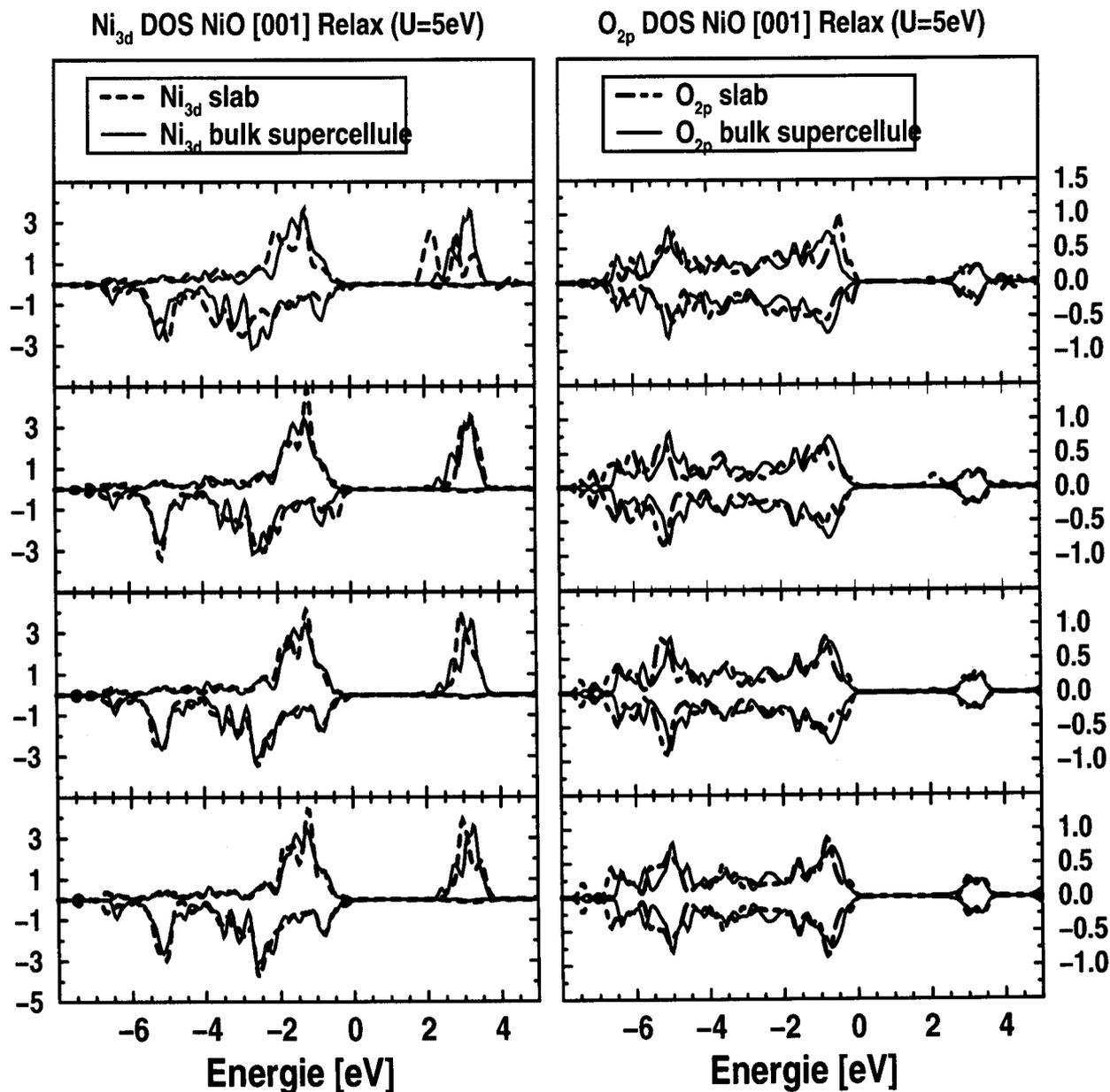


FIG. 4.6 – Densité d'états projetée (PDOS) calculée en LDA+U ( $U = 5$  eV) sur les atomes de nickel (à gauche) et les atomes d'oxygène (à droite), pour chaque plans du demi-slab de la cellule élémentaire de la surface (001) relaxée. La courbe en trait plein correspond à la PDOS du bulk calculée en utilisant une supercellule de 32 atomes et les courbes pointillées à la PDOS des atomes des plans de la surface.

d'énergie interdite en surface qui passe de 2.6 eV pour le bulk (supercellule) à 2.1 eV pour le plan de surface suivant la direction (001). Cette réduction du gap en surface est due à l'émergence de deux pics de part et d'autre de la bande d'énergie interdite pour le plan de surface. L'origine de ces pics provient de la réduction de la symétrie en surface, puisque alors chaque atome n'est entouré que de 5 voisins contre 6 dans le bulk. Cette réduction de symétrie entraîne une levée de dégénérescence des états  $e_g$  de la bande de conduction, composée des états de symétrie  $d_{3z^2-r^2}$  et  $d_{x^2-y^2}$  du nickel et des états  $2p$  de l'oxygène au haut de la bande de valence. Afin de préciser cette séparation, nous avons reporté sur la figure (4.7), le spectre PDOS du nickel pour les états  $3d$  de symétrie  $d_{3z^2-r^2}, d_{x^2-y^2}$  et  $t_{2g}$ , ces derniers n'étant pas affectés par la réduction de symétrie. On observe sur la figure (4.7) que la levée de dégénérescence des états  $e_g$  abaisse le niveau d'énergie des états de symétrie  $d_{3z^2-r^2}$ . L'origine de cette séparation s'explique aisément à partir d'un simple calcul de perturbation du champ cristallin [44, 112], lorsque la symétrie du système passe de  $D_{3d}^5$  à  $C_{4v}$  en surface. Dans ce calcul de perturbation il est aisé de montrer que la levée de dégénérescence des états  $2p$  de l'oxygène est donnée:

$$\begin{aligned}\epsilon_z &= \frac{5Z_{Ni}e^2}{a_0} + \frac{2}{5} \frac{Z_{Ni}e^2}{a_0} \frac{\langle r^2 \rangle_p}{a_0^2} \\ \epsilon_x = \epsilon_y &= \frac{5Z_{Ni}e^2}{a_0} - \frac{1}{5} \frac{Z_{Ni}e^2}{a_0} \frac{\langle r^2 \rangle_p}{a_0^2}\end{aligned}\quad (4.9)$$

où  $\langle r^2 \rangle_p = \int dr r^4 |R_{\ell=1}(r)|^2$  et  $Z_{Ni} \geq 0$  est la charge effective du nickel. Par conséquent, les états au haut de la bande de valence apparaissant dans la bande d'énergie interdite du bulk sont les états de symétrie  $2p_z$  de l'oxygène. Un raisonnement similaire pour les deux états  $e_g$  de la bande de conduction du nickel conduit à la séparation suivante:

$$\begin{aligned}\epsilon_{3z^2-r^2} &= \frac{5Z_Oe^2}{a_0} + \frac{2}{7} \frac{Z_Oe^2}{a_0} \frac{\langle r^2 \rangle_d}{a_0^2} \\ \epsilon_{x^2-y^2} &= \frac{5Z_Oe^2}{a_0} - \frac{2}{7} \frac{Z_Oe^2}{a_0} \frac{\langle r^2 \rangle_d}{a_0^2}\end{aligned}\quad (4.10)$$

où  $\langle r^2 \rangle_d = \int dr r^4 |R_{\ell=2}(r)|^2$  et  $Z_O \leq 0$  est la charge ionique effective de l'oxygène. Cette dernière relation (Eq.4.10) montre que le bas de la bande de conduction pour le plan de surface est formée des états  $3d$  du nickel de symétrie  $d_{3z^2-r^2}$ . Ces états de surfaces sont très difficiles à mettre en évidence expérimentalement par photo-émission. En effet ils sont propagatifs dans le plan de la surface mais exponentiellement atténués vers l'intérieur du cristal puisque leurs énergies appartiennent à la bande interdite du volume. En revanche,

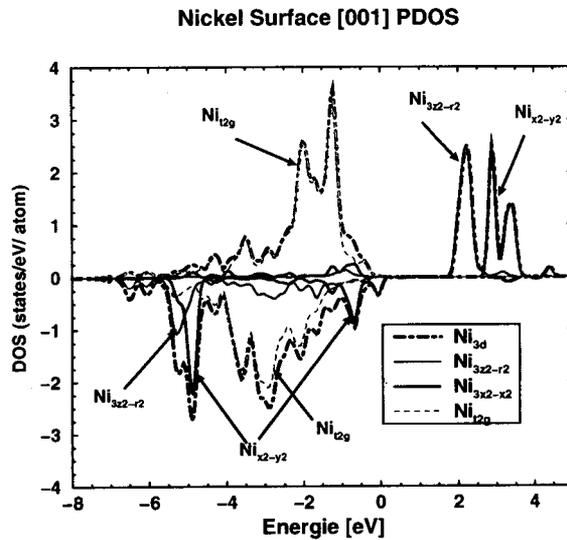


FIG. 4.7 – Densité d'états projetée (PDOS) sur un atome de nickel ( $Ni_{i_4}$ ) en surface (001) calculée en LDA+U ( $U = 5$  eV) illustrant la levée de dégénérescence des états  $e_g$  du nickel dans la bande de conduction.

dans les spectres de perte d'énergie d'électrons (EELS), on observe une structure à + 0.6 eV à partir de la bande de valence qui est attribuée à un état de surface [113, 114]. Cet état a également été observé par STM [43]. La description de ces états est difficile dans le cadre d'une théorie des bandes à un électron. En effet, les différents états obtenus par la théorie du champ cristallin résultant du remplissage de la couche  $d$  du métal de transition, ne sont pas accessibles par une théorie à un électron. Par conséquent, la levée de dégénérescence de ces états, engendrée par la réduction de symétrie en surface, ne peut être révélée non plus. Les excitations de surface entre ces derniers états ne peuvent être ainsi reproduites par une théorie à un électron. Les approches localisées telles que les modèles de clusters [115, 116, 117, 113], basées sur la théorie du champ cristallin sont plus adaptées. Dans ces modèles, un atome de métal de transition est considéré dans le champ cristallin généré par les six atomes d'oxygène ( ou 5 en surface), baignant dans un champ de Madelung infini de charges ponctuelles. Ainsi, dans le langage de la théorie des ligands, l'excitation observée à +0.6 eV, est attribuée à une transition entre les états  ${}^3B_1 \rightarrow {}^3E$ , composantes de surface issues de l'état  ${}^3T_{2g}$  du site du nickel. L'état apparaissant au haut de la bande de valence dans le spectre PDOS de la figure (4.8) appartenant au site de l'oxygène, ne correspond donc pas à l'excitation observée expérimentalement. D'autres excitations de

surface sont observées dans les spectres EELS. L'excitation à +2.1 eV à partir de la bande de valence est attribuée à la transition entre les états  ${}^3B_1 \rightarrow {}^1E$ , composante de surface issues de l'état  ${}^1T_{2g}$  du site du nickel. Sur la figure (4.8) sont représentés les spectres

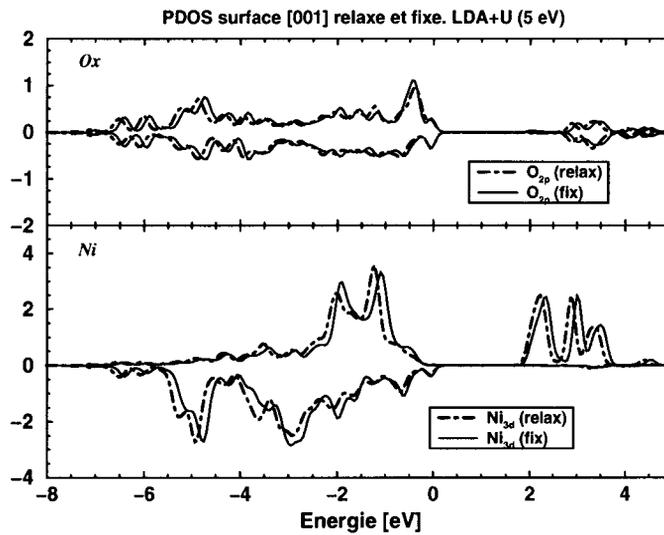


FIG. 4.8 – Densité d'états projetée (PDOS) calculée en LDA+U ( $U = 5$  eV) sur les atomes de surface nickel  $Ni_{14}$  (figure du bas) et oxygène  $O_{13}$  (figure du haut), pour la surface (001) relaxée (courbe pointillée) et gelée (courbe en trait continu).

PDOS des atomes de nickel et d'oxygène pour le dernier plan des surfaces (001) relaxée et gelée dans la terminaison du bulk. On constate la quasi-similarité entre les deux spectres PDOS qui traduit ici encore la grande stabilité de la surface (001) de NiO.

#### 4.6.4 Densité de charge de la surface(001)

Sur la figure (4.9) est représentée la contribution de la pseudo fonction d'onde en ondes planes  $\tilde{\Psi}(\mathbf{r})$ , de la densité de charge pour la surface (001) relaxée. La figure de gauche correspond à la pseudo densité de charge pour le plan de la surface. La figure de gauche représente la pseudo densité de charge dans le plan  $(x,y)$  de la figure (4.3), pour les deux derniers plans de la surface.

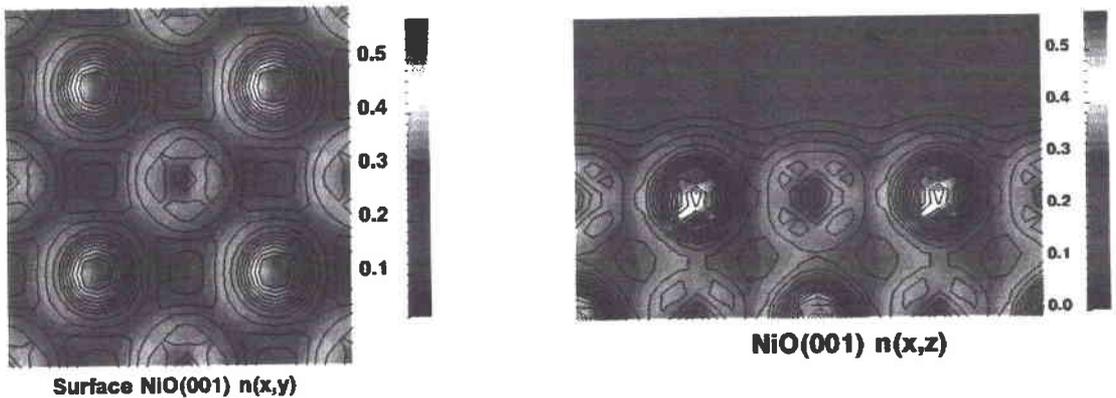


FIG. 4.9 – *Figure de gauche: Densité de charge pour le plan de surface dans la direction (001). Seule la contribution de la pseudo fonction d'onde est pris en compte ici. Le plan représenté est doublé suivant la direction  $\vec{T}_1$  comparé à la cellule primitive de la figure (4.3). Figure de droite: Vue transversale de la densité de charge correspondant à la pseudo fonction d'onde, pour les deux derniers plans de la surface(001). La projection réalisée est selon les directions  $(x, z) = (2\vec{T}_1 + \vec{T}_2, \vec{T}_3)$  où  $\vec{T}_1$ ,  $\vec{T}_2$  et  $\vec{T}_3$  sont définis sur le schéma (4.3).*

## 4.7 Etude de la surface O-(111) en reconstruction $p(2\times 2)$ de NiO

La surface polaire de (111) de NiO qui appartient à la troisième catégorie de surface dans la classification de Tasker [92] se distingue de la surface (001) par l'intensité des effets électrostatiques associés à la présence de plans chargés et d'un moment dipolaire non nul dans le motif. La stabilisation de cette surface est en grande partie due à

la reconstruction géométrique qui minimise l'énergie électrostatique même sans prendre en compte les degrés de liberté électroniques. Il est reconnu que l'énergie électrostatique d'une surface polaire est infinie [94, 97, 98, 100]. En effet, puisqu'on a alternance de plans exclusivement composés d'anions oxygène et de plans composés de cations nickel, le potentiel électrostatique diverge avec le nombre de couches anion-cation. Ce raisonnement néglige cependant, les degrés de liberté électroniques. En effet, il ne tient pas en compte les éventuelles redistributions de charge électronique qui tendraient à stabiliser une telle surface. Néanmoins, il se justifie, puisque la surface de NiO est fortement ionique à cause des atomes d'oxygène dont l'ionicité est très élevée. Toutefois, une telle surface peut être stabilisée par la présence de défauts ou par adsorption en surface d'atomes  $(\text{OH})^-$ , Si, NO, ou CO [101, 81, 102, 103]. Dans ce cas, on introduit une densité de charge de compensation en surface, qui tend à annuler le champ électrique macroscopique responsable de la divergence du potentiel électrostatique.

La surface polaire (111) de NiO est caractérisée par un empilement de plans d'atomes de métal de transition nickel et de plans d'atomes d'oxygène. Il existe donc *a priori* deux terminaisons possibles pour le dernier plan de la surface. L'élaboration de la surface (111) de NiO s'effectuant généralement par déposition d'atomes de nickel sur un substrat (Au(111) par exemple [104, 101], sous atmosphère d'oxygène, la formation d'un dernier plan de surface d'atomes d'oxygène, semble donc plus favorable à une terminaison par un plan d'atomes de nickel. Nous avons donc fait le choix d'étudier tout d'abord la surface (111) terminée par un plan d'atomes d'oxygène. L'orientation des vecteurs de translation dans la cellule primitive de la supercellule représentant la surface (111) est définie par les relations suivantes:

$$a_{surf} = [\bar{1}10]_{bulk} \quad (4.11)$$

$$b_{surf} = [0\bar{1}1]_{bulk} \quad (4.12)$$

$$c_{surf} = [111]_{bulk} \quad (4.13)$$

#### 4.7.1 Modélisation de la surface (111) en reconstruction $p(2 \times 2)$

La surface polaire (111) est instable d'un point de vue électrostatique, en raison de l'existence d'un champ électrique macroscopique perpendiculaire à la surface. Toutefois, dans certains cas, ce champ électrique peut être annulé pour stabiliser la surface [100]. En

effet, l'adjonction d'une charge de compensation  $\sigma'$  en surface va imposer un champ électrique nul à l'extérieur du matériau, égal à  $4\pi(\sigma - \sigma')$  entre une double couche  $(+\sigma; -\sigma)$ , et égal à  $-4\pi\sigma'$  entre une double couche  $(-\sigma; +\sigma)$  (En suivant les notations de C. Noguera [100], les valeurs du champ électrique sont données ici dans le système d'unité de Gauss: C.G.S.). La valeur moyenne de ce champ vaut alors  $\bar{\epsilon} = 2\pi(\sigma - 2\sigma')$ . Une réduction de charge en surface de moitié par rapport au volume  $\sigma' = \sigma/2$  permet donc d'annuler le champ électrique moyen, laissant subsister une oscillation du potentiel électrostatique. Ainsi dans le cas où la surface est terminée par un plan de nickel de charge  $+\sigma$ , l'adsorption d'un groupe hydroxyl  $(\text{OH})^-$  en surface qui porte une charge négative  $-\sigma/2$ , conduit à une stabilisation de la surface. Cependant, la fluctuation du potentiel électrostatique se produit autour d'une valeur moyenne non nulle et l'énergie du système reste proportionnelle à son épaisseur. L'adjonction d'un dipôle en surface permet néanmoins de remédier à cette situation et d'annuler également la valeur moyenne du potentiel électrostatique. Ainsi si le plan de surface ne contient plus qu'un seul atome sur quatre par rapport au plan du volume et que le plan immédiatement sous la surface est 25% vacant (3/4 des atomes par rapport au plan du système cristallin), on obtient alors la situation de la figure (4.10), conduisant à une stabilisation de la surface. Cette stabilisation fut prédite par Lacmann [97] et Wolf [98]. Pour cela, le cristal de structure NaCl avec un réseau conventionnel cubique à faces centrées (*fcc*) est modélisé par un réseau cubique simple (*sc*) avec un "octopole"  $(\text{NaCl})_4$ . Le moment d'ordre le plus bas de cet octopole  $(\text{NaCl})_4$  ainsi construit est alors octopolaire et l'interaction entre ces octopoles décroît en  $1/r^7$ , comparé au moment dipolaire de la structure NaCl avec un réseau *fcc*. Une terminaison octopolaire de la surface (111), c'est-à-dire si la surface se termine par un octopole de structure  $(\text{NaCl})_4$  complet, permet ainsi de stabiliser la surface polaire comparée à une terminaison dipolaire. La reconstruction octopolaire terminant la surface (111) de NiO est illustrée sur les figures (4.11) et (4.12)

Dans le tableau (4.5) est reportée la projection des atomes sur le plan perpendiculaire à la surface, correspondant aux trois plans possibles de l'empilement (**ABC**).

La surface (111)  $p(2 \times 2)$  de NiO terminée par un plan d'atomes d'oxygène, a été modélisée par un slab de 13 plans dont 7 plans d'atomes d'oxygène et 6 plans d'atomes de nickel. Chaque plan contient 4 atomes dans la maille primitive, excepté les 2 plans de surface d'oxygène avec un seul atome, et les 2 plans de nickel sous la surface comportant

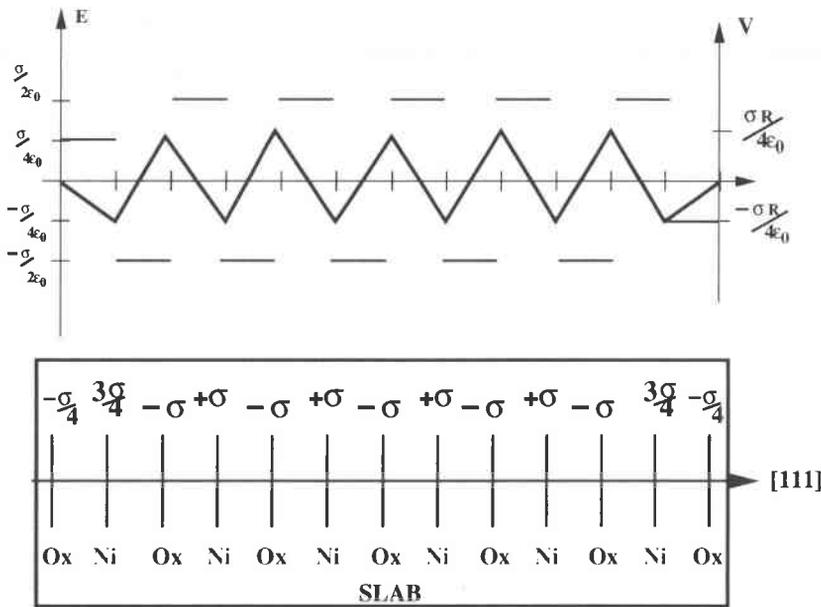


FIG. 4.10 – Représentation de la variation spatiale du champ électrique et du potentiel électrostatique (figure du haut dans le système d’unité MKSA), pour le slab (figure du bas) reproduisant la surface (111) avec adjonction d’un dipôle en surface, ce qui correspond à la reconstruction  $p(2 \times 2)$ .  $R$  est la distance interplan. On observe que la valeur moyenne du potentiel électrostatique est nulle, stabilisant la surface.

chacun 3 atomes. Le slab ainsi construit comprend 22 atomes d’oxygène et 22 atomes de nickel. La distance entre chaque slab correspondant à l’espace vide, est de 13.61 a.u., soit 7.2 Å. Afin d’imposer la géométrie du volume et les propriétés au centre du slab, les atomes des 5 plans centraux sont maintenus fixes dans leur position du bulk. Les positions initiales des atomes du slab ainsi construit sont reportées dans le tableau (4.6).

### 4.7.2 Relaxation de la surface O-(111) $p(2 \times 2)$

L’énergie de surface calculée pour notre système O-(111) $p(2 \times 2)$  non-relaxé est de 2.60  $\text{J.m}^{-2}$  contre 1.67  $\text{J.m}^{-2}$  lorsque l’on autorise les atomes à relaxer vers une configuration plus stable. Cette différence révèle l’importance des effets de relaxation qui contribuent à stabiliser la surface NiO O-(111) $p(2 \times 2)$ . En utilisant un modèle de charges ponctuelles Wolf [98] prédit une énergie de surface de 4.28  $\text{J.m}^{-2}$  pour le même système après relaxation de la position des charges. Malheureusement, l’auteur ne précise pas la position des charges après relaxation. Cette valeur de 4.28  $\text{J.m}^{-2}$ , à comparer à la valeur 1.67  $\text{J.m}^{-2}$

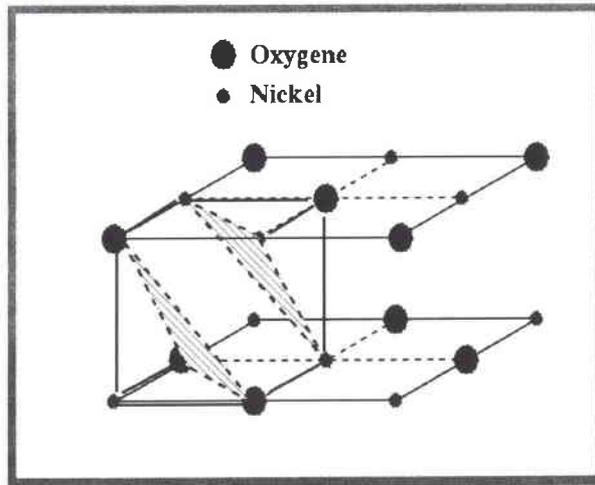


FIG. 4.11 – Représentation schématique de la reconstruction octopolaire à partir de la cellule conventionnelle de NiO.

type empilement	pos1	pos2	pos3	pos4
<b>A</b>	$(0,0)$	$(2x_0,0)$	$(x_0,3y_0)$	$(3x_0,3y_0)$
<b>B</b>	$(x_0,y_0)$	$(-x_0,y_0)$	$(0,-2y_0)$	$(2x_0,-2y_0)$
<b>C</b>	$(x_0,-y_0)$	$(-x_0,-y_0)$	$(0,-2y_0)$	$(2x_0,-2y_0)$

TAB. 4.5 – Projection sur le plan (111) des positions atomiques des 3 types de surface de l'empilement cristallographique ABC.  $x_0 = \frac{a_0\sqrt{2}}{4}$  et  $y_0 = \frac{a_0\sqrt{6}}{12}$  avec  $a_0$  le paramètre de réseau du système cristallin.

obtenue dans notre simulation, indique l'importance des degrés de liberté électroniques, qui par des mécanismes de réajustement du nuage électronique, assurent une meilleure stabilité de la surface. L'extrapolation à température nulle de l'énergie de surface obtenue par Oliver *et al* [99], fournit une valeur d'environ  $3 \text{ J.m}^{-2}$  pour la surface NiO (111) terminée par un plan d'atomes de nickel. Il est à noter cependant que pour modéliser la surface Ni-(111), ces auteurs utilisent une cellule dans laquelle les plans de nickel de surface sont 50% vacants par rapport au volume. Comme déjà mentionné plus tôt, cette construction ne permet pas d'annuler la valeur moyenne du potentiel électrostatique, ce qui explique la valeur de  $3 \text{ J.m}^{-2}$ , obtenue par ces auteurs. L'importante réduction de l'énergie de surface lorsque le système est autorisé à relaxer, laisse deviner des effets de relaxation importants.

plan ( $p$ )	type empilement	atome	type position	coordonnées
$p = 0$ (surface) ( $z=13.614$ )	<b>A</b>	O <sub>1</sub>	1	(0.0,0.0)
$p = 1$ ( $z=11.345$ )	<b>B</b>	(S) Ni <sub>1</sub>	1	(2.779,1.604)
		(S) Ni <sub>2</sub>	2	(-2.779,1.604)
		(S) Ni <sub>3</sub>	3	(0.0,-3.209)
$p = 2$ ( $z=9.076$ )	<b>C</b>	(S) O <sub>2</sub>	1	(2.779,-1,604)
		(S) O <sub>3</sub>	2	(0.0,3.209)
		(S) O <sub>4</sub>	3	(-2.779,-1.604)
		O <sub>5</sub>	4	(5.558,3.209)
$p = 3$ ( $z=6.807$ )	<b>A</b>	Ni <sub>4</sub>	1	(0.0,0.0)
		(S) Ni <sub>5</sub>	2	(5.558,0.0)
		(S) Ni <sub>6</sub>	3	(2.779,4.813)
		(S) Ni <sub>7</sub>	4	(8.337,4.813)
$p = 4$ ( $z=4.538$ )	<b>B</b> <b>(FIXE)</b>	O <sub>6</sub>	1	(2.779,1.604)
		O <sub>7</sub>	2	(-2.779,1.604)
		O <sub>8</sub>	3	(0.0,-3.209)
		O <sub>9</sub>	4	(5.558,-3.209)
$p = 5$ ( $z=2.269$ )	<b>C</b> <b>(FIXE)</b>	Ni <sub>8</sub>	1	(2.779,-1,604)
		Ni <sub>9</sub>	2	(0.0,3.209)
		Ni <sub>10</sub>	3	(-2.779,-1.604)
		Ni <sub>11</sub>	4	(5.558,3.209)
$p = 6$ (central) ( $z = 0$ )	<b>A</b> <b>(FIXE)</b>	O <sub>10</sub>	1	(0.0,0.0)
		O <sub>11</sub>	2	(5.558,0.0)
		O <sub>12</sub>	3	(2.779,4.813)
		O <sub>13</sub>	4	(8.337,4.813)

TAB. 4.6 – Positions initiales des atomes du demi-slab modélisant la surface (111)  $p(2 \times 2)$  terminées par un plan d'atomes d'oxygène. Les distances sont données en Bohr (a.u). La distance interplan est  $\Delta z = \frac{a_0 \sqrt{3}}{6}$ . avec  $a_0$  ( $=7.86$  a.u) le paramètre de réseau du système cristallin. Les types de position (colonne 4) correspondent aux positions reportées dans le tableau 4.5. L'indice  $S$  précédant l'atome (colonne 3), indique les atomes du plan possédant le même environnement et donc symétriques.

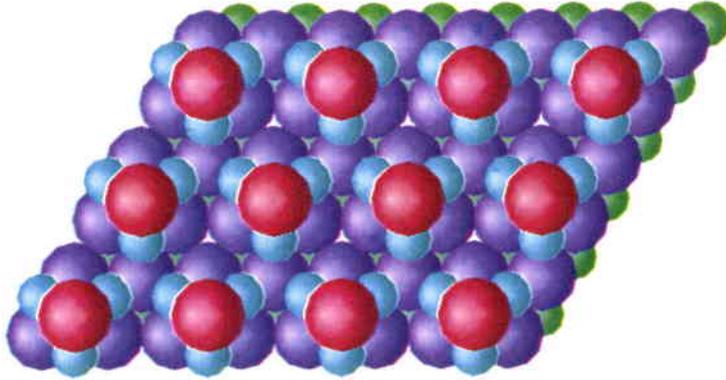


FIG. 4.12 – Illustration (vue de dessus) de la surface octopolaire  $O - (111)p(2 \times 2)$ . Les différentes couleurs correspondent aux atomes des quatre premiers plans de la surface. Rouge: atome de surface, cyan: atomes de la 1<sup>ère</sup> subsurface, violet: atomes de la 2<sup>ème</sup> subsurface et vert: atomes de la 3<sup>ème</sup> subsurface. le plan de surface ne possède que 25% d'atomes par rapport à l'empilement bulk. Dans le plan en dessous de la surface, 25% des atomes sont manquants. Les autres plans en dessous ont le même empilement que le système cristallin suivant la direction (111)

La figure (4.13) représente une projection sur le plan (111) permettant de visualiser les positions des atomes pour les quatre plans à partir de la surface. D'après la figure et la géométrie du système, on observe que les trois atomes du premier plan ( $p=1$ ) sous la surface (atomes de nickel) ont le même environnement et sont donc reliés par symétrie. Il en est de même pour les trois atomes du second plan ( $p=2$ ) sous la surface, reliés au trois atomes du plan  $p=1$  et à l'atome de la surface. D'après ces considérations, on peut dégager certains déplacements atomiques de relaxation conservant cette symétrie [104].  $\xi_{ps}$  définit un déplacement vertical perpendiculaire à la surface des atomes reliés par symétrie du plan  $p$ , tandis que  $\xi_p$  est le déplacement vertical de l'atome non relié aux précédents.  $\delta_{ps}$  se réfère au déplacement radiale dans le plan des atomes reliés par symétrie par rapport à la projection dans ce plan de l'atome de surface ( $p=0$ ). Ces déplacements radiaux  $\delta_{ps}$  pour les plans  $p=1$ ,  $p=2$  et  $p=3$ , sont représentés au bas de la figure (4.13) où les flèches

indiquent un déplacement radial positif. Les positions des atomes relaxés dans notre simulation sont indiquées dans le tableau (4.7). D'après le tableau (4.7), on observe une relaxation vers l'intérieur de l'ensemble des plans. Cette contraction est la plus importante entre le plan de surface  $p=0$  et le plan sous-jacent  $p=1$ , pour lesquels la distance interplan est de 1.97 a.u. soit une contraction de 13% par rapport au volume. On observe une contraction similaire entre le plan  $p=2$  (atomes relié par symétrie à 8.78 a.u.) et le plan  $p=3$  (à 6.75 a.u.) où la distance interplan est de 2.03 a.u. soit une contraction de 10.5%. En revanche la distance interplan entre le plan sous la surface  $p=1$  et le plan  $p=2$  est proche de la distance interplan du volume soit 2.2 contre 2.269 a.u. correspondant à une contraction de 3%.

Si le déplacement vertical des atomes de chaque plan relié par symétrie est identique, on constate que le quatrième atome non-symétrique (par rapport aux trois autres) est relaxé différemment. En effet, l'atome non symétrique dans le plan  $p=2$  et qui correspond à l'atome d'oxygène  $O_5$ , est relaxé verticalement vers l'extérieur d'une distance de 0.2 a.u. par rapport à sa position initiale, mais de 0.5 a.u. par rapport au plan des autres atomes ( $O_2, O_3, O_4$ ) qui sont relaxés vers l'intérieur. Cette relaxation différente entre les atomes symétriques et l'atome non-symétrique ( $O_5$ ) du plan  $p=2$  peut s'expliquer par l'environnement différent de ce dernier atome. Si l'on considère l'environnement de l'atome non-symétrique  $O_5$  (Fig. 4.13), on constate qu'il est situé au centre, mais en dessous, d'un triangle formé des trois atomes du plan  $p=1$ . Au contraire les trois atomes symétriques ( $O_2, O_3$  et  $O_4$ ) ne sont entourés que de deux proches voisins du plan  $p=1$ , en raison de la vacance d'atome dans ce plan. En outre ces trois derniers atomes du plan  $p=2$  sont reliés à l'atome d'oxygène du plan de surface avec qui ils forment la partie supérieure de l'octopole  $(NiO)_4$ .

Rappelons également que les forces électrostatiques sont attractives entre les plans premiers voisins ou séparés par un nombre impair de distances interplan, et répulsives autrement. On comprend alors simplement la tendance observée, à savoir la relaxation vers l'extérieur de l'atome non-symétrique  $O_5$ , due à l'attraction des atomes de nickel du plan  $p=1$ , insuffisamment compensée par la répulsion de l'atome d'oxygène en surface trop éloigné. A l'inverse, à cause de l'existence d'une vacance de nickel dans le plan  $p=1$ , les deux atomes de nickel premiers voisins restants, ne peuvent s'opposer à l'attraction (vers l'intérieur) sur les atomes d'oxygène symétriques du plan  $p=2$ , exercée par les trois atomes

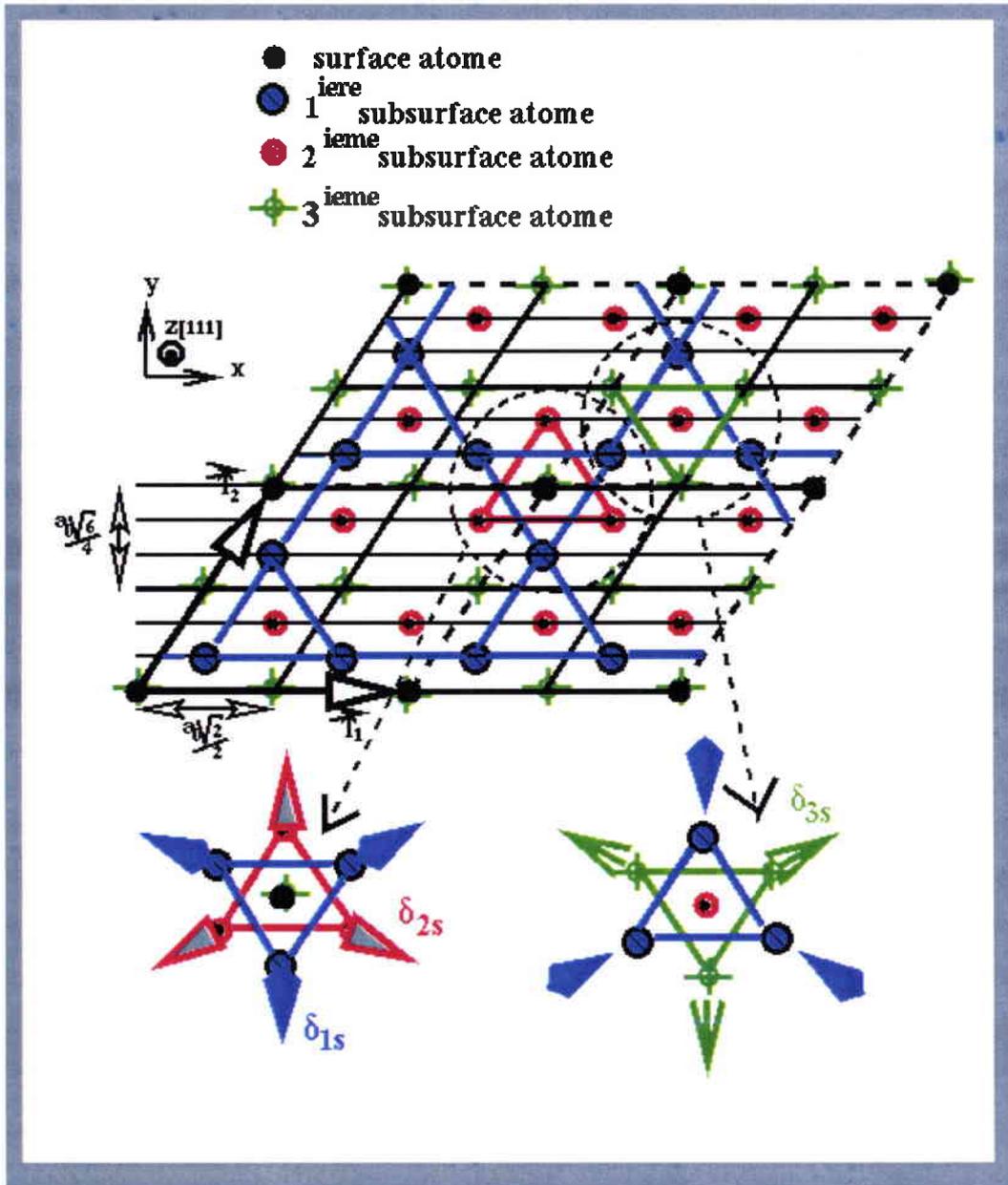


FIG. 4.13 – Projection sur le plan (111) des positions des atomes de la surface (111)  $p(2 \times 2)$ . Le plan de la surface de la cellule primitive ne comprend qu'un seul atome sur 4 par rapport au même plan du système cristallin. Le premier plan sous la surface ne comprend que 3 atomes sur 4 par rapport au bulk. Les autres plans conservent le même empilement que dans le système cristallin. Au bas de la figure sont représentés les déplacements radiaux  $\delta_{1s}$ ,  $\delta_{2s}$  et  $\delta_{3s}$ . L'orientation des flèches définit un déplacement radial positif.

de nickel symétriques du plan  $p=3$ . Cette relaxation vers l'intérieur de ces atomes du plan  $p=2$  est en outre accentuée par la répulsion de l'atome d'oxygène en surface. Au total, les atomes d'oxygène symétriques ( $O_2, O_3$  et  $O_4$ ) du plan  $p=2$ , sont relaxés vers l'intérieur, tandis que l'atome  $O_5$  est relaxé vers l'extérieur.

La situation est quelque peu différente pour les atomes du plan  $p=3$ . Dans ce plan, l'atome non-symétrique est l'atome de nickel  $Ni_4$ , qui se trouve à la verticale de l'atome de surface et correspond donc au sommet de l'octopole  $(NiO)_4$  de la figure (4.11), composée en outre des trois atomes du plan  $p=1$  et des trois atomes symétriques du plan  $p=2$ . La différence de relaxation verticale entre les atomes du plan  $p=3$ , provient ici encore de l'asymétrie des forces répulsives provenant des atomes du plan  $p=1$ , qui s'appliquent préférentiellement sur l'atome non-symétrique  $Ni_4$  du plan  $p=3$  par rapport aux trois autres. La différence de relaxation verticale pour les atomes du plan  $p=3$  est ici plus faible, puisqu'il s'agit d'une modification des forces électrostatiques générées par les plans seconds contrairement à la situation pour le plan  $p=2$ .

Ces déplacements pour les différents atomes du slab autorisés à relaxer sont rassemblés dans le tableau (4.8) avec les définitions de déplacement introduites précédemment.

En plus des déplacements verticaux, on observe également des déplacements dans le plan perpendiculaire à la surface. On constate tout d'abord une contraction des triangles formés des trois atomes symétriques pour chacun des plans  $p=1$  et  $p=2$  et qui compose l'octopole  $(NiO)_4$ . On notera cependant, qu'une contraction des atomes du plan  $p=1$  de l'octopole  $(NiO)_4$ , conduit à une dilatation du triangle d'atomes au-dessus de l'atome  $O_5$  non-symétrique du plan  $p=2$ . Ici encore, des arguments électrostatiques liés à l'environnement des atomes, permettent d'expliquer les déplacements dans le sens observé. En effet, la seule différence d'environnement entre les atomes du plan  $p=1$  composant l'octopole  $(NiO)_4$  et les atomes formant le triangle au-dessus de l'atome non-symétrique du plan  $p=2$ , est l'existence d'un atome d'oxygène en surface pour le premier triangle. L'influence de cet atome de surface étant d'attirer les atomes de nickel de charge opposée, et donc de contracter radialement l'octopole  $(NiO)_4$ , on observe par conséquent une dilatation du triangle d'atomes au-dessus de l'atome  $O_5$  du plan  $p=2$ .

La contraction du triangle composé des atomes symétriques du plan  $p=2$  et définissant le déplacement radial  $\delta_{2s}$  (en fait  $-\delta_{2s}$ ), s'explique par un raisonnement similaire. En effet, un atome de nickel du plan  $p=3$  ( $O_2, O_3$  ou  $O_4$ ) est entouré de seulement deux proches

plan ( $p$ )	type empilement	atome	type position	coordonnées
$p = 0$ (surface) ( $z=13.61$ )	<b>A</b>	O <sub>1</sub>	1	(-0.00, -0.00, 12.95)
$p = 1$ ( $z=11.35$ )	<b>B</b>	Ni <sub>1</sub>	1	( 2.61, 1.51, 10.98)
		Ni <sub>2</sub>	2	(-2.61, 1.51, 10.98)
		Ni <sub>3</sub>	3	( 0.00, -3.02, 10.97)
$p = 2$ ( $z=9.08$ )	<b>C</b>	O <sub>2</sub>	1	( 2.72, -1.57, 8.78)
		O <sub>3</sub>	2	( 0.00, 3.14, 8.78)
		O <sub>4</sub>	3	(-2.73, -1.57, 8.79)
		O <sub>5</sub>	4	( 5.56, 3.21, 9.28)
$p = 3$ ( $z=6.81$ )	<b>A</b>	Ni <sub>4</sub>	1	(-0.00, -0.00, 6.66)
		Ni <sub>5</sub>	2	( 5.56, -0.03, 6.75)
		Ni <sub>6</sub>	3	( 2.75, 4.83, 6.75)
		Ni <sub>7</sub>	4	( 8.36, 4.83, 6.75)

TAB. 4.7 – Positions relaxées des atomes de la surface (111)  $p(2 \times 2)$  terminée par un plan d'atomes d'oxygène. Les distances sont données en Bohr (a.u.) Les types de position (colonne 4) correspondent aux positions reportées dans le tableau 4.5. La valeur de  $z$  (1<sup>ière</sup> colonne) définit la position du plan non relaxé. Le slab étant symétrique, seuls les atomes relaxés d'une face du slab sont reportés. La position des atomes des 5 plans centraux maintenus fixes n'est pas reportée.

voisins du plan  $p=1$ , à cause de la vacance d'atome dans ce plan. En conséquence, l'action des atomes du plan  $p=1$  est d'attirer les atomes symétriques du plan  $p=2$ , contractant ainsi le triangle d'atomes symétriques du plan  $p=2$  et définissant un déplacement radial  $\delta_{2s}$  négatif. Le déplacement radial  $\delta_{3s}$  des atomes symétriques du plan  $p=3$  est également imputable à la vacance d'atome dans le plan second voisin  $p=1$ . Les forces répulsives exercées par les deux atomes les plus proches du plan  $p=1$ , tendent à dilater le triangle composé des atomes symétriques du plan  $p=3$ , définissant un déplacement radial  $\delta_{3s}$  positif. Sur le tableau (4.9) sont reportées les distances pour différentes liaisons du système représentant la surface O-(111) octopolaire. On constate que la plus courte distance est obtenue entre l'atome d'oxygène en surface avec chacun des atomes de nickel du plan

plan ( $p$ )	déplacement		
		(Bohr)	(Å)
$p = 0$ (surface)	$\xi_0$	-0.666	-0.353
$p = 1$	$\xi_{1s}$	-0.365	-0.193
	$\delta_{1s}$	-0.191	-0.101
$p = 2$	$\xi_{2s}$	-0.292	-0.154
	$\xi_2$	+0.2	+0.106
	$\delta_{2s}$	-0.19	-0.10
$p = 3$	$\xi_{3s}$	-0.053	-0.028
	$\xi_3$	-0.144	-0.076
	$\delta_{3s}$	+0.028	+0.015

TAB. 4.8 – Relaxation des atomes de la surface (111) de NiO terminée par un plan d'atomes d'oxygène.  $\xi_p$  et  $\xi_{ps}$  représentent respectivement les déplacements verticaux des atomes non-symétriques et symétriques du plan  $p$ .  $\delta_{ps}$  définit le déplacement radial dans le plan  $p$  des atomes symétriques par rapport à l'atome de surface comme indiqué sur la figure (4.13).

sous-jacent, est équivalent à 3.60 a.u., soit 1.90 Å. Les autres distances de liaisons pour les atomes des plans de surface est d'environ 3.80 a.u., excepté la liaison de 4.11 a.u. entre l'atome d'oxygène non-symétrique  $O_5$  du plan  $p=2$ , relaxé vers l'extérieur, et l'atome de nickel symétrique du plan  $p=3$  relaxé vers l'intérieur.

Dans le tableau (4.10), nous avons reporté les déplacements atomiques par rapport à l'octopole idéal de la surface NiO Ni-(111)  $p(2 \times 2)$ , obtenus par Barbier *et al* [104] par des expériences de diffraction à incidence rasante (GIXD).

On constate que les déplacements atomiques pour la surface terminée par un plan de nickel obtenus par ces auteurs, ne ressemblent que vaguement aux déplacements pour la surface terminée par un plan d'atomes d'oxygène obtenus dans la présente étude. En particulier, l'atome de surface est relaxé vers l'extérieur et les atomes du plan  $p=1$  appartenant à l'octopole sont dilatés, à l'inverse de nos résultats. Seule la relaxation vers l'extérieur de l'atome non-symétrique du plan  $p=2$  s'accorde dans les deux systèmes. Plusieurs facteurs peuvent être avancés pour rationaliser ces désaccords. Tout d'abord, bien que les deux systèmes soient similaires puisqu'il suffit de remplacer tous les atomes de ni-

liaison	distance (a.u.)	liaison	distance (a.u.)
O <sub>1</sub> -Ni <sub>1</sub>	3.60	Ni <sub>1</sub> -O <sub>3</sub>	3.78
Ni <sub>1</sub> -O <sub>5</sub>	3.80	O <sub>2</sub> -Ni <sub>4</sub>	3.79
Ni <sub>5</sub> -O <sub>5</sub>	4.11	Ni <sub>5</sub> -O <sub>2</sub>	3.81
Ni <sub>4</sub> -O <sub>6</sub>	3.85	Ni <sub>5</sub> -O <sub>6</sub>	3.78
bulk Ni-O	3.93 a.u.		
molécule Ni-O	3.02 a.u.		

TAB. 4.9 – Distances interatomiques pour différentes liaisons de la surface NiO O-(111) $p(2\times 2)$  relaxée.

ckel par des atomes d'oxygène et réciproquement, les mécanismes de liaisons à la surface ne sont assurément pas équivalents pour les deux systèmes. En effet, les mécanismes de compensation dus à la rupture de liaisons des orbitales  $p$  de l'oxygène en surface ne sont pas équivalents à ceux liés à la rupture de liaisons des orbitales  $d$  du nickel en surface.

En outre, dans notre étude la surface O-(111) est simulée à température nulle, alors que les expériences ont vraisemblablement été réalisées à température ambiante.

### 4.7.3 Structure électronique de la surface O-(111) $p(2\times 2)$ de NiO

La figure (4.14) représente les spectres PDOS des plans centraux de notre slab comparés au spectre PDOS du bulk. A cause de l'apparition d'états au haut de la bande de valence pour les plans de surface du slab, le niveau de Fermi du système est déplacé vers les plus hautes énergies. Afin de comparer les spectres PDOS du bulk et de la surface, les spectres PDOS des atomes du slab ont donc été déplacés de +0.35 eV vers les plus hautes énergies. Malgré quelques différences, on constate la grande similarité entre les deux spectres ce qui montre que l'on retrouve les propriétés du volume pour les plans centraux de notre slab. Sur la figure (4.15), nous avons reporté le spectre PDOS de la surface relaxée O-(111) $p(2\times 2)$  de NiO pour différents plans de la surface. Les modifications dans le spectre PDOS engendrées par la présence de la surface sont relativement importantes. On constate tout d'abord une forte réduction de la bande d'énergie interdite pour les plans de surface, qui de 2.6 eV dans le bulk (supercellule) se réduit à 0.8 eV pour cette surface. Tout comme pour la surface (001), cette réduction du gap est due à l'apparition

plan ( $p$ )	déplacement (Å)	
$p = 0$ (surface)	$\xi_0$	+0.06
$p = 1$	$\xi_{1s}$	-0.17
	$\delta_{1s}$	+0.117
$p = 2$	$\xi_{2s}$	-0.029
	$\xi_2$	+0.13
	$\delta_{2s}$	-
$p = 3$	$\xi_{3s}$	-0.09
	$\xi_3$	+0.23
	$\delta_{3s}$	-

TAB. 4.10 – Relaxation des atomes de la surface Ni- {111}  $p(2\times 2)$  de NiO obtenue par Barbier et al [104].

d'états  $2p$  sur les sites de l'oxygène en surface au haut de la bande de valence, et d'états  $3d$  du nickel du plan sous-jacent, au bas de la bande de conduction. Contrairement à la situation rencontrée pour la surface (001), cette séparation entre les deux structures est plus faible, ce qui confère à la surface O-(111) $p(2\times 2)$  un caractère semi-conducteur en surface, plutôt qu'isolant en volume. Une autre caractéristique importante de la structure électronique de cette surface est la disparition des deux structures, l'une autour de -5 eV dans le spectre de l'oxygène de surface et l'autre au haut de la bande de valence à -1 eV dans le spectre PDOS majoritaire du nickel du plan sous-jacent. Dans le même temps, on observe l'apparition d'états dans les spectres PDOS de l'oxygène et du nickel des trois plans de surface entre -5 eV et -3 eV. Afin de mieux préciser les modifications dans les spectres, nous avons reporté sur la figure (4.16) les spectres PDOS du bulk et des trois plans de surface de l'oxygène et du nickel. Sur cette figure, on constate que l'apparition d'états entre -4.5 et -3 eV s'effectuent principalement pour les états minoritaires de l'oxygène, tandis qu'elle est partagée (l'apparition) entre les états minoritaires et majoritaires pour le nickel. L'émergence de ces états dans le spectre PDOS du nickel du plan sous la surface, comble la séparation existant dans le bulk entre les états  $e_g$  autour de -5 eV et les états  $t_{2g}$  à -4 eV. La disparition des états fortement hybridés à -5 et -1 eV dans les spectres PDOS de l'oxygène et du nickel, au profit d'états entre -3 et -4 eV, traduit la rupture de la liaison  $Ni e_g - O_{2p}$  en surface au profit d'une nouvelle liaison entre les orbitales de l'oxy-

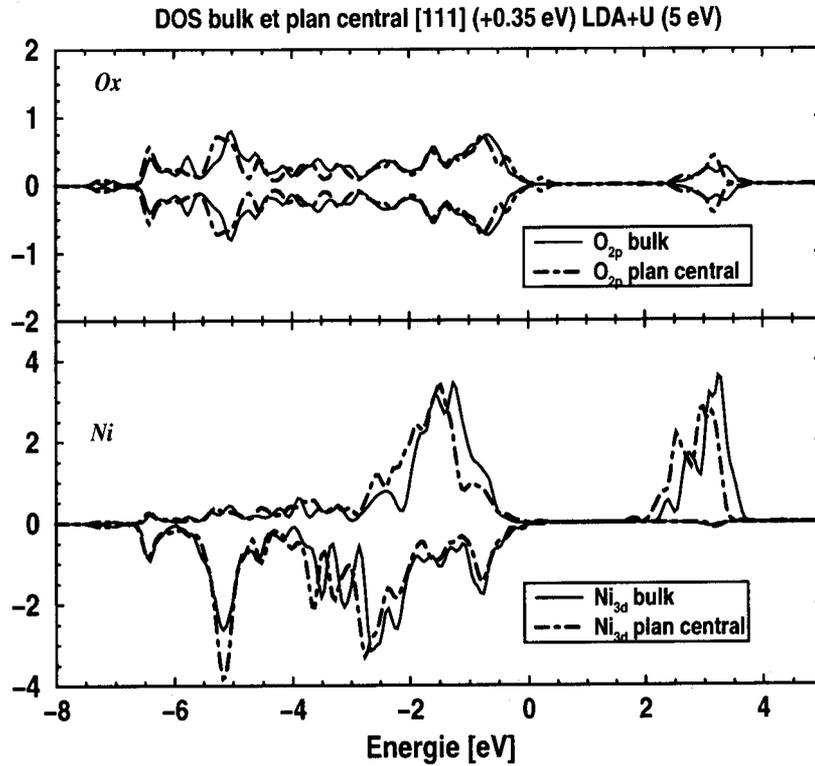


FIG. 4.14 – Densité d'états projetée (PDOS) calculée en LDA+U ( $U = 5$  eV) pour les atomes de nickel et les atomes d'oxygène, des plans centraux du slab pour la surface (111) (ligne tiretée), comparée à la densité d'états projetée du bulk (ligne en trait plein).

gène en surface et les atomes de nickel du plan sous-jacent. Cependant, la structure à -5 eV dans le spectre PDOS majoritaire du nickel n'est pas complètement éteinte. En effet, cette structure qui dans le bulk correspond à l'hybridation des états  $e_g$  du nickel avec les états  $2p$  de l'oxygène, ne peut complètement disparaître à cause de l'atome d'oxygène du plan  $p=2$ , dont l'environnement est proche du bulk et conserve donc d'importantes caractéristiques du volume. Ainsi, malgré la rupture de la liaison  $Ni_{e_g}-O_{2p}$  entre les deux plans de surface, la formation d'orbitales hybrides de type  $pd^3$  ne peut être complètement accomplie à cause des atomes d'oxygène du plan  $p=2$  qui tendent de préserver les liaisons du volume. Ceci se vérifie principalement entre les atomes symétriques  $Ni_1, Ni_2, Ni_4$  et l'atome non symétrique  $O_5$ , pour lesquels la structure à -5 eV dans les spectres PDOS

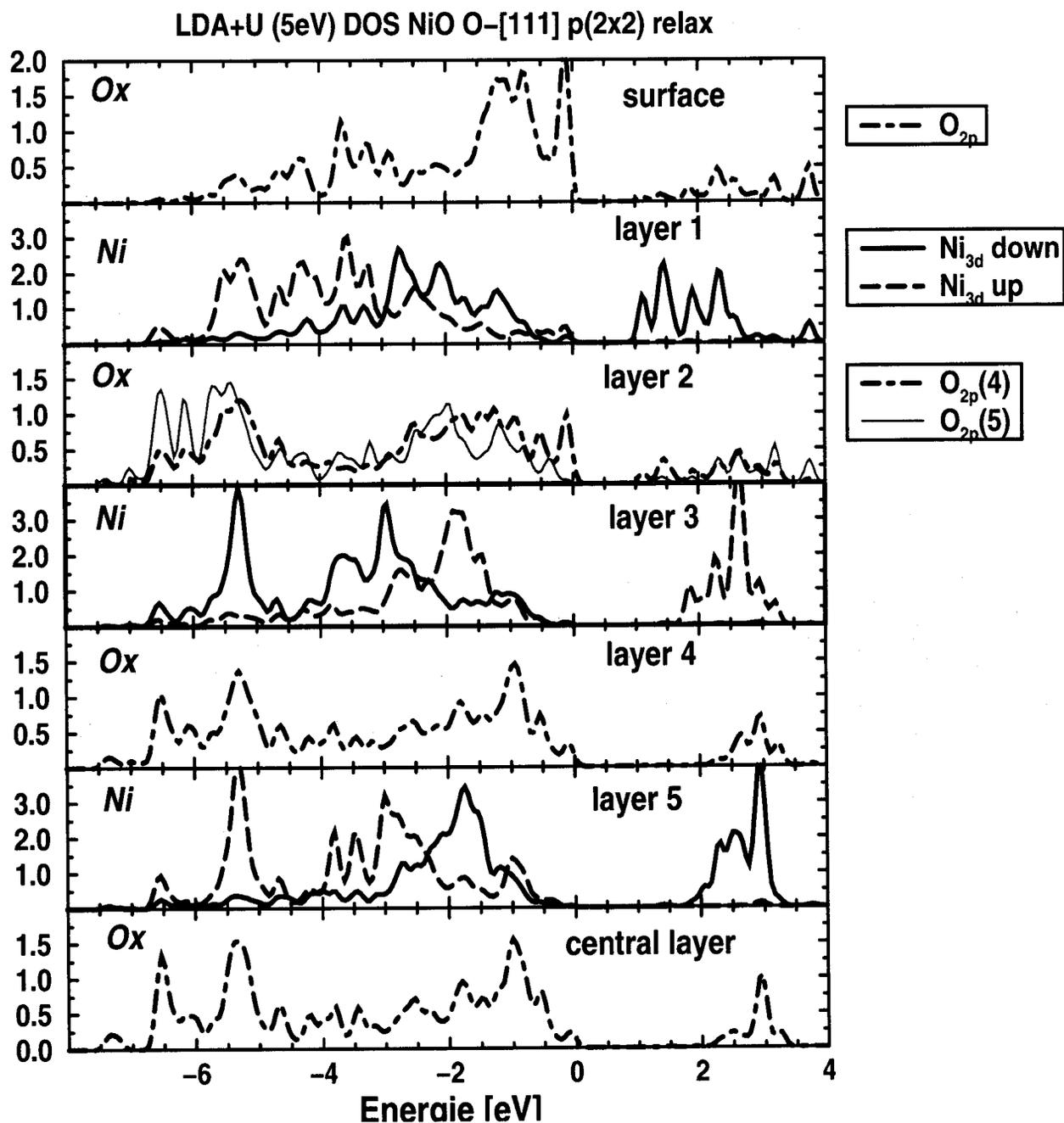


FIG. 4.15 – Densité d'états projetée (PDOS) calculée en LDA+U ( $U = 5 \text{ eV}$ ) sur les atomes de nickel et les atomes d'oxygène, pour chaque plan du demi-slab de la cellule élémentaire de la surface (111) relaxée. Pour cette surface, les atomes de nickel d'un même plan (111) ont leur spin parallèle, et antiparallèle aux atomes de nickel du plan (111) suivant.

respectifs est quasiment identique. Cette similarité est le reflet d'une hybridation très forte caractérisant une liaison intense. Ceci permet d'éclaircir le sens de la relaxation observé pour l'atome non-symétrique  $O_5$ , du plan  $p=2$ . La relaxation vers l'extérieur de l'atome  $O_5$  permet de consolider la liaison entre cet atome et les atomes de nickel du plan  $p=1$ . Les atomes de nickel du plan  $p=3$  (Fig.4.15), présentent un spectre PDOS se rapprochant du spectre PDOS du bulk. En effet, pour ces atomes, les réarrangements dans le spectre PDOS par rapport au volume, proviennent principalement de modifications dans l'interaction avec les seconds voisins, dues aux vacances d'atomes dans le plan  $p=1$ . On notera finalement le déplacement des états  $t_{2g}$  minoritaires entre  $[-2,-1]$  eV, dans le spectre du nickel, vers les plus hautes énergies de liaisons à  $[-3,-2]$  eV. Il subsiste cependant une structure à -1.5 eV dans le spectre minoritaire du nickel, que l'on retrouve dans le spectre minoritaire de l'oxygène de surface, traduisant une forte hybridation des états pour cette énergie de -1.5 eV.

Les effets de relaxation étant importants quant à la stabilité de la surface O-(111) $p(2\times 2)$ , il est intéressant de comparer les spectres PDOS de la surface relaxée et gelée dans la configuration octopolaire idéale. Néanmoins, la densité d'états traduit la structure électronique au niveau atomique, alors que l'énergie de surface est une quantité macroscopique. Par conséquent, on ne s'attend pas à des changements spectaculaires entre les deux spectres, mais même si les différences sont faibles entre les spectres des surfaces relaxées et figées, leur sommation contribue de manière significative pour stabiliser le système. Sur la figure (4.17) sont reportés les spectres PDOS des trois plans de surface pour lesquels les effets de relaxation sont les plus importants. Pour l'atome d'oxygène en surface, on observe un transfert du poids des états  $2p$  au haut de la bande de valence de la surface gelée vers les plus hautes énergies de liaison pour la surface relaxée. Pour le spectre de l'atome de nickel du plan sous la surface, on constate une diminution du poids de chaque structure, en particulier pour les deux pics dans le spectre majoritaire à -4 et -5 eV. Dans le même temps, on observe un élargissement des structures, caractérisant une hybridation plus importante et donc une stabilité accrue. Au-delà du premier plan sous la surface, les modifications dans les spectres de densité d'états des surfaces relaxées et figée dans la configuration de l'octopole idéal sont minimales.

Sur le tableau (4.11) sont reportés les moments magnétiques de spin ainsi que les charges dans les sphères d'augmentation des atomes de nickel et d'oxygène pour la sur-

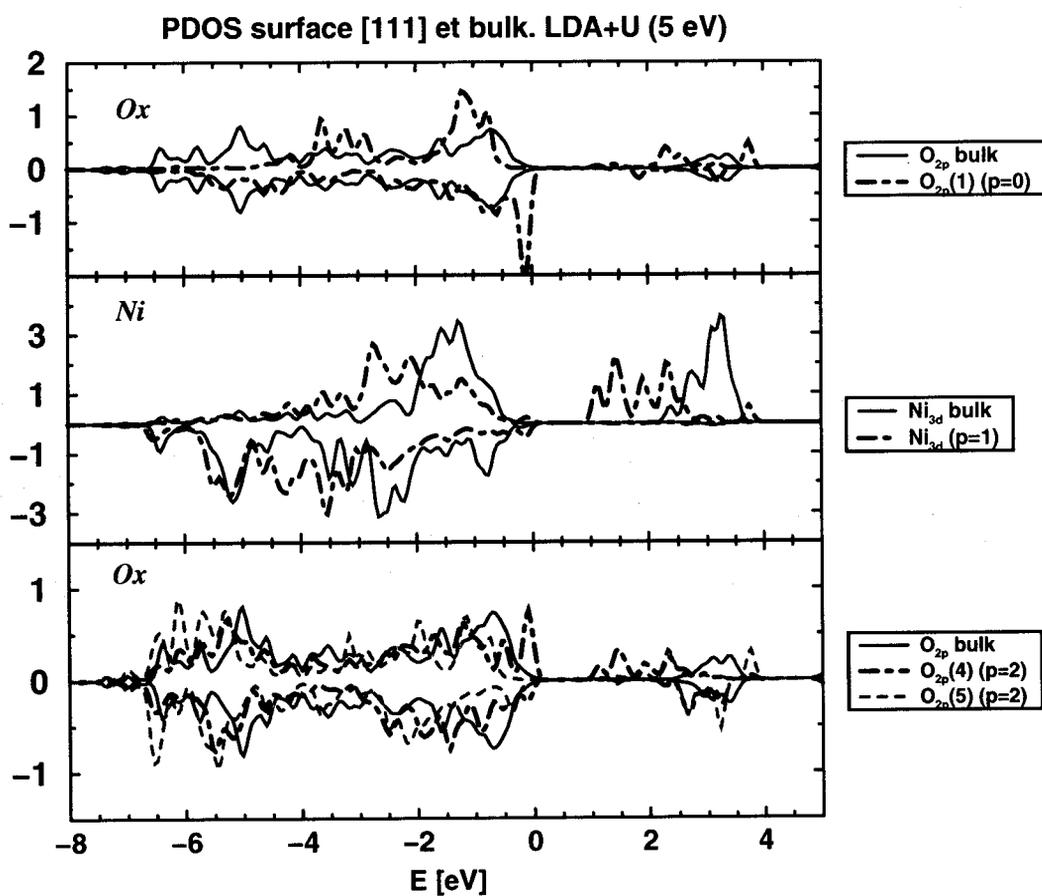


FIG. 4.16 – Densité d'états projetée (PDOS) calculée en LDA+U ( $U = 5$  eV) sur les atomes de nickel et les atomes d'oxygène, pour les trois plans de la surface (111) (ligne tiretée), comparée à la densité d'états projetée du bulk (ligne en trait plein).

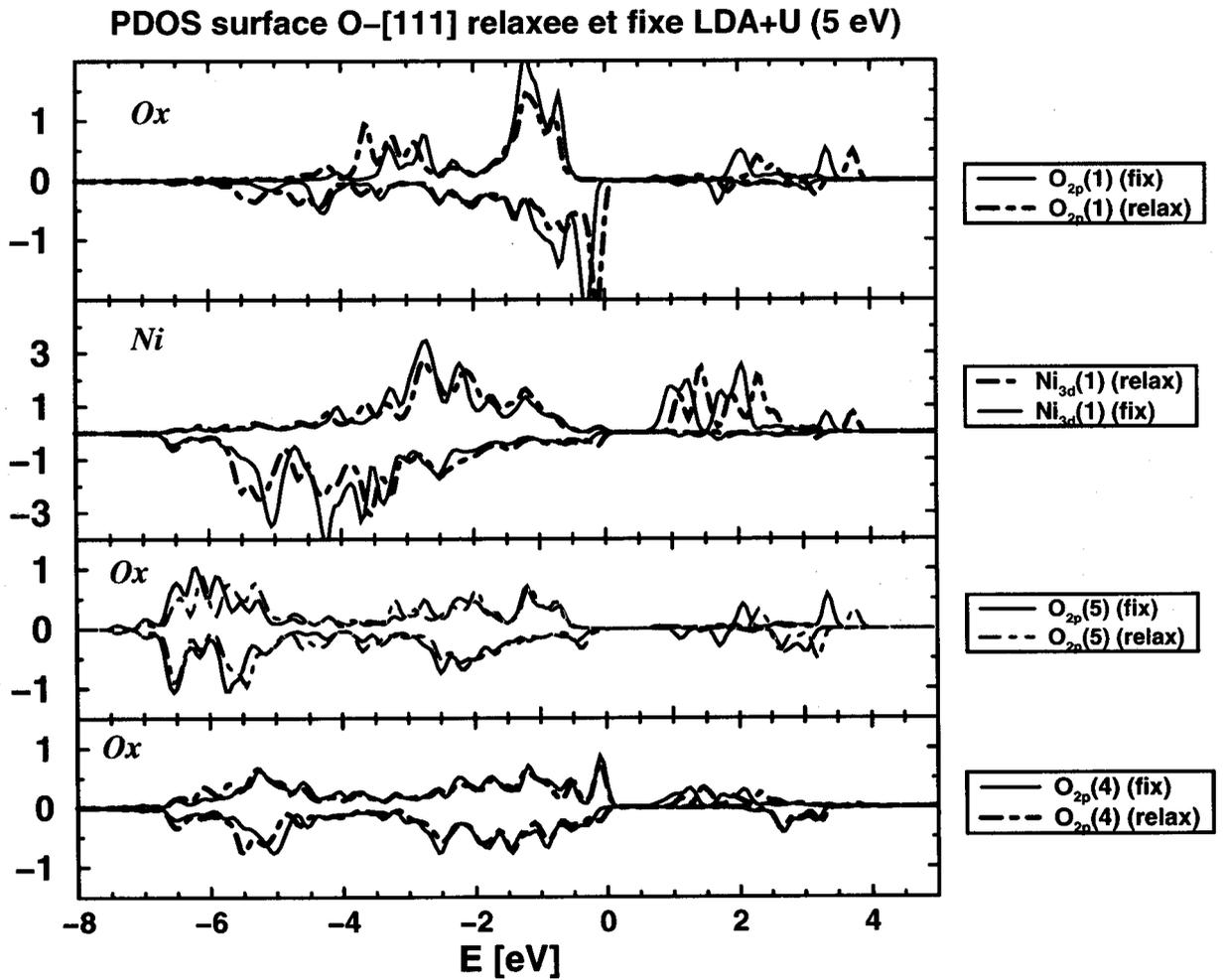


FIG. 4.17 – Densité d'états projetée (PDOS) calculée en LDA+U ( $U = 5$  eV) sur les atomes de nickel et d'oxygène, pour les trois plans de la surface (111) relaxée (courbe pointillé) et gelée dans la terminaison octopolaire idéale (courbe en trait plein).

plan (p)	atome	$\mu$ ( $\mu_B$ )	$Q_{part}$	$Q_{tot}$
$p=0$ (surface)	O <sub>1</sub>	0.14 (0.14)	2.95 (2.86)	4.42 (4.38)
$p=1$	Ni <sub>1</sub>	1.55 (1.58)	8.46 (8.42)	9.03 (8.94)
$p=2$	O <sub>4</sub>	0.04 (0.05)	2.98 (2.93)	4.44 (4.43)
	O <sub>5</sub>	0.03 (0.02)	2.97 (2.96)	4.44 (4.44)
$p=3$	Ni <sub>4</sub>	1.60 (1.64)	8.49 (8.45)	9.09 (9.04)
	Ni <sub>5</sub>	1.62 (1.63)	8.46 (8.44)	8.99 (9.00)
$p=4$	O <sub>6</sub>	0.0 (0.0)	2.98 (2.96)	4.45 (4.45)
$p=5$	Ni <sub>9</sub>	1.65 (1.65)	8.45 (8.45)	9.02 (9.02)
$p=6$ (central)	O <sub>13</sub>	0.0 (0.0)	2.97 (2.97)	4.46 (4.46)
bulk (supercellule)	O	0.0	3.18	4.6
	Ni	1.66	8.23	8.79

TAB. 4.11 – Moment magnétique et charge pour différents atomes de la surface O – {111}p(2 × 2) relaxée et gelée (entre parenthèses).  $Q_{part}$  représente la charge de symétrie  $d$  et  $p$  pour les atomes de nickel et oxygène respectivement.  $Q_{tot}$  est la charge totale dans la région d'augmentation pour les atomes de nickel et les atomes d'oxygène. Les valeurs entre parenthèses correspondent à la surface gelée dans la terminaison du bulk.

face O-(111)p(2×2). Les moments magnétiques du nickel dans les plans centraux du slab sont identiques à celui du bulk. En revanche, la charge portée par l'atome dans la région d'augmentation est légèrement supérieure pour le slab que pour le bulk. Cette augmentation de la charge de 0.2 électron du nickel pour le slab, est accompagnée d'une diminution de la charge sur les atomes d'oxygène du plan central. Cette différence entre le bulk modélisé par une supercellule de 32 atomes et le plan central du slab de O-(111)p(2×2), ne peut s'expliquer que par un manque de convergence malgré l'empilement de 13 plans atomiques. Ceci traduit l'influence profonde de la surface dans la direction (111) sur les plans intérieurs de la surface. Tout comme pour la surface (001), on observe le développement d'un moment magnétique de spin sur l'atome d'oxygène en surface, dû à la rupture de liaisons en surface. Ce moment magnétique de spin de l'atome d'oxygène en surface est cependant plus important pour la surface O-(111)p(2×2) où il est égal à  $0.14\mu_B$ , que pour la surface (001) où il n'est que de  $0.04\mu_B$ . Cette différence est attribuée à l'environnement

moins compact de la surface polaire (111), où l'atome d'oxygène en surface n'est entouré que trois premiers voisins, comparé à la surface (001) où la coordinnence des atomes de surface reste proche de celle en volume (5 contre 6). Les moments magnétiques de spin portés par les atomes de nickel sont plus faibles à mesure que l'on s'éloigne du plan central et qu'on se rapproche donc de la surface. Néanmoins, les variations du moment magnétique de spin des atomes de nickel des différents plans de la surface par rapport au bulk sont relativement faibles. En effet, la plus grande différence est obtenue pour les atomes de nickel sous le plan de surface et n'est que de  $0.1\mu_B$  par rapport au bulk. La création de la surface O-(111) $p(2\times 2)$  préserve donc l'antiferromagnétisme de NiO.

#### 4.7.4 Densité de charge et simulation STM de la surface O-(111) $p(2\times 2)$

Dans cette section, nous discuterons les réarrangements du nuage électronique qui stabilisent davantage la surface O-(111) $p(2\times 2)$  de NiO. A cet effet, nous présenterons des densités de charge suivant plusieurs plans, ce qui permettra d'éclaircir les mécanismes de relaxation des atomes dans le sens observé. Afin de visualiser plus nettement la densité de charge entre les atomes, seule la pseudo densité de charge est représentée pour toutes les figures présentées.

La figure (4.18) représente la pseudo densité de charge dans le plan (x,y) pour le plan de surface  $p=0$  (à gauche) et le plan  $p=1$  (à droite). Pour les deux figures, le plan représenté est doublé suivant les directions  $\vec{T}_1$  et  $\vec{T}_2$  par rapport au plan de la cellule primitive (Fig.4.13). Sur la figure de gauche ( $p=0$ ), on distingue très nettement le sommet de l'octopole de la surface O-(111) $p(2\times 2)$ , constitué de l'atome d'oxygène en surface et les trois atomes de nickel du plan en dessous, situés aux coins du triangle que forme le contour de plus basse densité. Les atomes des plans plus profonds ne sont pas discernables sur la figure. Pour la figure (4.18) à droite ( $p=1$ ), les régions de forte densité correspondant aux atomes de nickel, ont été "décolorées" (blanc), afin de visualiser plus distinctement les variations de densité entre les atomes. La vacance d'atome dans le plan considéré est très clairement identifiable et se situe au milieu des atomes formant un hexagone. En outre, on distingue deux régions entre les atomes de nickel du plan et formant deux triangles. Pour l'une de ces régions, il existe un atome d'oxygène en surface constituant le sommet de

l'octopole, tandis que l'autre région correspond à une vacance d'atome oxygène en surface. D'après la figure, la première de ces régions possède une densité de charge plus importante d'environ 0.02 électron, par rapport à la seconde. Cette différence révèle l'intensité de la liaison des atomes de nickel du plan, avec l'oxygène en surface, comparée à la liaison de ces mêmes atomes avec l'oxygène non-symétrique du plan  $p=2$  ( $O_5$ ), situé en dessous de la seconde région de plus faible densité. Le déplacement radial  $\delta_{1s}$  observé, et qui correspond à une contraction des atomes de nickel du plan  $p=1$  constituant l'octopole, permet donc de consolider la liaison avec l'oxygène en surface, au détriment de la liaison avec l'oxygène non-symétrique du plan  $p=2$ . Ce déplacement s'explique par le fait que la coordinence de l'oxygène en surface n'est que de trois, alors qu'elle est de six pour l'oxygène  $O_5$ , même si les liaisons avec certains de ses voisins ne sont plus égales après relaxation.

La figure (4.19) représente la pseudo densité de charge de la surface O-(111) $p(2\times 2)$  dans

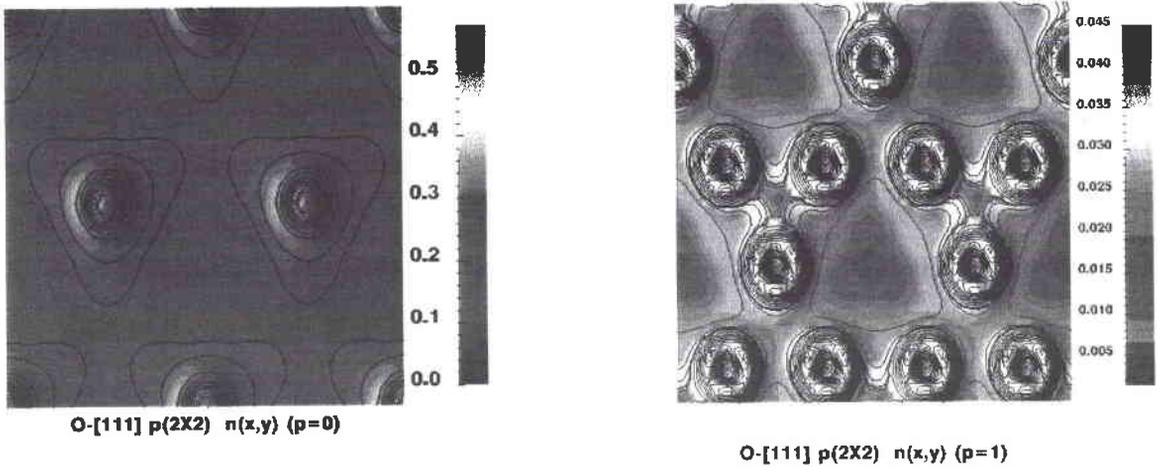


FIG. 4.18 – Densité de charge dans le plan  $(x,y)$  pour le plan d'oxygène en surface  $p=0$  (gauche) et le plan de nickel  $p=1$  (droite). Sur la figure à droite, les régions de forte densité correspondant aux atomes de nickel du plan, ont été "décolorées", afin de mieux visualiser la densité de charge entre les atomes.

le plan  $(x,z)$ . Suivant ce plan, on observe l'empilement des plans d'atomes d'oxygène et de plans d'atomes de nickel. La moitié du slab est représentée, l'autre étant symétrique. Les atomes appartenant au plan de la figure sont désignés par leur appellation dans la cellule primitive (Tab.4.6). La densité de charge associée aux noyaux des atomes de nickel

est inférieure à celle des atomes d'oxygène puisque seule la contribution de la pseudo densité de charge est représentée et ne peut donc décrire la densité de charge des électrons  $d$  du nickel, localisés dans les sphères d'augmentation. Sur la figure de gauche,  $O_1$  est l'atome d'oxygène en surface, les atomes  $O_{10}$  et  $O_{11}$  appartiennent au plan central, et les atomes de nickel  $Ni_4$  et  $Ni_5$  sont dans le plan  $p=3$ . On distingue l'octopole avec les atomes  $O_1$  et  $Ni_4$  pour sommet, et composé également des atomes du plan  $p=1$  et des atomes symétriques du plan  $p=2$ . La figure révèle l'intensité des liaisons entre les atomes constituant l'octopole, en particulier entre l'oxygène en surface avec les atomes de nickel du plan sous-jacent. La figure (4.19) à droite représente la pseudo densité de charge dans le plan  $(x,z)$  défini sur la figure (4.13), et comprenant les atomes  $Ni_1$  et  $Ni_2$ . Sur la figure, on observe également la liaison intense entre les atomes de nickel et l'oxygène à la surface, identifiable par la présence de contours de densité au dessus des atomes  $Ni_1$  et  $Ni_2$ . La présence de l'atome d'oxygène en surface favorise le rapprochement entre les atomes  $Ni_1$  et  $Ni_2$  de l'octopole, au détriment de la liaison entre  $Ni_1$  et l'atome équivalent à  $Ni_2$ , situé à  $\vec{T}_1$  de  $Ni_2$ . Cette contraction correspondant au déplacement radial  $\delta_{1s}$  des trois atomes du plan  $p=1$ , s'accompagne de la relaxation vers l'extérieur de l'atome non-symétrique ( $O_5$ ) du plan  $p=2$ . On voit clairement sur la figure l'effet de cette relaxation vers l'extérieur, qui permet de consolider la liaison entre l'oxygène  $O_5$  et les atomes de nickel du plan  $p=1$ , et que nous avons déjà observé dans le spectre de densité d'états. Au cours d'expérience de microscopie à effet tunnel, la pointe balaye la surface étudiée au-dessus des atomes de surfaces. Par conséquent le signal STM obtenu, ne scanne pas directement la densité d'états dans les régions atomiques des atomes en surface, mais la densité d'états au-dessus des atomes de surface. Ainsi, le signal STM, ne permet pas d'accéder aux densités d'états projetées dans les régions atomiques, mais plutôt la région interstitielle au-dessus des atomes de surface. En outre, il est bien connu que les états de surface produisent une contribution substantielle voire dominante au courant tunnel [118]. Les densités d'états locales (LDOS), présentées correspondent à la contribution LDOS de la région interstitielle, décrit par la pseudo fonction d'onde  $\tilde{\Psi}_{n\mathbf{k}}$ . La figure (4.20) représente la densité d'états de la région interstitielle (densité d'états totale moins densité d'états projetée provenant des les sphères d'augmentation), correspondant aux états accessibles sur nos spectres LDOS, tout comme dans les expériences STM ou STS. Sur la figure (4.21) sont représentés les densités d'états locales (LDOS)  $g(E, \mathbf{r})$ , simulant le signal obtenu au

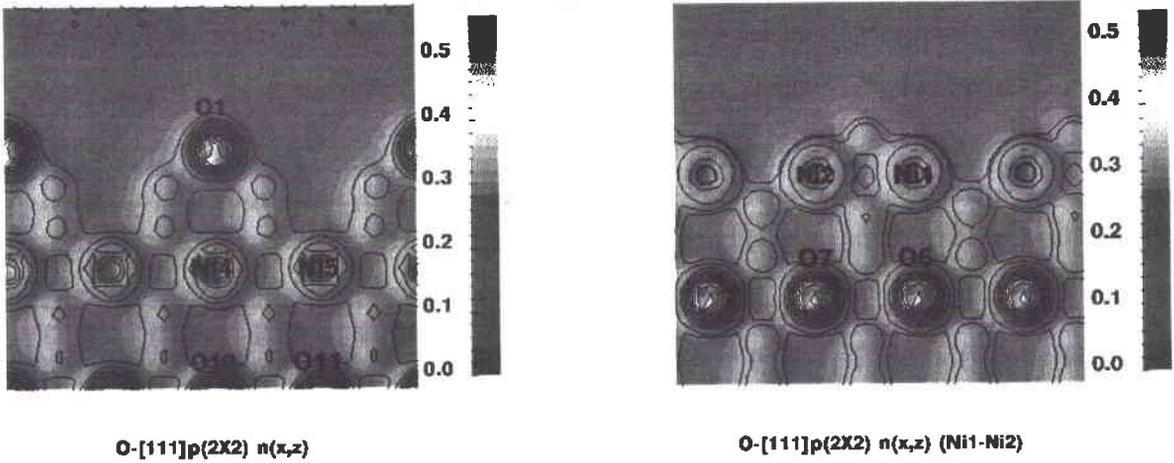


FIG. 4.19 – Densité de charge dans le plan  $(x,z)$ . Les atomes appartenant au plan de la figure sont désignés par leur appellation dans la cellule primitive (Fig.4.13) et (Tab.4.6). A gauche, densité de charge dans le plan  $(x,z)$  comprenant l'atome d'oxygène en surface  $O_1$ . A droite, densité de charge dans le plan  $(x,z)$  comprenant deux des trois atomes du plan  $p=1$ .

cours d'expérience de microscopie à effet tunnel. Les densités d'états locales de la figure (4.21) à gauche et à droite sont respectivement obtenues pour des énergies de  $-0.1$  eV et  $+2.3$  eV par rapport à l'énergie de la plus haute bande de valence, et pour une distance de  $2.1$  a.u. au-dessus du centre de l'atome d'oxygène en surface. Sur le spectre LDOS à  $-0.1$  eV, le signal obtenu permet de visualiser distinctement le réseau associé aux atomes d'oxygène en surface. En revanche, le spectre LDOS à  $+2.3$  eV, le signal associé au réseau des atomes d'oxygène en surface est considérablement affaibli, tandis que le signal associé aux trois atomes de nickel du plan  $p=1$  est renforcé. L'augmentation du signal associé aux atomes de nickel uniformise l'intensité du signal LDOS sur toute la surface, ce qui tend à diminuer le contraste du signal sur la surface. Bien évidemment le spectre LDOS présenté, apparaît comme une vision idéalisée de la surface  $O-[111]p(2\times 2)$ , puisque nous avons considéré une surface parfaite sans défaut, et surtout sans interaction avec la pointe. Ventrice *et al* [101] ont réalisé des expériences de microscopie à effet tunnel de la surface  $[111]p(2\times 2)$ . D'après leurs conclusions, les atomes de surface correspondent à des atomes d'oxygène, ce qui en fait une surface de type  $O-[111]p(2\times 2)$  terminée par un

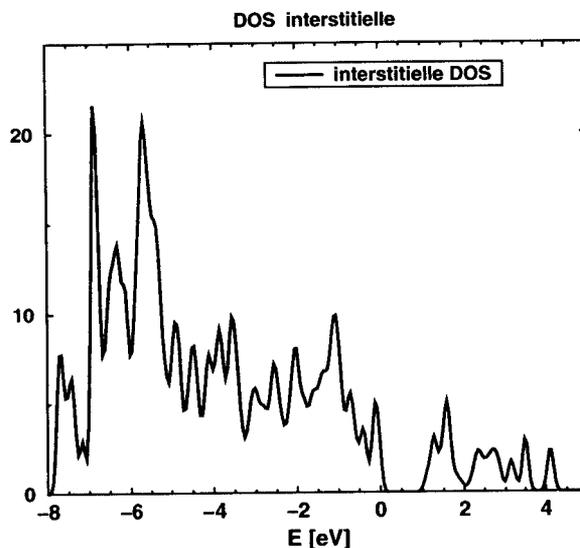


FIG. 4.20 – Contribution de la densité d'états provenant de la région interstitielle calculée en LDA+U ( $U = 5$  eV) pour la surface (111) relaxée.

plan d'atomes d'oxygène. Pour un voltage négatif, correspondant à une visualisation des états occupés, ces auteurs obtiennent une résolution atomique dans un domaine d'énergie entre -5 et -0.3 Volts (V). Dans ce domaine d'énergie, les auteurs discernent une structure en tripode sous chaque protusion atomique, correspondant au sommet de l'octopole de la surface O-[111] reconstruite  $p(2 \times 2)$ . Pour les auteurs le signal obtenu à -0.3 V, par rapport à l'énergie du potentiel chimique de la surface, reflète le caractère semi-conducteur de la surface en accord avec nos résultats, puisque la bande d'énergie interdite calculée est évaluée à 0.8 eV. En revanche, pour des voltages positifs, correspondant à une visualisation des états inoccupés de la bande de conduction, les auteurs ne parviennent à obtenir une résolution atomique que pour un voltage d'environ 5 V. Ce manque de résolution traduit un contraste plus faible du signal obtenu pour un voltage positif, comparé au signal à voltage négatif. Cette constatation est supportée par nos résultats, qui mettent en lumière la réduction du contraste entre le spectre LDOS à -0.1 eV dans la bande de valence, comparé au spectre LDOS à +2.3 eV dans la bande de conduction.

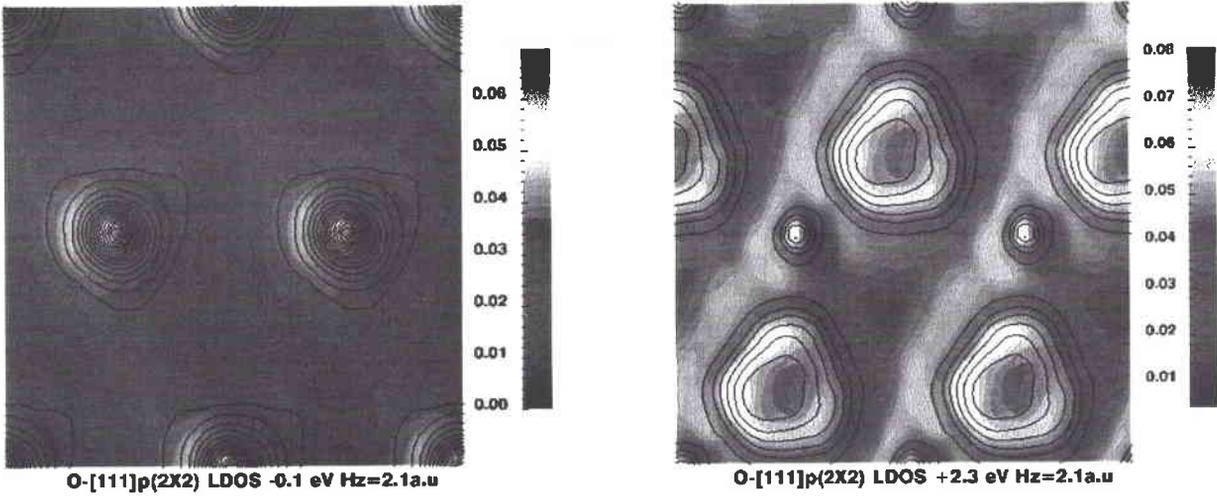


FIG. 4.21 – *Densité d'états locale (LDOS) dans le plan  $(x,y)$  et à une hauteur de 2.1 a.u. au-dessus de l'atome d'oxygène en surface. A gauche pour une énergie de -0.1 eV par rapport à l'énergie au haut de la bande de valence, et à droite pour une énergie de +2.3 eV dans la bande de conduction*

## 4.8 Conclusion

Nous avons déterminé la configuration atomique de l'état fondamental et la structure électronique correspondante, des surfaces de NiO (001), ainsi que (111) en reconstruction  $p(2\times 2)$  terminée par un plan d'atomes d'oxygène. La détermination de ces propriétés géométriques et électroniques a été obtenue en tenant compte des effets de corrélation électronique importants auxquels sont sujets les électrons  $d$  du nickel, grâce à l'introduction d'une correction de Hubbard (LDA+U).

Les effets de relaxation calculés pour la surface (001) sont minimes en accord avec les résultats expérimentaux [108, 109, 119], traduisant une grande stabilité de la surface que nous avons évaluée à  $1.33 \text{ J.m}^{-2}$  contre  $1.41 \text{ J.m}^{-2}$  en l'absence de relaxation. La structure électronique de la surface reste proche de celle de l'oxyde de nickel massif, excepté la levée de dégénérescence en surface des états  $2p$  de l'oxygène au haut de la bande de valence, et des états  $3d_{eg}$  du nickel au bas de la bande de conduction. Cette levée de dégénérescence due à la réduction de la symétrie en surface réduit sensiblement la largeur de la bande

d'énergie interdite de la surface (001) qui est alors de 2.1 eV contre 2.6 eV pour le volume.

Nous avons évalué la configuration atomique de l'état fondamental de la surface de NiO (111) en reconstruction octopolaire  $p(2\times 2)$  terminée par un plan d'atomes d'oxygène. D'après nos résultats, les effets de relaxation des atomes par rapport à la géométrie octopolaire idéale, jouent un rôle important quant à la stabilité de la surface O-(111)  $p(2\times 2)$ , pour laquelle nous évaluons l'énergie de surface à  $1.67 \text{ J.m}^{-2}$  contre  $2.60 \text{ J.m}^{-2}$  en l'absence de relaxation. Les déplacements atomiques sont caractérisés par une relaxation vers l'intérieur des plans de la surface, ainsi que d'une contraction dans le plan des atomes symétriques en dessous de l'oxygène en surface, et composant l'octopole. La rupture de liaisons en surface modifie profondément les propriétés électroniques de NiO. En particulier, la bande d'énergie interdite est considérablement réduite jusqu'à 0.8 eV pour les plans de surface, ce qui confère un caractère semi-conducteur à la surface O-(111)  $p(2\times 2)$ , alors que l'oxyde de nickel massif est un parfait isolant. Finalement, le calcul de la densité d'états locale de la surface O-(111)  $p(2\times 2)$ , simulant le signal de microscopie à effet tunnel, a permis de révéler la différence de contraste entre la visualisation des états occupés et inoccupés. Cette différence de contraste pourrait être à l'origine de l'absence de résolution atomique pour les faibles voltages positifs au cours d'expérience de microscopie à effet tunnel [101].



# Conclusion générale

Dans ce travail nous avons présenté une étude théorique des propriétés électroniques de NiO massif, ainsi que des propriétés structurales et électroniques des surfaces NiO (001) et (111) en reconstruction octopolaire terminée par un plan d'atomes d'oxygène O-(111)p(2×2)

Pour se faire, nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées par projection (PAW), récemment développée [29], dans laquelle nous avons implémenté une correction de Hubbard (LDA+U) dans une version rotationnellement invariante afin de tenir compte des effets de corrélation électronique importants pour les électrons  $d$  de NiO.

Pour le volume, nous avons déterminé l'état fondamental de NiO en LDA+U pour une valeur intermédiaire de l'interaction de Hubbard  $U$  de 5 eV, et pour une valeur plus communément utilisée de 8 eV. L'introduction de l'interaction de Hubbard dans les calculs ouvre une bande d'énergie interdite entre les états de valence et de conduction, et permet de restaurer l'accord avec l'expérience, contrairement à l'approximation de la densité locale de spin (LSDA). Ainsi la bande d'énergie interdite et le moment magnétique de spin, calculés dans notre étude sont en bon accord avec les résultats expérimentaux [61, 60] et d'autres études théoriques [38, 41].

Le calcul de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en LDA+U, pour  $U$  égale à 5 eV, nous a permis de reproduire le spectre optique expérimental [80], pour les faibles énergies d'excitation. Dans ce cas, les transitions interbandes, responsables des excitations optiques pour NiO sont de type transfert de charge. Pour une valeur plus importante de l'interaction de Coulomb  $U$  de 8 eV, le spectre optique calculé est déplacé vers les plus hautes énergies d'excitation, détériorant ainsi l'accord avec l'expérience.

Dans une seconde partie, nous avons calculé la configuration atomique de l'état fondamental et la structure électronique correspondante, pour les surfaces NiO (001) et O-(111)p(2×2). Pour la surface NiO (001), nous retrouvons les résultats expérimentaux qui montrent que la surface est stable, et que par conséquent les effets de reconstruction sont faibles [108, 109]. La structure électronique de cette surface reste proche de celle du volume hormis une légère réduction de la bande d'énergie interdite pour les plans de surface, en accord avec les résultats de Dudarev *et al* [47]. En revanche, l'ordre antiferromagnétique n'est quasiment pas affecté par la présence de la surface et le moment magnétique de spin reste proche de sa valeur dans le système cristallin.

A partir de la configuration octopolaire idéale [98], nous trouvons des effets de reconstruction additionnels non négligeables qui permettent de stabiliser davantage la surface polaire O-(111)p(2×2). Ces déplacements atomiques sont caractérisés par une relaxation vers l'intérieur de l'ensemble des plans de la surface, ainsi que d'une contraction des distances entre les atomes composant l'octopole. La structure électronique correspondante de cette surface polaire présente de profondes modifications par rapport au volume. En particulier, la bande d'énergie interdite est considérablement réduite en surface, où nous obtenons une valeur de 0.8 eV contre 2.8 eV pour le volume, accompagnée d'une très faible diminution du moment magnétique. Cette réduction importante de la bande d'énergie interdite confère un caractère semi-conducteur à la surface en accord avec une étude expérimentale de microscopie à effet tunnel [101], alors que NiO massif est un parfait isolant.

Certains prolongements à ce travail sont envisagés. Nous souhaitons tout d'abord étudier la surface NiO(111)p(2×2) terminée par un plan d'atomes de nickel. Cette surface qui a été étudiée par diffraction de rayons X sous incidence rasante (GIXD) par Barbier *et al* [104], présente des effets de relaxation différents et donc des mécanismes de stabilisation différents de ceux obtenus dans le présent travail pour la surface O-(111)p(2×2).

Dans un second temps, nous envisageons d'étudier l'adsorption d'atomes CO, NO ou OH sur les surfaces NiO(111) en reconstruction octopolaire et dans la terminaison du volume. Cette étude permettrait d'appréhender les mécanismes de stabilisation des surfaces ainsi que les phénomènes de réactivité et de catalyse des surfaces polaires de NiO.

# Annexes

# Annexe A

## Construction des ‘Setups’ atomiques de la méthode PAW

### A.1 Construction des ondes partielles *All-Electron* $\{|\Phi\rangle\}$

Les ondes partielles *All-Electron* (AE) sont obtenues par intégration de l'équation de Schrödinger radiale:

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} + v_{at} - \epsilon_\ell^1\right) |\Phi_\ell^1\rangle = 0 \quad (\text{A.1})$$

où  $\ell$  est le moment angulaire. Les ondes partielles *AE* doivent décrire correctement la bande de valence. L'énergie  $\epsilon_\ell^1$  est choisie comme étant l'énergie de l'état de valence liant le plus bas de l'atome. L'énergie de la seconde onde partielle  $\epsilon_\ell^2$  est alors choisie après inspection des propriétés de diffusion de la méthode PAW pour l'atome isolé avec une seule onde partielle. On effectue un calcul PAW avec une seule onde partielle d'énergie  $\epsilon_\ell^1$  par site et pour un moment angulaire donné  $\ell$ , et on compare les dérivées logarithmiques du calcul PAW et de la solution exacte de (A.1). La seconde énergie  $\epsilon_\ell^2$  de la deuxième onde partielle est choisie pour la valeur de l'énergie où les dérivées logarithmiques de la solution exacte et PAW, commencent à différer. En pratique, deux ondes partielles AE par moment angulaire suffisent pour décrire les états, même les états  $d$ .

## A.2 Construction des *Pseudo (PS)* ondes partielles $\left\{ \left| \tilde{\Phi} \right\rangle \right\}$

Pour construire les pseudo ondes partielles on choisit tout d'abord un potentiel  $\tilde{v}_{at}(r)$ . Pour cela deux façons de procéder selon l'élément à traiter. Pour les éléments sans électrons *d* le potentiel est construit comme un potentiel intermédiaire entre la valeur du potentiel à l'origine  $\tilde{v}_{at}(0)$  et le véritable potentiel atomique  $v_{at}(r)$  pour  $r$  loin du noyau. Rappelons également que le pseudo-potentiel coïncide avec le potentiel atomique là où il est quasiment plat, et près du noyau où le vrai potentiel atomique est très profond, le pseudopotentiel est choisi comme un potentiel plus 'lisse'. Ce potentiel  $\tilde{v}^{at}(r)$  s'écrit donc:

$$\tilde{v}_{at}(r) = \tilde{v}_{at}(0) k(r) [1 - k(r)] v_{at}(r), \quad (\text{A.2})$$

où  $k(r)$  est une fonction de coupure:

$$k(r) = \exp \left[ - \left( \frac{r}{r_k} \right)^\lambda \right]. \quad (\text{A.3})$$

Le pseudopotentiel s'écrit alors:

$$w_\ell(r) = \tilde{v}_{at}(r) + c_\ell k(r), \quad (\text{A.4})$$

et  $\lambda$  et  $r_k$  sont tels que  $v_{at}$  et  $w_\ell$  coïncide exactement en dehors de la région d'augmentation; typiquement les valeurs utilisées sont:  $\lambda = 6$  et  $r_k = \frac{3}{4}$  du rayon de covalence. Pour les métaux de transitions, on ne peut prendre un potentiel du type  $\tilde{v}_{at}(r)$  car alors on ne pourrait traduire la spécificité des électrons *d*. A la place, on utilise une forme complètement générale pour le potentiel, c'est-à-dire un polynôme d'ordre 2 et on ajuste les coefficients. Ce polynôme est raccordé différentiablement au potentiel AE  $v_{at}(r)$  en  $r = r_{\Omega_r}$ , ce qui détermine deux coefficients du polynôme. Ainsi, en dehors de la région d'augmentation le polynôme coïncide avec le potentiel atomique  $\tilde{v}_{at}(r) = v_{at}(r)$ . Le dernier coefficient du polynôme est donné par la valeur du potentiel à l'origine  $\tilde{v}_{at}(0)$ , que l'on choisit arbitrairement. Le pseudopotentiel s'écrit:

$$w_\ell(r) = \tilde{v}_{at}(r) + c_\ell k(r), \quad (\text{A.5})$$

où  $\tilde{v}_{at}(r)$  est décrit par le polynôme d'ordre 2. Les pseudo ondes partielles  $\left\{ \left| \tilde{\Phi}_\ell \right\rangle \right\}$  sont alors solutions de l'équation :

$$\left( -\frac{\nabla^2}{2} + w_\ell - \epsilon_\ell^{(\alpha)} \right) \left| \tilde{\Phi}_\ell^{(\alpha)} \right\rangle = 0. \quad (\text{A.6})$$

Le dernier paramètre  $c_\ell$  sert à ajuster la pseudo onde partielle  $|\tilde{\Phi}_\ell\rangle$  à l'AE onde partielle correspondante  $|\Phi_\ell\rangle$  en dehors de la région d'augmentation.

### A.3 Fonctions projecteurs $\{|\tilde{p}\rangle\}$

Les fonctions projecteurs sont définis par:

$$|\tilde{p}_\ell^{(\alpha)}\rangle = \left(-\frac{\nabla^2}{2} + \tilde{v}_{at} - \epsilon_\ell^\alpha\right) |\tilde{\Phi}_\ell^{(\alpha)}\rangle \quad (\text{A.7})$$

Les fonctions projecteurs peuvent donc s'écrire comme *PS* ondes partielles :

$$|\tilde{p}_\ell^{(\alpha)}\rangle = -c_\ell^{(\alpha)} k(r) |\tilde{\Phi}_\ell^{(\alpha)}\rangle \quad (\text{A.8})$$

Ainsi les projecteurs vont permettre de contrôler l'ajustement exacte de la pseudo onde partielle  $|\tilde{\Phi}_\ell^{(\alpha)}\rangle$  avec l'onde partielle AE correspondante  $|\Phi_\ell^{(\alpha)}\rangle$ .

Les fonctions projecteurs doivent être orthogonales aux *PS* ondes partielles  $|\tilde{\Phi}_\Lambda\rangle$ , où  $\Lambda$  est un indice global représentant le moment angulaire  $\ell$  et l'énergie de référence  $\alpha$ :

$$\langle \tilde{p}_\Lambda | \tilde{\Phi}_{\Lambda'} \rangle = \delta_{\Lambda, \Lambda'} \quad (\text{A.9})$$

La procédure d'orthogonalisation s'effectue de manière itérative pour chaque indice  $\Lambda$ : (i) si l'on suppose  $\langle \tilde{p}_{\Lambda'} | \tilde{\Phi}_{\Lambda''} \rangle = \delta_{\Lambda', \Lambda''}$  pour tout indice  $\Lambda', \Lambda'' < \Lambda$ , la fonction projecteur  $\tilde{p}_\Lambda$  est orthogonalisée aux *PS* ondes partielles  $\tilde{\Phi}_{\Lambda'}$  par une procédure de Gramm-Schmidt. (ii) les ondes partielles *AE* et *PS* d'indice  $\Lambda$  sont alors modifiées à leur tour pour assurer l'orthogonalité des *PS* ondes partielles avec les fonctions projecteurs d'indices  $\Lambda' < \Lambda$ . (iii) finalement, pour l'indice  $\Lambda$ , les ondes partielles *AE* et *PS*, ainsi que la fonction projecteur, sont normalisées à l'unité.

Ce cycle d'orthonormalisation est alors répété pour les ondes partielles et fonctions projecteurs d'indice  $\Lambda'' > \Lambda$  qui ne sont pas orthonormalisées.



# Annexe B

## Evaluation de l'énergie totale en PAW

Dans cette section nous détaillerons l'évaluation dans la méthode PAW, de la fonctionnelle énergie totale de Kohn-Sham [1]. Pour cela, nous partirons de la formulation de l'énergie totale telle qu'elle apparaît dans le formalisme PAW, et montrerons qu'elle est équivalente à l'expression (B.1), dans la représentation de la vraie fonction d'onde *All-Electron* (AE) puis nous expliciterons l'évaluation de chacun de ses termes. La fonctionnelle énergie totale dans la représentation AE de la vraie fonction d'onde s'écrit :

$$E = \sum_{nk} f_n \langle \Psi_{nk} | \frac{-\nabla^2}{2} | \Psi_{nk} \rangle + \frac{1}{2} \int dr \int dr' \frac{(n + n^z)(n + n^z)}{|r - r'|} + \int dr n(r) \epsilon_{xc}[n(r)] \quad (\text{B.1})$$

où le premier terme représente l'énergie cinétique du système, le second est le terme de Hartree représentant l'interaction de Coulomb et le troisième terme est l'énergie d'échange-corrélation. La dépendance en  $r$  ou  $r'$  dans le terme de Hartree est sous-entendue. L'application de la transformation  $PS \Rightarrow AE$  (1.58) permettrait d'obtenir l'expression de cette énergie totale dans la représentation PAW. En fait, à cause du terme de Hartree qui décrit l'interaction de Coulomb de la densité du système, les densités de charge à l'intérieur des sphères d'augmentation interagissent avec la charge dans la région interstitielle. Cette interaction interdit *a priori* toute décomposition de l'énergie totale en trois contributions telle que le suggère l'expression (1.58). Afin de résoudre le problème, on choisit

une formulation modifiée de l'énergie totale et qui est donnée par:

$$\begin{aligned}
\tilde{E} &= \sum_{n\mathbf{k}} f_{n\mathbf{k}} \left\langle \tilde{\Psi}_{n\mathbf{k}} \left| \frac{-\nabla^2}{2} \right| \tilde{\Psi}_{n\mathbf{k}} \right\rangle + \frac{1}{2} \int dr \int dr' \frac{(\tilde{n} + \hat{n})(\tilde{n} + \hat{n})}{|r - r'|} \\
&+ \int dr \tilde{n} \bar{v} + \int dr \tilde{n}(r) \epsilon_{xc}[\tilde{n}(r)] \\
E^{at} &= \sum_{n\mathbf{k}} \sum_{(\Lambda_1, \Lambda_2)} f_{n\mathbf{k}} \left\langle \tilde{\Psi}_{n\mathbf{k}} | \tilde{p}_{\Lambda_1} \right\rangle \left\langle \Phi_{\Lambda_1} \left| \frac{-\nabla^2}{2} \right| \Phi_{\Lambda_2} \right\rangle \left\langle \tilde{p}_{\Lambda_2} | \tilde{\Psi}_{n\mathbf{k}} \right\rangle \\
&+ \frac{1}{2} \int dr \int dr' \frac{(n^{at} + n^z)(n^{at} + n^z)}{|r - r'|} + \int dr n^{at}(r) \epsilon_{xc}[n^{at}(r)] \\
\tilde{E}^{at} &= \sum_{n\mathbf{k}} \sum_{(\Lambda_1, \Lambda_2)} f_{n\mathbf{k}} \left\langle \tilde{\Psi}_{n\mathbf{k}} | \tilde{p}_{\Lambda_1} \right\rangle \left\langle \tilde{\Phi}_{\Lambda_1} \left| \frac{-\nabla^2}{2} \right| \tilde{\Phi}_{\Lambda_2} \right\rangle \left\langle \tilde{p}_{\Lambda_2} | \tilde{\Psi}_{n\mathbf{k}} \right\rangle \\
&+ \frac{1}{2} \int dr \int dr' \frac{(\tilde{n}^{at} + \hat{n})(\tilde{n}^{at} + \hat{n})}{|r - r'|} + \int dr \tilde{n}^{at} \bar{v} + \int dr \tilde{n}^{at}(r) \epsilon_{xc}(\tilde{n}^{at}(r))
\end{aligned} \tag{B.2}$$

Nous allons tout d'abord vérifier que cette décomposition (B.2) est équivalente à l'expression (B.1).

Il est aisé de vérifier que le terme d'énergie cinétique et les termes d'échange-corrélation correspondent à la décomposition donnée par (1.58). Dans l'expression (B.2), le potentiel  $\bar{v}$  est un potentiel localisé dans la région d'augmentation. Or dans la région d'augmentation, on a l'identité  $\tilde{n}^{at}(r) = \tilde{n}(r)$  et donc la contribution de ce potentiel dans  $\tilde{E}$  est annulée par sa contribution dans  $\tilde{E}^{at}$ . Ce potentiel localisé  $\bar{v}$  est utilisé pour minimiser les erreurs de troncation ainsi que pour annuler les problèmes de singularités à l'origine, du potentiel de Coulomb. On constate que la contribution électrostatique n'est pas précisément sous la forme attendue. L'énergie de Hartree pour chacune des contributions  $\tilde{E}_H$ ,  $E_H^{at}$  et  $\tilde{E}_H^{at}$  est donnée dans le formalisme PAW par:

$$\begin{aligned}
\tilde{E}_H &= \frac{1}{2} \int dr \int dr' \frac{(\tilde{n} + \hat{n})(\tilde{n} + \hat{n})}{|r - r'|} \\
E_H^{at} &= \frac{1}{2} \int dr \int dr' \frac{(n^{at} + n^z)(n^{at} + n^z)}{|r - r'|} \\
\tilde{E}_H^{at} &= \frac{1}{2} \int dr \int dr' \frac{(\tilde{n}^{at} + \hat{n})(\tilde{n}^{at} + \hat{n})}{|r - r'|}
\end{aligned} \tag{B.3}$$

Dans cette expression apparaît une quantité  $\hat{n}$  appelée densité de charge de compensation. La densité de charge de compensation est la densité qu'il faut ajouter (en fait retrancher) à la densité  $(n^{at} + n^z - \tilde{n}^{at})$  dans la région d'augmentation, pour que la densité  $(n^{at} + n^z - \tilde{n}^{at} - \hat{n})$  ne crée pas de potentiel à l'extérieur d'un certain volume correspondant dans notre cas aux sphères d'augmentation, c'est-à-dire annule tous les moments multipolaires. Dans ce cas, les charges en dehors de la région d'augmentation n'interagiront plus avec la densité  $(n^{at} + n^z - \tilde{n}^{at} - \hat{n})$ . La densité de charge de compensation  $\hat{n}$  doit être cependant localisée dans la région d'augmentation. Puisque la densité  $\hat{n}$  est localisée dans  $\Omega_R$ , on peut donc la développer sur tous les sites atomiques  $\hat{n} = \sum_R \hat{n}_R$ , et en introduisant des fonctions gaussiennes:

$$\hat{n}_R(r) = \sum_L g_{RL} Q_{RL}, \quad (\text{B.4})$$

avec  $L = \{\ell, m\}$  et  $g_{RL}$  est une fonction gaussienne sur le site  $R$ , définie par:

$$g_{RL} = C_\ell |r - R|^\ell Y_L(r - R) \cdot e^{-\left[\frac{|r-R|}{r_c}\right]^2}, \quad (\text{B.5})$$

$C_\ell$  est un coefficient de normalisation, et  $r_c$  est la largeur à mi-hauteur et doit être suffisamment faible pour que la densité de charge de compensation  $\hat{n}_R$  au site  $R$ , soit localisée dans  $\Omega_R$ . Les moments multipolaires  $Q_{RL}$  sont alors définis comme suit:

$$Q_{RL} = \int dr |r - R|^\ell [n_R^{at}(r) + n_R^z(r) - \tilde{n}_R^{at}(r)] Y_L^*(\widehat{r - R}). \quad (\text{B.6})$$

D'après la définition même de la densité de charge de compensation  $\hat{n}$ , la densité  $(n^{at} + n^z - \tilde{n}^{at} - \hat{n})$  ne crée plus de potentiel en dehors de la sphère d'augmentation, et donc dans la région interstitielle  $\Omega_I$ .

Rappelons tout d'abord les caractéristiques des différentes contributions de la densité de charge.

$$\text{Dans } \Omega_R \text{ on a: } \begin{cases} n(r) = n^{at}(r) \\ \tilde{n}^{at}(r) = \tilde{n}(r) \end{cases} \text{ et dans } \Omega_I \begin{cases} n(r) = \tilde{n}(r) \\ n^{at}(r) = \tilde{n}^{at}(r) \end{cases}.$$

Afin de vérifier l'équivalence entre les contributions de Hartree des expressions (B.1) et (B.3), nous ajoutons le terme  $(n^{at} + n^z - \tilde{n}^{at} - \hat{n})$  à la quantité  $(\tilde{n}^{at} + \hat{n})$  dans l'expression

de  $\tilde{E}_H$  dans (B.3).

$$\begin{aligned}\tilde{E}_H &\rightarrow \frac{1}{2} \int dr \int dr' \frac{[(\tilde{n} + \hat{n}) + (n^{at} + n^z - \tilde{n}^{at} - \hat{n})]^2}{|r - r'|} \\ &= \frac{1}{2} \int dr \int dr' \frac{[(\tilde{n} + \hat{n})^2 + (n^{at} + n^z - \tilde{n}^{at} - \hat{n})^2 + 2(\tilde{n} + \hat{n})(n^{at} + n^z - \tilde{n}^{at} - \hat{n})]}{|r - r'|},\end{aligned}\tag{B.7}$$

où les dépendances en  $r$  et  $r'$  sont toujours sous-entendues. En faisant de même pour l'expression  $\tilde{E}_H^{at}$  et ajoutant  $(n^{at} + n^z - \tilde{n}^{at} - \hat{n})$  à la densité  $(\tilde{n}^{at} + \hat{n})$ , on obtient:

$$\begin{aligned}\tilde{E}_H^{at} &\rightarrow \frac{1}{2} \int dr \int dr' \frac{[(\tilde{n}^{at} + \hat{n}) + (n^{at} + n^z - \tilde{n}^{at} - \hat{n})]^2}{|r - r'|} \\ &= \frac{1}{2} \int dr \int dr' \frac{[(\tilde{n}^{at} + \hat{n})^2 + (n^{at} + n^z - \tilde{n}^{at} - \hat{n})^2 + 2(\tilde{n}^{at} + \hat{n})(n^{at} + n^z - \tilde{n}^{at} - \hat{n})]}{|r - r'|}\end{aligned}\tag{B.8}$$

Puisque que l'on a  $E = \tilde{E} + E^{at} - \tilde{E}^{at}$ , la contribution quadratique de  $(n^{at} + n^z - \tilde{n}^{at} - \hat{n})$  s'annule. Il reste donc le terme linéaire en  $(n^{at} + n^z - \tilde{n}^{at} - \hat{n})$

$$\begin{aligned}\tilde{E}_H - \tilde{E}_H^{at} &= \frac{1}{2} \int dr \int dr' \frac{1}{|r - r'|} 2(\tilde{n} + \hat{n})(n^{at} + n^z - \tilde{n}^{at} - \hat{n}) \\ &\quad - \frac{1}{2} \int dr \int dr' \frac{1}{|r - r'|} 2(\tilde{n}^{at} + \hat{n})(n^{at} + n^z - \tilde{n}^{at} - \hat{n}) \\ &= \frac{1}{2} \int dr \int dr' (n^{at} + n^z - \tilde{n}^{at} - \hat{n})(\tilde{n} - \tilde{n}^{at})\end{aligned}\tag{B.9}$$

Dans la région d'augmentation  $\Omega_R$ , on a l'égalité  $\tilde{n} = \tilde{n}^{at}$  et donc  $\tilde{E}_H - \tilde{E}_H^{at}$  s'annule. Dans la région interstitielle  $\Omega_I$ , l'interaction de  $(n^{at} + n^z - \tilde{n}^{at} - \hat{n})$  avec  $\tilde{n} - \tilde{n}^{at}$  est nulle puisque l'on a précisément défini la densité de charge de compensation  $\hat{n}$ , pour que la densité de charge  $(n^{at} + n^z - \tilde{n}^{at} - \hat{n})$  ne crée pas de potentiel à l'extérieur de la sphère d'augmentation  $\Omega_R$ , via ses moments multipolaires. Ainsi, le fait d'ajouter le terme  $X = (n^{at} + n^z - \tilde{n}^{at} - \hat{n})$ , aux quantités  $(\tilde{n} + \hat{n})$  dans  $\tilde{E}$  et  $(\tilde{n}^{at} + \hat{n})$  dans  $\tilde{E}^{at}$ , n'a aucune contribution à l'énergie électrostatique totale. En revanche, la densité de charge apparaissant dans la contribution de Hartree  $\tilde{E}_H$  devient:

$$(\tilde{n} + \hat{n}) + (n^{at} + n^z - \tilde{n}^{at} - \hat{n}) = (\tilde{n} + n^{at} + n^z - \tilde{n}^{at}).\tag{B.10}$$

La densité de charge dans  $E_H^{at}$  reste inchangée:

$$n^{at} + n^z,\tag{B.11}$$

tandis que la densité de charge dans la contribution de Hartree  $\tilde{E}_H^{at}$  devient:

$$(\tilde{n}^{at} + \hat{n}) + (n^{at} + n^z - \tilde{n}^{at} - \hat{n}) = (n^{at} + n^z). \quad (\text{B.12})$$

Au total l'énergie de Hartree s'écrit:

$$\begin{aligned} E_H = \tilde{E}_H + E_H^{at} - \tilde{E}_H^{at} &= \frac{1}{2} \int dr \int dr' \frac{[\tilde{n} + n^{at} + n^z - \tilde{n}^{at}][\tilde{n} + n^{at} + n^z - \tilde{n}^{at}]}{|r - r'|} \\ &+ \frac{1}{2} \int dr \int dr' \frac{[n^{at} + n^z][n^{at} + n^z]}{|r - r'|} \\ &- \frac{1}{2} \int dr \int dr' \frac{[n^{at} + n^z][n^{at} + n^z]}{|r - r'|}, \end{aligned} \quad (\text{B.13})$$

qui se simplifie finalement:

$$\begin{aligned} E_H &= \frac{1}{2} \int dr \int dr' \frac{[\tilde{n} + n^{at} + n^z - \tilde{n}^{at}][\tilde{n} + n^{at} + n^z - \tilde{n}^{at}]}{|r - r'|} \\ &= \frac{1}{2} \int dr \int dr' \frac{[n + n^z][n + n^z]}{|r - r'|} \end{aligned} \quad (\text{B.14})$$

Ainsi, la décomposition (B.3) est bien équivalente à la contribution de Hartree de l'expression (B.1) ce que nous cherchions à vérifier.

Cette formulation particulière de la décomposition en énergie, avec introduction d'une densité de charge de compensation a été choisie en vue d'obtenir une séparation stricte entre le développement en ondes partielles et le développement en ondes planes. En outre, il permet une convergence plus rapide des deux développements.

A présent, il nous faut évaluer chacun des termes de l'expression (B.3). Le terme de Hartree  $\tilde{E}_H$  est évalué dans l'espace de Fourier. Puisque la densité de charge de compensation est localisée dans  $\Omega_R$ , elle aura alors de larges composantes de Fourier, et comme les termes à évaluer sont de la forme:

$$\tilde{E}_H = \frac{1}{2} \int dr \int dr' \frac{(\tilde{n} + \hat{n})(\tilde{n} + \hat{n})}{|r - r'|}, \quad (\text{B.15})$$

on devra par conséquent tenir compte des larges composantes de Fourier de la pseudo densité de charge  $\tilde{n}$ . On résout le problème en introduisant une seconde densité de charge de

compensation  $\hat{n}'$ , possédant les mêmes moments multipolaires que la densité de charge de compensation  $\hat{n}$ , mais étant moins localisée dans  $\Omega_R$  par de nouvelles fonctions gaussiennes  $g'_{RL}$ . La seconde densité de charge de compensation  $\hat{n}'$  ne doit pas avoir de composantes de Fourier plus grandes que celle de la pseudo densité de charge  $\tilde{n}$ . En introduisant cette seconde densité de charge de compensation  $\hat{n}'$  et après quelques manipulations,

$$\begin{aligned}
[\tilde{n}(r) + \hat{n}(r)][\tilde{n}(r') + \hat{n}(r')] &= [\tilde{n}(r) + \hat{n}'(r) - \hat{n}'(r) + \hat{n}(r)] \\
&\quad \times [\tilde{n}(r') + \hat{n}'(r') - \hat{n}'(r') + \hat{n}(r')] \\
&= [\tilde{n}(r) + \hat{n}'(r)] \times [\tilde{n}(r') + \hat{n}'(r')] \\
&\quad + [\tilde{n}(r) + \hat{n}'(r)] \times [\hat{n}(r') - \hat{n}'(r')] \\
&\quad + [\hat{n}(r) - \hat{n}'(r)] \times [\tilde{n}(r') + \hat{n}'(r')] \\
&\quad + [\hat{n}(r) - \hat{n}'(r)] \times [\hat{n}(r') - \hat{n}'(r')] \\
&= [\tilde{n}(r) + \hat{n}'(r)] \times [\tilde{n}(r') + \hat{n}'(r')] \\
&\quad + 2\tilde{n}(r) [\hat{n}(r') - \hat{n}'(r')] \\
&\quad + \hat{n}'(r) \hat{n}(r') - \hat{n}'(r) \hat{n}'(r') + \hat{n}(r) \hat{n}'(r') - \hat{n}'(r') \hat{n}'(r) \\
&\quad + \hat{n}(r) \hat{n}(r') - \hat{n}(r) \hat{n}'(r') - \hat{n}'(r) \hat{n}(r') + \hat{n}'(r) \hat{n}'(r') \\
&= [\tilde{n}(r) + \hat{n}'(r)] \times [\tilde{n}(r') + \hat{n}'(r')] \\
&\quad + 2\tilde{n}(r) [\hat{n}(r') - \hat{n}'(r')] \\
&\quad + \hat{n}(r) \hat{n}(r') - \hat{n}'(r) \hat{n}'(r'), \tag{B.16}
\end{aligned}$$

on obtient finalement l'expression de la contribution en ondes planes de l'énergie de Hartree:

$$\begin{aligned}
\tilde{E}_H &= \frac{1}{2} \int dr \int dr' \frac{(\tilde{n} + \hat{n})(\tilde{n} + \hat{n})}{|r - r'|} \\
&= \frac{1}{2} \int dr \int dr' \frac{(\tilde{n} + \hat{n}')(\tilde{n} + \hat{n}')}{|r - r'|} + \int dr \tilde{n}(r) \hat{v}(r) + \sum_{R,R'} U_{R,R'}, \tag{B.17}
\end{aligned}$$

où l'on a posé:

$$\begin{aligned}\widehat{v}(r) &= \int dr' \frac{\widehat{n}(r') - \widehat{n}'(r')}{|r - r'|} \\ U_{R,R'} &= \frac{1}{2} \int dr \int dr' \frac{\widehat{n}_R(r) \widehat{n}_{R'}(r') - \widehat{n}'_R(r) \widehat{n}'_{R'}(r')}{|r - r'|}.\end{aligned}\quad (\text{B.18})$$

Le premier terme peut être évalué dans l'espace de Fourier :

$$2\pi \sum_{\mathbf{G}} \frac{|\widetilde{n}(\mathbf{G}) + \widehat{n}'(\mathbf{G})|}{|r - r'|} \quad (\text{B.19})$$

La somme sur  $\mathbf{G}$  est restreinte puisque  $\widetilde{n}$  et  $\widehat{n}'$  ne s'étalent pas dans l'espace de Fourier. Le deuxième terme est également évalué dans l'espace de Fourier. Le potentiel  $\widehat{v}(r)$  possède de larges composantes de Fourier, mais on les multiplie par les larges composantes de Fourier de la pseudo densité de charge  $\widetilde{n}$  qui sont exactement nulles puisque l'on a imposé une onde plane de coupure pour la densité  $\widetilde{n}$ . Enfin, le terme  $U_{R,R'}$  est aisément évalué analytiquement.



# Annexe C

## Expressions de l'opérateur Hamiltonien dans le formalisme PAW

Dans cette section, nous expliciterons l'évaluation des opérateurs recouvrement et Hamiltonien effectif tels qu'il apparaissent dans le méthode PAW développée par P. Blöchl [29].

### C.1 Opérateur de recouvrement

La matrice de recouvrement dans la représentation AE est donnée par les éléments matricielles de l'opérateur unité. Dans cette représentation les ondes planes forment une base orthonormale.

$$\langle \mathbf{G} | \mathbf{G}' \rangle = \delta_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'}. \quad (\text{C.1})$$

Dans la représentation PAW, cette même base n'est plus orthogonale

$$\bar{O} = 1 + \sum_{\Lambda_1, \Lambda_2} |\tilde{p}_{\Lambda_1}\rangle \left[ \langle \Phi_{\Lambda_1} | \Phi_{\Lambda_2} \rangle - \langle \tilde{\Phi}_{\Lambda_1} | \tilde{\Phi}_{\Lambda_2} \rangle \right] \langle \tilde{p}_{\Lambda_2} |. \quad (\text{C.2})$$

Par conséquent:

$$\langle \mathbf{G} | \mathbf{G}' \rangle \neq \delta_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'}. \quad (\text{C.3})$$

Cette dernière relation s'interprète comme la conséquence de la relaxation de la condition de conservation de norme.

## C.2 Opérateur Hamiltonien effectif

L'énergie totale étant la valeur moyenne de l'opérateur Hamiltonien, on cherche une expression de l'opérateur Hamiltonien à partir de la fonctionnelle énergie totale. Pour cela, on introduit l'opérateur densité :

$$\rho = \sum_{nk} |\Psi_{nk}\rangle f_{nk} \langle \Psi_{nk}|, \quad (\text{C.4})$$

où les  $|\Psi_{nk}\rangle$  sont les fonctions propres de l'opérateur densité. On évalue la valeur moyenne d'un opérateur en fonction de  $\rho$  :

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \sum_{nk} f_{nk} \langle \Psi_{nk}| A |\Psi_{nk}\rangle \\ &= \sum_{nk, i, i'} f_{nk} \langle \Psi_{nk}| i \rangle \langle i| A |i'\rangle \langle i'| \Psi_{nk}\rangle \\ &= \sum_{i, i'} \langle i'| \rho |i\rangle \langle i| A |i'\rangle \\ &= \text{Tr} \{ \rho A \} = \text{Tr} \{ A \rho \} \end{aligned} \quad (\text{C.5})$$

Ainsi, l'opérateur Hamiltonien effectif dont la valeur moyenne est l'énergie totale  $E = \langle H \rangle = \langle T + V \rangle$  s'obtient par la relation :

$$\begin{aligned} \frac{\delta E}{\delta \rho} &= \frac{\delta}{\delta \rho} \text{Tr} \{ \rho H \} \\ &= \frac{\delta}{\delta \rho} \text{Tr} \{ T \rho \} + \frac{\delta E_V}{\delta n} \frac{\delta n}{\delta \rho} \\ &= T + \frac{\delta E_V}{\delta n} \frac{\delta n}{\delta \rho}, \end{aligned} \quad (\text{C.6})$$

où  $E_V$  est la partie énergie potentielle, et la dérivée de la densité par rapport à l'opérateur densité s'écrit :

$$\frac{\delta n}{\delta \rho} = \frac{\delta}{\delta \rho} \text{Tr} \{ |r\rangle \langle r| \rho \}, \quad (\text{C.7})$$

ce qui fournit finalement :

$$\begin{aligned} H &= \frac{\delta E}{\delta \rho} = T + \frac{\delta}{\delta \rho} \text{Tr} \left\{ |r\rangle \frac{\delta E_V}{\delta n} \langle r| \rho \right\} \\ &= T + |r\rangle \frac{\delta E_V}{\delta n} \langle r| \\ &= T + v \end{aligned} \quad (\text{C.8})$$

Dans le formalisme PAW, les paramètres variationnels sont les pseudo fonctions d'onde  $\tilde{\Psi}_{n\mathbf{k}}(r)$ . Les fonctions d'onde AE complète  $\Psi_{n\mathbf{k}}(r)$  s'obtiennent alors à partir des pseudo fonctions d'onde *via* la transformation (1.52). L'opérateur Hamiltonien  $\bar{H}$  est nécessaire pour les équations de Kohn-Sham [1] et les équations du mouvement pour les calculs de dynamique moléculaire à partir des premiers principes, et s'obtient donc grâce au pseudo-opérateur densité  $\tilde{\rho} = \sum_{n\mathbf{k}} |\tilde{\Psi}_{n\mathbf{k}}\rangle f_{n\mathbf{k}} \langle \tilde{\Psi}_{n\mathbf{k}}|$ ,

$$\begin{aligned} \bar{H} &= \frac{\delta E}{\delta \tilde{\rho}} \\ &= \frac{\delta}{\delta \tilde{\rho}} Tr\{\bar{T}\tilde{\rho}\} + \frac{\delta E_H}{\delta \tilde{\rho}} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \tilde{\rho}} \\ &= \bar{T} + \frac{\delta E_H}{\delta \tilde{\rho}} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \tilde{\rho}}. \end{aligned} \quad (\text{C.9})$$

Afin d'obtenir l'Hamiltonien effectif, on évalue alors tous les termes de l'expression ci-dessus (C.9).

### C.2.1 Terme d'énergie cinétique

Le terme d'énergie cinétique  $\bar{T}$  s'obtient aisément d'après la relation (1.57):

$$\bar{T} = -\frac{\nabla^2}{2} + \sum_{\Lambda_1, \Lambda_2} |\tilde{p}_{\Lambda_1}\rangle \left[ \langle \Phi_{\Lambda_1} | -\frac{\nabla^2}{2} | \Phi_{\Lambda_2} \rangle - \langle \tilde{\Phi}_{\Lambda_1} | -\frac{\nabla^2}{2} | \tilde{\Phi}_{\Lambda_2} \rangle \right] \langle \tilde{p}_{\Lambda_2} | \quad (\text{C.10})$$

### C.2.2 Terme d'énergie Hartree

Le calcul du terme de Hartree  $E_H$  s'obtient à partir des expressions suivantes que nous avons dérivées dans l'appendix précédent:

$$\begin{aligned} E_H &= \tilde{E}_H + E_H^{at} - \tilde{E}_H^{at} \\ \tilde{E}_H &= \frac{1}{2} \int dr \int dr' \frac{(\tilde{n} + \hat{n}')(\tilde{n} + \hat{n})}{|r - r'|} + \int dr \tilde{n}(r) \hat{v}(r) + \sum_{R, R'} U_{R, R'} \\ E_H^{at} &= \frac{1}{2} \int dr \int dr' \frac{(n^{at} + n^z)(n^{at} + n^z)}{|r - r'|} \\ \tilde{E}_H^{at} &= \frac{1}{2} \int dr \int dr' \frac{(\tilde{n}^{at} + \hat{n})(\tilde{n}^{at} + \hat{n})}{|r - r'|} \end{aligned} \quad (\text{C.11})$$

L'énergie de Hartree dépend de la pseudo densité de charge  $\tilde{n}$ , et des densités de charge de compensation  $\hat{n}$  et  $\hat{n}'$ , qui dépendent de  $n^{at}$  et  $\tilde{n}^{at}$  par l'intermédiaire de leurs moments multipolaires  $Q_{RL}$ . Le terme de Hartree s'écrit donc:

$$\begin{aligned} \frac{\delta E_H}{\delta \tilde{\rho}} &= \int dr \frac{\delta E_H}{\delta \tilde{n}(r)} \frac{\delta \tilde{n}(r)}{\delta \tilde{\rho}} \\ &+ \int dr \left[ \frac{\delta E_H}{\delta n^{at}(r)} + \sum_{R,L} \frac{\delta E_H}{\delta Q_{RL}} \frac{\delta Q_{RL}}{\delta n^{at}(r)} \right] \frac{\delta n^{at}(r)}{\delta \tilde{\rho}} \\ &+ \int dr \left[ \frac{\delta E_H}{\delta \tilde{n}^{at}(r)} + \sum_{R,L} \frac{\delta E_H}{\delta Q_{RL}} \frac{\delta Q_{RL}}{\delta \tilde{n}^{at}(r)} \right] \frac{\delta \tilde{n}^{at}(r)}{\delta \tilde{\rho}}. \end{aligned} \quad (C.12)$$

Afin d'obtenir l'expression du terme de Hartree, il suffit alors d'évaluer chacun des termes de l'expression (C.12) ci-dessus.

D'après l'expression (B.17) de l'appendice précédent, on en déduit le terme suivant:

$$\begin{aligned} \tilde{v}(r) &= \frac{\delta E_H}{\delta \tilde{n}(r)} = \frac{\delta \tilde{E}_H}{\delta \tilde{n}(r)} \\ &= \int dr' \frac{[\tilde{n}(r') + \hat{n}'(r')]}{|r - r'|} + \hat{v}(r) + \bar{v}(r) \end{aligned} \quad (C.13)$$

On définit également le potentiel  $v^0(r)$ :

$$v^0(r) = \sum_{RL} \frac{\delta E_H}{\delta Q_{RL}} \frac{\delta Q_{RL}}{\delta n^{at}} = - \left[ \sum_L \frac{\delta E_H}{\delta Q_{RL}} \frac{\delta Q_{RL}}{\delta \tilde{n}^{at}} \right], \quad (C.14)$$

la seconde identité s'obtient d'après la définition des moments multipolaires  $Q_{RL}$ :

$$Q_{RL} = \int dr |r - R|^\ell [n_R^1(r) + n_R^z(r) - \tilde{n}_R^1(r)] Y_L^* (\widehat{r - R}) \quad (C.15)$$

On en déduit l'expression du potentiel  $v^0(r)$ :

$$v^0(r) = \sum_{RL} |r - R|^\ell Y_L^*(r - R) \frac{\delta E_H}{\delta Q_{RL}} \quad (C.16)$$

où le calcul de  $\frac{\delta E_H}{\delta Q_{RL}}$  est explicité dans la publication de Blöchl [29], et ne sera pas développé plus en avant dans cet appendice.

On évalue à présent le terme  $\frac{\delta E_H}{\delta n^{at}(r)}$ :

$$\begin{aligned} \frac{\delta E_H}{\delta n^{at}(r)} &= \frac{\delta E_H^{at}}{\delta n^{at}(r)} \\ &= \frac{\delta}{\delta n^{at}(r)} \left\{ \frac{1}{2} \int dr \int dr' \frac{[n^{at}(r) + n^z(r)][n^{at}(r') + n^z(r')]}{|r - r'|} \right\} \\ &= \int dr' \frac{[n^{at}(r') + n^z(r')]}{|r - r'|} \end{aligned} \quad (C.17)$$

De même pour le terme  $\frac{\delta E_H}{\delta \tilde{n}^{at}(r)}$ :

$$\begin{aligned}
\frac{\delta E_H}{\delta \tilde{n}^{at}(r)} &= -\frac{\delta \tilde{E}_H^{at}}{\delta \tilde{n}^{at}(r)} \\
&= -\frac{\delta}{\delta \tilde{n}^{at}(r)} \left\{ \frac{1}{2} \int dr \int dr' \frac{[\tilde{n}^{at}(r) + \hat{n}(r)][\tilde{n}^{at}(r') + \hat{n}(r')]}{|r - r'|} + \int dr \tilde{n}^{at}(r) \bar{v} \right\} \\
&= -\int dr' \frac{[\tilde{n}^{at}(r') + \hat{n}(r')]}{|r - r'|} - \bar{v}
\end{aligned} \tag{C.18}$$

En combinant les expressions (C.16) et (C.17), on définit un nouveau potentiel:

$$\begin{aligned}
v_H^{at}(r) &= \left[ \frac{\delta E_H}{\delta n^{at}} + \sum_{RL} \frac{\delta E_H}{\delta Q_{RL}} \frac{\delta Q_{RL}}{\delta n^{at}} \right] \\
&= \frac{\delta E_H}{\delta n_H^{at}} + v^0(r)
\end{aligned} \tag{C.19}$$

Et en faisant de même avec les expressions (C.16) et (C.18) on obtient:

$$\begin{aligned}
\tilde{v}_H^{at}(r) &= -\left[ \frac{\delta E_H}{\delta \tilde{n}^{at}} + \sum_{RL} \frac{\delta E_H}{\delta Q_{RL}} \frac{\delta Q_{RL}}{\delta \tilde{n}^{at}} \right] \\
&= -\left[ -\frac{\delta E_H^{at}}{\delta \tilde{n}^{at}} - v^0(r) \right] \\
&= \frac{\delta E_H^{at}}{\delta \tilde{n}^{at}} + v^0(r)
\end{aligned} \tag{C.20}$$

Il reste à évaluer les dérivées des densités  $\tilde{n}(r)$ ,  $n^{at}(r)$  et  $\tilde{n}^{at}(r)$  par rapport au pseudo-opérateur densité:

$$\begin{aligned}
\frac{\delta \tilde{n}}{\delta \tilde{\rho}} &= \frac{\delta}{\delta \tilde{\rho}} \sum_n f_n \langle \tilde{\Psi}_n | r \rangle \langle r | \tilde{\Psi}_n \rangle \\
&= \frac{\delta}{\delta \tilde{\rho}} [\langle r | \tilde{\rho} | r \rangle] = 1
\end{aligned} \tag{C.21}$$

Finalement le premier terme dans l'expression de Hartree (C.12) s'écrit en combinant (C.13) et (C.21):

$$\int dr \frac{\delta E_H}{\delta \tilde{n}} \frac{\delta \tilde{n}}{\delta \tilde{\rho}} = \int dr \tilde{v}(r) \times 1 = \tilde{v} \tag{C.22}$$

La dérivée de la densité  $n^{at}(r)$  par rapport au pseudo opérateur densité s'écrit:

$$\begin{aligned}
\frac{\delta n^{at}}{\delta \tilde{\rho}} &= \frac{\delta}{\delta \tilde{\rho}} \sum_{(\Lambda_1, \Lambda_2)} \int d^3 r' d^3 r'' \langle \tilde{p}_{\Lambda_2} | r' \rangle \langle r' | \rho | r'' \rangle \langle r'' | \tilde{p}_{\Lambda_1} \rangle \langle \Phi_{\Lambda_1} | r \rangle \langle r | \Phi_{\Lambda_2} \rangle \\
&= \sum_{(\Lambda_1, \Lambda_2)} \int d^3 r' \langle r' | \tilde{p}_{\Lambda_1} \rangle \langle \Phi_{\Lambda_1} | r \rangle \langle r | \Phi_{\Lambda_2} \rangle \langle \tilde{p}_{\Lambda_2} | r' \rangle \\
&= Tr \left\{ \sum_{(\Lambda_1, \Lambda_2)} |\tilde{p}_{\Lambda_1}\rangle \langle \Phi_{\Lambda_1} | r \rangle \langle r | \Phi_{\Lambda_2} \rangle \langle \tilde{p}_{\Lambda_2} | \right\} \tag{C.23}
\end{aligned}$$

on en déduit le second terme de l'expression (C.12):

$$\begin{aligned}
&\int dr \left[ \frac{\delta E_H}{\delta n^{at}} + \sum_{R,L} \frac{\delta E_H}{\delta Q_{RL}} \frac{\delta Q_{RL}}{\delta n^{at}} \right] \frac{\delta n^{at}}{\delta \tilde{\rho}} \\
&= \int dr v_H^{at}(r) \frac{\delta n^{at}}{\delta \tilde{\rho}} \\
&= \int dr v_H^{at}(r) Tr \left\{ \sum_{(\Lambda_1, \Lambda_2)} |\tilde{p}_{\Lambda_1}\rangle \langle \Phi_{\Lambda_1} | r \rangle \langle r | \Phi_{\Lambda_2} \rangle \langle \tilde{p}_{\Lambda_2} | \right\} \\
&= \int dr Tr \left\{ \sum_{(\Lambda_1, \Lambda_2)} |\tilde{p}_{\Lambda_1}\rangle \langle \Phi_{\Lambda_1} | r \rangle v_H^{at}(r) \langle r | \Phi_{\Lambda_2} \rangle \langle \tilde{p}_{\Lambda_2} | \right\} \\
&= \sum_{(\Lambda_1, \Lambda_2)} |\tilde{p}_{\Lambda_1}\rangle \langle \Phi_{\Lambda_1} | r \rangle v_H^{at} \langle r | \Phi_{\Lambda_2} \rangle \langle \tilde{p}_{\Lambda_2} | \tag{C.24}
\end{aligned}$$

de même pour

$$\begin{aligned}
\frac{\delta \tilde{n}^{at}}{\delta \tilde{\rho}} &= \frac{\delta}{\delta \tilde{\rho}} \sum_{nk, (\Lambda_1, \Lambda_2)} f_{nk} \langle \tilde{\Psi}_{nk} | \tilde{p}_{\Lambda_1} \rangle \langle \tilde{\Phi}_{\Lambda_1} | r \rangle \langle r | \tilde{\Phi}_{\Lambda_2} \rangle \langle \tilde{p}_{\Lambda_2} | \tilde{\Psi}_{nk} \rangle \\
&= Tr \left\{ \sum_{(\Lambda_1, \Lambda_2)} |\tilde{p}_{\Lambda_1}\rangle \langle \tilde{\Phi}_{\Lambda_1} | r \rangle \langle r | \tilde{\Phi}_{\Lambda_2} \rangle \langle \tilde{p}_{\Lambda_2} | \right\} \tag{C.25}
\end{aligned}$$

Finalement le dernier terme de l'expression (C.12) devient:

$$\begin{aligned}
& \int dr \left[ \frac{\delta E_H}{\delta \tilde{n}^{at}} + \sum_{R,L} \frac{\delta E_H}{\delta Q_{RL}} \frac{\delta Q_{RL}}{\delta \tilde{n}^{at}} \right] \frac{\delta \tilde{n}^{at}}{\delta \tilde{\rho}} \\
&= \int dr \sum_R [-\tilde{v}_H^{at}(r)] \frac{\delta \tilde{n}^{at}}{\delta \tilde{\rho}} \\
&= \int dr [-\tilde{v}_H^{at}(r)] Tr \left\{ \sum_{(\Lambda_1, \Lambda_2)} |\tilde{p}_{\Lambda_1}\rangle \langle \tilde{\Phi}_{\Lambda_1} | r \rangle \langle r | \tilde{\Phi}_{\Lambda_2} \rangle \langle \tilde{p}_{\Lambda_2} | \right\} \\
&= \int dr Tr \left\{ \sum_{\Lambda_1, \Lambda_2} |\tilde{p}_{\Lambda_1}\rangle \langle \tilde{\Phi}_{\Lambda_1} | r \rangle [-\tilde{v}_H^{at}(r)] \langle r | \tilde{\Phi}_{\Lambda_2} \rangle \langle \tilde{p}_{\Lambda_2} | \right\} \\
&= \sum_{(\Lambda_1, \Lambda_2)} |\tilde{p}_{\Lambda_1}\rangle \langle \tilde{\Phi}_{\Lambda_1} | -\tilde{v}_H^{at} | \tilde{\Phi}_{\Lambda_2} \rangle \langle \tilde{p}_{\Lambda_2} | \tag{C.26}
\end{aligned}$$

Enfin, en combinant les expressions (C.13), (C.24) et (C.26) apparaissant dans la dérivée de l'énergie de Hartree, on obtient la contribution de Hartree dans l'Hamiltonien effectif en PAW:

$$\begin{aligned}
\bar{v}_H &= \tilde{v} + \sum_{(\Lambda_1, \Lambda_2)} |\tilde{p}_{\Lambda_1}\rangle \langle \tilde{\Phi}_{\Lambda_1} | r \rangle v_H^{at} \langle r | \tilde{\Phi}_{\Lambda_2} \rangle \langle \tilde{p}_{\Lambda_2} | \\
&\quad + \sum_{(\Lambda_1, \Lambda_2)} |\tilde{p}_{\Lambda_1}\rangle \langle \tilde{\Phi}_{\Lambda_1} | -\tilde{v}_H^{at} | \tilde{\Phi}_{\Lambda_2} \rangle \langle \tilde{p}_{\Lambda_2} | \tag{C.27}
\end{aligned}$$

### C.2.3 Dérivée du terme d'échange corrélation

L'énergie d'échange corrélation dépend de  $\tilde{\rho}$  par les densités  $\tilde{n}$ ,  $n^{at}$  et  $\tilde{n}^{at}$ . En posant

$$\mu_{xc} [n(r)] = \frac{d}{dn} [n \epsilon_{xc}(n)], \tag{C.28}$$

la dérivée fonctionnelle des termes d'échange-corrélation s'écrit:

$$\begin{aligned}
\frac{\delta E_{xc}}{\delta \tilde{\rho}} &= \mu_{xc} [\tilde{n}(r)] \\
&\quad + \sum_{(\Lambda_1, \Lambda_2)} |\tilde{p}_{\Lambda_1}\rangle \left[ \langle \tilde{\Phi}_{\Lambda_1} | \mu_{xc} [n^{at}(r)] | \tilde{\Phi}_{\Lambda_2} \rangle - \langle \tilde{\Phi}_{\Lambda_1} | \mu_{xc} [\tilde{n}^{at}] | \tilde{\Phi}_{\Lambda_2} \rangle \right] \langle \tilde{p}_{\Lambda_2} | \tag{C.29}
\end{aligned}$$

### C.2.4 Hamiltonien $\bar{H}$

En combinant les résultats des sections précédentes on arrive à l'expression finale de l'Hamiltonien dans la représentation PAW:

$$\begin{aligned}
\bar{H} &= -\frac{\nabla^2}{2} + \tilde{v} + \mu_{xc}[\tilde{n}(r)] \\
&+ \sum_{\Lambda_1, \Lambda_2} |\tilde{p}_{\Lambda_1}\rangle \left[ \langle \Phi_{\Lambda_1} | -\frac{\nabla^2}{2} + v_H^{at} + \mu_{xc}[n^{at}(r)] | \Phi_{\Lambda_2} \rangle - \langle \tilde{\Phi}_{\Lambda_1} | -\frac{\nabla^2}{2} + \tilde{v}_H^{at} + \mu_{xc}[\tilde{n}^{at}(r)] | \tilde{\Phi}_{\Lambda_2} \rangle \right] \langle \tilde{p}_{\Lambda_2} | \\
&= -\frac{\nabla^2}{2} + \tilde{v}_{eff} + \sum_{\Lambda_1, \Lambda_2} |\tilde{p}_{\Lambda_1}\rangle \left[ \langle \Phi_{\Lambda_1} | -\frac{\nabla^2}{2} + v_{eff}^{at} | \Phi_{\Lambda_2} \rangle - \langle \tilde{\Phi}_{\Lambda_1} | -\frac{\nabla^2}{2} + \tilde{v}_{eff}^{at} | \tilde{\Phi}_{\Lambda_2} \rangle \right] \langle \tilde{p}_{\Lambda_2} | \quad (C.30)
\end{aligned}$$

# Bibliographie

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [2] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [3] J. P. Perdew, "What do the Kohn-Sham orbital energies mean?" in *Density-Functional Methods in Physics*, edited by R. M. Dreizler and J. Providencia, NATO ASI Series B: Physics, **123**, p265, Plenum, New York (1985).
- [4] C.-O. Almbladh and U. von Barth, Phys. Rev. B **31**, 3231 (1985).
- [5] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980).
- [6] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).
- [7] U. von Barth, Proceedings of the workshop "*Methods of electronic structure calculations*", edited by V. Kumar, O.K. Andersen and A. Mookerjee (Trieste 1992), p. 21.
- [8] O. Gunnarsson and B. I. Lundqvist, Phys. Rev. B **13**, 4274 (1976).
- [9] D. C. Langreth and J. Perdew, Phys. Rev. B **21**, 5469 (1980)
- [10] D. C. Langreth and M. J. Mehl, Phys. Rev. B **28**, 1809 (1983)
- [11] D. C. Langreth and M. J. Mehl, Phys. Rev. B **29**, 2310 (1984)
- [12] C. D. Hu and D. C. Langreth, Physica Scripta **32**, 391 (1985).
- [13] J. P. Perdew, Phys. Rev. Lett. **55**, 1665 (1985).
- [14] J. P. Perdew, Physica B **172**, 1 (1991).
- [15] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, Phys. Rev. B **46**, 6671 (1992).
- [16] O. Gunnarsson, M. Jonsson, and B.I. Lundqvist, Phys. Rev. B **20**, 3136 (1979).
- [17] J. C. Slater and J.H Wood, Int. J. Quant. Chem. Suppl. **4**, 3 (1971)
- [18] C.-O. Almbladh and U. von Barth, Phys. Rev. B **33**, 3307 (1976).
- [19] J. Janak, Phys. Rev. B **18**, 7165 (1978).
- [20] L. J. Sham, M. Schlüter, Phys. Rev. Lett. **51**, 1888 (1983)
- [21] L. J. Sham, M. Schlüter, Phys. Rev. B **32**, 3883 (1985)

- 
- [22] J. P. Perdew, M. Levy, Phys. Rev. Lett. **51**, 1884 (1983)
- [23] R. W. Godby, M. Schlüter, L. J. Sham, Phys. Rev. B **37**, 10159 (1988)
- [24] R. W. Godby, M. Schlüter, L. J. Sham, Phys. Rev. Lett. **56**, 2415 (1986)
- [25] R. W. Godby, M. Schlüter, L. J. Sham, Phys. Rev. B **36**, 6497 (1987)
- [26] R. Car and M. Parrinello, Phys. Rev. B **55**, 2471 (1985).
- [27] S. Kirkpatrick, C. D. Gelatt, Jr., M. P. Vecchi, Science **220**, 671 (1983)
- [28] L. Verlet Phys. Rev. **159**, 98 (1967)
- [29] P. E. Blöchl, Phys. Rev. B **50**, 17953 (1994).
- [30] N. F. Mott, Proc. Royal Soc. London A **42**, 416 (1949).
- [31] J. Hubbard, Proc. Royal Soc. London A **276**, 238 (1963).
- [32] J. C. Slater, Phys. Rev. **82**, 538 (1951).
- [33] P. Dufek, P. Blaha, V. Sliwko, and K. Schwarz, Phys. Rev. B **49**, 10170 (1994).
- [34] K. Terakura, T. Oguchi, A. R. Williams, and J. Kübler, Phys. Rev. B **30**, 4734 (1984).
- [35] A. Svane and O. Gunnarsson, Phys. Rev. Lett. **65**, 1148 (1990).
- [36] Z. Szotek and W. M. Temmerman, Phys. Rev B **47**, 4029 (1993).
- [37] M. Arai and T. Fujiwara, Phys. Rev. B **51**, 1477 (1995).
- [38] V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen, Phys. Rev. B **44**, 943 (1991);
- [39] V. I. Anisimov, I. V. Solovyev, M. A. Korotin, M. T. Czyzyk, and G. A. Sawatzky, Phys. Rev. B **48**, 16929 (1993).
- [40] V. I. Anisimov and O. Gunnarsson, Phys. Rev. B **43**, 7570 (1991).
- [41] V. I. Anisimov, P. Kuiper, and J. Nordgren, Phys. Rev. B **50**, 8257 (1994).
- [42] W. E. Pickett, S. C. Erwin, and E. C. Ethridge, Phys. Rev. B **58**, 1201 (1998).
- [43] M. R. Castell, P. L. Wincott, N. G. Condon, C. Muggelberg, G. Thornton, S. L. Dudarev, A. P. Sutton, and G. A. D. Briggs, Phys. Rev. B **55**, 7859 (1997).
- [44] S. L. Dudarev, A. I. Liechtenstein, M. R. Castell, G. A. D. Briggs, and A. P. Sutton, Phys. Rev. B **56**, 4900 (1997).
- [45] I. V. Solovyev, P. H. Dederichs, and V. I. Anisimov, Phys. Rev. B **43**, 16861 (1994).
- [46] J. C. Slater, "*Quantum Theory of Molecules and Solids*", (Mc Grwa-Hill, New York, 1974)
- [47] S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys, A. P. Sutton, Phys. Rev. B **57**, 1505 (1998).
- [48] A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov, and J. Zaanen, Phys. Rev. B **52**, R5467 (1995).
- [49] A. B. Shick, A. I. Liechtenstein, and W. E. Pickett, Phys. Rev. B **60**, 10763 (1999).

- 
- [50] F. M. de Groot, J. C. Fuggle, B. T. Thole, and G. A. Sawatzky, Phys. Rev. B **42**, 5459 (1990).
- [51] N. Bulut, D. J. Scalapino, and S. R. White, Phys. Rev. B **47**, 2742 (1993).
- [52] M. Alouani and J. M. Wills (unpublished).
- [53] P. Wei and Z. Q. Qi, Phys. Rev. B **49**, 10864 (1994).
- [54] J. Hugel and M. Kamal, J. Phys. Condens. Matter **9**, 647 (1997).
- [55] W. L. Roth, Phys. Rev. **110**, 1333 (1958).
- [56] W. L. Roth, Phys. Rev. **111**, 772 (1958).
- [57] W. L. Roth, J. Appl. Phys. **31**, 2000 (1960).
- [58] T. Yamada, J. Phys. Soc. Jpn. **31**, 664 (1966).
- [59] M. Grimsditch, L. E. McNeil and D. J. Lockwood Phys. Rev. B **58**, 14462 (1998).
- [60] S. Hufner, P. Steiner, I. Sander, F. Reinert, and H. Schnitt, Z. Phys. B **86**, 207 (1992).
- [61] G. A. Sawatzky and J. W. Allen, Phys. Rev. Lett. **53**, 2239 (1984).
- [62] S. Hufner, Solid State Commun. **53**, 707 (1985).
- [63] S. Hufner, J. Osterwaldr, T. Riesterer, and F. Hullinger, Solid State Commun. **52**, 793 (1984).
- [64] Z-X. Shen, C. K. Shih, O. Jepsen, W. E. Spicer, I. Lindau, and J. W. Allen, Phys. Rev. Lett. **64**, 2442 (1990).
- [65] Z-X. Shen, J. W. Allen, P. A. P. Lindberg, D. S. Dessau, B. O. Wells, A. Borg, W. Ellis, J. S. Kang, S-J. Oh, I. Lindau, and W. E. Spicer, Phys. Rev. B **42**, 1817 (1990).
- [66] Z-X. Shen, R. S. List, D. S. Dessau, B. O. Wells, O. Jepsen, A. J. Arko, R. Bartlett, C. K. Shih, J. C. Huang, and P. A. P. Lindberg, *ibid.* **44**, 3604 (1991).
- [67] H. Kuhlbeck *et al*, Phys. Rev. B **43**, 1969 (1991).
- [68] O. Jepsen and O. K. Andersen, Solid State Commun. **9**, 1763 (1971); G. Lehmann and M. Taut, phys. stat. sol. **54**, 469 (1972).
- [69] H. A. Alperin, J. Phys Soc. Jpn. Suppl. B **17**, 12 (1962).
- [70] A. K. Cheetham and D. A. Hope, Phys Rev. B **27**, 6964 (1983).
- [71] V. Fernandez, C. Vettier, F. de Bergevin, C. Giles, and W. Neubeck, Phys. Rev. B **57**, 7870 (1998)
- [72] R. W. G. Wyckoff, "Crystal Structures", 2nd ed. (Wiley, New York, 1963) Vol. 1.
- [73] F. Aryasetiawan and O. Gunnarsson, Phys. Rev. Lett. **74**, 3221 (1995).
- [74] S. Massida, A. Continenza, M. Posternak, and A. Baldereschi, Phys. Rev. B **55**, 13494 (1997).

- [75] F. Manghi, C. Calandra and S. Ossicini, Phys. Rev. Lett. **73**, 3129 (1994).
- [76] S. L. Adler, Phys. Rev. **126**, 413 (1962).
- [77] N. Wiser, Phys. Rev. **129**, 62 (1963).
- [78] H. Ehrenreich and M. L. Cohen, Phys. Rev. **115**, 786 (1959).
- [79] M. S. Hybertsen and S. G. Louie, Phys. Rev. B **35**, 5585 (1987).
- [80] R. Powell and W. E. Spicer, Phys. Rev. B **2**, 2185 (1970).
- [81] D. Cappus, C. Xu, D. Ehrlich, B. Dillman, C. A. Ventrice Jr., K. Al Shamery, Chem. Phys. **177**, 533 (1993)
- [82] A. Fujimori, F. Minami, and S. Sugano, Phys. Rev. B **29**, 5225 (1984).
- [83] A. Fujimori and F. Minami, Phys. Rev. B **30**, 957 (1984).
- [84] L. Messick, W. C. Walker, and R. Glosser, Phys. Rev. B **6**, 3941 (1972).
- [85] H. Kanda, M. Yoshiya, F. Oba, K. Ogasawara and H. Adachi, Phys. Rev. B **58**, 9693 (1998).
- [86] H. K. Bowen, D. Adler and B. H. Auker, J. Solid State Chem. **12**, 355 (1975)
- [87] S. G. Louie travail en ce moment sur les effets excitoniques sur le spectre optique de NiO (communication privée).
- [88] V. I. Anisimov, M. A. Korotin, J. Zaanen, and O. K. Andersen, Phys. Rev. Lett. **68**, 345 (1992).
- [89] A. I. Liechtenstein, V. P. Antropov and B. N. Harmon, Phys. Rev. B **49**, 10770 (1994).
- [90] J. Bouchet, B. Siberchicot, F. Jollet, and A. Pasturel, J. Phys.: Condens. Matter **12**, 1723 (2000).
- [91] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T.A. Arias and J. D. Joannopoulos, Review s of Mod. Phys., **64**, 1045 (1992).
- [92] P. W. Tasker, J. Phys. C: Solid State Phys. **12**, 4977 (1979)
- [93] A. M. Stoneham 1976 in "*Defects and their structure in Non-Metallic Solids* eds B Henderson and A. E. Hughes (New York: Plenum)
- [94] F. Bertaut, *Compt. Rendu* **246**, 3447 (1958)
- [95] J. Bardeen, Phys. Rev. Lett. **6**, 57 (1961).
- [96] R. M. Feenstra, J. A. Stroscio, and A. P. Fein, Surf. Sci. **181**, 295 (1987).
- [97] R. Lacmann, Colloq. Int. CNRS **152**, 195 (1965)
- [98] D. Wolf, Phys. Rev. Lett. **68**, 3315 (1992)
- [99] P.M. Oliver, G. W. Watson and S. C. Parker, Phys. Rev. B **52**, 5323 (1995).

- 
- [100] C. Noguera, in: "*Physics and Chemistry of oxides surfaces*", Cambridge University Press, Cambridge, (1996).
- [101] C. Ventrice Jr., Th. Bertrams, H. Hannemann, A. Brodde and Neddermayer, Phys. Rev. B **49**, 5773 (1994)
- [102] F. Rohr, K. Wirth, J. Libuda, D. Cappus, M. Bäumer, H.-J. Freund, Surf. Sci. Lett. **315** (1994), L977-982.
- [103] A. Barbier, G. Renaud, A. Stierle, Surf. Sci. **402-404**, 757 (1998)
- [104] A. Barbier *et al*, Phys. Rev. Lett. **84**, 2897 (2000)
- [105] O. L. Warren and P. A. Thiel, J. Chem. Phys. **100**, 659 (1994).
- [106] G. T. Tyuliev and K. L. Kostov, Phys. Rev. B **60**, 2900 (1999).
- [107] N. Kitakatsu, V. Maurice, P. Marcus, Surf. Sci. **411**, 215 (1998).
- [108] F. P. Netzer and M. Prutton, J. Phys. C **8**, 2401 (1975).
- [109] M. R. Welton-Cook and M. Prutton, J. Phys. C **13**, 3993 (1980).
- [110] P. Cantini, R. Tatarek, and G. P. Felcher, Phys. Rev. B **19**, 1161 (1979).
- [111] J. P. Toennies, G. Witte, A. M Shikin, and K. H. Rieder, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **64/65**, 677 (1993).
- [112] S. Sugano, Y. Tanabe, and H. Kamimura, *Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals* (Academic Press, New York, 1970).
- [113] A. Freitag, V. Staemmler, D. Cappus, C.A. Ventrice, K. Al Shamery, H. Kuhlenbeck, and H.-J. Freund, Chem. Phys. Lett. **210**, 10 (1993).
- [114] A. Gorschlüter and H. Merz, Phys. Rev. B **49**, 17293 (1994).
- [115] G. J. M. Janssen and W. C. Nieuwpoort, Phys. Rev. B **38**, 3449 (1988).
- [116] K. Okada and A. Kotani, J. Phys. Soc. Jpn. **61**, 4619 (1992).
- [117] J. Zaanen, G. A. Sawatzky, and J. W. Allen, Phys. Rev. Lett. **55**, 418 (1985).
- [118] M. F. Crommie, C. P. Lutz, D. M. Eigler, and E. J. Heller, Surf. Rev. Lett. **2**, 127 (1995).
- [119] C. G. Kinniburgh and J. A. Walker, Surf. Sci. **63**, 274 (1977).