

N° d'ordre : 2323

THESE

Présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN PHYSIQUE DE L'UNIVERSITE

spécialité

LASERS MOLECULES et Rayonnement Atmosphérique

par

Philippe BARANEK



***APPROCHE AB INITIO DES PROPRIETES DYNAMIQUES EN MILIEU
CRISTALLIN : CONSTANTES ELASTIQUES ET PHONONS DE Mg_2Si ;
TRANSITIONS DE PHASE DE $KNbO_3$***

Date de soutenance le 2 Octobre 1998 devant la commission d'examen

Présidente de jury : C. DEMUYNCK, Professeur, USTL Lille 1
Rapporteur : R. DOVESI, Professeur, Université de Turin, Italie
Rapporteur : A. SAVIN, Directeur de Recherches CNRS, Université
de Pierre et Marie Curie, Paris
Examineur : G. KUGEL, Professeur, Université de Metz
Examineur : B. DJAFARI-ROUHANI, Professeur, USTL Lille 1
Directeur de thèse : J. SCHAMPS, Professeur, USTL Lille 1

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules dans le groupe "Dynamique Moléculaire" dirigé par Monsieur Robbe que je remercie pour m'avoir accueilli au sein de son équipe.

Je veux exprimer ma gratitude envers Monsieur Schamps pour m'avoir fait confiance pour la conduite totale de cette thèse.

Je suis également reconnaissant envers Messieurs Dovesi et Savin pour avoir bien voulu rapporter ce travail et pour tous les précieux conseils et toutes les explications qu'ils m'ont fournis au sujet des différents thèmes abordés dans ce manuscrit.

Je veux aussi remercier Madame Demuynck pour avoir accepté de présider mon jury ainsi que Messieurs Kugel et Djafari-Rouhani pour avoir examiné mon travail.

Je veux remercier Madame Marie-Thérèse Ledée pour tous les courriers qu'elle a eu la patience de réaliser et tous les problèmes administratifs qu'elle a eu la gentillesse de régler pour moi.

Merci à Monsieur Flament pour les programmes qu'il a réalisés dans le cadre de cette thèse et pour toutes les discussions utiles qu'on a eu sur certains points de ce travail (et merci de m'avoir fait grâce de l'ardoise que je vous dois pour tous ces services).

Et enfin merci à tous ceux qui m'ont aidé et soutenu que je ne cite pas de peur d'en oublier.

A mes parents, ma famille et mes amis

C'est dans des situations de « tension humaine » que l'on peut créer, imaginer, réinventer, donner et « se donner », contribuer à l'avenir avec une partie de soi-même. C'est loin du point d'équilibre que les mutations se produisent. Il ne faut rien attendre des installés, des « assis », des « assurés » et des « réassurés ». Ils n'ont ni la volonté, ni l'élan. Ils pensent trop à leur avenir commun. C'est seulement dans la tension créatrice que l'on parvient à découvrir les trésors, à retrouver l'essence des choses, à changer de cap.

Réinventer, bien souvent, c'est savoir redécouvrir la source et la semence ; c'est oser planter à nouveau la graine, avec le geste décidé et lucide du semeur, dans le champ de notre futur à tous, auquel seul le partage donne sens.

Tout ce que je sais de l'auteur de cette citation, c'est que ce n'est pas moi.

Table des matières

Table des matières

Introduction générale	6
I Deux Approches Ab Initio des Propriétés des Solides Cristallins : l'Approximation Hartree-Fock et la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	7
Introduction	8
1 Une approche ab initio des propriétés des solides cristallins : l'approximation Hartree-Fock Périodique	10
1.1 <i>L'approximation Hartree-Fock utilisée dans le cadre de systèmes périodiques comme les cristaux</i>	10
1.1.1 L'approximation de Hartree-Fock	10
1.1.2 Description des Orbitales Cristallines – Méthode LCAO	12
1.1.3 L'évaluation des intégrales de Coulomb et d'échange	15
1.1.4 L'échantillonnage de la zone de Brillouin	16
1.2 <i>L'effet de la définition des bases d'orbitales atomiques sur la description des propriétés d'un cristal – Le cas du siliciure de magnésium Mg_2Si</i>	17
1.2.1 Les bases d'orbitales atomiques	17
1.2.2 Etude ab initio de la structure électronique, des modes de vibration Raman et infrarouge et des propriétés élastiques du semiconducteur Mg_2Si	18
2 Une approche ab initio des propriétés des solides cristallins : la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	31
2.1 <i>La formulation de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité par les théorèmes de Hohenberg-Kohn et Kohn-Sham</i>	32
2.1.1 Les théorèmes de Hohenberg-Kohn : la densité électronique comme variable fondamentale	32
2.1.2 Le théorème de Kohn-Sham	34
2.2 <i>Différence entre les énergies de corrélation définies au niveau Hartree-Fock et au niveau Kohn-Sham</i>	35
2.3 <i>La connexion adiabatique</i>	37

2.4	<i>Les différentes fonctionnelles utilisées dans ce travail</i>	37
2.4.1	L'approximation LDA	38
2.4.2	L'approximation non-locale GGA	38
2.5	<i>L'estimation effective de la corrélation dans l'approximation Kohn-Sham – Représentabilité d'un système multiparticulaire par un déterminant de Slater</i>	39
2.5.1	Estimation effective de la corrélation dans l'approximation Kohn-Sham	39
2.5.2	Représentabilité d'un système multiparticulaire par un seul déterminant de Slater	40
2.6	<i>Influence de la corrélation électronique sur les propriétés structurales, dynamiques et élastiques du siliciure de magnésium Mg₂Si</i>	41
Conclusion		67
Bibliographie		69
II Approches Ab Initio des Transitions de Phase du KNbO₃		73
Introduction		74
1	<i>Les transitions de phase ferroélectriques</i>	77
1.1	<i>Les transitions de phase de types ordre-désordre et displacif</i>	77
1.1.1	Le modèle displacif de Cochran	78
1.2	<i>Les transitions ordre-désordre – Le modèle à "huit sites"</i>	81
1.3	<i>Le modèle ab initio</i>	83
2	<i>Structures géométrique et électronique de KNbO₃</i>	85
2.1	<i>Géométries et énergies relatives des différentes phase de KNbO₃</i>	85
2.1.1	Méthodologie	86
2.1.2	Les énergies relatives des différentes phases	86
2.1.3	La géométrie des différentes phases	89
2.2	<i>La structure électronique de KNbO₃</i>	89
2.2.1	La répartition des charges de Mulliken	89
2.2.2	Les structures en bandes d'énergie et les densités d'états électroniques	89
3	<i>Modes de vibration et relaxation des atomes : vecteurs de l'étude des transitions de phase de KNbO₃</i>	96
3.1	<i>Etude des fréquences de vibration</i>	96
3.1.1	Méthodologie	96
3.1.2	Les résultats de l'étude des modes de vibration	100
3.2	<i>L'étude des relaxations des atomes dans les directions du modèle à "huit sites"</i>	100

Conclusion	107
Bibliographie	108
Conclusion Générale	112
Annexes	114
A Calcul des Constantes Elastiques C_{ij}	114
A.1 Le tenseur des constantes d'élasticité C_{ij}	114
A.2 Le tenseur de déformation – Application au calcul des constantes élastiques d'un cristal	116
A.3 Utilisation des calculs <i>ab initio</i> pour déterminer les constantes élastiques – Application au cas du siliciure de magnésium Mg_2Si	118
A.3.1 La constante de compressibilité isotrope B ("Bulk modulus")	118
A.3.2 Les constantes C_{11} et C_{12}	118
A.3.3 La constante C_{44}	119
Bibliographie	121
B Mesures en diffraction X et étude de la structure électronique du tétrachlorocadmiate de rubidium Rb_2CdCl_4	122
C Calculs Hartree-Fock sur $LiNbO_3$: influence de la base d'orbitales atomiques sur les paramètres structuraux et sur l'énergie absolue et relative des phases ferroélectriques et paraélectriques.	129
C.1 Influence du choix de l'exposant de l'orbitale <i>d</i> de polarisation de l'oxygène	130
C.2 Influence du choix des pseudopotentiels sur les différences d'énergie	130
Bibliographie	133

Introduction Générale

Introduction générale

Ce travail s'inscrit dans le cadre de l'opération "Propriétés Dynamiques et Radiatives en Milieu Cristallin", qui a été créée en 1994 au sein de l'équipe dans laquelle j'ai souhaité m'intégrer.

Dans cette optique, et en relation avec des campagnes d'expériences menées sur les niobates ferroélectriques à Lille et à Lyon, nous nous intéresserons au calcul de diverses propriétés microscopiques de ces composés cristallins et nous les relierons aux propriétés macroscopiques. Le travail présenté dans cette thèse porte essentiellement sur KNbO_3 et accessoirement sur le LiNbO_3 . Ces cristaux ferroélectriques sont exploités dans des domaines aussi divers que l'optique non linéaire, la photoréfractivité, les milieux lasers solides. Après avoir déterminé leurs structures d'équilibre et les avoir comparées à celles déduites d'expériences de diffraction X ou neutronique, nous nous intéressons au calcul des modes de vibration du cristal afin d'expliquer les données d'études expérimentales d'évolution Raman et infrarouge. Dans ce contexte, ce travail propose une étude, à l'échelle de la maille cristalline, de la dynamique des transitions de phase para-ferroélectriques de KNbO_3 .

Pour réaliser ce travail, un programme de calcul *ab initio* appliqué aux solides cristallins a été utilisé. La première partie présente une approche des deux modèles théoriques utilisés pour décrire les structures électroniques dans ce mémoire: l'approximation Hartree-Fock et la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT). Pour mieux les illustrer, ils seront appliqués à l'étude de la structure électronique, des modes de phonons et des propriétés du semiconducteur Mg_2Si , système structuralement plus simple que le KNbO_3 ou le LiNbO_3 , cristaux complexes dont la structure est déterminée par six paramètres.

La seconde partie du mémoire concernera l'étude des transitions de phase de KNbO_3 (bien connues expérimentalement) au niveau Hartree-Fock. Cette étude sera basée sur l'analyse de l'hypersurface de potentiel électronique dans le cadre des deux modèles couramment utilisés pour expliquer ces transitions: le modèle displacif et le modèle ordre-désordre.

Première partie

Deux Approches Ab Initio des
Propriétés des Solides Cristallins :
l'Approximation Hartree-Fock et la
Théorie de la Fonctionnelle de la
Densité

Introduction

Avec l'apparition de la mécanique quantique, dès la fin des années 20, on pouvait commencer à appréhender les édifices moléculaires de l'intérieur, c'est à dire en connaître, en quelque sorte, l'anatomie et la physiologie. Ce fut l'avènement de la chimie quantique. Celle-ci peut être vue comme la théorie quantique de la structure électronique des atomes et des molécules. Elle a généré diverses approches allant des méthodes semi-empiriques, qui s'appuient partiellement sur des paramètres déduits de l'expérience, comme CNDO ou INDO, aux méthodes dites *ab initio*, c'est à dire ne requérant aucune connaissance préalable de quelconques données expérimentales [1]. A partir de 1951, avec le développement des calculateurs, la chimie quantique *ab initio* a pu étudier des systèmes de plus en plus compliqués. Ainsi, avec des programmes développés ces dix dernières années dans le cadre de l'étude des phases condensées comme CRYSTAL, on a pu étudier les propriétés électroniques et dynamiques des solides cristallins.

Cette première partie de la thèse présente et illustre les méthodes employées dans CRYSTAL pour l'étude *ab initio* quantique des propriétés physiques et chimiques des cristaux. Ces techniques sont à mi-chemin entre celles couramment employées en chimie moléculaire et celles traditionnellement employées par le physicien du solide. En effet, en physique du solide, comme d'ailleurs en physique atomique et moléculaire, la structure électronique des états fondamentaux, caractérisée par une fonction d'état Ψ_0 et par l'énergie E_0 et la densité électronique ρ_0 qui lui correspondent, joue un rôle très important en physique du microscopique. Sa connaissance permet la compréhension et la détermination de différentes propriétés qui lui sont associées (propriétés optiques, résistance des matériaux, ...[2]). La chimie quantique moléculaire fournit toutes les techniques pour la déterminer.

Pour décrire correctement les états électroniques, on est amené à adopter l'approximation adiabatique de Born Oppenheimer [3]. La masse des noyaux étant beaucoup plus élevée que celles des électrons, on considère que le mouvement rapide de ces derniers n'est pas appréciablement perturbé par celui, lent, des noyaux. Ainsi, on peut traiter les états électroniques indépendamment des états vibrationnels des noyaux et pour des positions fixées de ceux-ci. La fonction d'onde totale du système est donc séparable en:

$$|\Phi\rangle = |\Phi_{vib}\rangle \cdot |\Psi_0\rangle \quad (1)$$

L'équation de Schrödinger, vérifiée par un système de N électrons décrit par une fonction d'onde Ψ_0 , est alors [2]:

$$H|\Psi_0\rangle = \left(\sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\alpha} \frac{Z}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{\alpha} - \mathbf{R}|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right) |\Psi_0\rangle = E_0 |\Psi_0\rangle \quad (2)$$

où $-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_i$ est l'énergie cinétique des électrons, $-\sum_{\mathbf{R}}\sum_{\alpha}\frac{Z}{|\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_{\alpha}-\mathbf{R}|}$ est l'interaction coulombienne entre les électrons et les noyaux α (α numérote les noyaux de la cellule $\mathbf{R} = 0$) dans le réseau cristallin caractérisé par une symétrie de translation \mathbf{R} et $\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{1}{|\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j|}$ est la répulsion coulombienne des électrons entre eux. Toute la difficulté de résoudre ce système à N termes provient du terme de répulsion électronique en $\frac{1}{|\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j|}$ qui empêche le développement de l'hamiltonien H en une somme d'hamiltoniens monoélectroniques. Une solution possible est d'introduire un potentiel effectif décrivant le champ moyen vu par un électron et créé par l'ensemble des autres électrons, et ainsi ramener le problème à une somme d'hamiltoniens monoélectroniques. Dans CRYSTAL-95, deux niveaux d'approximations sont employés.

Le premier consiste à adopter l'approximation de Hartree-Fock [4, 5], qui a pour but d'obtenir la meilleure approximation de la fonction d'onde représentative de l'état fondamental en utilisant une méthode variationnelle dans un modèle purement monoélectronique. Pour satisfaire au principe d'exclusion de Pauli [6], cette fonction d'onde est décrite par un déterminant de Slater [7]. Cette méthode sera présentée dans le premier chapitre et appliquée à l'étude de la structure électronique, des propriétés élastiques et des fréquences Raman et infrarouge du semiconducteur Mg_2Si . L'approximation Hartree-Fock possède cependant un défaut important, elle ignore la corrélation électronique, par exemple elle n'interdit pas à deux électrons de spins opposés de se trouver au même endroit [8].

Cette corrélation électronique est considérée comme essentielle pour certaines modélisations en physique électronique du solide, en particulier pour de nombreux systèmes comme les métaux et des phénomènes comme la supraconductivité [9]. Des méthodes ont été développées en chimie quantique pour l'estimer, comme l'Interaction de Configuration [8], mais elles sont déjà difficiles à mettre en œuvre pour les grosses molécules et donc impossibles pour les solides. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité [10, 11], développée dans le cadre de la physique du solide, surtout par Kohn et Sham, propose une solution à ce problème. Cette méthode, implantée dans CRYSTAL-95 et présentée dans le deuxième chapitre de cette partie, permet de déterminer, à partir d'un potentiel effectif contenant l'essentiel de la corrélation [12, 13], la densité électronique de l'état fondamental et son énergie totale associée. Ce modèle sera utilisé pour étudier les effets de corrélation sur les différentes caractéristiques de Mg_2Si calculées au premier chapitre. Cette étude donnera lieu à une discussion sur différentes méthodes utilisées pour prendre en compte la corrélation électronique.

Chapitre 1

Une approche ab initio des propriétés des solides cristallins : l'approximation Hartree-Fock Périodique

Dans ce chapitre est décrite la première approximation réalisée pour traiter l'équation 2 : l'approximation monoélectronique ou approximation Hartree-Fock. Cette approche, qui occupe encore une place centrale dans les méthodes employées en chimie quantique, sert de point de départ à des méthodes plus perfectionnées comme l'interaction de configurations. En effet, en ramenant l'hamiltonien H à une somme d'hamiltoniens monoélectroniques, elle a pour but de déterminer la meilleure approximation de la fonction d'onde décrivant les états électroniques fondamentaux.

Ce chapitre présente, dans le cadre de l'étude des systèmes cristallins, le traitement de l'hamiltonien de Fock utilisé dans le programme de chimie quantique CRYSTAL. Les différentes approximations adoptées dans ce code [14] seront présentées succinctement. Cependant, nous discuterons plus amplement de l'influence de la description des orbitales cristallines sur l'étude de différentes propriétés des cristaux. Ce propos sera illustré par l'étude de la structure électronique, des modes de vibration Raman et infrarouge, et des propriétés élastiques du semiconducteur Mg_2Si .

1.1 L'approximation Hartree-Fock utilisée dans le cadre de systèmes périodiques comme les cristaux

1.1.1 L'approximation de Hartree-Fock

Dans l'approximation Hartree-Fock, l'hamiltonien 2 est ramené à une somme de termes totalement monoélectroniques grâce à un moyennage adapté du terme biélectronique, qu'on

exprime sous la forme d'un opérateur effectif:

$$\sum_{j=1}^N \hat{J}_j - \hat{K}_j \quad (1.1)$$

où \hat{J} est la répulsion coulombienne classique des électrons et \hat{K} est l'opérateur d'échange qui résulte de l'application du principe de Pauli [6] (deux électrons de même spin ne peuvent occuper la même orbitale cristalline).

A chaque électron i est associée une fonction d'onde φ_i , appelée spin-orbitale, constituée du produit d'une partie radiale ϕ par une fonction de spin $\sigma(\omega)$ (cette séparation est justifiée par le fait que l'hamiltonien ne dépend pas du spin, approximation non relativiste):

$$\varphi(r, \omega) = \phi(\mathbf{r}) \cdot \sigma(\mathbf{s}) = \begin{cases} \phi(\mathbf{r}) \cdot \alpha(\mathbf{s}) \text{ notée } \psi, \text{ spin pair} \\ \phi(\mathbf{r}) \cdot \beta(\mathbf{s}) \text{ notée } \bar{\psi}, \text{ spin impair.} \end{cases} \quad (1.2)$$

Les équations monoélectroniques de Hartree-Fock pour un électron i sont alors:

$$\hat{h}_{HF} \varphi_i(\mathbf{r}_1) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\alpha} \frac{Z}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_{\alpha} - \mathbf{R}|} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N [\hat{J}_j(\mathbf{r}_1) - \hat{K}_j(\mathbf{r}_1)] \right) \varphi_i(\mathbf{r}_1) = \epsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}_1) \quad (1.3)$$

avec

- $\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i$, l'énergie cinétique de l'électron
- $\hat{V}_{Ne}(\mathbf{r}_1) = -\sum_{\mathbf{R}} \sum_{\alpha} \frac{Z}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_{\alpha} - \mathbf{R}|}$, l'attraction électrostatique des noyaux sur les électrons. \mathbf{R} étant une translation du réseau cristallin
- $\hat{J}_i(\mathbf{r}_1)$, opérateur d'interaction coulombienne entre les électrons dont l'action sur la fonction d'onde φ_i est définie par:

$$\hat{J}_j(\mathbf{r}_1) \varphi_i(\mathbf{r}_1) = \left[\int_{(2)} \varphi_j^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \varphi_j(\mathbf{r}_2) d^3 \mathbf{r}_2 \right] \varphi_i(\mathbf{r}_1) \quad (1.4)$$

- $\hat{K}_i(\mathbf{r}_1)$, l'opérateur d'échange dont l'action sur φ_i est définie par:

$$\hat{K}_j(\mathbf{r}_1) \varphi_i(\mathbf{r}_1) = \left[\int_{(2)} \varphi_j^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \varphi_i(\mathbf{r}_2) d^3 \mathbf{r}_2 \right] \varphi_j(\mathbf{r}_1). \quad (1.5)$$

La fonction d'onde totale, décrivant le système de N électrons, construite sur les fonctions φ_i et antisymétrique vis-à-vis de la permutation de deux électrons (réponse au principe d'exclusion de Pauli), est décrite sous la forme d'un déterminant de Slater [7]:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\mathbf{r}_1) & \dots & \varphi_N(\mathbf{r}_1) \\ \vdots & & \vdots \\ \varphi_1(\mathbf{r}_N) & \dots & \varphi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix}. \quad (1.6)$$

L'énergie totale Hartree-Fock est alors :

$$E^{HF} = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \sum_{i=1}^N \sum_{j<i}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (1.7)$$

où les intégrales J_{ij} et K_{ij} sont définies par :

$$J_{ij} = \int_{(1)} \int_{(2)} \varphi_i^*(\mathbf{r}_1) \varphi_j^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \varphi_j(\mathbf{r}_2) \varphi_i(\mathbf{r}_1) d^3\mathbf{r}_2 d^3\mathbf{r}_1 \quad (1.8)$$

$$K_{ij} = \int_{(1)} \int_{(2)} \varphi_i^*(\mathbf{r}_1) \varphi_j^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \varphi_i(\mathbf{r}_2) \varphi_j(\mathbf{r}_1) d^3\mathbf{r}_2 d^3\mathbf{r}_1 \quad (1.9)$$

Les opérateurs \hat{J} et \hat{K} dépendant des fonctions φ_i cherchées, les équations de Hartree-Fock sont résolues par une méthode itérative connue sous le nom de *Self Consistent Field* (SCF ou champ autocohérent).

1.1.2 Description des Orbitales Cristallines – Méthode LCAO

Les fonctions de Bloch

Il est utile de noter que le potentiel associé aux interactions coulombiennes des électrons avec les noyaux, $\hat{V}_{Ne}(\mathbf{r}_i) = -\sum_{\mathbf{R}} \sum_{\alpha} \frac{Z}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{\alpha} - \mathbf{R}|}$, dépend de \mathbf{R} une translation du réseau de Bravais. Ce vecteur \mathbf{R} est décrit par une combinaison linéaire des vecteurs fondamentaux délimitant l'espace occupé par la cellule primitive du réseau (plus petit volume du cristal, qui, translaté selon le réseau de Bravais, remplit tout l'espace sans vide ni recouvrement [2]), notés \mathbf{a}_i avec $i = 1, 2, 3$:

$$\mathbf{R} = \sum_i n_i \mathbf{a}_i \quad n_i \text{ entiers} \quad (1.10)$$

Il en résulte que le potentiel électrostatique satisfait à la symétrie de translation du réseau :

$$\hat{V}_{Ne}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \hat{V}_{Ne}(\mathbf{r}). \quad (1.11)$$

Cela signifie que les électrons subiront périodiquement un même potentiel ionique : ceci implique que les probabilités de présence d'un électron en un point \mathbf{r} et en un point $\mathbf{r} + \mathbf{R}$ sont égales :

$$|\varphi_i(\mathbf{r})|^2 = |\varphi_i(\mathbf{r} + \mathbf{R})|^2. \quad (1.12)$$

Le théorème de Bloch stipule alors que, dans le cas d'une équation de Schrödinger possédant un potentiel périodique, les fonctions d'ondes caractéristiques du système, c'est à dire les fonctions d'ondes constituant une base pour les représentations irréductibles du groupe de translation du potentiel, doivent être différenciées par un facteur de phase dépendant de \mathbf{r} [15]:

$$\varphi_{i,\mathbf{k}} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \chi_i^0(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\alpha} - \mathbf{R}) \quad (1.13)$$

avec

- $\chi_i^0(\mathbf{r})$ une Orbitale Atomique (OA) de la cellule primitive $\mathbf{R} = \mathbf{0}$ (caractérisée par l'exposant 0). Les positions des cellules cristallines seront caractérisées par un exposant.

et avec

$$- e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} = 1 \text{ donc} \quad \mathbf{k}\cdot\mathbf{R} = 2\pi. \quad (1.14)$$

La relation 1.14 permet de définir l'espace réciproque \mathbf{k} , espace des moments. Comme pour $\mathbf{R} = \sum_i n_i \mathbf{a}_i$, \mathbf{k} se décompose en vecteurs fondamentaux de l'espace réciproque \mathbf{b}_i (ces vecteurs décrivent alors la première zone de Brillouin) selon la relation :

$$\mathbf{k} = \sum_i x_i \mathbf{b}_i \quad x_i \text{ entiers} \quad (1.15)$$

La relation qui lie les vecteurs \mathbf{a}_i aux vecteurs \mathbf{b}_i est alors :

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (1.16)$$

Chacune des fonctions d'ondes répond alors aux conditions aux limites de Born-Von-Karman, c'est à dire :

$$\varphi_i(\mathbf{r} + N_i \mathbf{a}_i) = \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (1.17)$$

avec N_i le nombre de mailles cristallines dans la direction \mathbf{a}_i . Ces conditions permettent de restreindre les valeurs de \mathbf{k} à celles appartenant à la cellule primitive de l'espace réciproque

$$\mathbf{k} = \sum_j \frac{n_j}{N_j} \mathbf{b}_j \quad \text{avec} \quad n_j = 0, \dots, N_j - 1 \quad (1.18)$$

et ainsi ramener un problème discret infini à un problème infini continu.

Une conséquence importante pour la matrice de l'hamiltonien \hat{h}_{HF} , qui est infinie dans l'espace réel des translations, est qu'elle se ramène à un ensemble de matrices finies pour chaque point \mathbf{k} tels que :

$$h_{HF}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} h_{HF}(\mathbf{R}) \cdot e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}. \quad (1.19)$$

Les orbitales cristallines (CO) sont alors définies par une fonction de Bloch $\Psi_i(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ que, par commodité, on développe sur une base de fonctions, en pratique des ondes planes ou des gaussiennes comme ce sera ici le cas.

L'approximation LCAO (Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques)

Lors de cette approximation, chaque orbitale cristalline (CO) $\Psi_i(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ est décrite par une combinaison linéaire de fonctions de Bloch $\varphi_\mu(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ basée sur des orbitales atomiques (AO) $\chi_\mu(\mathbf{r})$ centrées sur les atomes pris dans une cellule référence du réseau cristallin :

$$\Psi_i(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \sum_{\mu} a_{\mu,i}(\mathbf{k}) \varphi_\mu(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \quad (1.20)$$

et

$$\varphi_{\mu}(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} \chi_{\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{s}_{\mu} - \mathbf{R}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \quad (1.21)$$

où \mathbf{s}_{μ} décrit la position du noyau autour duquel est centrée l'orbitale atomique μ dans la cellule primitive choisie comme référence. Les orbitales $\chi_{\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{s}_{\mu} - \mathbf{R})$ seront notées à partir de maintenant $\chi_{\mu}^{\mathbf{R}}$.

Les coefficients de la combinaison linéaire des fonctions de Bloch $a_{\mu,i}(\mathbf{k})$ sont calculés en résolvant l'équation de Hartree-Fock pour un certain nombre de vecteurs \mathbf{k} du réseau réciproque. La résolution de ces équations revient à résoudre un système d'équations linéaires, les équations de Roothaan [16]:

$$\sum_{\mu} \mathbf{F}_{\mu\nu}(\mathbf{k}) a_{\mu,i}(\mathbf{k}) = \sum_{\mu} \mathbf{S}_{\mu\nu}(\mathbf{k}) a_{\mu,i}(\mathbf{k}) \epsilon_i(\mathbf{k}) \quad (1.22)$$

où

- $\mathbf{S}_{\mu\nu}(\mathbf{k}) = \langle \varphi_{\mu}(\mathbf{r}, \mathbf{k}) | \varphi_{\nu}(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \rangle$ est la matrice de recouvrement des fonctions de Bloch
- $\epsilon_i(\mathbf{k})$ est la matrice diagonale des énergies propres monoélectroniques du système.

et

- $\mathbf{F}_{\mu\nu}(\mathbf{k})$ est la matrice de Fock. Cette matrice, possédant la symétrie cristalline, peut être écrite sous la forme: $\mathbf{F}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{F}^{\mathbf{R}} \cdot e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}$.

L'opérateur de Fock \hat{F} est décomposable en une somme de termes monoélectroniques et biélectroniques, dont les contributions à l'énergie sont:

- pour la contribution monoélectronique, la somme de l'énergie cinétique et de l'interaction coulombienne noyau-électron, dont les éléments matriciels sont:

$$\langle \chi_{\mu}^0 | \hat{T} | \chi_{\nu}^{\mathbf{R}} \rangle + \langle \chi_{\mu}^0 | \hat{V}_{Ne} | \chi_{\nu}^{\mathbf{R}} \rangle \quad (1.23)$$

- pour la contribution biélectronique, la somme des termes de Coulomb \hat{J} avec les termes d'échange \hat{K} en prenant les notations de Dirac, dont les éléments matriciels sont:

$$\sum_{\lambda\sigma} \sum_{\mathbf{Q}} \mathbf{P}_{\lambda\sigma}^{\mathbf{Q}} \sum_{\mathbf{S}} \langle \chi_{\mu}^0 \chi_{\nu}^{\mathbf{R}} | \chi_{\lambda}^{\mathbf{S}} \chi_{\sigma}^{\mathbf{S}+\mathbf{Q}} \rangle - \frac{1}{2} \langle \chi_{\mu}^0 \chi_{\lambda}^{\mathbf{S}} | \chi_{\nu}^{\mathbf{R}} \chi_{\sigma}^{\mathbf{S}+\mathbf{Q}} \rangle \quad (1.24)$$

avec \mathbf{Q} et \mathbf{S} , comme \mathbf{R} , positions de mailles cristallines par rapport à la maille de référence et $\mathbf{P}_{\lambda\sigma}^{\mathbf{Q}}$, éléments de la matrice densité qui sont de la forme:

$$\mathbf{P}_{\lambda\sigma}^{\mathbf{Q}} = 2 \int_{\text{Zone de Brillouin}} \sum_i a_{\mu,i}(\mathbf{k}) a_{i,\nu}(\mathbf{k}) d^3\mathbf{k} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{Q}} \theta(\epsilon_F - \epsilon_i(\mathbf{k})) \quad (1.25)$$

où ϵ_F est le niveau d'énergie dit de Fermi, niveau d'énergie du dernier état électronique peuplé.

Les intégrales de Coulomb et d'échange interviennent dans la modélisation du champ cristallin. Aussi, il s'agit de bien les évaluer pour décrire correctement le nuage électronique et

obtenir une bonne convergence des calculs, c'est à dire obtenir une stabilité sur la précision des énergies monoélectroniques caractérisant le système tout en ayant des temps de calcul raisonnables. De plus, chaque équation est évaluée en un certain nombre de points \mathbf{k} de la zone de Brillouin, donc un échantillonnage précis de cette zone est nécessaire pour une étude correcte des propriétés cristallines (comme la structure en bandes des niveaux d'énergie).

1.1.3 L'évaluation des intégrales de Coulomb et d'échange

Le traitement de ces intégrales revient à traiter des sommes infinies. Il faut donc obtenir un compromis entre la précision sur leur évaluation et les temps de calcul. Pour cela, on doit procéder à plusieurs opérations simplificatrices :

- réduire autant que possible le nombre d'intégrales de Coulomb à évaluer,
- négliger les intégrales d'échange faisant intervenir des petits éléments de la matrice densité,
- approximer la valeur des intégrales entre deux densités électroniques dont le recouvrement est faible.

Ces différentes approximations sont gérées par 5 critères fixés avant toute modélisation : les ITOL 1-2-3-4-5 dont nous précisons brièvement le rôle ci-dessous.

La série de Coulomb

Afin d'estimer la contribution de la série de Coulomb, série infinie des interactions électrostatiques électrons-électrons, dans le traitement de l'hamiltonien de Fock, on fixe deux paramètres gérant la précision de son évaluation : les ITOL 1 et 2.

Sa contribution biélectronique à l'énergie totale vaut :

$$E_{ee}^{Coul.} = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{P}_{\mu\nu}^{\mathbf{R}} \sum_{\lambda\sigma} \sum_{\mathbf{Q}} \mathbf{P}_{\lambda\sigma}^{\mathbf{Q}} \sum_{\mathbf{S}} \langle \chi_{\mu}^0 \chi_{\nu}^{\mathbf{R}} | \chi_{\lambda}^{\mathbf{S}} \chi_{\sigma}^{\mathbf{S}+\mathbf{Q}} \rangle. \quad (1.26)$$

Soient deux distributions électroniques $|\langle \chi_{\mu}^0 | \chi_{\nu}^{\mathbf{R}} \rangle|^2$ et $|\langle \chi_{\lambda}^{\mathbf{S}} | \chi_{\sigma}^{\mathbf{S}+\mathbf{Q}} \rangle|^2$. Elles décroissent vers 0 lorsque $\|\mathbf{R}\|$ et $\|\mathbf{S} + \mathbf{Q}\|$ tendent vers l'infini. Ces distributions peuvent se recouvrir plus ou moins. On définit un paramètre S_c tel que, si ces deux distributions ont un recouvrement inférieur à S_c , les intégrales biélectroniques sont négligées. L'ITOL1 qui lui associé vaut alors : $ITOL1 = -\log_{10} S_c$.

De même, une couche donnée recouvre partiellement des couches situées à une "distance" \mathbf{Q} . Dans la zone de recouvrement significatif, les intégrales biélectroniques sont évaluées exactement tandis que, à l'extérieur de cette zone, les densités électroniques sont développées en série multipolaire tronquée à un ordre choisi indépendamment (l'ordre 4 a été utilisé ici) [17, 18]. Cette approximation est faite si le carré de l'intégrale de recouvrement est inférieur à un paramètre S_{α} dont l'ITOL2 associé vaut $-\log_{10} S_{\alpha}$.

La série d'échange

Les paramètres contrôlant l'estimation de la série d'échange sont les ITOL 3-4-5.

La contribution à l'énergie totale de la série d'échange vaut :

$$E_{ee}^{ex} = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{P}_{\mu\nu}^{\mathbf{R}} \left[-\frac{1}{2} \sum_{\lambda\sigma} \sum_{\mathbf{Q}} \mathbf{P}_{\lambda\sigma}^{\mathbf{Q}} \sum_{\mathbf{S}} \langle \chi_{\mu}^{\mathbf{0}} \chi_{\lambda}^{\mathbf{S}} | \chi_{\nu}^{\mathbf{R}} \chi_{\sigma}^{\mathbf{S+Q}} \rangle \right] \quad (1.27)$$

L' *ITOL3* gère le recouvrement (au même titre que l' *ITOL1*) entre les distributions électroniques $|\langle \chi_{\mu}^{\mathbf{0}} | \chi_{\lambda}^{\mathbf{S}} \rangle|^2$ et $|\langle \chi_{\nu}^{\mathbf{R}} | \chi_{\sigma}^{\mathbf{S+Q}} \rangle|^2$ (qui décroissent vers 0 quand $\|\mathbf{S}\|$ tend vers ∞). Ainsi, lorsque le recouvrement est inférieur à S_3 , l'intégrale biélectronique est négligée. L' *ITOL3* vaut alors $-\log_{10} S_3$.

Les *ITOL4* et *ITOL5* sont importants car ils gèrent les interactions à "grande distance" et assurent la convergence de cette série en évitant les instabilités numériques, voire les divergences du processus SCF [14, 19]. Les paramètres S_4 et S_5 gèrent la précision sur les recouvrements $|\langle \chi_{\mu}^{\mathbf{0}} | \chi_{\lambda}^{\mathbf{R}} \rangle|^2$ et $|\langle \chi_{\nu}^{\mathbf{S}} | \chi_{\sigma}^{\mathbf{S+Q}} \rangle|^2$ respectivement selon les translations \mathbf{R} et \mathbf{Q} . Ainsi, les *ITOL4* et *ITOL5* valent $-\log_{10} S_4$ et $-\log_{10} S_5$.

1.1.4 L'échantillonnage de la zone de Brillouin

Chaque fonction d'onde $\Psi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ est déterminée à partir de la résolution de l'équation de Hartree-Fock en une valeur donnée de \mathbf{k} . Aussi pour une bonne description de la fonction d'onde dans la première zone de Brillouin, il faut bien échantillonner l'espace réciproque.

Pour cela les points \mathbf{k} choisis pour la résolution des équations de Fock sont des combinaisons linéaires de vecteurs sous-multiples du réseau réciproque $\frac{\mathbf{b}_i}{s_i}$ définis selon les critères de Monkhorst [20, 21]. Le nombre de points \mathbf{k} à prendre le long des vecteurs \mathbf{b}_i est appelé *IS*.

Dans le cas des métaux où les électrons sont délocalisés et où l'énergie de Fermi appartient à une bande de conduction, on considère deux paramètres supplémentaires :

- *ISHF*: nombre d'ondes planes symétrisées pour représenter la dépendance en \mathbf{k} des vecteurs propres.
- *ISP*: facteur de subdivision de l'espace réciproque en petits domaines sphériques à l'intérieur desquels on fait une approximation linéaire pour intégrer les énergies propres monoélectroniques $\epsilon(\mathbf{k})$ et déterminer précisément ϵ_F [22].

Malgré l'importance des critères sus-cités, il n'en reste pas moins que, dans l'approximation Hartree-Fock, le choix des orbitales atomiques χ_{μ} est primordial pour une description précise du nuage électronique et donc des différentes propriétés du solide.

1.2 L'effet de la définition des bases d'orbitales atomiques sur la description des propriétés d'un cristal – Le cas du siliciure de magnésium Mg_2Si

1.2.1 Les bases d'orbitales atomiques

On rappelle que les orbitales cristallines $\Psi_i(\mathbf{r})$ (eq. 1.20) sont définies sous la forme d'une combinaison linéaire de fonction de Bloch $\phi_\mu(\mathbf{r})$ (eq. 1.21) basées sur des orbitales atomiques χ_μ prises dans une cellule primitive de référence.

Chaque orbitale atomique est représentée par une combinaison linéaire de gaussiennes centrées sur les positions des noyaux et décrites par le produit :

- une partie radiale : $r^n \exp(-\alpha r^2)$
- une fonction harmonique sphérique : X_l^m

Pour limiter le nombre de paramètres à optimiser, certains groupes de gaussiennes peuvent être contractés pour construire une OA : C . symboliquement,

$$\chi_{OA} = \sum_i C_i X_l^m r^n \exp(-\alpha_i r^2). \quad (1.28)$$

Au niveau Hartree-Fock, le problème est de définir une base d'orbitales atomiques qui permette de décrire avec le maximum de précision différentes propriétés cristallines autant électroniques que structurales. Comme il n'existe pas de bases universelles, il faut donc optimiser la base choisie en fonction des objectifs et de divers éléments techniques :

- la nature du composé étudié [23] : la base doit décrire la répartition des électrons autour des noyaux et doit permettre une modification du nuage électronique sous l'influence de son environnement (utilisation d'orbitales de polarisation).
- la taille de la base : l'idéal serait bien sûr la base infinie mais, sachant que le nombre d'intégrales biélectroniques à calculer croît comme la puissance 4 de la dimension de la base, il est conseillé d'optimiser la taille de la base en fonction à l'importance des calculs à effectuer autant en place mémoire qu'en temps CPU.
- les propriétés étudiées : les bases les plus courantes permettent de calculer les énergies et les géométries d'équilibre de différents composés mais il faut les modifier pour étudier, par exemple, les états excités ou les énergies de dissociation qui nécessitent l'utilisation d'orbitales diffuses ($\alpha_i < 0,1$) qui augmentent la taille des calculs ou les font diverger (problème des dépendances linéaires). Ceci implique qu'il faut tenir compte de :
- la valeur et de la façon d'optimiser les C_i et α_i : en pratique, on utilise les coefficients C_i et α_i optimisés sur les atomes pour les OA contractées et on "décontracte" les OA les plus diffuses pour assurer une flexibilité suffisante de la base. Ces coefficients sont ensuite optimisés par minimisation de l'énergie et en tenant compte du fait que les valeurs propres

de la matrice de recouvrement ne doivent pas être inférieures à $10^{-4}a.u.$ et ainsi éviter les dépendances linéaires.

Afin de limiter la taille de la base, il est intéressant d'utiliser une approximation pour représenter les électrons de cœur, que l'on considère ne pas être perturbés par le potentiel cristallin à l'inverse des électrons de valence. Pour les atomes de charge atomique importante, on utilise un pseudopotentiel, potentiel simulant les effets de cœur et permettant ainsi de restreindre les calculs aux électrons de valence. La performance des pseudopotentiels en physique des solides est généralement bonne [24, 25], à part quelques cas, comme la simulation des effets de haute pression où la relaxation des électrons de cœur est importante, ou encore, lorsque la configuration électronique dans l'environnement cristallin diffère complètement de celle des atomes isolés [26, 27, 28]. Nous avons employé les pseudopotentiels non-locaux de Durand-Barthelat [3, 4, 5, 6] qui ont la forme suivante :

$$W = -\frac{Z}{r} + \sum_l W_l(r).P_l \quad (1.29)$$

avec

- $-\frac{Z}{r}$: terme attractif où Z est la charge nette des électrons de cœur
- $\sum_l W_l(r).P_l$: terme répulsif avec
 - P_l : opérateur de projection sur les moments angulaires
 - $W_l(r)$ opérateur gérant les termes radiaux :

$$W_l(r) = \exp(-\beta r^2) \sum_k^{n_k} c_k r^k \quad (1.30)$$

où c_k , β et n_k dépendent de l'atome considéré.

L'influence du choix des bases d'OA sur les propriétés élastiques, électroniques, structurales et vibrationnelles du semiconducteur Mg_2Si a fait l'objet d'une étude publiée dans le *Journal of Physical Chemistry* et présentée dans le chapitre suivant.

1.2.2 Etude ab initio de la structure électronique, des modes de vibration Raman et infrarouge et des propriétés élastiques du semiconducteur Mg_2Si

Une étude de l'influence des bases d'OA utilisées sur les valeurs des grandeurs associées aux propriétés structurales et dynamiques des cristaux a été menée sur la siliciure de magnésium Mg_2Si . Mg_2Si est un semiconducteur de structure antifluorite (groupe d'espace $Fm\bar{3}m$). Ce composé a été choisi pour sa relative simplicité structurale et le peu d'études théoriques qui lui ont été consacrées.

Sa structure électronique, ses modes de phonons et ses propriétés élastiques ont été calculés

par la méthode Hartree-Fock en utilisant deux bases de gaussiennes différentes centrées sur les atomes :

- une base dite tous-électrons : **AE***
- une base, ne décrivant que les électrons de valence, associée aux pseudopotentiels de Durand-Barthelat : **PP***.

Les résultats de cette étude mettent en évidence l'efficacité de la méthode lorsque les bases sont optimisées. Notamment, il est montré que les calculs avec pseudopotentiels sont pratiquement de même qualité que ceux réalisés avec la base tous-électrons. Ceci est illustré, par exemple, par la figure 1.1 où l'on compare les différents résultats obtenus sur la structure en bandes d'énergie de Mg_2Si . Cependant, l'optimisation des OA s'avère cruciale pour décrire de manière correcte les variations de la surface de potentiel dues aux déplacements d'atomes associés aux vibrations ou bien à des contraintes extérieures comme les déformations imposées au cristal pour la détermination des constantes élastiques.

Nous illustrons justement ce propos par le calcul des constantes élastiques du Mg_2Si . C_{11} .

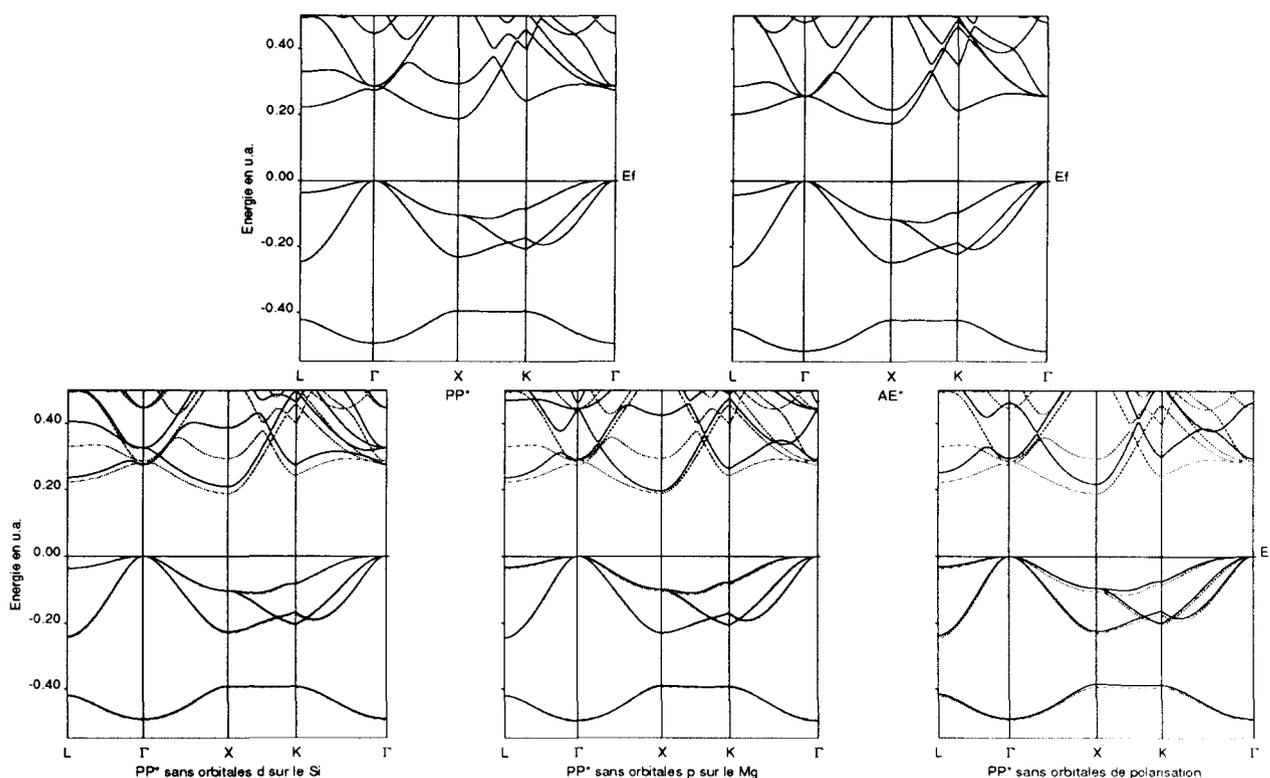


FIG. 1.1 – Comparaison des structures en bandes électroniques de Mg_2Si obtenues avec différentes bases d'orbitales atomiques (citées au bas de chaque figure). La figure obtenue avec la base PP^* sert de référence (en pointillés sur les graphes) pour rendre compte de l'influence des orbitales de polarisation sur la structure électronique.

C_{12} et C_{44} qui sont associées aux dérivées secondes de l'énergie par la relation :

$$C_{ij} = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 E}{\partial \eta_i \partial \eta_j} \quad (1.31)$$

où η_i ($i = 1, \dots, 6$) sont les composantes du tenseur des contraintes imposées au système (la méthode employée pour la détermination des constantes élastiques est présentée en détail dans l'annexe A). En effet, certaines déformations de la maille cristalline, déformations dites externes, comme pour l'évaluation de C_{44} , font intervenir des relaxations des atomes internes à cette maille. En dépit de leur faible amplitude (0.00625Å dans le cas de Mg_2Si), celles-ci entraînent une nette diminution de la valeur de la constante considérée (10% dans le cas du C_{44}). Ces propriétés requièrent une optimisation précise de la base mais aussi une définition fine et relativement sélective des orbitales de polarisation. Même si elles n'interviennent que faiblement dans la description des états fondamentaux (cf. figure 1.1), ces dernières entraînent d'importantes variations sur la détermination des propriétés élastiques et dynamiques. Le rôle de cette orbitale de polarisation sur le centre Si pour le calcul du C_{44} , sur le centre Mg pour le calcul de B et C_{12} , et sur les deux centres pour les calculs des fréquences de vibration est illustré par la table 1.1 colonnes 4 à 6. La figure 1.2 montre la nécessité d'optimiser soigneusement ces orbitales.

	PP*	PP*	PP*	PP*	EXP
		sans OA d sur le Si	sans OA p sur le Mg	sans orbitales de polarisation	
Constante de réseau en Å	6.506 $\Delta+3\%$	6.509 $\Delta+3\%$	6.420 $\Delta+1\%$	6.427 $\Delta+1\%$	6.338
Module de compressibilité isotrope en GPa	58 $\Delta+5\%$	58 $\Delta+5\%$	70 $\Delta+21\%$	69 $\Delta+20\%$	59
Constante d'élasticité C_{11} en GPa	147 $\Delta+17\%$	119 $\Delta-2\%$	184 $\Delta+52\%$	187 $\Delta+54\%$	126
Constante d'élasticité C_{12} en GPa	15 $\Delta-41\%$	28 $\Delta+21\%$	13 $\Delta-41\%$	10 $\Delta-55\%$	26
Constante d'élasticité C_{44} en GPa	45 $\Delta-6\%$	35 $\Delta-24\%$	49 $\Delta+6\%$	53 $\Delta+15\%$	48
Fréquence Raman en cm^{-1}	280 $\Delta+8\%$	286 $\Delta+11\%$	319 $\Delta+23\%$	330 $\Delta+28\%$	259 (T=300K)
Fréquence IR en cm^{-1}	251 $\Delta-6\%$	273 $\Delta+3\%$	281 $\Delta+5\%$	313 $\Delta+17\%$	267 (T=300K)

Δ : différence en % entre les valeurs expérimentales et calculées.

TAB. 1.1 – Propriétés structurales et constantes élastiques, fréquences Raman et infrarouge calculées avec différentes bases d'orbitales atomiques pour Mg et Si. Les valeurs expérimentales sont données pour comparaison.

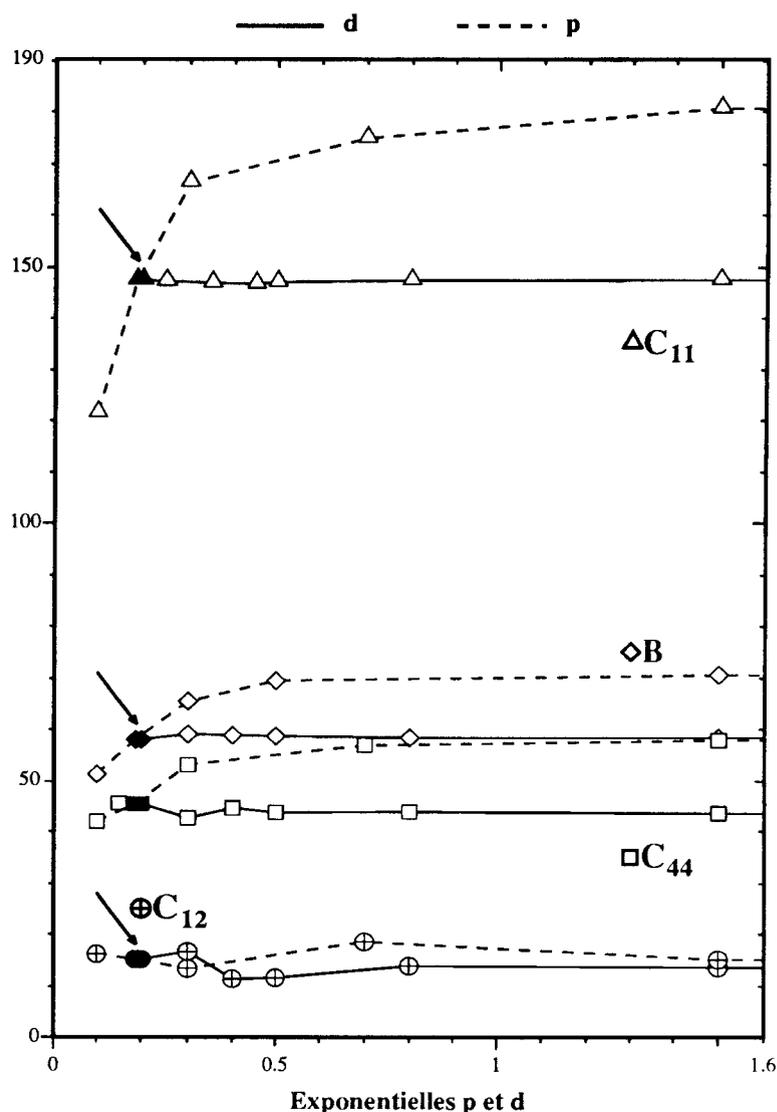


FIG. 1.2 – Variation des constantes élastiques C_{11} , C_{12} , C_{44} et du bulk modulus B (en GPa) en fonction des valeurs des coefficients des exponentielles des orbitales de polarisation p -Mg (pointillés) et d -Si (lignes pleines) (en bohr^{-2}) de la base PP^* . Les flèches montrent les valeurs de ces coefficients pour la base optimisée PP^* (soient $\alpha(p, Mg) = 0.187298$ et $\alpha(d, Si) = 0.20$).

Le calcul des vibrations, en centre de zone de Brillouin et qui correspond aux vibrations où tous les atomes vibrent de la même façon, s'effectuent en résolvant l'équation séculaire [1]:

$$\left| \mathbf{G} \mathbf{F} - \omega^2 \right| = 0 \quad (1.32)$$

avec

- ω : les fréquences calculées
- \mathbf{G} : la matrice de l'énergie cinétique donnée par :

$$\mathbf{G} = \mathbf{D} \mathbf{D}^T \quad (1.33)$$

où $\mathbf{D}_{ij} = \mathbf{B}_{ij} \cdot m_j^{-1}$ avec \mathbf{B} la matrice des déplacements propres des atomes et m_j la masse atomique de l'atome j

– \mathbf{F} : la matrice des constantes de force.

Pour déterminer les vecteurs propres des modes normaux en fonction des déplacements des atomes, on fait appel à la théorie des groupes. Dans le cas de Mg_2Si , les deux modes propres au point Γ centre de la zone de Brillouin, donnés en figure 1.3, sont des modes F_{1u} et F_{2u} triplement dégénérés. Les constantes de force K sont déterminées dans l'approximation des potentiels harmoniques, en ajustant la variation d'énergie E en fonction des déplacements propres u par une fonction polynomiale. On obtient ainsi $K = 2b$ où b est le coefficient du terme quadratique du développement de $E(u)$. Ensuite, on résout l'équation 3.1.



FIG. 1.3 – Modes de vibration de Mg_2Si , au point Γ , selon la direction $[1, 1, 1]$. a) Le mode Raman F_{1u} ; b) le mode infrarouge F_{2u} . Le silicium est représenté par les cercles noirs et le magnésium par les cercles blancs.

Les ITOL 1-2-3-4-5 employés pour effectuer les calculs sont respectivement égaux à 5 5 5 6 12 et les facteurs de subdivision de l'espace réciproque sont $8 \times 8 \times 8$. Cela nous permet d'avoir, dans Mg_2Si , une énergie stabilisée à $10^{-4}a.u.$ près.

Ab Initio Studies of Electronic Structure, Phonon Modes, and Elastic Properties of Mg₂Si

Philippe Baranek and Joël Schamps

Laboratoire de Dynamique Moléculaire et Photonique, URA CNRS 779,
Centre d'Études et de Recherches Lasers et Applications,
Université de Lille 1, UFR de Physique,
59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

Isabelle Noiret

Laboratoire de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires,
URA CNRS 801, Université de Lille 1, UFR de Physique,
59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

The Journal of
Physical Chemistry B[®]

Reprinted from
Volume 101, Number 45, Pages 9147–9152

ARTICLES

Ab Initio Studies of Electronic Structure, Phonon Modes, and Elastic Properties of Mg_2Si

Philippe Baranek* and Joël Schamps

Laboratoire de Dynamique Moléculaire et Photonique, URA CNRS 779, Centre d'Etudes et de Recherches Lasers et Applications, Université de Lille 1, UFR de Physique, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

Isabelle Noiret

Laboratoire de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires, URA CNRS 801, Université de Lille 1, UFR de Physique, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

Received: February 5, 1997; In Final Form: June 13, 1997*

The electronic structure, lattice parameters, phonon frequencies at the Brillouin zone center, and first-order elastic constants (C_{ij}) have been calculated at the *ab initio* Hartree–Fock level using either all-atomic-electron basis sets or basis sets associated with core pseudopotentials. Band structure, electronic density maps, and density of states have been plotted. The all-electron calculations point out a mixed covalent–ionic nature for the Mg–Si bonding. The need for flexibility and optimization of the atomic basis set is quantitatively assessed from a careful comparison of the results obtained using several different bases. This is necessary to describe correctly the variation of the potential energy surface of the crystal associated with atomic displacements due to lattice deformations. In the present calculations, the pseudopotential approximation is found to provide parameter values of practically similar quality as those of all-electron computations. The polarization orbitals are shown to have a fairly selective role for the calculation of the elastic constants, depending on the kind of strains involved (for instance, polarization on Si for C_{44} , polarization on Mg for the bulk modulus and C_{11}).

1. Introduction

Magnesium silicide Mg_2Si (Figure 1) is a cubic semiconductor that crystallizes in the antifluorite structure with one molecular unit per primitive cell and four formulas per fcc conventional cell (space group $Fm\bar{3}m$).¹ With its eight valence electrons per cell, it resembles much the more familiar group IV diamond and the III–V and II–VI zinc blende semiconductors. All of them display similar electronic structures, since the symmetries of their Bravais lattices and hence Brillouin zones are identical.

The properties of Mg_2Si have been extensively studied from the experimental point of view via X-ray diffraction,² photoemission spectroscopy,³ reflectivity,⁴ electrorefractivity,⁵ Raman scattering,⁶ IR absorption,⁷ and sound velocity.¹

Theoretical studies on the compound are scarcer. Up to now, only two sources can be found in the literature. The first one⁸ is a semiempirical pseudopotential determination of the electronic band structure. The second one⁹ is based on density functional techniques. It reports first-principles calculations of the cell parameter (a) and bulk modulus (B) that are found to be in moderate agreement with experimental results ($a = 6.16$ Å compared with the experimental value of 6.351 Å at 300 K; $B = 68$ GPa instead of the experimental value of 55 GPa).

The present paper intends to fill the demand for further theoretical data on Mg_2Si . It reports the results of calculations using the *ab initio* self-consistent field Hartree–Fock linear combination of atomic orbitals (SCF-HF-LCAO) computational method to determine the electronic structure, phonon modes, and elastic constants of magnesium silicide.

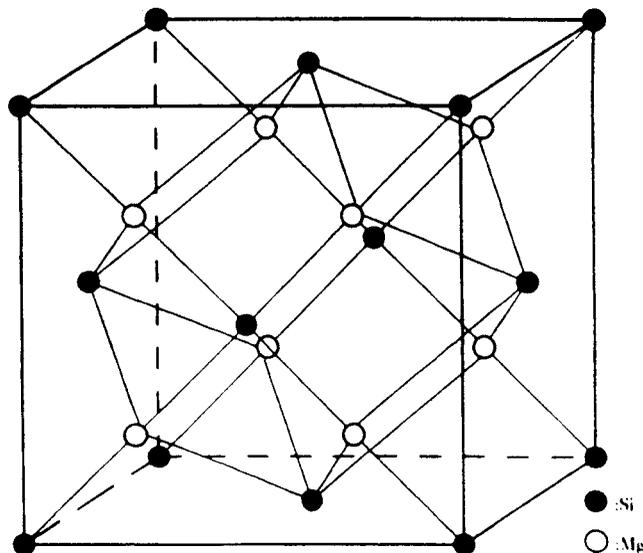


Figure 1. Antifluorite structure of the Mg_2Si semiconductor. Experimental lattice constant is $a = 6.351$ Å (300K). Space group is $Fm\bar{3}m$.

Besides the primary aim of providing *ab initio* data on Mg_2Si , special emphasis is put here on a study of basis set effects regarding various properties directly related to the electronic potential energy surface of the crystal. This methodological aspect of the paper will point out the possibility of using core pseudopotentials in the quantitative description of such properties through *ab initio* methods, though valence electronic charge densities seem to be significantly different in all-electron and pseudopotential calculations. It will also provide interesting information about the selective role of polarization functions.

* To whom correspondence should be addressed. E-mail: baranek@lsmil.univ-lille1.fr.

Abstract published in *Advance ACS Abstracts*, October 1, 1997.

2. Methodology

The calculations were performed using the CRYSTAL-92 program that provides self-consistent field solutions (SCF) to the Hartree-Fock-Roothaan (HF) equations subject to periodic boundary conditions. Details of the mathematical formulation of this method can be found elsewhere.¹⁰ In this approach, the accuracy that can be achieved on the electronic energy depends on three types of approximations that propagate their effect to the calculated properties, lattice parameters, elastic constants, and phonon mode frequencies, through the numerical evaluation of the first and second energy derivatives.

The first of these approximations is inherent in the one-electron model that underlies the Hartree-Fock method; the electron correlation is ignored. However, this restriction is certainly much less severe for the properties calculated here than for others such as binding energies that are well-known to be very sensitive to differential correlation effects.

The second kind of approximation is related to numerical simplifications introduced in the implementation of the HF method in periodic solids. Thus, the infinite Coulomb and exchange series that contribute to the Fock matrix must necessarily be truncated (here, computational parameters controlling the truncation of both series have been chosen to obtain the standard "good" level of accuracy defined by Pisani, Dovesi, and Roetti¹¹). Moreover, the reciprocal space required for the SCF procedure must be discretized (a $8 \times 8 \times 8$ set of sampling k points in the irreducible Brillouin zone was used).

The third type of approximation is the unavoidable basis set incompleteness and the possible use of pseudopotentials. The basis sets used in CRYSTAL-92 calculations are composed of atomic orbitals (AO) that the crystalline orbitals are expanded into in the form of Bloch functions. Each AO is a linear combination of n Gaussian type functions (GTF's) that are products of a Gaussian $\exp(-\alpha r^2)$ and a real solid harmonic X_l^m . Indeed, the choice of the size and composition of the basis set is a crucial aspect of HF calculations. Previous studies using this methodology have shown that standard basis sets for molecular calculations must be modified to be suitable for calculations on periodic systems.¹¹

A number of basis sets were built for the present Mg_2Si calculations. The exponents were optimized through energy minimization of the crystal energy. Some of the bases tested in this work were all-electron basis sets, but most used Durand's and Barthelat's core pseudopotentials,¹²⁻¹⁵ and in this case the basis functions served to describe the valence orbitals only. In all cases, favoring the flexibility of the Si atomic basis proved to be efficient, since this center can be expected to bear practically all of the valence charge on the ground of elementary electronegativity considerations. From this point of view, calculations using all-electron basis sets should be considered as more reliable than calculations with pseudopotentials. For the sake of clarity and as a preparation for later discussions, we present the detailed results of the calculations for only three of the numerous basis sets tested. These three basis sets have been selected because the data they provide are representative of the principal trends found in this work. One of them is an all electron basis set (AE*) and the two others are basis sets associated with Durand-Barthelat pseudopotentials (PP* and PP) that just differ by the presence of Mg(p) and Si(d) polarization orbitals in the * basis (an asterisk conventionally means "with polarization orbitals" i.e., AO's of higher l values to allow for further deformation of the electronic cloud). These basis sets are given in Table 1. The exponents were determined through energy minimization except for the d orbital exponent that was fixed at 0.2 bohr^{-2} , since for a further decrease in α

of 0.1 bohr^{-2} the lowering in energy was less than 1 mhartree ($\approx 0.4 \text{ mhartree}$). It will be shown below that this minor restriction does not alter significantly the values of the calculated parameters.

3. Results and Discussion

The values of lattice parameters, elastic constants, and phonon mode frequencies calculated with the three selected basis sets are given in Table 2. The Mulliken population analyses are reported in Table 3. These data are discussed in the rest of this section.

A. Crystal Structure. As noticed in the Introduction, Mg_2Si is known to have a cubic structure so that a single lattice constant " a " has to be optimized through the minimization of the crystal energy.

It is noted that the optimized value of the lattice parameter depends weakly on the basis set types and sizes. For all three selected basis sets, the bond length is slightly overestimated ($\approx 1-2\%$). This can be assigned partly to the fact that the HF approach disregards correlation effects and partly, when effective core pseudopotentials are used, to the neglect of the core polarizability. With basis sets not presented here, it was found that the presence of an AO of d symmetry on Si allowing for valence polarization results in a small decrease of the lattice parameter. Conversely, the presence of a p AO on Mg leads to an increase of this parameter.

B. Elastic Constants. The C_{ij} elastic constants and bulk modulus B have been calculated from the response of the electronic energy to suitable deformations, using the conventional method^{17,18} that was previously applied, among others, to the cubic fluorite CaF_2 ¹⁹ and antifluorite Li_2O ²⁰ or the tetragonal rutile-type MgF_2 .²¹ The energies calculated for a number of strains $[\eta_i, i = 1,6]$ corresponding to appropriate deformations of the unit cell were fitted to polynomial functions up to fourth order. The elastic constants C_{ij} are given by

$$C_{ij} = \frac{1}{V_0} \left[\frac{\partial^2 E}{\partial \eta_i \partial \eta_j} \right]_0$$

where V_0 is the volume of the primitive cell and the derivatives are evaluated at zero strain. Thus, the second derivatives of the energy at the energy minimum yield the elastic constants in the harmonic approximation.

$[\eta, \eta, \eta, 0, 0, 0]$ deformations have been employed for determining the bulk modulus B , $[\eta, 0, 0, 0, 0, 0]$ for C_{11} , $[\eta, \eta, 0, 0, 0, 0]$ for $C_{11} + C_{12}$, and $[0, 0, 0, \eta, \eta, \eta]$ for C_{44} . All these deformations correspond to external strains that lower the symmetry and may induce internal strains within the cell. These internal strains produce a relaxation of those atoms that acquire a structural degree of freedom in the external deformation. This is the case for the Mg atoms in the deformations used to calculate C_{44} ; they are relaxed out of the special $1/4$ position along the 3-fold axis. For example, with the PP* basis set, although the internal relaxation is small (0.00625 \AA for an external deformation of -2%), it is enough for decreasing the C_{44} value by as much as 10%.

Whereas the lattice constant is always fairly good, the tests show that a good flexibility in the basis set is absolutely required to calculate satisfactory values of the elastic constants of Mg_2Si . It was even found that the sp basis sets (i.e., time-saving bases in which s and p orbitals have the same exponents) that we tested for Mg_2Si were not appropriate for obtaining reliable results unless their sizes were extensively increased; thus, we reoptimized the outer exponents of the sp basis sets used by D'Arco et al.,²² but the elastic constants obtained with these

TABLE 1: Exponents (in bohr⁻²) and Contraction Coefficients of the Gaussian Functions Used for the Calculation of Various Properties of Antifluorite Mg₂Si as Described in the Text^a

atom		Gaussian basis sets						
		PP* (PP) ^d		AE* ^e				
		α^a	C^b	α	C_i	C_p		
Mg, [Ne]3s ²	s			68371.9	2.600×10^{-4}			
				9699.34	1.8982×10^{-3}			
				2041.18	1.1045×10^{-2}			
				529.863	5.0663×10^{-2}			
				159.186	1.6912×10^{-1}			
				54.6848	3.6703×10^{-1}			
				21.2357	4.0041×10^{-1}			
				8.74604	1.4987×10^{-1}			
	sp			156.795	-6.2400×10^{-3}	7.7200×10^{-3}		
				31.0339	-7.8820×10^{-2}	6.4270×10^{-2}		
				9.64530	-7.9920×10^{-2}	2.1040×10^{-1}		
				3.71090	2.9063×10^{-1}	3.4314×10^{-1}		
			1.61164	5.7164×10^{-1}	3.7350×10^{-1}			
			0.68	3.0664×10^{-1}	2.3286×10^{-1}			
s		4.342235	-1.3469×10^{-2}	2.882813	-1.3469×10^{-2}			
		0.176995	-1.34665×10^{-1}	0.356945	-1.34665×10^{-1}			
		0.105560	1.	0.14	1.			
	p		0.187298	1.	0.15	1.		
		Si, [Ne]3s ² 3p ²	s			16120.0	1.95900×10^{-3}	
						2426.00	1.49300×10^{-2}	
				553.900	7.285×10^{-2}			
				156.300	2.46100×10^{-1}			
				50.0700	4.85900×10^{-1}			
				17.0200	3.25000×10^{-1}			
sp			1.87905	2.02103×10^{-1}				
			1.53045	-4.29090×10^{-1}				
			292.718	-2.78094×10^{-3}	4.4383×10^{-3}			
			69.8731	-3.5715×10^{-2}	3.2667×10^{-1}			
			22.3363	-1.1498×10^{-1}	1.3472×10^{-1}			
			8.15039	9.3563×10^{-2}	3.2868×10^{-1}			
s			3.13458	6.0302×10^{-1}	4.4964×10^{-1}			
			5.215953		1.			
			1.18000		1.			
		2.649877	2.02103×10^{-1}					
		1.637220	-4.29090×10^{-1}					
		0.259431	1.	0.24	1.			
p		0.102906	1.	0.09	1.			
		1.630182	1.					
		0.326227	1.	0.55		1.		
d		0.092023	1.	0.14		1.		
		0.20	1.	0.20		1.		
		total electronic energy in au						
PP*		-5.401265		valence electrons				
PP		-5.385369		valence electrons				
AE*		-685.772818		all-electrons				

^a α : exponent (in bohr⁻²). ^b C : contraction coefficient. ^c With polarization. ^d The PP basis set is the same as the PP* basis set minus the Mg(p) and Si(d) polarization orbitals. ^e The contraction coefficients multiply normalized individual Gaussians. The PP* and PP basis sets were used with Durand-Barthelet core pseudopotentials.¹²⁻¹⁵ Total electronic energies (in au) per cell are reported for each of the three selected basis sets.

bases were in deceptively poor agreement with experiment (for instance, B is 40% too large and things get even worse for the other constants). Basis sets with independent s and p exponents gave the best results. The three selected basis sets PP*, PP,

and AE* belong to this category. The results corresponding to these bases are reported in Table 2. They show that, whatever the basis set, C_{12} remains the less accurately calculated constant. This can be easily understood because it is calculated via a small

TABLE 2: Structural Properties and Elastic Constants and Raman and Infrared Frequencies Calculated with Selected Basis Sets (Labels Explained in Section 2)^a

	expt	PP*	PP	AE*
lattice constant (Å)	6.338 ^{b,c}	6.506 Δ = +2.6%	6.427 Δ = +1.4%	6.430 Δ = +1.4%
bulk modulus <i>B</i> (GPa)	59 ^{b,c}	58 Δ = -1.6%	67 Δ = +14%	60 Δ = +1.6%
elastic constant <i>C</i> ₁₁ (GPa)	126 ^{b,c}	147 Δ = +17%	182 Δ = +44%	150 Δ = +19%
elastic constant <i>C</i> ₁₂ (GPa)	26 ^{b,c}	15.12 Δ = -41%	11.7 Δ = -55%	20 Δ = -23%
elastic constant <i>C</i> ₄₄ (GPa)	48.5 ^{b,c}	45.4 Δ = -6%	57.9 Δ = +19%	58.2 Δ = +20%
Raman frequency ν_R (cm ⁻¹)	258.5 ^{b,c}	280 Δ = +8%	335 Δ = +30%	284 Δ = +10%
infrared frequency ν_{IR} (cm ⁻¹)	267 ^{b,c}	251 Δ = -6%	312 Δ = +17%	272 Δ = +2%

^a Experimental data (extrapolated to $T = 0$ K) are provided in column 2 for comparison. Δ is the difference in percent between experimental and calculated values. ^b Reference 1. ^c Reference 16.

TABLE 3: Mulliken Population Analyses for the Valence Orbitals in the Structures Optimized with the Three Selected Basis Sets^a

AO		Si, [Ne]3s ² 3p ² no. valence $e = 4$			Mg, [Ne]3s ² no. valence $e = 2$	
		s	p	d	s	p
PP*	Z ^b	6.97			0.51	
	Z _{OA} ^c	1.799	5.142	0.04	0.295	0.216
PP	Z ^b	7.52				0.23
	Z _{OA} ^c	1.897	5.63		0.236	
AE*	Z ^b	5.77			1.115	
	Z _{OA} ^c	1.841	3.911	0.023	0.483	0.632

^a Z is the Mulliken net charge of atoms (in electrons). The detailed composition over the valence shells is listed as Z_{OA} (in electrons). ^b Z: number of electrons assigned to each atom. ^c Z_{OA}: number of electrons assigned to each atomic shell.

difference between two large quantities, namely, energies corresponding to $[\eta, 0, 0, 0, 0, 0]$ and $[\eta, \eta, 0, 0, 0, 0]$ strains. The other elastic constants are in better agreement with experimental results for the PP* and AE* basis sets. But the need for polarization orbitals is clearly demonstrated in Table 2, which shows the worsening in the results when these polarization orbitals are removed (compare the PP and the PP* columns in Table 3).

To study in detail the effect of the polarization orbitals on energy and on other properties, a series of calculations were carried out using various values of the exponents of the polarization AO's of the PP* basis or even removing one or both of them from it (the latter is the PP basis set listed in Table 1). The need for polarization functions on each center (d on Si, p on Mg) clearly appears from these calculations. This is not really surprising for the Mg(p) orbitals; the population analyses given in Table 3 and the energies in Table 1 show that these orbitals are more than simple "polarization" orbitals and that they are of utmost importance in order to describe properly the s-p hybridization on magnesium. From a careful comparative inspection of the values of elastic constants calculated with various exponents of the Mg(p) AO, it is found that the effect of this Mg(p) basis function is more important for the *C*₁₁ and *B* coefficients, associated with compressions, than for the two others. The role of the d function on the Si center is even more selective though smaller in absolute magnitude. For symmetry reasons, the d polarization is important for those constants that are associated with torsions

and shears, namely, *C*₁₂ and *C*₄₄, whereas it does not play any significant role for those that correspond to simple compressions (*B* and *C*₁₁). These observations can be paralleled with those extracted from molecular calculations on MX₂ compounds²³ where it was found that p polarization on alkaline earths are essential to describe stretching and d polarization on the ligand to describe bending.

It has been often noticed that first-principles calculations of moduli (and phonon frequencies) in the structure of the crystal fixed at the known experimental geometry usually give values closer to experimental values than calculations in the theoretically optimized structure. This was not found to be the case here. For instance, the *ab initio* optimized values of the lattice constant of Mg₂Si ($a = 6.506$ Å with PP*, $a = 6.430$ Å with AE*) differs only slightly from the experimental value ($a = 6.351$ Å). Nevertheless, calculations of elastic constants carried out around the experimental structure lead to large overestimations with respect to those obtained around the energy-optimized structure. For instance, with the PP* basis set, the errors are +24% on *B* (72 GPa), +11% on *C*₁₁ (163 GPa), +78% on *C*₁₂ (27 GPa), and +42% on *C*₄₄ (64.5 GPa).

C. Phonon Modes. The vibrational frequencies of the two transverse optical modes at the center of the Brillouin zone,²⁴ one Raman active (ν_R) and one IR active (ν_{IR}), were calculated within the frozen phonon approximation. The harmonic force constants were obtained from polynomial fits of *E* versus the displacements along the normal modes of vibration. The dynamic matrix was then diagonalized to extract the frequencies. With the PP* and AE* basis sets, the calculated frequencies differ by at most 10% from experimental values, which is the order of magnitude of what is usually expected in the HF approximation.¹⁰ The overestimation is much larger for the calculations with the PP basis set that lacks polarization orbitals.

D. Band Structure, Density of States, and Electronic Density Maps. Mg₂Si is known to be a small band gap semiconductor. For all tested basis sets, the energy band gap width between valence and conduction bands at the Γ point is about 3 times larger than the experimental value of 2.27 eV.¹ This overestimation reflects a well-known failure of the Hartree-Fock approximation for this property. Except for the value of the band gap, the main features of the band structure calculated with the three selected basis sets agree satisfactorily with those previously published on the basis of experimental measurements.^{3,4,8,25} Although every basis set can be expected to represent the ground-state quite accurately, the excited levels, which correspond to virtual orbitals in the HF process, are more dependent on the basis set. As an example, the AE* calculated band structure of Mg₂Si is drawn in Figure 2.

Figure 3 represents the electronic density of states of Mg₂Si and projections of this density onto the atomic shells for the AE* calculations. The valence band is split into two subbands. The lowest one is mainly 3s(Si) with a negligible contribution of the 3s and 3p levels of Mg. The highest one is essentially made of 3p(Si), and there also, the contribution of the magnesium orbitals is negligible. Thus, this analysis of the AE* density of states is in favor of an ionic character for the Mg-Si bond in Mg₂Si. This is confirmed to a certain extent by the electron density map of Figure 4. This map shows that the valence electrons are mainly around the Si atoms, although there is an indication of a weak covalency between Si and Mg. The admixture of covalency into the Mg-Si bond is more obvious when looking at the AE* Mulliken populations (Table 3). From this point of view, the structure of the Mg-Si bond in terms of net charges is roughly Mg^{0.9+}Si^{1.8-} (compared to the fully ionic formula Mg²⁺Si⁴⁻). It is noted that the Mulliken populations

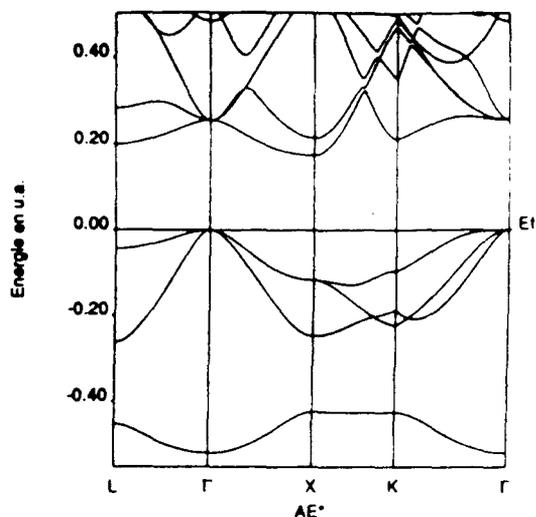


Figure 2. Valence electronic band structure of Mg_2Si obtained with the AE^* basis set.

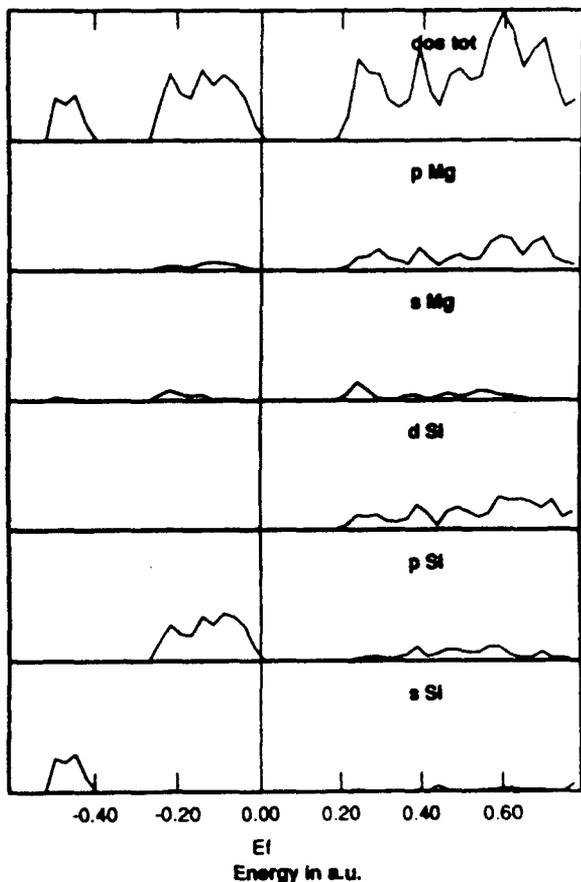


Figure 3. Atomic orbital projections of the density of states obtained with the AE^* basis set for the valence orbitals of Mg_2Si . The atomic orbital contributions have been obtained using a Mulliken partition scheme.

taken from PP^* calculations lead to a markedly more ionic nature for the Mg–Si bond. This is obviously a consequence of the freezing of inner shells in calculations using pseudopotentials.

Finally, the mixed covalent–ionic character for the Mg–Si bond found in the present all-electron calculations of Mg_2Si brings an intermediate insight that softens the extreme points of view that can be found in the literature relating to the nature of the bonding in Mg_2Si . On one hand, this bonding is less ionic than that arising from the DFT calculations of D. Wood and A. Zinger⁹ as well as from the discussion of the XPS experimental results by J. Tejada and M. Cardona.³ But on the

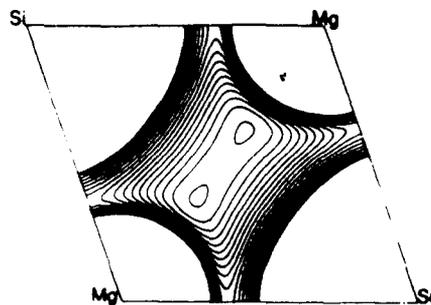


Figure 4. Electron density maps on the (110) plane through Mg and Si atoms. The curves closest to atomic centers correspond to a density of 0.03 bohr^{-3} (maximum density value plotted, which eliminates visualization of the cores). The separation between isodensity curves is $0.001 \text{ e bohr}^{-3}$.

other hand, it certainly does not have the covalent character claimed by A. J. Bevolo and H. R. Shanks²⁵ on the basis of their Auger spectroscopy data and speculated by Eldridge et al. from a comparison of the separations in the crystal with ionic, metallic, and covalent radii of atoms.²⁶

4. Conclusion

These ab initio SCF-HF-LCAO calculations carried out with several bases of unequal quality have confirmed the necessity of using and optimizing flexible and polarized sets of atomic functions, especially when one deals with properties directly related to the electronic potential energy surface of the crystal. Whereas static properties such as lattice constants, ground-state band structures, or electronic charge density distributions are satisfactorily described whatever the basis set, phonon frequencies and elastic constant calculations do require refined basis sets. It has been pointed out that the polarization functions play an important and selective role for these latter properties. It has been found that the use of Durand's and Barthelat's pseudopotentials to represent the cores is satisfactory for the calculations of the structure and elastic constants but it is less satisfactory for charge densities.

The calculations have shown that the Mg–Si bonding in magnesium silicide is between covalent and ionic (see Table 3). This mixed character explains the controversy that arose from interpretations of various experimental data^{3,25} relating to the ionicity of the compound.

In the course of the calculations of the elastic constants associated with shears (C_{44}), it has been found that very small relaxations within the unit cell driven by external strains are responsible for a significant part of the macroscopic value. This possibility of linking the very microscopic level to macroscopic constants makes ab initio calculations a powerful tool for interpreting at a quantitative level the manifold of phenomena encountered in condensed matter physics. This by itself justifies the efforts to improve these heavy ab initio methods in view of understanding the structures of solids as well as simulating their dynamical properties.

Acknowledgment. The "Centre d'Etudes et de Recherches Lasers et Applications" (CERLA) is supported by the Ministère chargé de la Recherche, the Région Nord/Pas de Calais, and the Fonds Européen de Développement Economique des Régions. The calculations have been partly carried out at the national computer center IDRIS in Orsay. We acknowledge the CNRS (Mathematical and Physical Science Department) and the Ministère chargé de la Recherche for a generous allocation of computer time (Contract 960244). We are grateful to Dr. Ales Zupan for providing graphical software adapted to CRYSTAL-92 data and the referee for useful comments.

References and Notes

- (1) Madelung, O. *Landolt-Börnstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series, Group III*; Madelung, O.; Ed.; Springer-Verlag: Berlin, 1983; Vol. 17c, pp 163, 432.
- (2) Panke, D.; Wölfel, E. Z. *Kristallogr.* **1969**, *129*, 9.
- (3) Tejada, J.; Cardona, M. *Phys. Rev. B* **1976**, *14*, 2559.
- (4) Sobolev, V. V. *Phys. Status Solidi B* **1972**, *49*, K209.
- (5) Vasquez, F.; Forman, R. A.; Cardona, M. *Phys. Rev.* **1968**, *176*, 905.
- (6) Buchenauer, C. J.; Cardona, M. *Phys. Rev. B* **1971**, *3*, 2504.
- (7) McWilliams, D.; Lynch, D. W. *Phys. Rev.* **1963**, *130*, 2248.
- (8) Aymerich, F.; Mula, G. *Phys. Status Solidi* **1970**, *42*, 697.
- (9) Wood, D. M.; Zunger, A. *Phys. Rev. B* **1986**, *34*, 4105.
- (10) Pisani, C.; Dovesi, R.; Roetti, C. *Hartree-Fock Ab Initio Treatment of Crystalline Solids; Lecture Notes in Chemistry 48*; Springer-Verlag: Berlin, 1988.
- (11) Dovesi, R.; Saunders, V. R.; Roetti, C. *CRYSTAL-92, User Documentation*; University of Torino, Italy, and SERC Daresbury Laboratory: Warrington, England, 1992.
- (12) Durand, Ph.; Barthelat, J. C. *Theor. Chim. Acta* **1975**, *38*, 283.
- (13) Barthelat, J. C.; Durand, Ph.; Serafini, A. *Mol. Phys.* **1977**, *33*, 179.
- (14) Barthelat, J. C.; Durand, Ph. *Gazz. Chim. Ital.* **1978**, *108*, 225.
- (15) Pélissier, M.; Durand, Ph. *Theor. Chim. Acta* **1980**, *55*, 43.
- (16) Anastassakis, E.; Hawranek, J. P. *Phys. Rev. B* **1972**, *5*, 4003.
- (17) Catti, M. *Acta Crystallogr.* **1985**, *A41*, 494.
- (18) Catti, M. *Acta Crystallogr.* **1989**, *A45*, 20.
- (19) Catti, M.; Dovesi, R.; Pavese, A.; Saunders, V. R. *J. Phys.: Condens. Matter* **1991**, *3*, 4151.
- (20) Dovesi, R.; Roetti, C.; Freyria-Fava, C.; Prencipe, M.; Saunders, V. R. *Chem. Phys.* **1991**, *156*, 11.
- (21) Catti, M.; Pavese, A.; Dovesi, R.; Roetti, C.; Causa, M. *Phys. Rev. B* **1991**, *44*, 3509.
- (22) D'Arco, Ph.; Sandrone, G.; Dovesi, R.; Aprà, E.; Saunders, V. R. *Phys. Chem. Miner.* **1994**, *21*, 285.
- (23) Kaupp, M.; Schleyer, P. V. R.; Stoll, H.; Preuss, H. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 1360.
- (24) Anastassakis, E.; Perry, C. H. *Phys. Rev. B* **1971**, *4*, 1251.
- (25) Bevolo, A. J.; Shanks, H. R. *J. Vac. Sci. Technol. A* **1983**, *1*, 574.
- (26) Eldridge, J. M.; Miller, E.; Komarek, K. L. *Trans. Metall. Soc. AIME* **1967**, *239*, 775.

Cet article avait pour but d'illustrer la nécessité d'utiliser une base d'orbitales atomiques optimisée, spécialement si les propriétés étudiées sont associées directement à la description de la surface de potentiel électronique du cristal. Ainsi, alors que les propriétés statiques, comme les constantes de réseau ou les états électroniques fondamentaux, sont déjà relativement bien rendues avec des base standard, le calcul précis des constantes élastiques et des fréquences de vibration nécessite une fine optimisation des bases d'OA, notamment en ce qui concerne les orbitales de polarisation.

Cependant, malgré ces résultats d'une qualité satisfaisante, les calculs effectués dans l'approximation Hartree-Fock restent entâchés de l'absence de corrélation électronique. L'influence de celle-ci et une manière de la prendre en compte seront étudiées dans le chapitre suivant dans le cadre de l'étude de la seconde approximation présentée dans ce mémoire: l'approximation de Kohn-Sham plus connue sous le nom de Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.

Chapitre 2

Une approche ab initio des propriétés des solides cristallins : la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

Ainsi que nous l'avons fait remarquer dans l'introduction, le modèle Hartree-Fock a un défaut majeur : il laisse de côté les effets de corrélation électronique c'est à dire, par exemple, il n'interdit pas à deux électrons de spins opposés de se trouver au même endroit [8]. De nombreuses méthodes ont été développées en chimie quantique moderne pour améliorer la représentation de la fonction d'onde d'un système constitué de N électrons et prendre ainsi compte les effets de corrélation. La plus usitée est l'Interaction de Configuration (CI). Mais celle-ci atteint rapidement ses limites quand les tailles des systèmes étudiés et des bases employées augmentent (par exemple, le coût d'une CI-totale varie comme la puissance 7 de la taille de la base [1, 8]).

Or les effets de corrélation peuvent s'avérer cruciaux en physique électronique des solides [9]. En effet, la corrélation est à la physique du solide ce que sont les vitamines au corps humain : elle représente, en général, une faible contribution à l'énergie totale du système ($\simeq 1$ à 2 *a.u.* pour une énergie totale de 685 *a.u.* dans le cas du Mg_2Si avec la base AE^*) mais la négliger peut provoquer des effets pathologiques considérables (par exemple, sur le gap ou encore sur les fréquences de vibration qui sont couramment exagérées de 10 %).

Développée dans le cadre de la théorie électronique des solides et étendue à la chimie quantique, la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité apporte une réponse à ce problème. Partant du concept, introduit pour les métaux par Thomas [34] et Fermi [35], stipulant que l'énergie totale d'un système de N électrons est une fonctionnelle de la densité électronique, les théorèmes de Hohenberg-Kohn [10] et de Kohn-Sham [11] établissent que cette densité électronique "contient" toutes les informations permettant de déterminer les propriétés d'un système électronique. Elle donne le moyen de connaître le potentiel extérieur \hat{V}_{ext} auquel les électrons sont soumis, ici \hat{V}_{Ne} , et, en principe, la fonction d'onde représentative $|\Psi_0\rangle$. Ces théorèmes peuvent

être résumés par la relation symbolique:

$$\rho \iff \hat{V}_{ext} \iff |\Psi_0\rangle \quad (2.1)$$

2.1 La formulation de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité par les théorèmes de Hohenberg-Kohn et Kohn-Sham

2.1.1 Les théorèmes de Hohenberg-Kohn: la densité électronique comme variable fondamentale

Ce bref exposé se compose de deux parties: une partie présentant les théorèmes de Hohenberg et Kohn dans le cas où seuls les états non dégénérés sont considérés, et, une partie, exposée par Levy, présentant une généralisation de ces théorèmes à tous les états.

Soit un système de N électrons sous l'influence d'un potentiel extérieur à ce système, \hat{V}_{ext} , dans notre cas \hat{V}_{Ne} . Dans cette partie, seuls les états non-dégénérés sont considérés.

Le premier théorème de Hohenberg-Kohn stipule que tout potentiel \hat{V}_{ext} est déterminé, à une constante près, par la seule connaissance de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ associée au système. Ceci est démontré par l'absurde.

On suppose qu'il existe un potentiel \hat{V}'_{ext} tel que $\hat{V}_{ext} \neq \hat{V}'_{ext} + cste$ et donnant la même densité $\rho(\mathbf{r})$. Cela implique qu'il existe deux états fondamentaux $|\Psi\rangle$ et $|\Psi'\rangle$, associées à \hat{V}_{ext} et \hat{V}'_{ext} , d'énergies E_0 et E'_0 , et solutions des hamiltoniens H et H' donnés par :

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} \\ \hat{H}' &= \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}'_{ext}. \end{aligned} \quad (2.2)$$

Considérant le principe variationnel, chaque état $|\Psi\rangle$ et $|\Psi'\rangle$ vérifient les relations suivantes :

$$\begin{aligned} E_0 = \langle \Psi | H | \Psi \rangle &< \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | H' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | H - H' | \Psi' \rangle \\ &= E'_0 + \int \rho(\mathbf{r}) [V'_{ext}(\mathbf{r}) - V_{ext}(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.3)$$

et

$$\begin{aligned} E'_0 = \langle \Psi' | H' | \Psi' \rangle &< \langle \Psi | H' | \Psi \rangle = \langle \Psi | H | \Psi \rangle + \langle \Psi | H' - H | \Psi \rangle \\ &= E_0 + \int \rho(\mathbf{r}) [V_{ext}(\mathbf{r}) - V'_{ext}(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.4)$$

En additionnant ces deux relations, on obtient :

$$E_0 + E'_0 < E_0 + E'_0 \quad (2.5)$$

ce qui est absurde.

Ceci implique que $\rho(\mathbf{r})$ permet de déterminer le potentiel externe et, par conséquent, l'hamiltonien effectif et toutes les propriétés électroniques. L'énergie totale du système exprimée en fonction de la densité est alors :

$$E[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + F_{HK}[\rho] \quad (2.6)$$

où $F_{HK}[\rho]$ est la somme des énergies internes au système d'électrons, c'est à dire de l'énergie cinétique électronique T et les termes de répulsion électroniques V_{ee} .

Le second théorème de Hohenberg et Kohn découle du principe variationnel qui stipule que pour tout état fondamental $|\Psi_0\rangle$ d'énergie E_0 , décrit par une densité ρ_0 , l'énergie E associée à une densité ρ vérifie la relation :

$$E_0 \leq E[\rho] \quad (2.7)$$

avec

$$\rho(\mathbf{r}) \geq 0 \quad \text{et} \quad N = \int \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}. \quad (2.8)$$

Jusqu'à ce stade, on a supposé que $F_{HK}[\rho]$ est associée à une unique densité ρ , à laquelle correspond un unique potentiel \hat{V}_{ext} , ainsi qu'une unique fonction d'onde Ψ . Or, les conditions pour lesquelles ceci est vérifié ne sont pas encore connues. Cependant, il a été démontré par Levy et Lieb [36, 37, 38] qu'on peut obtenir une fonctionnelle universelle déterminée variationnellement sans imposer pour autant des critères d'unicité.

On rappelle que $F[\rho]$ est définie par la somme de l'énergie cinétique et des énergies de répulsion électronique :

$$F[\rho] = \min_{|\Psi\rangle \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle. \quad (2.9)$$

Cette relation signifie que $F[\rho]$ est déterminée pour toute fonction d'onde Ψ permettant de décrire la densité ρ par la relation :

$$\rho = |\Psi|^2. \quad (2.10)$$

Jusqu'à maintenant, ρ ne dépend pas de \hat{V}_{ext} . L'énergie totale de l'état fondamental du système de N électrons étant définie par :

$$E_0 = \min_{|\Psi\rangle} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \sum_{i=1}^N V_{ext}(\mathbf{r}_i) | \Psi \rangle \quad (2.11)$$

on a alors la relation suivante en tenant compte de la relation 2.9 :

$$\begin{aligned} E_0 &= \min_{\rho} \left\{ \min_{|\Psi\rangle \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \sum_{i=1}^N V_{ext}(\mathbf{r}_i) | \Psi \rangle \right\} \\ &= \min_{\rho} \left\{ \min_{|\Psi\rangle \rightarrow \rho} \left[\langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle + \int V_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right] \right\}. \end{aligned} \quad (2.12)$$

En considérant la définition de $F[\rho]$, cette équation devient alors :

$$\begin{aligned} E_0 &= \min_{\rho} \left\{ F[\rho] + \int V_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right\} \\ &= \min_{\rho} E[\rho] \end{aligned} \quad (2.13)$$

où

$$E[\rho] = F[\rho] + \int V_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.14)$$

Nous voyons bien que lorsque \hat{V}_{ext} est représenté par une unique fonction d'onde Ψ à laquelle correspond une unique densité ρ , on a alors :

$$F[\rho] = F_{HF}[\rho]. \quad (2.15)$$

Il est à souligner qu'il n'y a aucune restriction dans ce raisonnement sur la dégénérescence des états. Ainsi, la limitation des théorèmes de Hohenberg et Kohn aux états non-dégénérés est implicitement levée.

Il est utile de noter que l'opérateur \hat{F}_{HK} (dont la valeur propre pour l'état fondamental est $F_{HK}[\rho]$, e.q. 2.6) ne dépend pas de \hat{V}_{ext} et qu'il est, en ce sens, universel. C'est là que l'on aboutit au paradoxe de la DFT : comme il le sera montré par la suite, l'universalité de \hat{F}_{HK} fait la force de cette théorie mais est aussi son talon d'Achille. En effet, cette universalité permet le traitement de n'importe quel système. Mais, la forme exacte de cette fonctionnelle est encore inconnue, et, dans la pratique, on doit travailler avec différentes approximations de fonctionnelles d'où l'apparition des différentes faiblesses dans l'utilisation de cette théorie qui seront présentées progressivement.

Mais auparavant, les hamiltoniens, utilisés jusqu'alors, décrivent des systèmes de N électrons interagissants et sont ainsi insolubles. Il faut donc les ramener à une somme d'hamiltoniens "monoélectroniques". Ceci est le propos du théorème de Kohn-Sham.

2.1.2 Le théorème de Kohn-Sham

Le théorème de Kohn-Sham stipule que l'hamiltonien \hat{H} peut être ramené à une somme d'hamiltoniens \hat{h}_{KS} décrivant des particules indépendantes placées dans un champ moyen extérieur, ici \hat{V}_{N_e} , plus le champ moyen effectif créé par les autres particules, et dont les fonctions d'onde caractéristiques décrivent exactement la densité du système de particules interagissantes :

$$\hat{h}_{KS} |\varphi_i\rangle = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + \hat{v}_s \right] |\varphi_i\rangle = \epsilon_i |\varphi_i\rangle. \quad (2.16)$$

L'indice s sera utilisé pour toutes les données décrivant les systèmes indépendants. Déterminons, maintenant, ce potentiel effectif.

En extrayant de \hat{F}_{HK} ce que l'on connaît, c'est à dire l'énergie cinétique des particules indépendantes $\hat{T}_s = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i$ et la répulsion coulombienne classique, qui peut être définie comme suit $J[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}_i)\rho(\mathbf{r}_j)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} d^3\mathbf{r}_i d^3\mathbf{r}_j$, on obtient la relation suivante :

$$\begin{aligned} F_{HK}[\rho] &= T_s[\rho] + J[\rho] + (T[\rho] - T_s[\rho]) + (V_{\epsilon\epsilon}[\rho] - J[\rho]) \\ &= T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \end{aligned} \quad (2.17)$$

en posant

$$\begin{aligned} E_{xc}[\rho] &= (V_{\epsilon\epsilon}[\rho] - J[\rho]) + (T[\rho] - T_s[\rho]) \\ &= E_x[\rho] + E_c[\rho] \end{aligned} \quad (2.18)$$

avec

- $E_x[\rho]$: contribution de l'échange à l'énergie. L'indice "x" sera attribué à toutes les contributions de l'échange à l'énergie.
- $E_c[\rho]$: énergie de corrélation, différence d'énergies cinétique et de répulsion électronique entre les systèmes composés respectivement de particules totalement liées et totalement indépendantes. L'indice "c" sera attribué à toutes les contributions de la corrélation à un type donné d'énergie.

L'énergie du système est alors :

$$E[\rho] = \int V_{Ne}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho]. \quad (2.19)$$

L'équation de Kohn-Sham devient donc :

$$\hat{h}_{KS}|\varphi_i\rangle = \{\hat{T}_s + \hat{V}_{Ne} + \hat{J} + \hat{v}_{xc}\}|\varphi_i\rangle = \epsilon_i|\varphi_i\rangle \quad (2.20)$$

avec $v_{xc}(\mathbf{r})$ dérivée de la fonctionnelle d'échange-corrélation :

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})} \quad (2.21)$$

et

$$\rho = \sum_i |\varphi_i|^2 \quad (2.22)$$

Il est utile de noter que les équations de Kohn-Sham sont proches de celles de Hartree-Fock. L'énergie de corrélation est définie conventionnellement comme la différence entre l'énergie totale exacte ou réelle et l'énergie totale Hartree-Fock :

$$E_c = E_0 - E_{HF} \quad (2.23)$$

La section suivante présente la différence entre cette énergie de corrélation définie à partir de l'énergie HF, E_c^{HF} , et les diverses énergies de corrélation définies au sens de la DFT, E_c^{KS} .

2.2 Différence entre les énergies de corrélation définies au niveau Hartree-Fock et au niveau Kohn-Sham

L'équation 2.21 montre que $v_{xc}(\mathbf{r})$ est un potentiel d'échange-corrélation à une seule variable (local) tandis que l'échange Hartree-Fock est à deux variables $K_{HF}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ (non local). Dans ce cas, si on ne prend en compte que les termes d'échange dans la définition de l'énergie totale du système, qui est alors :

$$E[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_x[\rho] \quad (2.24)$$

il a été démontré par Lieb [39], sur la base du principe variationnel appliqué à un système de N fermions représenté par un déterminant de Slater $|\Psi\rangle$, que l'énergie calculée avec le potentiel à une seule variable est supérieure à l'énergie calculée avec le potentiel à deux variables soit :

$$E \geq E^{HF} \geq E_0. \quad (2.25)$$

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

$$|E_x^{KS}| \leq |E_x^{HF}|. \quad (2.26)$$

Ceci implique que l'énergie de corrélation KS (elle aussi négative) est plus grande (en valeur absolue) que l'énergie de corrélation HF [40, 41] :

$$|E_c^{KS}| \geq |E_c^{HF}| \quad (2.27)$$

Précédemment (eq. 2.18), nous avons vu que l'énergie de corrélation KS est composée de seulement deux termes. dans le cas idéal, un terme d'énergie cinétique et un terme d'énergie de répulsion électronique :

$$E_c^{KS} = T_c^{KS} + W_c^{KS} \quad (2.28)$$

Par contre, au niveau Hartree-Fock, ρ^{HF} est une densité électronique formée d'électrons totalement indépendants. Ce n'est pas le cas en DFT où la corrélation est *de facto* incluse dans le modèle. Posons $\Delta\rho = \rho_0 - \rho_{HF}$. L'énergie de corrélation à ajouter à l'énergie HF est, dans ce cas,

$$\begin{aligned} E_c^{HF} &= E_0 - E^{HF} \\ &= T_0 - T^{HF} + \int \Delta\rho V_{N_e} d^3\mathbf{r} + \int \frac{\Delta\rho(i)\rho(j)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} d^3\mathbf{r}_i d^3\mathbf{r}_j + \frac{1}{2} \int \frac{\Delta\rho(i)\Delta\rho(j)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} d^3\mathbf{r}_i d^3\mathbf{r}_j \\ &\quad + W_{xc} - W_x^{HF} \\ &= T_c^{HF} + \Delta V_{N_e,c}^{HF} + \Delta W_{Coulomb,c}^{HF} + W_c^{HF} \end{aligned} \quad (2.29)$$

avec

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

Les termes T_c^{HF} et W_c^{HF} sont différents des termes T_c^{KS} et W_c^{KS} . On peut encore exprimer ces différences entre les définitions de corrélation par les relations suivantes :

$$\begin{aligned} E_{xc}^{KS} &= T_c^{KS} + W_{xc}^{KS} \\ E_{xc}^{HF} &= T_c^{HF} + W_{xc}^{HF} + \Delta V_{N_e,c}^{HF} + \Delta W_{Coulomb,c}^{HF} \end{aligned} \quad (2.30)$$

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

2.3 La connexion adiabatique

Ce concept est un concept clef de la DFT [42, 43, 44, 45]. Cette "connexion" permet théoriquement de lier les systèmes limites aux systèmes plus généraux ou réels et donc permet une description de tous les systèmes. Pour cela, on suppose, non seulement, que la densité électronique est la même dans le cas du système réel et du système décrit par l'hamiltonien Kohn-Sham, mais aussi qu'il existe un chemin continu entre eux. Ce concept peut être brièvement décrit de la façon suivante :

Il existe une constante de couplage λ qui lie les deux systèmes sus-cités. Cette constante peut être définie par l'équation de Schrödinger suivante :

$$[\hat{T} + \lambda \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne}] |\Psi_\lambda\rangle = E_\lambda |\Psi_\lambda\rangle. \quad (2.31)$$

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

$$F_1[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (2.32)$$

et

$$F_0[\rho] = T_s[\rho]. \quad (2.33)$$

L'énergie d'échange-corrélation a alors la forme :

$$\begin{aligned} E_{xc}[\rho] &= F_1[\rho] - F_0[\rho] - J[\rho] \\ &= \int_0^1 d\lambda \frac{\partial F_\lambda[\rho]}{\partial \lambda} - J[\rho]. \end{aligned} \quad (2.34)$$

Considérant le théorème de Hellmann-Feynman

$$\frac{\partial F_\lambda[\rho]}{\partial \lambda} = \langle \hat{V}_{ee} \rangle_\lambda \quad (2.35)$$

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

$$E_{xc}[\rho] = \int_0^1 d\lambda (\langle \hat{V}_{ee} \rangle_\lambda - J). \quad (2.36)$$

On peut ainsi passer continûment du système de particules liées au système de particules indépendantes et ainsi décrire les différents types de système moléculaires ou cristallins. Cette constante sert à paramétrer différentes fonctionnelles comme la Becke présentée dans la suite.

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

2.4 Les différentes fonctionnelles utilisées dans ce travail

La difficulté d'appréhender $E_{xc}[\rho]$ vient de son universalité. Aussi, pour en donner une forme analytique, les chercheurs essaient de l'extraire de systèmes que l'on sait résoudre exactement.

Pour cela, on décompose la fonctionnelle en une somme de termes que l'on sait calculer et que l'on cherche à déterminer, soit :

$$E_{xc} = E_x + E_c \quad (2.37)$$

somme d'une fonctionnelle d'échange et de corrélation. Il est utile de préciser que cette décomposition est, dans une large mesure, artificielle. Par exemple, dans le cas des fonctionnelles GGA définies dans la suite de cette section, les fonctionnelles d'échange contiennent une partie de la corrélation traditionnelle, c'est à dire au sens post-HF [46, 47]. Aussi, en principe, il faut prendre la fonctionnelle de corrélation adaptée à la fonctionnelle d'échange utilisée.

Deux approximations sont utilisées pour estimer cette fonctionnelle universelle :

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

2.4.1 L'approximation LDA

Lors de cette approche, on considère qu'un système électronique inhomogène peut être considéré comme localement homogène (autour des noyaux) et être ainsi ramené au traitement d'un gaz d'électrons homogène (cas des métaux) de densité $\rho(\mathbf{r})$. La fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$ est alors décrite par la relation suivante :

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (2.38)$$

avec ϵ_{xc} densité d'énergie d'échange-corrélation électronique, abusivement appelée énergie d'échange-corrélation monoélectronique.

Dans ce cas, la forme de l'énergie d'échange est exactement connue :

$$\epsilon_x[\rho] = -\frac{3}{4\pi} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \rho^{\frac{4}{3}}. \quad (2.39)$$

On ne connaît pas de solution exacte pour l'énergie de corrélation du gaz uniforme mais on connaît des approximations pour les faibles et hautes densités électroniques.

Dans ce travail, nous employons pour l'échange la fonctionnelle LDA [48] et pour la corrélation la fonctionnelle VWN [49] (pour Vosko, Wilk et Nusair, ses pères fondateurs). fonction issue d'ajustement des modèles limites aux valeurs "exactes".

Cette approximation donne de bons résultats sur les systèmes ayant une densité électronique qui varie faiblement dans l'espace, mais aussi pour des systèmes où cela n'est pas vérifié grâce à une bienvenue compensation d'erreur entre les termes E_x et E_c . Par contre, elle possède un mauvais comportement asymptotique qui entraîne une mauvaise description des systèmes ioniques et une description erronée des dissociations.

2.4.2 L'approximation non-locale GGA

Pour permettre de décrire avec plus de précision les milieux inhomogènes, il était nécessaire de passer au delà de l'approximation du gaz d'électrons homogène. Pour cela, les fonctionnelles,

dites non-locales, ont une dépendance en ρ et en $\nabla(\rho(\mathbf{r}))$ (d'où le nom "Generalized Gradient Approximation"). D'une façon générale, elles peuvent être décrites par la relation suivante :

$$E_{xc}[\rho, \nabla(\rho(\mathbf{r}))] = \int f(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (2.40)$$

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

- la fonctionnelle d'échange-corrélation PWGGA [50, 51, 52]
- la fonctionnelle d'échange Becke [53] et de corrélation LYP [54]
- la fonctionnelle de corrélation optimisée sur et pour corriger les calculs Hartree-Fock (donc totalement non-locale) Colle-Salvetti [55, 56].

Cette approche améliore la description de certains systèmes (comme les systèmes ioniques) par rapport à la LDA, mais conserve toujours un mauvais comportement asymptotique [57].

De nombreuses autres fonctionnelles ont depuis lors été développées (il semblerait que celle conçue récemment par l'équipe du professeur Handy soit la plus aboutie [58, 59, 60]). Cependant, ce sont toujours des approximations de la réalité et il semble que la façon d'appréhender cette fonctionnelle universelle $F[\rho]$ donnera encore lieu à de nombreux travaux. Mais ces différentes approches ne sont pas sans conséquence sur la validité de l'estimation de la corrélation. D'autres questions se posent sur la représentabilité d'un système de N particules interagissantes par un seul déterminant de Slater. Ceci est le sujet de la section suivante.

2.5 L'estimation effective de la corrélation dans l'approximation Kohn-Sham – Représentabilité d'un système multiparticulaire par un déterminant de Slater

2.5.1 Estimation effective de la corrélation dans l'approximation Kohn-Sham

Nous avons vu dans la section 2.2 que, dans le cas idéal du modèle Kohn-Sham, la définition de l'énergie correspondait à la formule 2.28 :

$$E_c^{KS} = T_c^{KS} + W_c^{KS}.$$

Or, les fonctionnelles actuellement utilisées ne sont que des approximations de la fonctionnelle universelle. Donc les énergies de corrélation estimées grâce aux différentes fonctionnelles utilisées dans ce travail, $E_c^{fonctio}$, dépendent des approximations faites sur la détermination de la fonctionnelle d'échange-corrélation et surtout de la définition que l'on a de la corrélation. Aussi, si l'on prend comme définition de la corrélation celle de la chimie quantique "traditionnelle" ($E_c = E_0 - E_{HF}$) et que l'on fait un parallèle avec l'équation 2.29, on peut envisager que :

$$E_c^{fonctio} = \pm T_c^{fonctio} \pm \Delta V_{Ne,c}^{fonctio} \pm \Delta W_{Coulomb,c}^{fonctio} \pm W_c^{fonctio}. \quad (2.11)$$

Bien sûr, comme l'approximation HF néglige complètement la corrélation, il faut s'attendre à ce que les termes T_c^{HF} , $\Delta V_{Ne,c}^{HF}$ et $\Delta W_{Coulomb,c}^{HF}$ de l'équation 2.29 soient en valeur absolue plus importants que leurs homologues KS de l'équation 2.41 ci-dessus (des estimations des termes HF sont données pour différentes molécules dans la référence [41]).

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

2.5.2 Représentabilité d'un système multiparticulaire par un seul déterminant de Slater

Cette réflexion, qui a fait l'objet de plusieurs articles [39, 41, 37, 61, 62, 63, 64] et est encore au centre d'une "polémique", peut être résumée de la façon suivante :

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

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n |\varphi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (2.12)$$

Or, dans la pratique, les différentes fonctionnelles utilisées ne sont que des approximations de la fonctionnelle universelle. Aussi, certains effets sont mal reproduits notamment lorsqu'un phénomène fait intervenir des changements dans les configurations spin-orbitales comme dans le cas des dissociations. Plusieurs travaux ont montré qu'il faut tenir compte de ce type de changements [63, 65, 66, 67] et que le seul moyen de les reproduire est l'emploi d'une combinaison de déterminants de Slater de type (eq. 1.6). La fonction d'onde conduit à une expression de la densité de la forme :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \nu_i^* \nu_j \Psi_i(\mathbf{r})^* \Psi_j(\mathbf{r}). \quad (2.13)$$

Le meilleur exemple est le cas de la dissociation de H_2 qui est mieux rendue par un calcul MCSCF [8].

Pour pallier ce défaut, des méthodes sont développées pour compléter les calculs DFT par une Interaction de Configurations [13, 68]. Mais, le problème de ces méthodes vient du fait qu'il est difficile de cerner au niveau de l'IC l'équivalent de la contribution à l'énergie de corrélation de la DFT.

Maintenant que les grandes lignes de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ont été exposées, l'influence de la corrélation sur les propriétés structurales, dynamiques et élastiques de Mg_2Si est présentée. Elle fait l'objet d'un article soumis au Journal of Physical Chemistry.

2.6 Influence de la corrélation électronique sur les propriétés structurales, dynamiques et élastiques du siliciure de magnésium Mg_2Si

Cette section est consacrée à une étude quantitative de l'influence de la corrélation sur la structure électronique, les propriétés élastiques et les fréquences de vibration harmoniques traitées dans le chapitre précédent au niveau Hartree-Fock.

En plus des calculs purement Hartree-Fock, le programme CRYSTAL permet aussi de réaliser des calculs DFT adaptés à la méthode LCAO. Ceci nous donne la possibilité d'appliquer les approximations Kohn-Sham et Hartree-Fock en utilisant les mêmes conditions numériques (décrites dans le premier chapitre) et ainsi de comparer directement les résultats issus de ces deux modèles.

Aussi, pour étudier les effets de corrélation, différents calculs ont été réalisés, avec les bases AE* et PP*, à divers niveaux d'approximations :

- (i) des calculs Hartree-Fock sans l'énergie de corrélation. L'hamiltonien utilisé est dans ce cas :

$$\hat{h}_{HF} = \hat{t} + \hat{v}_{Ne} + \hat{J}[\rho(\mathbf{r})] + \hat{K}_{HF}[\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}')] \quad (2.14)$$

- (ii) des calculs Hartree-Fock plus une correction de l'énergie de corrélation estimée *a posteriori* utilisant différentes fonctionnelles de corrélation DFT appliquées à la densité électronique HF
- (iii) des calculs DFT réalisés avec l'échange Hartree-Fock et différentes fonctionnelles de corrélation DFT. L'hamiltonien est dans ce cas :

$$\hat{h}_{HF-KS_{correl}} = \hat{t} + \hat{v}_{Ne} + \hat{J}[\rho(\mathbf{r})] + \hat{K}_{HF}[\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}')] + \hat{v}_c[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.15)$$

- (iv) des calculs purement DFT réalisés avec différentes fonctionnelles d'échange-corrélation. L'hamiltonien est alors :

$$\hat{h}_{KS} = \hat{t} + \hat{v}_{Ne} + \hat{J}[\rho(\mathbf{r})] + \hat{v}_{xc}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (2.16)$$

La comparaison des différents résultats numériques, complétés par le tracé des structures en bandes d'énergie et de la "cartographie" de la répartition des électrons au sein du solide, permettra alors de discuter l'influence de la corrélation et la façon de la prendre en compte dans la simulation de différentes propriétés liées aux dérivées secondes de la surface de potentiel électronique. Notamment, il sera souligné qu'il est inadéquat de combiner l'échange HF avec une fonctionnelle de corrélation DFT (ce fait a déjà été constaté mais pas réellement souligné, voir, à cet effet, la collection de résultats donnée dans le tableau 2.1), cette combinaison allant même jusqu'à aggraver l'erreur Hartree-Fock sur les quantités faisant appel à la dynamique de réseau (constantes élastiques et fréquences de vibration). Cette étude conclura cette première partie de la thèse.

TAB. 2.1 – Constantes de réseau a (en Å) et module de compressibilité isotrope B (en GPa) calculés au niveau HF (méthode (i)), au niveau HF plus une estimation *a posteriori* de la corrélation (méthode (ii)), et au niveau Kohn-Sham avec l'échange Hartree-Fock (méthode (iii)) pour différents composés. Excepté pour le Mg_2Si , toutes les références théoriques et expérimentales sont données dans l'article de Zupan et Causà [69].

Composé		Exp.	<i>a posteriori</i>		Kohn-Sham	<i>a posteriori</i>		Kohn-Sham
			HF	HF+LDA	HF+LDA	HF+PWGGA	HF+PWGGA	
Mg_2Si	a	6.34	6.43	-	6.32	6.24	6.26	
	B	59	60	-	65	71	73	
C	a	3.57	3.58	3.53	3.53	3.51	3.51	
	B	442	480	515	517	536	537	
Si	a	5.43	5.49	5.41	5.41	5.37	5.37	
	B	101	110	123	124	129	131	
GaAs	a	5.65	5.77	5.70	5.69	5.67	5.67	
	B	75	84	93	92	96	97	
MgO	a	4.20	4.21	4.15	4.15	4.11	4.11	
	B	167	183	199	198	211	212	

**Influence of electronic correlation on structural, dynamic
and elastic properties of Mg₂Si**

Philippe Baranek and Joël Schamps

Laboratoire de Dynamique Moléculaire et Photonique, URA CNRS 779,

Centre d'Etudes et de Recherches Lasers et Applications,

Université de Lille 1, UFR de Physique,

59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

Abstract

A wide variety of *ab initio* methods is used to study systematically the effects of electronic correlation on the charge density distribution, band structure, lattice parameters, phonon frequencies at the Brillouin zone centre, and first order elastic constants (C_{ij}) of Mg_2Si . Two distinct atom-centered basis sets have been used: one all-electrons and one associated with core pseudopotentials. Various levels of approximation have been tested: (i) HF (Hartree-Fock-Roothaan) calculations with no correlation energy correction; (ii) Hartree-Fock plus *a posteriori* correlation energy correction estimated using various DFT (Density Functional Theory) correlation functionals applied to the Hartree-Fock electronic density; (iii) DFT calculations with "exact" HF exchange and various DFT correlation functionals; (iv) "complete" DFT calculations in which both exchange and correlation are treated using a selection of exchange-correlation functionals. On the ground of a comparison of the numerous data, complemented by plotted band structure and electronic density maps, the advantages and drawbacks of the representation of correlation within the four levels of approximation are discussed. Special focus is laid on the need for including correlation in the calculation of properties related to derivatives of the electronic potential energy surface of the crystal (phonon frequencies) and to electronically excited states (band gap problem). Because of the peculiar partitions of exchange and correlation energies in DFT functionals, it is stressed that the combination of HF exchange with DFT correlation functionals is inadequate and even worsens the HF errors on dynamical quantities as displayed in all cases by the present calculations. In contrast, more satisfactory results are obtained carrying out complete exchange-correlation calculations.

1. INTRODUCTION

Electronic correlation is an essential feature for modern quantum calculations in solid states physics. Many aspects of correlation have been extensively reviewed by Fulde¹ at different levels of approximation and on all kinds of systems from molecules to metals and a wide range of phenomena from molecular dissociation to collective processes such as supraconductivity. The present paper is primarily devoted to a quantitative study of the influence of correlation on electronic structure, elastic properties and harmonic vibrational frequencies. These characteristics are of interest for many areas of physics and chemistry (for instance, vibrational frequencies can serve as tests of stability of the different phases in the problem of phase transitions in the solid states). Therefore their determination via *ab initio* computational methods and especially a knowledge of correlation effects are of growing importance. The particular case of magnesium silicide Mg_2Si is chosen as a leading strand for the discussion. Mg_2Si is a semiconductor that crystallizes in the antiferite structure with one molecular unit per primitive cell and four formulas per fcc conventional cell (space group $Fm\bar{3}m$). Its electronic structure, phonon modes and elastic constants have been previously studied² at the Hartree-Fock level using the *ab initio Self-Consistent Field Hartree-Fock Linear Combination of Atomic Orbitals* (SCF-HF-LCAO) computational method. However, although the Hartree-Fock hamiltonian has the advantage of including the exact exchange energy, it has a well known deficiency: it ignores electron correlation.

Standard methods employed to add correlation beyond Hartree-Fock calculations in molecular systems, like configuration interaction, are too heavy to be applied in periodic systems. However, computational methods connected with Density Functional Theory, which possesses an approximate expression for the effective exchange -correlation potential, have been applied for many years to crystalline solids using various basis sets such as planes waves³, muffin tin orbitals⁴, augmented plane waves⁵ and, to a lesser extent, SCF-LCAO^{6,7}. In addition to purely Hartree-Fock calculations, the CRYSTAL-95 suite of programs⁸ has been designed to include the possibility of carrying out calculations using the Density Functional Theory (DFT) LCAO method. This affords to compare the results of the application of (correlated) DFT and (not correlated) HF methods to condensed matter.

For this purpose, several ways of correcting the Hartree-Fock approximation can be used: one can

estimate *a posteriori* correlation energy using various DFT correlation functionals applied to HF electronic density; one can also carry out DFT calculations combining HF exchange and a DFT correlation functional and finally one can perform full DFT calculations using various DFT exchange-correlation functionals. This work provides the possibility to compare and discuss, on the case study of Mg_2Si , the way in which those various manners of taking correlation into account act in the calculation of selected properties connected to the derivatives of the potential energy surface.

2. METHODOLOGY

The calculations were performed using the CRYSTAL-95 program⁸ quoted in section 1. This program provides self consistent field (SCF) solutions either to the Hartree-Fock-Roothan (HF) equations or to the Kohn-Sham equations^{9,10} (Density Functional Theory (DFT)) subject to periodic boundary conditions with the use of Linear Combination of Atomic Orbitals (LCAO). For our purpose, it makes it possible to calculate and compare electronic energies, structures, and related properties both at the HF and DFT levels. This is especially instructive if one keeps constant the computational conditions such as the basis set composition and the level of accuracy on the integrals or sum truncations. Details of the mathematical formulation of the method can be found elsewhere¹¹. Essentially, the crystalline orbitals are expanded in the form of Bloch functions, themselves developed on an atomic orbital (AO) basis set. Each AO is a linear combination of gaussian type functions. The choice of the size and composition of the basis set is a crucial aspect of this type of calculation. Two basis sets were used here: an all electron basis set (AE*) and a valence-only basis set (PP*) associated with Durand-Barthelat pseudopotentials¹²⁻¹⁵. These two sets were optimized with periodic Hartree-Fock calculations and have been described in full details earlier². Each of them was used for both the HF and KS calculations. It was not deemed necessary to re-optimize the basis sets for KS calculations since previous computations have shown that similar behaviour of the calculated quantities can be expected when one uses the same basis set in both the HF and KS approximations^{16,17} provided this basis set is flexible enough. Moreover, using differently optimized basis sets would have darkened the significance of the planned comparisons.

The Hartree-Fock electron density ρ_{HF} and the Kohn-Sham density ρ_{KS} (following the notation of

Causà and Zupan^{18,19}) are defined by the same formula:

$$\rho_{HF/KS}(\mathbf{r}) = \int_{\text{Brill. Zone}} d\mathbf{k} \sum_i^{\text{occ. bands}[\mathbf{k}]} |\varphi_{i,HF/KS}^{\mathbf{k}}|^2$$

$\rho_{HF/KS}$ indicates either HF or KS densities.

The crystalline orbitals $\varphi_{i,HF/KS}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ are solutions of different one-particle equations:

-in the Hartree-Fock model:

$$\hat{h}_{HF}\varphi_{i,HF}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = [\hat{t} + \hat{v} + \hat{J}[\rho(\mathbf{r})] + \hat{K}_{HF}[\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}')]] \varphi_{i,HF}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

where \hat{t} , \hat{v} , \hat{J} and \hat{K} are, respectively, the kinetic, the external-potential, the Coulomb and the (non local) exchange operators.

- in the Kohn-Sham model:

$$\hat{h}_{KS}\varphi_{i,KS}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = [\hat{t} + \hat{v} + \hat{J}[\rho(\mathbf{r})] + \hat{v}_{xc}[\rho(\mathbf{r})]] \varphi_{i,KS}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}).$$

The exchange-correlation \hat{v}_{xc} is the functional derivative of the exchange-correlation Density-Functional Energy: $\hat{v}_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{\partial E_{xc}}{\partial \rho(\mathbf{r})}$; $E_{xc} = \int_{\text{unitcell}} d\mathbf{r} \epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$.

The main deficiency of the Hartree-Fock approximation is inherent to the one electron model that underlies this method, in which electron correlation is ignored; on the other hand, DFT takes correlation into account, at least most of its dynamic part²⁰ (the status of static correlation is not well established; at the molecular level, it has been suggested to complete a DFT calculation by a configuration interaction limited to static effects²¹ but this poses fundamental difficulties).

In this work, four types of calculations have been performed to measure the influence of the various ways of taking correlation into account:

(i) Hartree-Fock-Roothaan calculations with no correlation energy correction².

(ii) HF calculations plus *a posteriori* correlation energy corrections estimated using various DFT correlation functionals applied to the Hartree-Fock electronic density²²⁻²⁵. The Colle-Salvetti^{26,27} (CS), the Lee-Yang-Parr²⁸ (LYP), and the Perdew Wang Generalized Gradient Approximation²⁹⁻³¹ (PWGGA) correlations functional have been employed.

(iii) DFT calculations with HF "exact" exchange and a DFT correlation functional. As the Hartree-Fock exchange is considered to be the "exact" exchange, it was interesting to combine HF exchange

with DFT correlation. For this purpose, a correlation-only Kohn-Sham operator $\hat{h}_{HF-KS_{correl}}$ has been defined^{18,19}:

$$\hat{h}_{HF-KS_{correl}} = \hat{t} + \hat{v} + \hat{J}[\rho(\mathbf{r})] + \hat{K}_{HF}[\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}')] + \hat{v}_c[\rho(\mathbf{r})].$$

The LYP, PWGGA, and the Vosko-Wilk-Nusair³² (VWN for the LDA approximation) correlation functionals have been used.

(iv) "Complete" DFT calculations in which both exchange and correlation have been treated by DFT. The \hat{v}_{xc} potential was either the full PWGGA exchange-correlation form²⁹⁻³¹, the combination of the exchange LDA³³ and VWN correlation functionals³² the BECKE³⁴ exchange and LYP²⁸ correlation functionals. In the DFT LCAO method, in order to facilitate basis set expansion of the one-electron equations³⁵, the \hat{v}_{xc} potential is fitted by a linear combination of gaussian-type functions $G_j(\mathbf{r})$ of an auxiliary basis set:

$$\hat{v}_{xc}(\mathbf{r}) = \sum_j^N c_j G_j(\mathbf{r}).$$

This basis set is totally symmetric with respect to translations and rotations, so that it is a basis of the total symmetric irreducible representation of the space group. Such auxiliary basis sets have been introduced by Baerends *et al.*³⁶ to treat the problem of the evaluation of the Coulomb potential and extended to the evaluation of the exchange-correlation potential by Dunlap *et al.*^{37,38}. In the present work, a set of twelve even-tempered gaussian functions for each atom have been used: the exponential exponents lie within an interval that ranges from 2000 to 0.1 bohr⁻². Only fitting functions with *s* angular symmetry have been adopted: *p*, *d*, *f* functions do not give any contribution to the fitting, due to the cubic symmetry; *g* functions give a negligible contribution.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The general features of the influence of the electronic correlation on the electronic charge density, on the adiabatic dissociation energy and on the valence electronic band structure of Mg₂Si will be discussed with the help of the examples presented in Figures 1, 2, 3 respectively. The Mulliken population analyses of the charge distribution are reported in Table 1. The values of lattice parameters, elastic constants, and phonon mode frequencies calculated with each of the two basis sets and using methods (i) to (iv)

to estimate exchange and correlation energies as described above are given in Table 2. These data are discussed in the rest of this chapter.

A. Electronic density maps, dissociation and band structure

1. Electronic maps

In this section, the difference between HF and KS densities is discussed. For this purpose, we use the KS density obtained with the Perdew Wang Generalized Gradient Approximation (results obtained with the other functionals exhibit the same behavior). Similar comparative studies were performed, among others, for solids like silicon^{18,19} and for various molecules and atoms³⁹.

1.1 The difference between the HF density of bulk Mg_2Si and the density obtained by overlapping the Mg and Si free atom densities is presented in Figure 1a). This figure displays the charge transfers that occur in the solid at the HF level. It shows that the nature of the Mg-Si bonding in magnesium silicide is between covalent and ionic² (see Table 1). This mixed character may explain the controversy that arose from the interpretation of various experimental data^{40,41}. Fig. 1a) is also helpful as a reference in view of better comparatively appreciating the extra charges transfers of smaller magnitude due to correlation and presented below in Fig. 1b) and Fig. 1c).

1.2 The PWGGA correlation effects can be analyzed from Figure 1b) where the HF density is subtracted from the $\text{AE}^*/\text{xHF-cPWGGA}$ density resulting from method (iii) (exact HF exchange and PWGGA correlation). The effect of correlation is to correct the Coulomb hole by confining the electronic charges towards the cores. This is connected with the decrease of the lattice constant (see Table 2). But the structure of the Mg-Si bonding in terms of net charges is little affected: $\text{Mg}^{0.85+}\text{Si}^{1.7-}$ (to compare with $\text{Mg}^{0.9+}\text{Si}^{1.8-}$ for HF). However, as discussed later on, it is questionable whether it is adequate to associate an exact Hartree-Fock exchange with a density functional designed for DFT.

1.3 Figure 1c) shows the difference between the Kohn-Sham density (method (iv): full DFT), in the PWGGA approximation, and the HF density. In the neighbourhood of the equilibrium geometry, the "ionic" configuration tends to be enhanced at the HF level. In the practical applications of DFT, at the

equilibrium geometry, dynamic correlation is usually considered to be fully taken into account²⁰. In this case, Fig. 1c) shows that the form⁴² of $\hat{v}_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ tends to deplete charge from (HF) high density regions and to diffuse it towards (HF) low density regions with some confining of electrons in a region located near the nuclei (effect of the Coulomb correlation). From inspection of the Mulliken population analyses given in Table 1, it is clear that including both exchange and correlation within the framework of the Kohn-Sham (iv) method strongly increases the covalency of the Mg-Si bonding: the KS charge partition is $\text{Mg}^{0.65}+\text{Si}^{1.3-}$ instead of $\text{Mg}^{0.9}+\text{Si}^{1.8-}$ at the HF level. The region of negative difference density, near the nuclei, is probably due to the fact that the GGA approximation to $\hat{v}_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ is known to have a singularity there⁴³.

2. Dissociation of Mg_2Si

In this section, the dissociation of Mg_2Si into separated atoms is studied on the basis of different calculations performed at the four levels of approximation described in Section 2. The HF exchange (methods (ii) and (iii)) or the BECKE exchange functional and the LYP correlation functional (method (iv)) are used. These various calculated values will be mutually compared and all of them will also be compared to the experimental dissociation energy of 0.31 *a.u.*, a value estimated on the basis of thermochemical data⁴⁴.

Figure 2b) shows the variation of the total energy per unit cell calculated as a function of the lattice constant. As for the HF curve, since dissociation must lead to silicium ground state which is a triplet state, it is absolutely necessary to perform an UHF calculation, at least for large distances (a RHF calculation erroneously leads to much too large a dissociation energy). It is usually admitted that, except for a very few cases⁴⁵, dissociation energies obtained with the HF hamiltonian, which possesses the exact exchange but no correlation, are much less close to the experimental value⁴⁶ than when they are obtained with the DFT hamiltonian^{20,47-49}, which possesses both approximate exchange and correlation. This trend is again verified here in Mg_2Si since the calculated HF dissociation energy is 0.39 *a.u.* (decreasing the exponents of the basis set to re-optimize it for the separated atoms produces a slight lowering of this value to 0.35 *a.u.*) whereas the calculated KS value is 0.30 *a.u.*, in excellent agreement with the experimental value of 0.31 *a.u.* quoted above⁴⁴.

Since the HF dissociation energy is too high here, electronic correlation should decrease the HF value in order to fit with experiment. As just seen, this is quite the case with the "complete" DFT method (iv). But this is definitely untrue with the two others methods that both use Hartree-Fock exchange and correct the HF approximation either *a posteriori* (method (ii)) or directly in the DFT process (method (iii)): the calculated dissociation energies are even increased (upt to about 0.50 *a.u.*) with these methods. Such a trend was also noticed for molecular compounds by Pérez-Jordá *et al.*⁵⁰. This counter behaviour must be ascribed to the inadequacy of combining a correlation functional with Hartree-Fock exchange, a point to be reinforced later when phonon frequencies are discussed.

The behavior of Mulliken populations (Fig. 2a)) shows that, in the UHF adiabatic calculations of the dissociation process, the partly ionic structure of the crystal ($2\text{Mg}^{0.9+}$, $\text{Si}^{1.8-}$) switches abruptly first (around $a = 8 \text{ \AA}$) to a less ionic structure ($2\text{Mg}^{0.4+}$, $\text{Si}^{0.8-}$) then (around $a = 16 \text{ \AA}$) to a perfectly neutral structure Mg^0Si^0 on complete dissociation. The change is smoother in the Becke-Lyp DFT calculations. Although, in this case, the system dissociates to a slightly ionic structure $\text{Mg}^{0.15+}\text{Si}^{0.3-}$ instead of the expected neutral one. This is due to the lack for non-dynamic correlation that should be crucially important in this case where drastic electronic configuration changes occurs⁵¹⁻⁵³. From this point of view, it would be ideally safer to use a MCSCF process, provided this were possible as it is in molecules of moderate sizes.

3. Band structure

Mg_2Si is experimentally known to be a semiconductor with a small band gap of 2.27eV⁵⁴. The various band structures (calculated with the AE^* basis set) are drawn in Figure 3. At the HF level (Fig. 3a)), the band gap between valence and conduction bands at the Γ point is about three times larger than the experimental value. This overestimation reflects a well-known failure of the Hartree-Fock approximation for the properties of band structures, due to a singularity in the exchange contribution to the band energies^{55,56}.

Adding a correlation functional to HF exchange (Fig. 3b)) does not correct this defect. The band gap remains unchanged while the band width is increased $\approx 8\%$ at the Γ point. Again this clearly

stresses the fact that the association of a correlation functional to the Hartree-Fock exchange (method (iii)) is unsatisfactory. This is not really surprising for it has been recognized⁴² that the separation between correlation and exchange in the Kohn-Sham scheme depends on the choice of the partition of the exchange-correlation functional and does not fit with the conventional view of the Hartree-Fock theory.

In the Kohn-Sham model, the use of exchange-correlation functionals, which do not suffer from the "exchange pathology"⁵⁶, leads to band separations that are smaller than experimentally found. Thus the band gap at the Γ point decreases to 1.65eV (to compare to 2.27eV experimentally). This underestimation is due to the poor description of excited states in which the polarization effects is not accounted for by the usual functionals used in DFT¹. Städele *et al.*⁵⁷ have attempted at correcting this deficiency and they obtained indeed good results by inserting a linear response constant χ_0 in their own exchange-correlation functional.

B. Crystal structure, elastic constants and phonon frequencies

Mg₂Si is known to have a cubic structure so that a single lattice constant a has to be optimized through the minimization of the crystal energy. The effect of taking correlation into account is to contract the crystal, i.e. to decrease the lattice parameter that becomes gratifyingly closer to the experimental value. In each approximation, it is noticed that the optimized values of the lattice parameters obtained with the PP* basis set are systematically overestimated with respect to experiment. The result are better with the AE* basis set. This can be assigned to the fact that the core polarizability is neglected when effective core pseudopotentials are used^{24,58,59}.

The elastic constants C_{ij} are related to the energy second derivatives according to $C_{ij} = 1/V_0 [\partial^2 E / \partial \eta_i \partial \eta_j]_0$; V_0 is the volume of the primitive cell and the strain components $\eta_i (i = 1, \dots, 6)$ are related to changes in the six unit cell constants, due to the lattice strain (the method is described in references 2, 60 and references therein). The vibrational frequencies of the two transverse opticals modes at the centre of the Brillouin zone, one Raman active (ν_R) and one IR active (ν_{IR}), were calculated within the frozen phonon approximation. The harmonic force constants were obtained from polynomial fit of E against the normal modes of vibration. The dynamic matrix was then diagonalized to extract the frequen-

cies. The results are presented in Table 2. As the phonons and elastic constants are directly connected⁶¹, the statements relating to the phonon frequencies given below can be extrapolated to elastic constants.

In Mg_2Si , ν_R is experimentally slightly smaller than ν_{IR} (258.5cm^{-1} and 267cm^{-1} respectively). At the HF level, the order of the values is reversed. This is a general trend for HF calculations of antiferroite and ferroite⁶² vibrational frequencies. But, at least in the case of Mg_2Si and for the calculations using AE^* basis set (though not for those using the PP^* basis set), this anomaly generally disappears when correlation effects are taken into account.

In a previous paper limited to the Hartree-Fock level², it was found that the C_{12} and C_{44} elastic constants related with torsions and shears are poorly calculated within the monoelectronic representation (the HF errors compared to experimental values are respectively $\approx -41\%$, and, $\approx -6\%$ for PP^* and $\approx +23\%$ and $\approx +20\%$ for AE^*); the HF calculated frequencies differ by almost 10% from experimental values, which is the order of magnitude of what is usually found in the HF approximation^{46,50,63}.

As expected, the values of frequencies calculated via DFT^{20,50,63-65} are better estimated (largest errors for ν_R and ν_{IR} are respectively $\approx +7\%$ and $\approx +5\%$). Similarly, except for C_{12} and C_{44} calculated with the Becke-Lyp exchange-correlation functional, the calculated values of the elastic constants are satisfactory. In fact, intraatomic correlation plays an important role for the description of the force constants of the semiconductor¹. So that, the calculations with exchange-correlation functionals (method (iv)) are quite convenient to describe this kind of electronic ground state property.

In contrast with "complete" DFT, methods (ii) and (iii) increase the error of the HF approximation on energy derivatives. This problem is directly connected to the fact pointed out above that it is inadequate to associate a correlation functional developed for DFT with the "exact" HF exchange energy because the partition between exchange correlation energies is not the same in the HF and KS methods⁴². In the Kohn-Sham theory, the correlation is overestimated (compared with the traditional HF correlation energy definition) while exchange is underestimated⁴². Moreover, it has been recently argued by Gritsenko *et al.*^{66,67} that the DFT (GGA) exchange functionals seem, inadvertently, to incorporate part of the correlation energy. The functionals for correlation happen to lack this part. Therefore the sum can be used, but not the exchange and correlation functionals individually. When HF exchange is combined with a DFT correlation functional, such a balance does not appear, hence the results are incorrect. However, it

is symptomatic that an *a posteriori* correction of HF exchange calculated with a correlation functional just designed for that purpose (like the Colle-Salvetti functional) accentuates less the Hartree-Fock versus experiment deviation than does a correlation functional especially designed for DFT calculations (such as the PWGGA functional). Methods have been developed to retain at least partially the advantages of dealing with an exact HF exchange. Thus, the B3LYP functional⁶⁸, in which HF exchange is mixed with an exchange-correlation functional, gives good results for molecules except perhaps for the dissociation energy (see for instance reference 45). Also Chan *et al.*⁶⁹ developed a molecular correlation potential adapted to HF exchange from *ab initio* coupled cluster densities via a modified Zhao, Morrison and Parr scheme involving exact exchange⁷⁰. Anyway, the development of theories able to deal more and more exactly with correlation remains a challenge in solid state physics and no doubt that progress remains desirable in this field.

4. CONCLUSION

This body of SCF-HF/KS-LCAO calculations carried out with two basis sets and various exchange-correlation functionals emphasizes the importance and difficulties to modelize and determine the correlation energy effects for a semiconductor like Mg₂Si and more generally for any condensed matter system. This is especially so when one deals with properties directly related to the ground state electronic potential energy surface of the crystal (phonons, elastic constants) and the excited states (band gap problem). It has been pointed out that the dynamic phenomena (properties related with variations around the equilibrium point of the electronic potential energy surface, for instance the phonon frequencies) are satisfactorily described by the Kohn-Sham theory. But this method fails when drastic long range rearrangements of electronic density play a role as for dissociation.

It has been noticed that the addition of a correlation functional to the Hartree-Fock exchange (methods (ii) or (iii)) worsens the results obtained at the HF level, due to the difference of definitions of the notion of correlation energy in DFT and in HF points of view, and, the peculiar partition of exchange and correlation energies in DFT functionals.

It has been shown that *ab initio* calculations are a powerful tool for interpreting at a quantitative level

the manifold of phenomena encountered in condensed matter physics². But, the accuracy on the results significantly depends on the correlation effects. This justifies the efforts in progress to take into account correlation by adding a suitable correlation functional to the HF exchange. This would avoid the use of potentially exact but exceedingly demanding methods, like configuration interaction, which give excellent results for small systems limited to a few number of electrons but are difficult to use for large molecules and impossible to apply in the case of solids.

ACKNOWLEDGMENTS

We would like to thank Dr. J.P. Flament and Dr. D. Duflot for helpful discussions, and, Dr. Lichanot and Dr. Rerat for communicating the experimental value of the dissociation energy, and the referees for helpful comments. The "Centre d'Etude et de Recherche Lasers et Applications" (CERLA) is supported by the Ministère chargé de la Recherche, the Région Nord/Pas de Calais and the Fonds Européen de Développement Economique des Régions. The calculations have been partly carried out at the National Computer Center IDRIS in Orsay. We acknowledge the CNRS (Mathematical and Physical Science Department) and the Ministère chargé de la Recherche for a generous allocation of computer time (Contract 970244).

REFERENCES

- (1) Fulde, P. *Electron Correlations in Molecules and Solids*; Solid-States Sciences; Springer Verlag: Berlin, 1993.
- (2) Baranek, Ph.; Schamps, J.; Noiret, I. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 9147.
- (3) for instance Cohen, M.L. *Structure and Bonding in Crystals*; M.O. Keeffe and A. Navrotsky Editions: New York, 1981, p25.
- (4) Andersen, O.K. *Phys. Rev. B* **1975**, *12*, 3060.
- (5) Blaha, P.; Swarz, K.; Herzig, P. *Phys. Rev. Lett.* **1985**, *54*, 1192.
- (6) Chelikowski, J.R.; Louie, S.G. *Phys. Rev. B* **1984**, *29*, 3470.
- (7) et Velde, G.; Baerends, E.J. *Phys. Rev. B* **1991**, *44*, 7888.
- (8) Dovesi, R.; Saunders, V.R.; Roetti, C.; Causà, M.; Harrison, N.M.; Orlando, R.; Aprà, E. *CRYSTAL-95, User's Manual*; University of Torino, Italy, and CCLRC Daresbury Laboratory: Warrington, England, 1996.
- (9) Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev. B* **1964**, *136*, 864.
- (10) Kohn, W.; Sham, L.J. *Phys. Rev. A* **1965**, *140*, 1133.
- (11) Pisani, C.; Dovesi, R.; Roetti, C. *Hartree-Fock Ab Initio Treatment of Crystalline Solids*; Lecture Notes in Chemistry 48; Springer-Verlag: Berlin, 1988.
- (12) Durand, Ph.; Barthelat, J.C. *Theoret. Chim. Acta* **1975**, *38*, 283.
- (13) Barthelat, J.C.; Durand, Ph.; Serafini, A. *Mol. Phys.* **1977**, *33*, 179.
- (14) Barthelat, J.C.; Durand, Ph. *Gazz. Chim. Ital.* **1978**, *108*, 225.
- (15) Pélissier, M.; Durand, Ph. *Theoret. Chim. Acta* **1980**, *55*, 43.
- (16) Murray, C.W.; Laming, G.J.; Handy, N.C.; Roger, D.A. *Chem. Phys. Letters* **1992**, *199*, 551.

- (17) Gill, P.M.W.; Johnson, B.G.; Pople, J.A.; Frisch, M.J. *Chem. Phys. Letters* **1992**, *197*, 499.
- (18) Causà, M.; Zupan, A. *Int. J. Quant. Chem.* **1994**, *S28*, 633.
- (19) Zupan, A.; Causà, M. *Int. J. Quant. Chem.* **1995**, *56*, 337.
- (20) Ziegler, T. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 651.
- (21) Savin A. *Int. J. Quant. Chem.* **1988**, *S22*, 59.
- (22) Causà, M.; Dovesi, R.; Pisani, C.; Colle, R.; Fortunelli, A. *Phys. Rev. B* **1987**, *36*, 891.
- (23) Causà, M.; Colle, R.; Fortunelli, A.; Dovesi, R.; Pisani, C. *Physica Scripta* **1988**, *38*, 194.
- (24) Causà, M.; Dovesi, R.; Roetti, C. *Phys. Rev. B* **1991**, *43*, 11937.
- (25) Causà, M.; Zupan, A. *Chem. Phys. Letters* **1994**, *220*, 145.
- (26) Colle, R.; Salvetti, O. *Theoret. Chim. Acta* **1975**, *37*, 329.
- (27) Colle, R.; Salvetti, O. *Theoret. Chim. Acta* **1979**, *53*, 55.
- (28) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R.G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- (29) Perdew, J.P.; Wang, Y. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8800.
- (30) Perdew, J.P.; Wang, Y. *Phys. Rev. B* **1989**, *40*, 3399.
- (31) Perdew, J.P.; Wang, Y. *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244.
- (32) Vosko, S.H.; Wilk, L.; Nusair, M. *Canadian J. Phys.* **1980**, *58*, 1200.
- (33) Dirac, P.M.A. *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **1930**, *26*, 376.
- (34) Becke, A.D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.
- (35) Ahmadi, G.R.; Almlöf, J. *Chem. Phys. Letters* **1995**, *246*, 364.
- (36) Baerends, E.J.; Ellis, D.E.; Ros, P. *Chem. Phys.* **1973**, *2*, 41.
- (37) Dunlap, B.I.; Connolly, J.W.D.; Sabin, J.F. *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 4993.

- (38) Dunlap, B.I.; Connolly, J.W.D.; Sabin, J.F. *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 4787.
- (39) Ortiz-Henaretos, E.; San-Fabián, E. *Int. J. Quant. Chem.* **1997**, *61*, 245.
- (40) Anastassakis, E.; Hawranek, J.P. *Phys. Rev. B* **1972**, *5*, 4003.
- (41) Tejada, J.; Cardona, M. *Phys. Rev. B* **1976**, *14*, 2559.
- (42) Baerends, E.J.; Gritsenko, O.V. *J. Phys. Chem. A.* **1997**, *101*, 5383.
- (43) Van Leeuwen, R.; Baerends, E.J. *Phys. Rev. A* **1994**, *49*, 2421.
- (44) Lichanot, A.; Rerat, M. *Private communication.*
- (45) Bally, T.; Narahari Sastry, G. *J. Phys. Chem. A.* **1997**, *101*, 7923.
- (46) Szabo, A.; Ostlund, N.S. *Modern Quantum Chemistry*, Ed. McGraw -Hill Publishing Company, 1982.
- (47) Becke, A.D. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 2155.
- (48) Becke, A.D. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 9173.
- (49) Becke, A.D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- (50) Pérez-Jordá, J.M.; San-Fabián, E.; Moscardó F. *Phys. Rev. A* **1992**, *45*, 4407.
- (51) Neumann, R.; Nobes, R.H.; Handy, N.C. *Mol. Phys.* **1996**, *87*, 1.
- (52) Savin, A. *Recent Developments and Applications of Modern Density Functional Theory : On degeneracy, near-degeneracy and density functional theory* J.M. Seminario (Editor), Elsevier, 1996, p.327.
- (53) Perdew, J.P.; Savin, A.; Burke, K. *Phys. Rev. A* **1995**, *51*, 4531.
- (54) Madelung, O. *Landolt-Börnstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series, Group. III*; Madelung, O.; Ed. Springer-Verlag: Berlin, 1983; Vol. 17e, pp 163, 432.
- (55) Monkhorst, H.J. *Phys. Rev. B* **1979**, *20*, 1504.

- (56) Aissing, G.; Moakhorsts, H.J. *Int. J. Quant. Chem.* **1993**, *S27*, 81.
- (57) Städele, M.; Majewski, J.A.; Vogl, P.; Görling, A. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *79*, 2089.
- (58) Silvi, B.; Dovesi, R. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1988**, *170*, 19.
- (59) Silvi, B.; Roetti, C. *Mol. Phys.* **1989**, *67*, 891.
- (60) Pisani, C. *Quantum-Mechanical Ab-initio Calculation of the properties of Crystalline Materials*; Lecture Notes in Chemistry 67; Springer-Verlag: Berlin, 1996.
- (61) Brüesch, P. *Phonons: Theory and Experiments I (Lattice Dynamics and Models of Interatomic Forces)*; Solid-States Sciences; Springer-Verlag: Berlin, 1982.
- (62) Dovesi, R.; Roetti, C.; Freyria-Fava, C.; Prencipe, M. *Chem. Phys.* **1991**, *156*, 11.
- (63) Scott, A.P.; Radom, L. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16502.
- (64) Jones, R.O.; Gunnarsson, O. *Rev. Mod. Phys.* **1989**, *61*, 689.
- (65) Andzelm, J.; Wimmer, E. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 1280.
- (66) Gritsenko, O.V.; Schipper, P.R.T.; Baerends, E.J. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 5007.
- (67) Schipper, P.R.T.; Gritsenko, O.V.; Baerends, E.J. *Phys. Rev. A* **1998**, *57*, 1729.
- (68) Becke, A.D. *J. Phys. Chem.* **1993**, *98*, 1372.
- (69) Chan, G.K.L.; Tozer, D.J.; Handy, N.C. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 1536.
- (70) Zhao, Q.; Morrison, R.C.; Parr R.G. *Phys. Rev. A* **1994**, *50*, 2138.

FIGURES

Fig. 1. Comparison between DFT-PWGGA and HF electronic charge distributions (ρ electron density) of Mg_2Si on the (110) plane passing through Mg and Si nuclei. (a) Difference between HF density and overlapping free atom densities, (b) difference between AE^*/xHF -cPWGGA (Hartree-Fock exchange and PWGGA correlation) density and AE^* (HF) density, (c) difference between $AE^*/xcPWGGA$ density and AE^* (HF) density. Continuous lines correspond to positive values, dotted lines correspond to negative values, dot-dashed lines correspond to zero value. The curve closest to atomic centres correspond to a density of 0.02 atomic units (electron per Bohr⁻³). The separation between isodensity curves is 0.001 a.u..

Fig. 2. Dissociation of Mg_2Si (a) Variation of Mulliken population of Si against internuclear distance with AE^* basis set at the HF level (circles, the methods (ii) and (iii) give the similar results) and in the DFT approximation with $AE^*/xcBECKE$ -LYP functional (squares). (b) Variation of the total energy per unit cell of Mg_2Si against internuclear distance calculated in HF level (circles), with AE^*/xHF plus *a posteriori* LYP correlation (method (ii), diamonds), AE^*/xHF -cLYP (method (iii), triangles) and with $AE^*/xcBECKE$ -LYP (DFT level, squares). The different dissociation curves are shifted in order to make their energy minimum coincide for easy comparison and guide lines are given to facilitate visualization.

Fig. 3. Valence electronic band structure of Mg_2Si obtained with AE^* basis set. (a) HF band structure²; (b) xHF -cPWGGA (Hartree-Fock exchange and PWGGA correlation) band structure; (c) $xcPWGGA$ (PWGGA exchange-correlation functional) band structure.

Figure 1

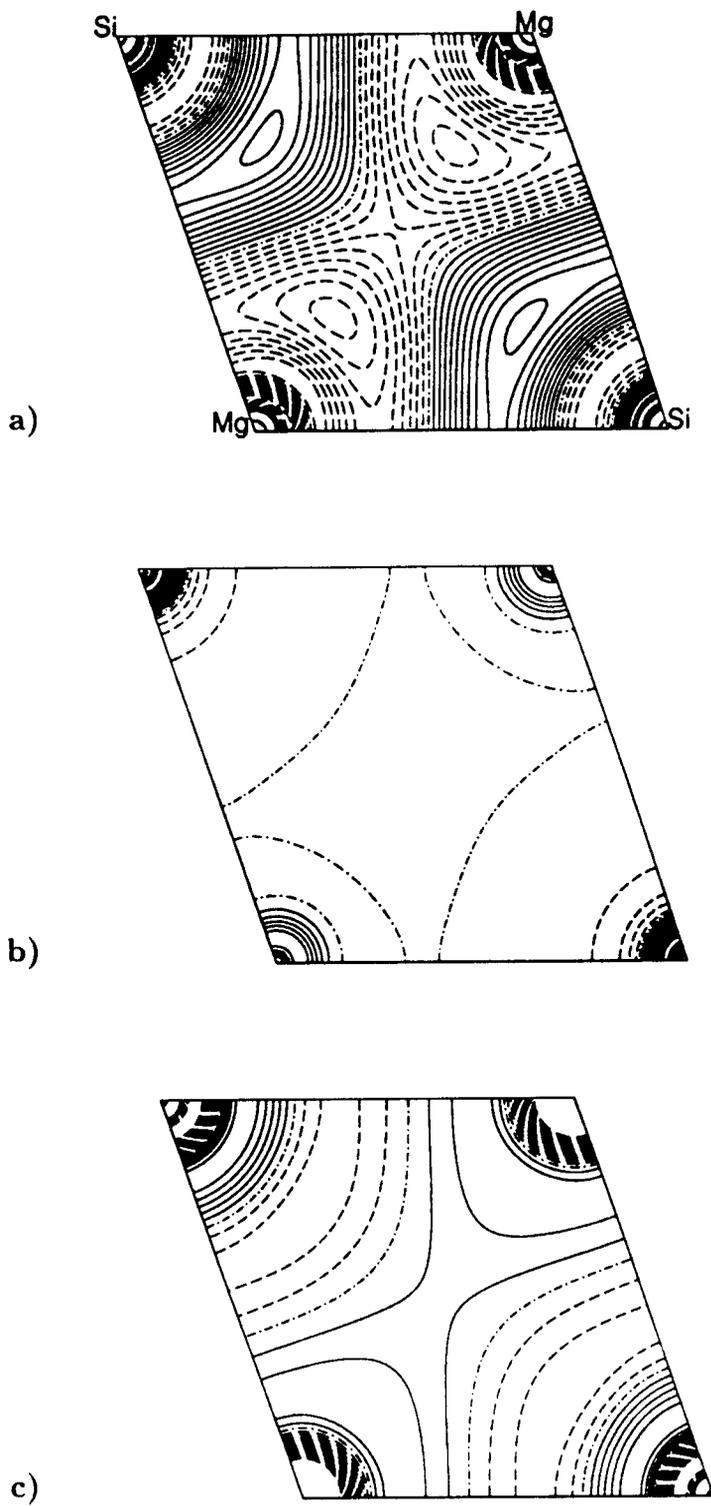


Figure 2

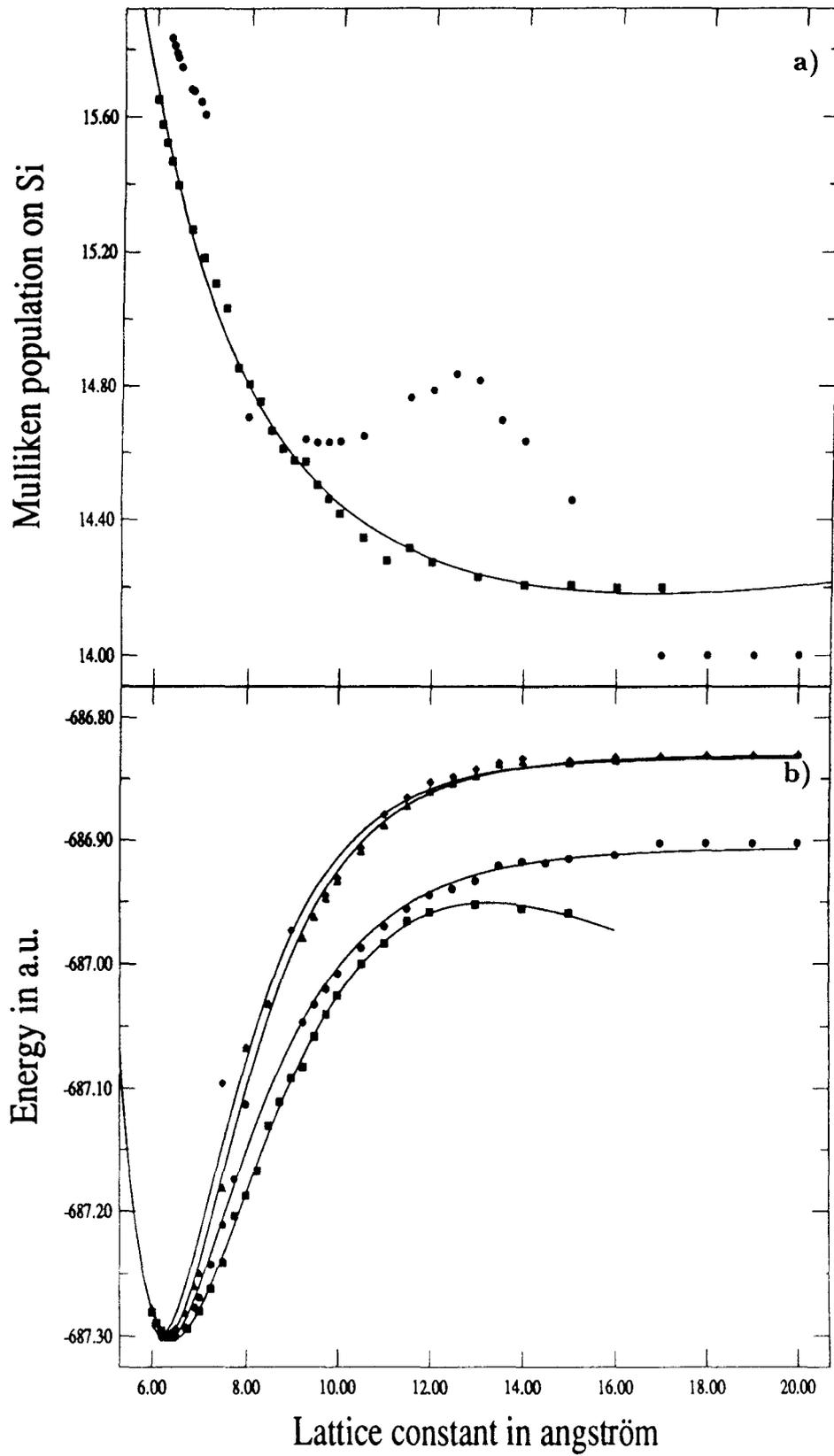
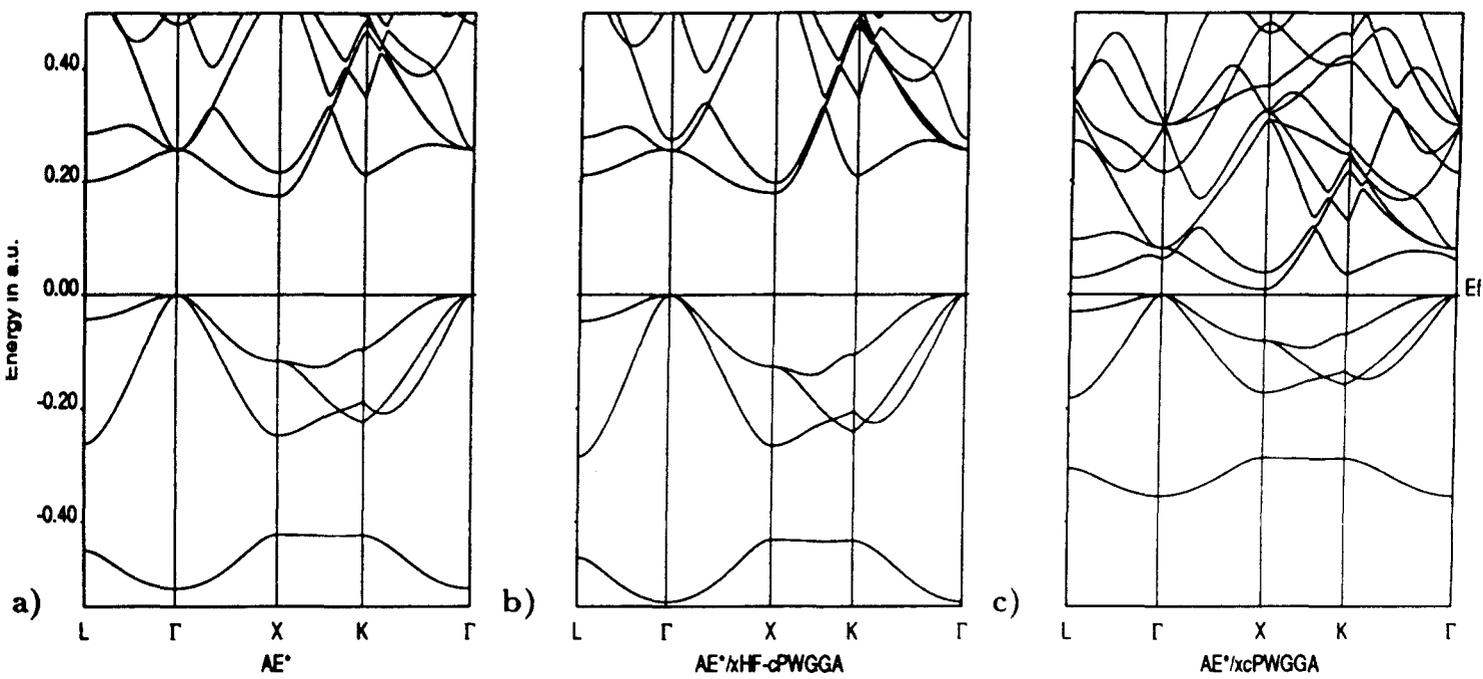


Figure 3



TABLES

Table 1. Mulliken population analyses for the valence orbitals obtained with the AE* basis set in the three approximations: HF, xHF-cPWGGA (Hartree-Fock exchange and PWGGA correlation) and xcPWGGA (PWGGA exchange-correlation functional).

ATOMS		Si [Ne] 3s ² 3p ²			Mg [Ne] 3s ²	
Number of electrons of valence		4			2	
Atomic orbitals		s	p	d	s	p
AE*/HF	Z ^a		5.77			1.115
	Z _{OA} ^b	1.841	3.911	0.023	0.483	0.632
AE*/xHF-cPWGGA	Z		5.673			1.163
	Z _{OA}	1.798	3.847	0.028	0.492	0.671
AE*/xcPWGGA	Z		5.324			1.338
	Z _{OA}	1.773	3.478	0.073	0.572	0.766

^aZ: number of electrons assigned to each atom.

^bZ_{OA}: number of electrons assigned to each atomic shell.

Table 2. Structural properties, elastic constants and Raman and infrared frequencies calculated with selected basis sets using various exchange and correlation energy Density Functionals (labels explained at the bottom of the page).

	Lattice constant in Å	Bulk modulus B in GPa	Elastic cst C_{11} in GPa	Elastic cst C_{12} in GPa	Elastic cst C_{44} in GPa	Raman frequency ν_R (in cm^{-1})	Infrared frequency ν_{IR} (in cm^{-1})
<i>EXP</i> ^a	6.338	59	126	26	48	258.5 ($T=300K$)	267 ($T=300K$)
Hartree-Fock approximation^b							
AE*	6.430	60	150	20	58	284	272
PP*	6.506	58	147	15	45	280	251
Hartree-Fock "exact exchange" + <i>a posteriori</i> correlation energy							
AE*/CS ^c	6.277	71	182	14	66	294	298
PP*/CS	6.427	63	146	25	56	292	272
AE*/PWGGA ^d	6.244	71	179	22	68	306	317
PP*/PWGGA	6.404	64	144	22	56	302	286
AE*/LYP ^e	6.284	70	175	16	65	302	292
PP*/LYP	6.427	64	145	25	56	290	272
Hartree-Fock "exact exchange" + correlation energy Density Functionals							
AE*/x'HF-c'VWN ^g	6.319	65	155	20	59	299	301
PP*/xHF-cVWN	6.420	64	147	23	56	292	268
AE*/xHF-cPWGGA	6.262	73	193	14	68	315	326
PP*/xHF-cPWGGA	6.404	64	150	20	58	298	299
AE*/xHF-cLYP	6.277	63	151	19	68	313	299
PP*/xHF-cLYP	6.427	65	148	24	56	293	272
Exchange and correlation energy Density Functionals							
AE*/xLDA ^h -cVWN	6.286	54	130	20	50	270	282
PP*/xLDA-cVWN	6.482	60	124	22	45	279	263
AE*/xcPWGGA	6.398	59	136	18	52	269	265
PP*/xcPWGGA	6.481	64	125	31	47	277	259
AE*/xBECKE ⁱ -cLYP	6.439	50	116	18	50	252	264
PP*/xBECKE-cLYP	6.505	56	148	14	52	276	245

^aExperimental data (extrapolated to $T=0K$) are provided in line 2 for comparison: References 54, 40.

^bAE* is an all electron basis set. PP* is a basis set associated with Durand-Barthelat pseudopotentials: References 2, 12–15.

^cCS: Colle-Salvetti correlation density functional: References 26, 27.

^dPWGGA: Perdew Wang Generalized Gradient Approximation: References 29–31.

^eLYP: Lee Yang Parr Reference: 28.

^f x stands for exchange functionals and c for correlation functionals.

^gVWN: Vosko-Wilk-Nusair: Reference 32.

^hLDA: Local Density Approximation: Reference 33.

ⁱBECKE: Becke exchange functional: Reference 34.

Conclusion

Dans cette première partie ont été présentées deux approches *ab initio* des propriétés des solides cristallins.

La première approche adoptée a été l'approximation Hartree-Fock, qui a pour but d'obtenir la meilleure fonction d'onde représentative de l'état fondamental en adoptant une méthode variationnelle dans un modèle purement monoélectronique, où les électrons sont totalement indépendants. Les calculs SCF-HF-LCAO, réalisés avec plusieurs bases d'orbitales atomiques d'inégale qualité, ont montré la nécessité d'utiliser des bases d'OA flexibles et polarisées, surtout lorsque les propriétés étudiées sont directement reliées à la description de la surface de potentiel électronique du cristal. Dans ce cas, bien que les propriétés "statiques", comme les constantes de réseau, les caractéristiques structurales des états fondamentaux (structure en bandes d'énergie, répartition des charges électroniques), soient bien décrites quelle que soit la base employée, la description des fréquences de vibration et des constantes élastiques nécessitent l'emploi de bases d'OA plus abouties. Sur ces dernières propriétés de type dynamique, le rôle important des orbitales de polarisation a été souligné.

L'étude des constantes élastiques a montré que, au cours des déformations de la maille, les relaxations internes des atomes, d'amplitudes relativement faibles, représentent une contribution importante à la valeur macroscopique. Cette possibilité de créer un lien entre le niveau microscopique et le niveau macroscopique fait des calculs *ab initio* un outil puissant pour la compréhension quantitative de nombreux phénomènes rencontrés en physique des solides. Mais à ce niveau d'approximation, les effets de la corrélation électronique ne sont pas pris en compte. Ceci a été l'objet du second chapitre.

Dans ce second chapitre, le modèle Kohn-Sham ou Théorie de la Fonctionnelle de la Densité a été présenté. Cette théorie démontre que toutes les propriétés d'un système d'électrons dépendent d'une fonctionnelle universelle de la densité électronique, encore inconnue, quel que soit le potentiel extérieur qu'il subit. Aussi, la corrélation est implicitement comprise dans ce modèle. Plusieurs approximations de cette fonctionnelle ont été développées. Dans cette partie, ont été illustrées, sur l'exemple de Mg_2Si et plus généralement pour les solides, l'importance et la difficulté de modéliser et de prendre en compte les effets de corrélation. Ceci est encore plus net lorsque les propriétés étudiées sont directement liées à la description de la courbure locale de la surface de potentiel électronique (phonons et constantes élastiques) et les états excités

(problème du gap optique). Autour de la position d'équilibre, la théorie DFT donne des résultats satisfaisants. Un exemple d'application de la DFT à l'étude de la répartition électronique dans Rb_2CdCl_4 au cours d'une collaboration avec Isabelle Noiret du Laboratoire de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires est présenté en annexe B et fait l'objet d'un article en cours de publication dans *Solid State Chemistry*. Mais, dès que des changements de configurations de spin-orbitales interviennent, comme dans le cas des dissociations, les résultats de la DFT sont, dans la pratique, largement erronés.

De plus, l'utilisation de cette théorie, qui est séduisante par sa puissance liée à l'existence de la fonctionnelle universelle, n'est basée que sur des approximations de celle-ci et s'avère ainsi plus ou moins imprécise quand il s'agit d'appréhender la réalité. En effet, bien qu'elle rende compte de l'importance des effets de la corrélation, la dépendance des résultats en fonction de la fonctionnelle utilisée et les zones d'ombre qui planent encore sur la DFT rendent son utilisation plus ou moins délicate. Ainsi, à chaque type de fonctionnelle correspond une partition particulière entre l'échange et la corrélation. Par exemple, il est notoire que la LDA surestime la corrélation réelle de 100 %. De plus, les changements de configurations spin orbitales ne sont pas pris en compte d'où des dissociations moléculaires mal reproduites. Aussi, dans la pratique, les méthodes comme l'IC, malheureusement inapplicables aux solides, sont encore les mieux adaptées à la prise en compte des effets de corrélation. Cela explique le travail fourni pour développer des fonctionnelles adaptées aux calculs HF et pour combiner des calculs DFT avec une approche multidéterminantale de la fonction d'onde.

Cette première partie justifie les efforts déployés pour améliorer ces méthodes *ab initio*, informatiquement lourdes, dans le but de comprendre aussi bien la structure des solides que leurs propriétés dynamiques comme les transitions de phase de KNbO_3 présentées dans la partie suivante. A la suite des différents commentaires qui précèdent, l'étude de ces transitions sera faite dans l'approximation Hartree-Fock. Même si elle ne contient pas la corrélation, cette approximation est dans la pratique, clairement établie et on en connaît exactement les limites. Nous verrons qu'elle fournit des résultats tout à fait exploitables pour étudier les instabilités qui mènent aux transitions de phase de KNbO_3 .

Bibliographie

- [1] Rivail, J.L. *Eléments de Chimie Quantique*, Interéditions CNRS, **1989**.
- [2] Ashcroft, N.W.; Mermin, N.D. *Solid State Physics*, International Edition. **1976**.
- [3] Born, M.; Oppenheimer *Ann. Physik.* **1928**, *84*, 457.
- [4] Hartree, D.R. *Proc. Camb. Philos. Soc.*, **1927**, *24*, 89, 111 et 426.
- [5] Fock, V. *Phys. Z.* **1930**, *61*, 126.
- [6] Pauli, W. *Z. Phys.* **1925**, *31*, 765.
- [7] Slater, J.C. *Phys. Rev.* **1929**, *34*, 1293.
- [8] Szabo, A.; Ostlund, N.S. *Modern Quantum Chemistry*, Mac. Graw-Hill, New-York. **1993**.
- [9] Fulde, P. *Electron Correlations in Molecules and Solids*, Solid-States Sciences 100. Springer. Berlin, **1993**.
- [10] Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev. B* **1964**, *136*, 864.
- [11] Kohn, W.; Sham, J.L. *Phys. Rev. A* **1965**, *140*, 1133.
- [12] Ziegler, T. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 651.
- [13] Savin, A. *Int. J. Quant. Chem.* **1988**, *S22*, 59.
- [14] Pisani, C.; Dovesi, R.; Roetti, C. *Hartree-Fock Ab Initio Treatment of Crystalline Solids*. Lecture Notes in Chemistry 48, Springer- Verlag : Berlin, **1988**.
- [15] Kittel, C. *Introduction to Solids States Physics* , John Wiley and Sons. Sixième Edition. **1990**.
- [16] Roothaan, C.C.J. *Rev. Mod. Phys.* **1951**, *23*, 69.
- [17] Ewald, P.P. *Ann. Physik*, **1921**, *64*, 253.
- [18] Saunders, V.R.; Freyra-Fava. C.; Dovesi, R.; Salasco, L.; Roetti, C. *Mol. Phys.* **1992**, *77*, 629.

- [19] Pisani, C. *Quantum Mechanical Ab Initio Calculation of the Properties of Crystalline Materials*, Lecture Notes in Chemistry 67, Springer-Verlag: Berlin, 1996.
- [20] Monkhorst, H.J.; Pack, J.D. *Phys. Rev. B* **1976**, *13*, 5188.
- [21] Pack, J.D.; Monkhorst, H.J. *Phys. Rev. B* **1977**, *16*, 1748.
- [22] Gilat, G.; Raubenheimer, L.J. *Phys. Rev.* **1966**, *144*, 390.
- [23] Dovesi, R.; Saunders, V.R.; Roetti, C. *CRYSTAL-92, Users Documentation*, University of Torino, Italy, and SERC Laboratory, Warrington, England, **1992**.
- [24] Silvi, B.; Dovesi, R. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1988**, *170*, 19.
- [25] Silvi, B.; Roetti, C. *Mol. Phys.* **1989**, *67*, 891.
- [26] Cohen, M.L. *Structure and Bondings in Crystals*, Vol. I (M.O Keeffe and A. Navrotsky, eds), Academic, New York, p.25. **1981**.
- [27] André, J.M.; Gouverneur, L.; Leroy, G. *Int. J. Quant. Chem.* **1967**, *1*, 451.
- [28] Brédas, J.L.; André, J.M.; Fripiat, J.G.; Delhalle, P. *Gazz. Chim. Ital.* **1978**, *108*, 307.
- [29] Durand, Ph.; Barthelat, J.C. *Theoret. Chim. Acta* **1975**, *38*, 283.
- [30] Barthelat, J.C.; Durand, Ph.; Serafini, A. *Mol. Phys.* **1977**, *33*, 179.
- [31] Barthelat, J.C.; Durand, Ph. *Gazz. Chim. Ital.* **1978**, *108*, 225.
- [32] Péliissier, M.; Durand, Ph. *Theoret. Chim. Acta* **1980**, *55*, 43.
- [33] Brüesch, P. *Phonons: Theory and experiments I (Lattice Dynamics and Models of Interatomic Forces)*; Solid-States Sciences; Springer- Verlag: Berlin, **1982**.
- [34] Thomas, L.H. *Proc. Camb. Philo. Soc.*, **1927**, *23*, 542.
- [35] Fermi, L.Z. *Z. Phys.* **1928**, *48*, 73.
- [36] Levy, M. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* , **1979**, *76*, 6002.
- [37] Levy, M. *Phys. Rev. A* **1982**, *26*, 1200.
- [38] Lieb, H.E. *Int. J. Quant. Chem.* **1982**, *24*, 243.
- [39] Lieb, H.E. *Phys. Rev. Lett.* **1981**, *46*, 457.
- [40] Sahni, V.; Levy, M. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 3869.
- [41] Baerends, E.J.; Gritsenko, O.V. *J. Phys. Chem. A.* **1998**, *101*, 30.5383
- [42] Gunnarson, O.; Lunqvist, B.I. *Phys. Rev. B* **1976**, *13*, 4274.

- [43] Langreth, D.C.; Perdew, J.P. *Phys. Rev. B* **1977**, *15*, 2884.
- [44] Harris, J. *Phys. Rev. A* **1984**, *29*, 1648.
- [45] Nagy, Á. *Phys. Reports* **1998**, *298*, 1.
- [46] Gritsenko, O.V.; Schipper, P.R.T.; Baerends, E.J. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 5007.
- [47] Schipper, P.R.T.; Gritsenko, O.V.; Baerends, E.J. *Phys. Rev. A* **1998**, *57*, 1729.
- [48] Dirac, P.M.A. *Proc. Camb. Philo. Soc.*, **1930**, *26*, 376.
- [49] Vosko, S.H.; Wilk, L.; Nusair, M. *Canadian J. Phys.* **1980**, *58*, 1200.
- [50] Perdew, J.P.; Wang, Y. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8800.
- [51] Perdew, J.P.; Wang, Y. *Phys. Rev. B* **1989**, *40*, 3399.
- [52] Perdew, J.P.; Wang, Y. *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244.
- [53] Becke, A.D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.
- [54] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R.G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- [55] Colle, R.; Salvetti, O. *Theoret. Chim. Acta* **1975**, *37*, 329.
- [56] Colle, R.; Salvetti, O. *Theoret. Chim. Acta* **1979**, *53*, 55.
- [57] Neumann, R.; Nobes, R.H.; Handy, N.C. *Mol. Phys.* **1996**, *87*, 1.
- [58] Tozer, D.J.; Handy, N.C. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 2545.
- [59] Tozer, D.J.; Handy, N.C. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 3162.
- [60] Tozer, D.J.; Handy, N.C. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *94*, 707.
- [61] English, H.; English, R. *Phys. Stat. Sol.* **1983**, *123*, 711.
- [62] English, H.; English, R. *Phys. Stat. Sol.* **1983**, *124*, 373.
- [63] Savin, A.; *Recent Developments and Applications of Modern Density Functional Theory: On degeneracy, near-degeneracy and density functional theory*. J.M. Seminario. Elsevier, **1996**.
- [64] Moscardó, F.; Pérez-Jiménez, A.J.; Sancho-García, J.C.; San-Fabián, E. *Chem. Phys. Letters* **1998**, *288*, 418.
- [65] Moscardó, F.; San-Fabián, E. *Phys. Rev. A* **1991**, *44*, 1549.
- [66] Becke, A.D.; Savin, A.; Stoll, H. *Theoret. Chim. Acta* **1995**, *91*, 147.

- [67] Perdew, J.P.; Savin, A.; Burke, K. *Phys. Rev. A* **1995**, *51*, 4531.
- [68] Malcom, O.J.N.; McDowall, J. *Chem. Phys. Letters* **1998**, *282*, 121.
- [69] Zupan, A.; Causà, M. *Int. J. Quant. Chem.* **1995**, *56*, 337.

Deuxième partie

Approches Ab Initio des Transitions de
Phase du KNbO_3

Introduction

Cette partie s'inscrit plus spécifiquement dans le cadre de la nouvelle opération "Propriétés Dynamiques et Radiatives en Milieu Cristallin", opération qui a été créée en 1994. Celle-ci marque la volonté de réorientation du groupe théorique du laboratoire, consistant à évoluer de la chimie quantique de petites molécules isolées à celles des milieux condensés, notamment ceux ayant des propriétés optiques ou intervenant dans la conception de matériaux ayant des applications en opto-électronique comme les composés ABO_3 .

Les pérovskites ABO_3 forment l'une des familles de ferroélectriques les plus étudiées, notamment les composés BaTiO_3 , KTaO_3 , SrTiO_3 , PbTiO_3 et celui qui nous intéresse KNbO_3 . L'intérêt de ces systèmes vient de leurs propriétés diélectriques inhabituelles qui font d'eux des candidats potentiels pour des applications en opto-électronique telles que la conception d'OPO (optical parametric oscillator), de milieux doubleurs de fréquence et de matrices cristallines pour lasers [1, 2]. Outre leurs propriétés diélectriques, ils ont, selon la nature des atomes A et B, la particularité de présenter des séquences de transitions de phase plus ou moins riches. Ainsi, KTaO_3 est connu expérimentalement pour n'exister que dans la phase cubique tandis que KNbO_3 présente une séquence de trois transitions de phase connues lorsque la température diminue, apparaissent successivement les phases : Cubique (C) - Tétragonale (T) - Orthorhombique (O) - Rhomboédrique (R) (voir Fig. 1).

Ces transitions de phase influencent les propriétés optiques de ces matériaux. En effet, au dessus d'une température critique propre (fonction de la pression), ces composés perdent leurs propriétés ferroélectriques et deviennent paraélectriques. Ils cessent alors d'avoir un intérêt en optique. C'est pourquoi, il est important de comprendre les mécanismes qui gouvernent ces transitions de phase et qui mènent à l'instabilité ferroélectrique. Ceci est une étape indispensable si on veut pouvoir, à terme, prédire quels nouveaux composés peuvent être potentiellement intéressants du point de vue optique et dans quelles conditions les utiliser.

Deux grands modèles limites, exposés par Cochran [3, 4, 5] et présentés dans le premier chapitre de cette partie, apportent des explications aux mécanismes qui guident ces transitions :

- *le modèle displacif*: le cristal étant ordonné dans la phase haute température, les transitions se traduisent par un abaissement de symétrie de la maille cristalline, sous-groupe d'espace de la maille haute température, résultant de déplacements des positions d'équilibre moyennes des atomes. Cette transition est caractérisée par une diminution

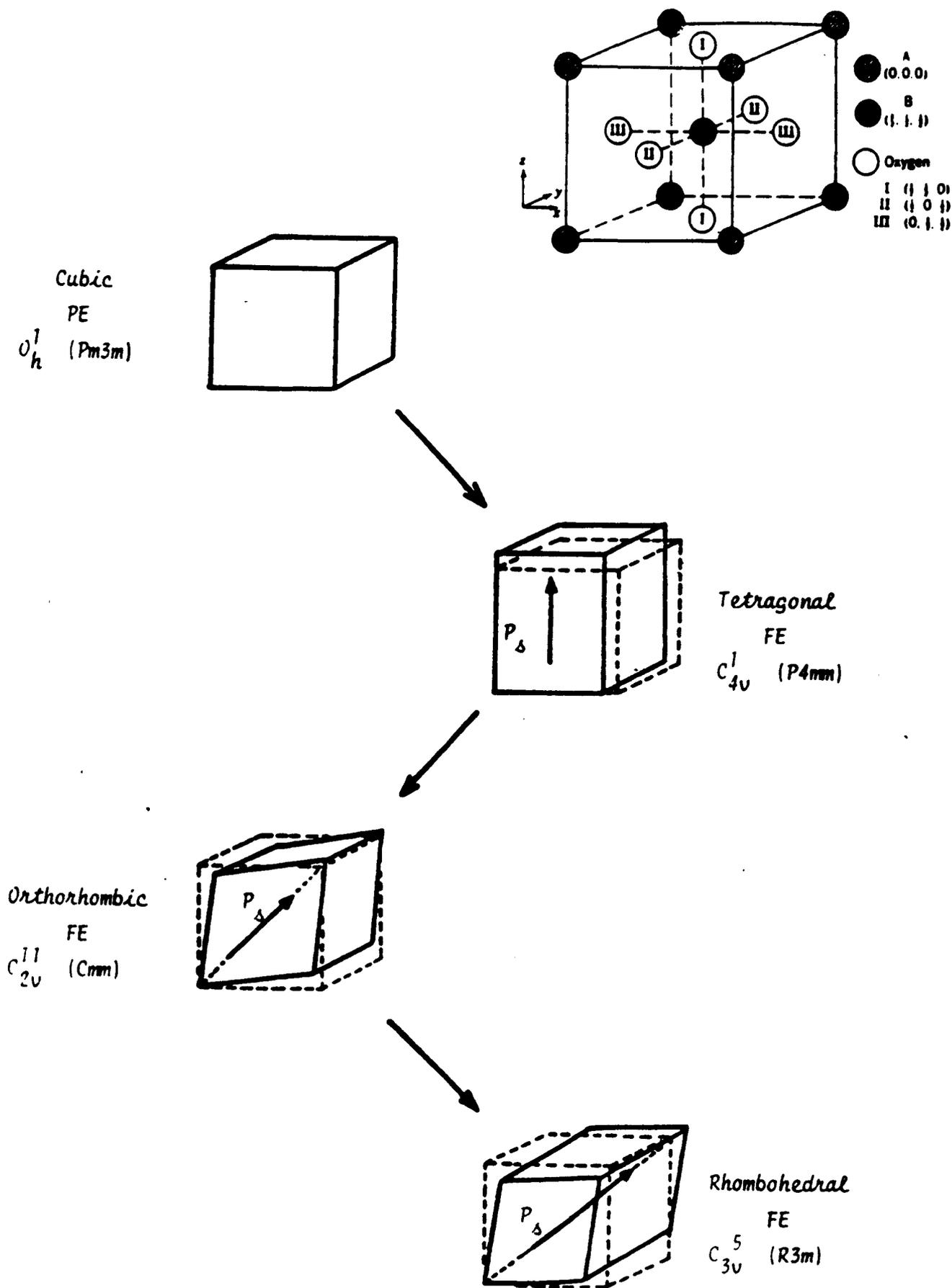


FIG. 1 - Les différentes phases de KNbO_3

progressive avec la température de la fréquence du mode de vibration dans la direction duquel s'effectue le déplacement d'atomes, appelé mode mou (soft mode), jusqu'à annulation de cette fréquence à la température de transition.

- *le modèle ordre-désordre* : lorsque le cristal est composé d'unités atomiques ou moléculaires désordonnées en phase haute température, la transition de phase résulte d'une mise en ordre de ces unités lorsque la température diminue.

L'interprétation des transitions de phase de KNbO₃ avec ces deux modèles est au centre d'une controverse : il existe autant de "preuves" expérimentales en faveur de la théorie displacive [6, 7] que de preuves en faveur de la théorie ordre-désordre [8, 9, 10, 11]. Une hypothèse, en faveur du point de vue ordre - désordre et proposée par Dougherty *et al.* [10, 11], est fournie par le modèle à "huit sites". Selon ce modèle, la surface d'énergie potentielle possède un maximum pour la structure correspondant à la phase cubique et 8 minimums dégénérés correspondant à des déplacements équiprobables de l'atome Nb selon les quatre grandes diagonales de la maille cubique qui mènent en définitive à la phase rhomboédrique.

Différents calculs *ab initio*, tous utilisant la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) dans l'approximation LDA (Local Density Approximation) [13, 14, 15, 16, 17, 18], et différentes modélisations de dynamique moléculaire (faisant intervenir des paramètres phénoménologiques) [19, 20, 21] ont contribué à mieux appréhender les mécanismes de ces transitions. Mais à notre connaissance, il n'existe que deux études sur KNbO₃ au niveau Hartree-Fock, toutes deux concernant les propriétés relatives à la polarisation spontanée de ce composé par Dall'Olio *et al.* [22] d'une part et par Fu *et al.* [23] d'autre part.

Ce travail propose donc la première analyse des transitions de phase de KNbO₃ au niveau Hartree-Fock au moyen du programme CRYSTAL95 [24]. Après avoir décrit la géométrie et la structure électronique de chaque phase de ce composé dans le second chapitre, nous présenterons plus en détails la méthode et les résultats de l'analyse des transitions de phase de ce composé. Cette analyse est basée sur l'étude de la surface de potentiel électronique (définie à $T = 0$ °K) qui est une hypersurface dans l'espace multidimensionnel des configurations géométriques des systèmes d'atomes et qui possède toutes les informations nécessaires à la détermination des états vibrationnels d'une molécule ou d'un cristal (les états vibrationnels "remplissant" de manière quantifiée les puits de potentiel électronique). Cependant, comme on ne peut pas décrire toute l'hypersurface, on se fondera *a priori* sur les indications expérimentales et, en conséquence, on l'étudiera uniquement au point Γ , centre de la zone de Brillouin, et on se restreindra aux directions des modes propres de vibration et les directions correspondant aux différentes relaxations du modèle à "huit sites".

Chapitre 1

Les transitions de phase ferroélectriques

Ce chapitre n'a pas la prétention de vouloir présenter exhaustivement les théories macroscopiques et microscopiques de la ferroélectricité. Il a pour ambition essentielle d'exposer certains concepts de base que nous avons utilisés dans cette étude. Nous ne présenterons pas l'aspect phénoménologique de la théorie thermodynamique de Landau [25] mais nous développerons le point de vue microscopique de Cochran [3, 4, 5] qui a introduit la notion de mode de vibration instable associé au caractère displacif de certaines transitions de phase ferroélectriques. Puis avant de décrire notre point de vue *ab initio*, nous présenterons les transitions ordre-désordre.

Une catégorie importante de transitions structurales est celle des transitions menant à la ferroélectricité. Dans les transitions de phase ferroélectriques, le passage de la phase haute symétrie vers la phase basse symétrie s'accompagne de l'apparition d'une polarisation spontanée qui peut être retournée par l'application d'un champ électrique ou d'une contrainte extérieure. Dans l'état ferroélectrique, d'un point de vue microscopique, le centre de gravité des charges positives ne coïncide plus avec celui des charges négatives; la ferroélectricité disparaît au dessus d'une température dite de transition, le cristal est alors dans un état paraélectrique.

Deux modèles types et limites, donnés par Cochran, ont été invoqués pour expliquer les mécanismes des transitions de phase ferroélectriques: le modèle ordre-désordre et le modèle displacif (pour signifier "à déplacements d'atomes").

1.1 Les transitions de phase de types ordre-désordre et displacif

Avant de décrire ces modèles, rappelons quelques notions de dynamique des réseaux cristallins décrivant, à une température donnée, les petits mouvements d'oscillation des atomes autour de leur position d'équilibre. Dans l'approximation harmonique (force de rappel proportionnelle à l'élongation), le mouvement des atomes se décrit par la superposition de $3N$ modes propres de

vibration ou modes normaux de vibration ($3N$ degrés de liberté correspondant aux N atomes du cristal). Dans cette approximation, ces modes sont indépendants et quantifiés sous le nom de phonons. Ils se propagent à une fréquence ω et selon un vecteur d'onde \mathbf{q} (dans des systèmes cristallisés, l'invariance par translation fait que \mathbf{q} est défini à l'intérieur de la première zone de Brillouin). Dans la limite où $N \rightarrow \infty$, la fréquence ω varie continuellement avec le vecteur d'onde \mathbf{q} donnant une branche de phonon de relation de dispersion $\omega(\mathbf{q})$. Un cristal contenant r atomes par maille primitive possède $3r$ branches de phonons parmi lesquelles on distingue :

- 3 branches de phonons acoustiques avec la relation de dispersion $\omega(\mathbf{q}) = \mathbf{s} \cdot \mathbf{q}$ pour $\|\mathbf{q}\| \rightarrow 0$ et où \mathbf{s} est la vitesse du son. Au point Γ , ces branches correspondent aux mouvements de translation en phase des atomes du cristal.
- $3(r - 1)$ branches de phonons optiques correspondant à un mouvement plus complexe des atomes.

Ces relations de dispersion peuvent se calculer à partir d'une connaissance détaillée du potentiel électronique dans lequel se meuvent les atomes : potentiel créé par les noyaux des atomes et charges électroniques avoisinantes.

Une description des ferroélectriques displacifs, d'un point de vue microscopique, suggère que les transitions de phase de certains ferroélectriques pouvaient résulter de l'instabilité de l'un des modes normaux de vibration du réseau et être traitées comme un problème de dynamique de réseau.

1.1.1 Le modèle displacif de Cochran

Dans cette section, nous rappelons brièvement le modèle de Cochran dans le cas de composé ionique comme les ABO_3 .

Dans ce cas, le potentiel électronique peut être vu comme la superposition d'une partie courte portée, venant de la répulsion des ions premiers voisins (impénétrabilité des nuages électroniques, associée à une constante de force k^R) et d'une partie longue portée d'origine électrostatique (interaction de Coulomb entre ions, associée à une constante de force k^E), qui correspond à la réaction des moments dipolaires induits par le déplacement initial des ions. En supposant des déplacements atomiques petits, on peut approximer ce potentiel par sa partie quadratique en fonction des déplacements et le calcul des relations de dispersion $\omega(\mathbf{q})$ revient alors à celui des fréquences propres d'oscillateurs harmoniques couplés.

Dans les isolants de type ABO_3 , la transition structurale de type ferroélectrique vient d'une compensation exacte à la température de transition des forces à courte et longue portées. De manière très simplifiée, le mouvement de l'ion B^{x+} selon la direction $[0.0.1]$, qui engendre la ferroélectricité (en réalité, nous verrons avec KNbO_3 que ce sont des déplacements des niobium par rapport à l'oxygène qui l'engendrent) peut se décrire par l'équation de mouvement :

$$m \frac{d^2 z}{dt^2} + (k^R - k^E)z = 0 \quad (1.1)$$

La fréquence du mouvement est alors donnée par :

$$\omega^2 = \frac{k^R - k^E}{m}. \quad (1.2)$$

Il y a stabilité du cristal par rapport au déplacement si $k^R - k^E > 0$. Plus $k^R - k^E$ est grande, plus la fréquence de vibration ω est grande et plus l'amplitude z_0 du mouvement de l'ion B^{x+} est petite. L'instabilité ferroélectrique est due à une compensation entre k^R et k^E . Cette compensation se traduit par une diminution de la fréquence de vibration d'où le concept de mode mou. Plus la température s'approche de T_c , plus cette compensation est effective donc plus la fréquence du mode mou chute. A T_c , le mode se condense, au centre ou en un point de la zone de Brillouin, donnant lieu à un déplacement de la position moyenne d'un ou de plusieurs atomes dans la phase ferroélectrique. On a schématisé ainsi la dynamique des effets précurseurs d'une transition purement displacive.

Il est possible d'être un peu plus quantitatif sur ce mécanisme si on considère que le potentiel, dont dérive la force répulsive à courte portée, est faiblement anharmonique. Ce potentiel est alors :

$$V^R(z) = \frac{k^R}{2}z^2 + \frac{k^A}{2}z^4. \quad (1.3)$$

L'ion B^{x+} subit alors une force répulsive de la forme :

$$F^R(z) = -\frac{\partial V}{\partial z}(z) = -k^R z - k^A z^3. \quad (1.4)$$

Dans l'approximation des faibles anharmonicités, $F^R(z)$ a alors la forme :

$$F^R(z) = -k^R z - k^A \langle z^2 \rangle z. \quad (1.5)$$

En vertu du principe de l'équipartition $\langle z^2 \rangle = kT$, on obtient une force linéaire avec l'élongation, mais dont la constante de proportionnalité λ dépend de la température du bain de phonons :

$$F^R(z) = -(k^R + \lambda T)z. \quad (1.6)$$

L'équation du mouvement est alors :

$$m \frac{d^2 z}{dt^2} + (k^R - k^E + kT)z = 0. \quad (1.7)$$

Il lui correspond une fréquence propre dépendant de la température comme :

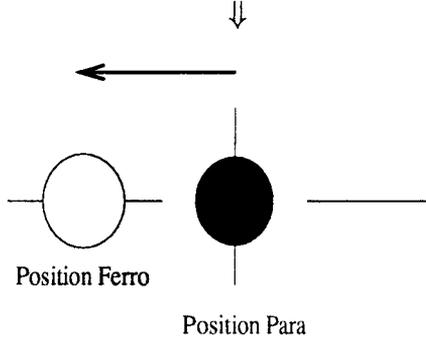
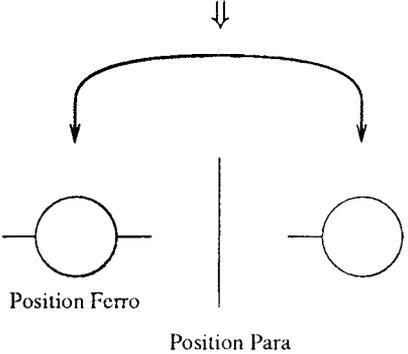
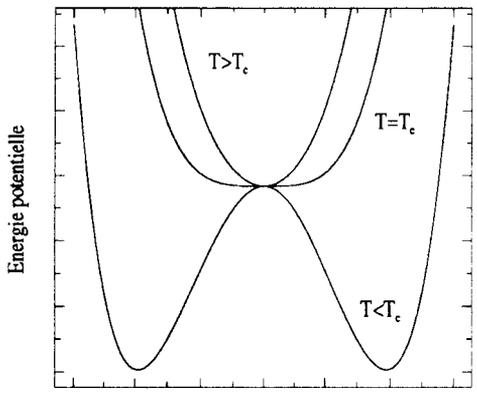
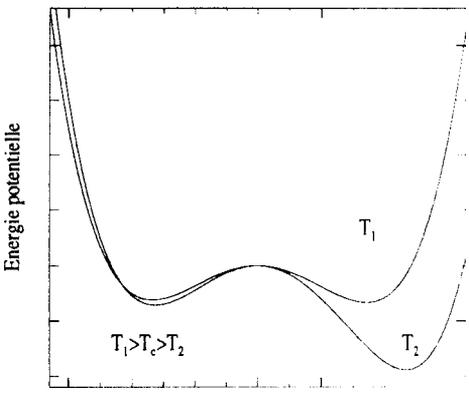
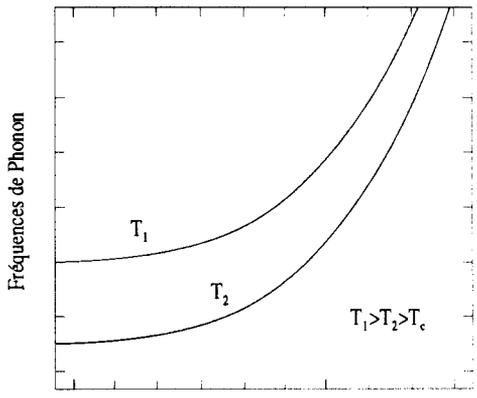
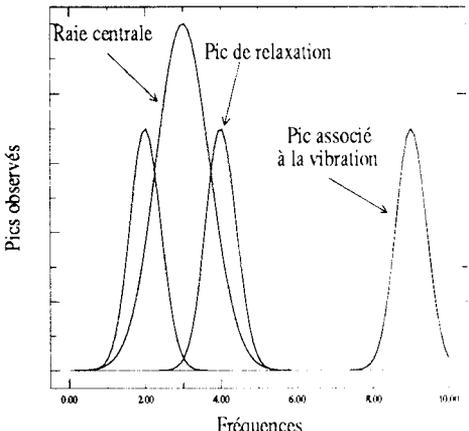
$$\omega_c^2 = \frac{\lambda}{m}(T - T_c) \quad (1.8)$$

qui s'annule à

$$T_c = \frac{k^E - k^R}{\lambda}. \quad (1.9)$$

Sur ce modèle simplifié, on a travaillé avec un atome. En réalité, ce sont des ensembles d'atomes qui bougent en même temps. On travaille alors avec les coordonnées normales des

TAB. 1.1 – Présentation des transitions de phase de types displacif et ordre-désordre dans le cas simple d'un atome qui évolue dans un potentiel à deux puits et de transitions au point Γ .

Transition displacive	Transition Ordre-Désordre
<p>Déplacements d'atomes</p>  <p>Position Ferro</p> <p>Position Para</p>	<p>Déplacements d'atomes</p>  <p>Position Ferro</p> <p>Position Para</p>
Evolution de la courbe de potentiel	Evolution de la courbe de potentiel
 <p>Energie potentielle</p> <p>Coordonnées normales Q</p>	 <p>Energie potentielle</p> <p>Coordonnées normales Q</p>
Courbe de dispersion $\omega(q)$	Spectre Raman observé
 <p>Fréquences de Phonon</p> <p>Vecteur d'onde q</p>	 <p>Pics observés</p> <p>Fréquences</p>

modes de vibration Q , qui expriment le déplacement total des atomes les uns par rapport aux autres. Dans le cas des transitions displacives, $V(Q)$ est faiblement anharmonique et possède, en phase paraélectrique, un seul minimum en $Q = 0$. Le fond du puits de potentiel, plat à la température de Curie T_c , se rétrécit au fur et à mesure que la température augmente, provoquant une stabilisation du mode de vibration en phase paraélectrique, puisque la fréquence de ce dernier est reliée à la courbure de $V(Q)$.

En phase ferroélectrique, $V(Q)$ possède deux puits d'égale profondeur (minima stables correspondant à deux valeurs opposées de la polarisation spontanée), séparés par un maximum centré en $Q = 0$. Au fur et à mesure que la température décroît, la courbure de $V(Q)$, en ces minima, augmente (en même temps que les fréquences des modes de vibration associés) (voir Table 1.1).

1.2 Les transitions ordre-désordre – Le modèle à "huit sites"

Lorsque le cristal est composé d'unités atomiques ou moléculaires désordonnées en phase haute température (pour nous, la phase paraélectrique), la transition de phase résulte de la mise en ordre de ces unités lorsque la température diminue.

Dans ce cas, l'anharmonicité du potentiel électronique est très forte ; la contribution harmonique à $V(Q)$ est négative et la position $Q = 0$ est instable. Dans la configuration la plus simple, $V(Q)$ possède deux minima d'égale profondeur, associés à deux positions possibles d'un atome de la maille, séparés par une barrière de potentiel centrée en $Q = 0$ en phase ferroélectrique comme en phase paraélectrique. La phase haute température présente alors un désordre résultant de l'équiprobabilité d'occupation de deux configurations (voir Table 1.1).

Dans le cas des pérovskites ABO_3 , comme $KNbO_3$ ou $BaTiO_3$, une hypothèse, en faveur de ce point de vue ordre-désordre et proposée par Dougherty *et al.* [10, 11], est fournie par le modèle à "huit sites". Selon ce modèle, la surface d'énergie potentielle électronique possède un maximum pour la phase cubique et 8 minima dégénérés, correspondant à des déplacements des atomes de niobium, selon les quatre grandes diagonales de la maille cubique, qui mènent en définitive à la maille rhomboédrique. Ces huit sites sont occupés avec une même probabilité et cette symétrie est brisée par la baisse de température : 4 sites occupés pour la phase tétragonale, 2 sites pour l'orthorhombique et 1 site pour la rhomboédrique (voir Fig. 1.1).

Du point de vue spectroscopique, le mode de phonon, correspondant à l'oscillation des atomes à l'intérieur de l'un de ces deux puits, ne présente pas de caractère instable à T_c et la partie imaginaire de sa fonction réponse $\chi(\omega)$ présente un pic à la fréquence de phonon correspondante, de part et d'autre de T_c . De plus, la fonction $\chi(\omega)$ présente, à très basse fréquence, un "pic central" associé, dans la plupart des cas, à un phénomène de la forme :

$$\chi(\omega) = \frac{\chi(0)}{1 - i\omega\tau} \quad (1.10)$$

correspondant au saut activé thermiquement de la barrière de potentiel avec un temps de

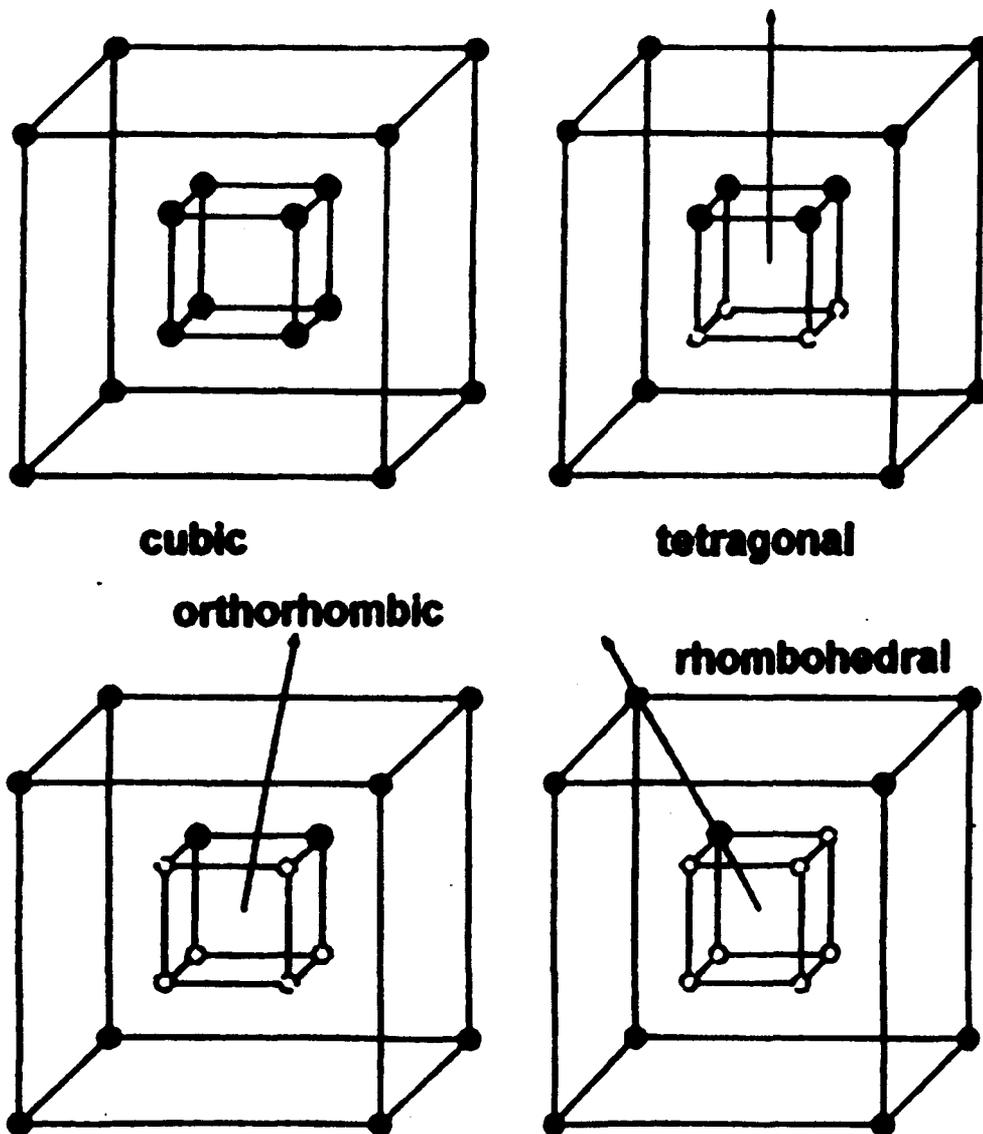


FIG. 1.1 - Le modèle à huit sites. Les sphères sombres indiquent les sites dégénérés pour le niobium dans chaque phase. On note que la symétrie tétragonale stabilise les déplacements du niobium le long de l'axe $[0, 0, 1]$. Donc cette stabilisation est due à l'apparition d'un ordre dans la phase tétragonale.

relaxation τ .

1.3 Le modèle *ab initio*

Cette étude sera réalisée à l'aide de l'hamiltonien Hartree-Fock :

$$\hat{h}_{HF} = \hat{T}_s + \hat{V}_{Ne} + \hat{J} + \hat{K}_{HF}. \quad (1.11)$$

Le traitement de cet hamiltonien, qui se fait implicitement à $T = 0K$, permet de déterminer la surface de potentiel électronique qui est une hypersurface dans l'espace multidimensionnel des configurations géométriques des systèmes d'atomes. Cette surface possède toutes les informations nécessaires à la détermination des états vibrationnels d'une molécule ou d'un cristal (les états vibrationnels "remplissent" de manière quantifiée les puits de potentiel électronique). Dans ce contexte, une configuration géométrique totalement stable correspond à une position énergétique minimum minimorum, soit des dérivées premières nulles, avec la matrice hessienne des dérivées secondes de E_0 positives et définies, soit des fréquences de vibration positives et réelles. Une phase métastable vérifie les mêmes conditions sur les dérivées premières et secondes de l'énergie sauf une (au moins), ce qui signifie que minimum d'énergie n'est pas un minimum absolu. Ainsi, une phase sera instable lorsqu'un extremum de la surface de potentiel est un "saddle point", c'est à dire un point de la surface avec une courbure négative dans une direction particulière. Ceci correspond alors à des fréquences de vibration imaginaires. En recherchant ces fréquences imaginaires dans les différentes phases, nous pouvons ainsi "suivre" la réalisation progressive de celles-ci.

Cette méthode de recherche des instabilités des modes peut se coupler à une méthode directe de calcul de l'énergie relative des différentes phases.

Cependant, comme on ne peut pas décrire toute l'hypersurface, nous nous limiterons à l'étude des phases expérimentalement connues (une étude précise correspondrait à prendre un grand nombre d'atomes de potassium, nobium et oxygène, de tracer toute la courbe de potentiel et d'étudier ainsi toutes les configurations géométriques possibles à travers les 230 groupes de symétrie cristalline et un nombre quelconque Z de motifs moléculaires par maille, Z pouvant aller éventuellement jusqu'à l'infini (milieu totalement désordonné). C'est à dire que si vous êtes sûre que vos petits, arrières-petits, arrière...-petits enfants vont continuer cette étude, vous pouvez vous lancer dans l'aventure).

Cette étude nous permettra d'étudier la structure électronique des différentes phases et leurs énergies relatives.

On recherchera ensuite les instabilités des modes dans les différentes phases. Là aussi, il faudra se limiter. Sur la base des indications expérimentales, nous nous placerons au point Γ de la zone de Brillouin et nous restreindrons les calculs à des portions localisées de la surface de potentiel correspondante, , en l'occurrence, aux directions des modes propres et aux directions correspondant aux différentes relaxations du modèle à "huit sites".

L'étude des fréquences sera réalisée, phonons par phonons, dans les régions où le poten-

tiel est harmonique (autour des distances d'équilibre des phases) : approximation des phonons gelés. Ceci implique que les modes de vibration de symétries différentes ne sont pas couplés. C'est l'anharmonicité, qui fait intervenir des interactions entre tous les modes de vibration de la première zone de Brillouin, qui les couple mais nous n'en tenons pas compte ici.

Chapitre 2

Structures géométrique et électronique de KNbO_3

Ce chapitre présente une étude de la géométrie des différentes phases de KNbO_3 et de leurs structures électroniques. Ce travail a été motivé par les travaux de Cohen et Krakauer [26, 27, 28]. Ils montrent, sur les exemples de BaTiO_3 et PbTiO_3 , deux composés importants de la famille ABO_3 , que la ferroélectricité est due à une hybridation¹ des orbitales $3d$ de l'atome B et les orbitales $2p$ de l'oxygène. De plus, ils suggèrent que la séquence des transitions de phase dépend de la nature de l'atome A. En effet, il s'avère que, au plus l'hybridation A-O est importante, au plus les séquences des transitions sont pauvres. Ainsi, la phase fondamentale de PbTiO_3 ne possède que deux phases observées, cubique et tétragonale, ce qui serait lié à une forte hybridation des orbitales $6s$ du plomb avec les orbitales $2p$ de l'oxygène. Par contre dans BaTiO_3 , qui présente deux phases supplémentaires, comme KNbO_3 , l'atome de barium est complètement ionisé en Ba^{2+} . Aussi, il est intéressant pour la suite du mémoire de présenter les différentes caractéristiques de la structure électronique du niobate de potassium.

2.1 Géométries et énergies relatives des différentes phase de KNbO_3

Le niobate de potassium fait partie de la famille des pérovskites ferroélectriques ABO_3 . Ce composé est paraélectrique à haute température et possède une structure cubique simple (groupe d'espace $Pm\bar{3}m$) avec l'atome de Nb positionné en (0.0,0), l'atome K en (0.5,0.5,0.5) et les oxygènes O_I à O_{III} dans les positions équivalentes à (0.5,0,0) (voir Figure 1). Il présente trois transitions de phase, cubique à tétragonale (418 °C), tétragonale à orthorhombique (225 °C) et orthorhombique à rhomboédrique (-10 °C). La ferroélectricité est due à de faibles déplacements

1. Suivant une tradition établie en physique du solide, et contrairement à sa signification classique en chimie où il se rapporte à un seul centre, nous utiliserons ici le terme "hybridation" pour signifier "caractère partiellement covalent d'une liaison (pouvant être majoritairement ionique) entre deux ions du cristal".

des cations par rapport aux anions qui induisent un moment dipolaire par unité de volume, ou polarisation.

Avant la description de chacune de ces phases, nous allons présenter les bases d'orbitales atomiques et les approximations numériques utilisées pour réaliser les calculs de leurs géométries d'équilibre, énergies relatives et structures électroniques.

2.1.1 Méthodologie

Les différents calculs de cette partie sont réalisés au niveau Hartree-Fock. Les bases d'orbitales atomiques gaussiennes, employées pour cette modélisation et présentées Table 2.1, décrivent uniquement les électrons de valence et sont utilisées avec les pseudopotentiels de Durand-Barthelat [3, 4, 5, 6]. Les exposants et coefficients de contraction de la base ont été déterminés par minimisation de l'énergie de la maille cubique, à l'exception de l'orbitale d de polarisation de l'oxygène, dont le coefficient α a été fixé à 0.85 bohr^{-2} ; en effet, la baisse d'énergie qui résulte de la diminution de α de 0.1 bohr^{-2} par rapport à cette valeur de 0.85 bohr^{-2} est de moins de 1 mhartree . Par contre, la valeur de cet exposant influence beaucoup la différence d'énergie relative entre phase. Comme, il est présenté sur le cas de LiNbO_3 (voir Annexe C), une variation de l'exposant de cette orbitale de l'ordre de 0.2 bohr^{-2} peut entraîner un changement de cette différence de potentiel de 5 mHartree . Or, pour une structure tétragonale, cette orbitale est nécessaire à la stabilisation de la phase ferroélectrique par rapport à la phase paraélectrique en fonction des déplacements du niobate, comme il a été noté dans les différents calculs DFT et plus récemment au niveau Hartree-Fock par Dall'Olio *et al.* [22]. Elle permet en effet de tenir compte de la forte polarisation du nuage électronique de l'oxygène dans la direction de polarisation.

Les calculs sont effectués avec les ITOL 6 8 6 6 17 et un échantillonnage en points k dans les trois directions de l'espace $8 \times 8 \times 8$. Ceci permet d'avoir une convergence en 14 cycles pour une précision sur l'énergie totale à 10^{-7} a.u. prés.

2.1.2 Les énergies relatives des différentes phases

Outre les bases employées, la Table 2.1 présente les énergies relatives des différentes phases.

On peut noter que les trois phases C-T-O ne peuvent être qu'automatiquement bien ordonnées en énergie. En effet, la symétrie de la phase T est sous-groupe d'espace de la symétrie cubique, et celle de la phase O est un sous-groupe d'espace de la phase T, avec un nombre croissant de degrés de liberté pour chaque maille (C-1, T-5, O-7) (donc cela permet au système d'avoir plus de possibilités de trouver une structure géométrique plus favorable énergétiquement). En d'autres termes, une phase cubique est un cas particulier de phase tétragonale et une phase tétragonale est elle-même un cas particulier de phase orthorhombique (voir Fig. 2.1). En général, il existera donc toujours une phase tétragonale (en fait, une infinité) d'énergie plus basse que (ou égale à) celle de la phase cubique, et, une phase orthorhombique (en fait une infinité) d'énergie plus basse (ou égale à) celle de la phase tétragonale. Par contre, la symétrie

TAB. 2.1 – Exposants (en Bohr^{-2}) et coefficients de contraction des Gaussiennes utilisées pour la représentation des orbitales de valence employées avec les pseudopotentiels de Durand-Barthelat [3, 4, 5, 6] - Energies totales électroniques par cellule en a.u. pour chaque phase de KNbO_3 .

Atomes	Orbitales	Bases de Gaussiennes			
		Exposants α en Bohr^{-2}	Coefficients de contraction		
			C_s	C_p	C_d
Nb [Kr] $4d^4 5s^1$	s	1.977384	$9.215800 \cdot 10^{-2}$		
		0.560255	$-3.892010 \cdot 10^{-1}$		
		0.3499	1.		
		0.117036	1.		
	p	1.180904		$2.406700 \cdot 10^{-2}$	
		0.509115		$-1.376660 \cdot 10^{-1}$	
		0.105		1.	
	d	8.99074			$-4.81000 \cdot 10^{-3}$
		1.454349			$1.953100 \cdot 10^{-1}$
		0.825648			$3.149500 \cdot 10^{-1}$
0.369054				1.	
		0.25			1.
K [Ar] $4s^1$	s	0.828730	$3.377000 \cdot 10^{-2}$		
		0.254760	$-3.260560 \cdot 10^{-1}$		
		0.158	1.		
	p	0.30		1.	
O $1s^2 2s^2 2p^4$	s	5.182710	$-1.450000 \cdot 10^{-1}$		
		1.316790	$2.866990 \cdot 10^{-1}$		
		0.50642	1.		
		0.20786	1.		
	p	12.92045		$6.724800 \cdot 10^{-2}$	
		3.041920		$2.7569 \cdot 10^{-1}$	
		0.902045		1.	
		0.259		1.	
	d	0.85			1.
	Energie électronique totale en a.u. des différentes phases de KNbO_3				
Phase Cubique Paraélectrique				-52.400061	
Phase Tétraгонаle Ferroélectrique				-52.421771	
Phase Orthorhombique Ferroélectrique				En fin de détermination	
Phase Rhomboédrique Ferroélectrique				-52.419356	

de la phase rhombohédrique, si elle correspond bien à un sous-groupe de celle de la symétrie de la phase cubique, n'est pas celle d'un sous-groupe de la phase tétragonale ni de la phase orthorhombique, expérimentalement considérée comme la plus stable (phase basse température). Elle ne peut donc pas être *a priori* placée en énergie par rapport à ces deux dernières phases. Les calculs la placent même dans une position énergétiquement moins favorable que la phase tétragonale (son énergie totale est 4 mRy supérieure à l'énergie de la phase tétragonale dans tous les calculs (à comparer au résultat DFT de $\simeq 2$ mRy [33])). Des études *ab initio* ont montré qu'imposer une contrainte tétragonale au système est plus favorable qu'une contrainte rhombohédrique [33]. Cette mauvaise estimation de l'écart énergétique (par exemple entre les phases cubique et tétragonale, l'écart est de 0.02 a.u. (soit une différence de température de 6000 °C)) est d'origine "technique". Une étude en cours sur LiNbO_3 , présentée en Annexe C de la thèse, montre bien qu'il est sûrement impossible de prétendre déterminer avec précision les différences d'énergie potentielle entre phases. Dans ces composés, en effet, selon les pseudo-potentiels et les bases d'orbitales atomiques employés (notamment les exposants de l'orbitale d de polarisation de l'oxygène, des orbitales p de l'oxygène et des orbitales d du niobium), on obtient des écarts énergétiques excessivement différents les uns des autres. Ce point vaut d'être noté: il n'est pas correct de se fonder sur des écarts énergétiques ainsi calculés pour estimer, ne fût-ce que qualitativement, des températures critiques de transitions de phases.

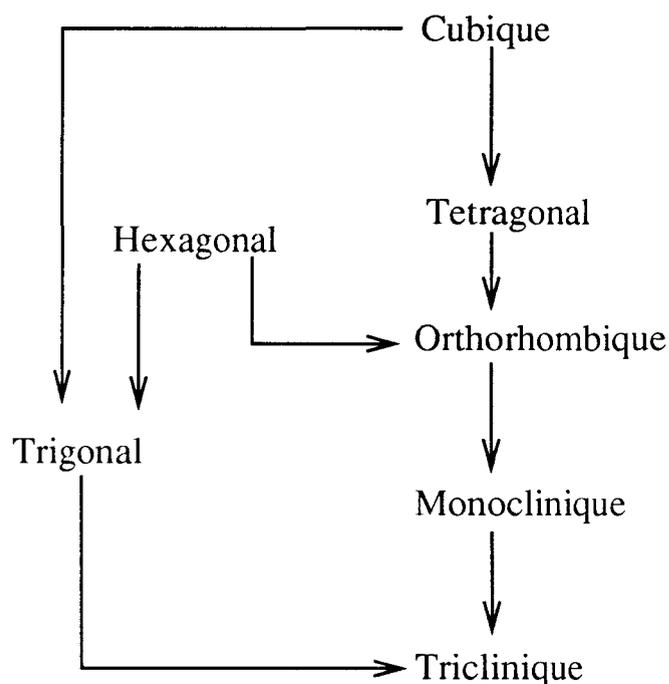


FIG. 2.1 – Hiérarchie des symétries des sept réseaux de Bravais. La maille rhombohédrique est un cas particulier de maille trigonale.

2.1.3 La géométrie des différentes phases

Les tableaux 2.2 et 2.3 présentent les paramètres des réseaux cristallins calculés au niveau HF. On peut noter que les distances interatomiques sont bien rendues ($\simeq \pm 2\%$ d'erreur au maximum par rapport aux distances expérimentales). Cette optimisation est nécessaire pour une bonne description du potentiel autour du minimum de l'énergie qui sert, on le rappelle, à la détermination des fréquences (voir article du chapitre 1 de la thèse).

2.2 La structure électronique de KNbO_3

2.2.1 La répartition des charges de Mulliken

Le tableau 2.4 présente l'analyse de populations électroniques de Mulliken totales (Z) ou partielles (Z_{OA} : répartition de charges entre les différentes symétries angulaires atomiques de base) et la figure 2.2 montre la répartition des charges dans chaque phase. On précise que les charges de Mulliken donnent des tendances et ne sont qu'une façon parmi d'autres d'attribuer une charge à un centre, la notion de charge n'étant d'ailleurs pas quantitativement claire quand il s'agit de partitionner un nuage électronique global [37].

Les analyses de populations de Mulliken montrent que le potassium est complètement ionisé tandis que les ionicités du niobium et de l'oxygène (qui sont normalement Nb^{5+} et O^{2-}) sont affaiblies (Nb^{3+} et $\text{O}^{1.3-}$). De plus, la population des liaisons Nb-O est de l'ordre de plus de $0.1|e|$, caractéristique d'une liaison majoritairement ionique présentant une covalence marquée ("hybridée"). Par contre, les populations des liaisons Nb-K, K-O, O-O sont quasiment nulles, ce qui est caractéristique des liaisons purement ioniques. Ceci rend bien compte de la nature ionique-covalente de KNbO_3 [38] et concorde avec les résultats obtenus, également au niveau HF, par Dall'Olio *et al.* [22].

Les figures 3 montrent bien la distorsion du nuage électronique dans les phases cubique et tétragonale autour de la liaison Nb-O. De plus, le nombre de charges attribué à chaque orbitale (Table 2.4) indique qu'elle résulte d'une forte hybridation $4d_{\text{Nb}}-2p_{\text{O}}$ qui va en s'amplifiant lors des transitions de phase C-T-O-R. On notera que, en s'ionisant dans le cristal, le niobium a perdu préférentiellement ses électrons s (et un électron d) pour donner une configuration Nb^{3+} ($[\text{Kr}] 4d^2$).

Cette étude de la répartition des charges peut être complétée par la présentation des structures en bandes d'énergie et les densités d'états par énergie.

2.2.2 Les structures en bandes d'énergie et les densités d'états électroniques

Les figures 2.3 et 2.4 montrent les structures en bandes d'énergie électronique de valence et les densités d'états électroniques (totales et partielles) de KNbO_3 .

Les structures en bandes d'énergies électroniques peuvent être comparées avec les structures obtenues en DFT [36]. Comme il est bien connu, les calculs DFT sous-estiment les gaps d'envi-

TAB. 2.2 – Constantes de réseau et distances interatomiques déterminées au niveau Hartree-Fock. Les résultats expérimentaux sont donnés pour comparaison pour les mailles primitives.

		Phase Rhombohédrique	Phase Orthorhombique	Phase Tétragonale	Phase Cubique
Groupe d'espace		R3m	Amm2	P4mm	Pm3m
Expérience (Hewat [34] et [35])					
Température de mesures		-43 °C	22 °C	270 °C	435 °C
Constante de réseau en Å	a	4.016	3.973	3.997	4.022
	b	4.016	4.036	3.997	4.022
	c	4.016	4.036	4.063	4.022
Angle caractéristique en degrés		$\alpha = \beta = \gamma$ = 89.817	$\alpha = 89.739$, $\beta = \gamma = 90$	90	90
Distances entre atomes premiers voisins en Å	$d_{\text{Nb-K}}$	3.407	3.547	3.427	3.446
	$d_{\text{Nb-O}_I}$	1.886	1.997	1.869	2.011
	$d_{\text{Nb-O}_{II}}$	-	1.874	2.006	-
	$d_{\text{K-O}_I}$	2.739	2.731	2.827	2.844
	$d_{\text{K-O}_{II}}$	-	2.781	2.795	-
Résultats des calculs					
Constante de réseau en Å	a	4.119		4.024	4.037
	b	4.119		4.024	4.037
	c	4.119		4.199	4.037
Angle caractéristique en degrés		$\alpha = \beta = \gamma$ = 89.429		90	90
Distances entre atomes premiers voisins en Å	$d_{\text{Nb-K}}$	3.416		3.660	3.496
	$d_{\text{Nb-O}_I}$	1.836		1.725	2.019
	$d_{\text{Nb-O}_{II}}$	-		2.030	-
	$d_{\text{K-O}_I}$	2.790		2.857	2.855
	$d_{\text{K-O}_{II}}$	-		2.798	-

TAB. 2.3 – Positions des atomes dans les différentes phases de KNbO_3 (en termes de constantes de réseau) déterminées par diffusion neutronique [34, 35] et optimisées au niveau Hartree-Fock. L'atome Nb, dans chaque cas, est positionné à l'origine (0,0,0).

Atomes	a	b	c		Δ Exp.	Δ Calc.
Phase cubique						
K	0.5	0.5	0.5		-	-
O _I	0.	0.	0.5		-	-
O _{II}	0.	0.5	0.		-	-
O _{III}	0.5	0.	0.		-	-
Phase tétragonale						
K	0.5	0.5	$0.5 + \Delta c_K$	$\Delta c_K :$	0.023	0.028
O _I	0.	0.	$0.5 + \Delta c_{O_I}$	$\Delta c_{O_I} :$	0.040	0.089
O _{II}	0.	0.5	$0. + \Delta c_{O_{II}}$	$\Delta c_{O_{II}} :$	0.042	0.064
O _{III}	0.5	0.	$0. + \Delta c_{O_{III}}$	$\Delta c_{O_{III}} :$	0.042	0.064
Phase Orthorhombique						
K	0.5	0.	$0.5 + \Delta c_K$	$\Delta c_K :$	0.0138	
O _I	0.	0.	$0.5 + \Delta c_{O_I}$	$\Delta c_{O_I} :$	0.0364	
O _{II}	0.	$0.25 + \Delta b_{O_{II}}$	$0.75 + \Delta c_{O_{II}}$	$\Delta b_{O_{II}} = \Delta b_{O_{III}} :$	-0.0024	
O _{III}	0.5	$0.75 - \Delta b_{O_{III}}$	$0.75 + \Delta c_{O_{III}}$	$\Delta c_{O_{II}} = \Delta c_{O_{III}} :$	0.0342	
Phase rhombohédrique						
K	$0.5 + \Delta c_K$	$0.5 + \Delta c_K$	$0.5 + \Delta c_K$	$\Delta c_K :$	0.112	0.0226
O _I	$0. + \Delta a_O$	$0. + \Delta a_O$	$0.5 + \Delta c_O$	Pour chaque O :		
O _{II}	$0. + \Delta a_O$	$0.5 + \Delta c_O$	$0. + \Delta a_O$	$\Delta a_O :$	0.0305	0.0432
O _{III}	$0.5 + \Delta c_O$	$0. + \Delta a_O$	$0. + \Delta a_O$	$\Delta c_O :$	0.0308	0.0584

TAB. 2.4 – Analyses de population de Mulliken pour les orbitales de valence et les quatres phases de KNbO_3 . Z est la charge de Mulliken attribuée à chaque atome en nombre d'électrons et Z_{OA} est la charge de Mulliken partielle attribuée à chaque symétrie angulaire atomique.

Atomes	Z	OA	Z_{OA}	Z	OA	Z_{OA}
Phase cubique			Phase rhombohédrique			
Nb		s	0.082		s	0.064
[Kr] 4d ⁴ 5s ¹	1.969	p	0.034	2.182	p	0.104
		d	1.853		d	2.014
O_I		s	1.943		s	1.948
[He] 2s ² 2p ⁴	7.331	p	5.386	7.258	p	5.305
		d	0.002		d	0.005
K	0.038	s	0.037	0.045	s	0.042
[Ar] 4s ¹		p	0.001		p	0.003
Charges de Mulliken attribuées à chaque liaison atomique			Charges de Mulliken attribuées à chaque liaison atomique			
Nb – O_I			0.106	Nb – O_I		0.156
Nb – K			0.	Nb – K		0.001
K – O_I			0.003	K – O_I		0.003
O_I – O_I			-0.009	O_I – O_I		-0.008
Phase tétragonale			Phase orthorhombique			
Nb		s	0.077		s	
	2.170	p	0.114		p	
		d	1.979		d	
O_I		s	1.931		s	
	7.064	p	5.123		p	
		d	0.010		d	
O_{II}		s	1.943		s	
	7.362	p	5.417		p	
		d	0.002		d	
K	0.041	s	0.039		s	
		p	0.002		p	
Charges de Mulliken attribuées à chaque liaison atomique			Charges de Mulliken attribuées à chaque liaison atomique			
Nb – O_{III-z}			0.128	Nb – O_{III}		
Nb – $O_{I-II-xy}$			0.117	Nb – O_{I-II}		
Nb – K			0.	Nb – K		
K – O_I			0.003	K – O_I		
O_I – O_{II}			-0.006	O_I – O_{II}		

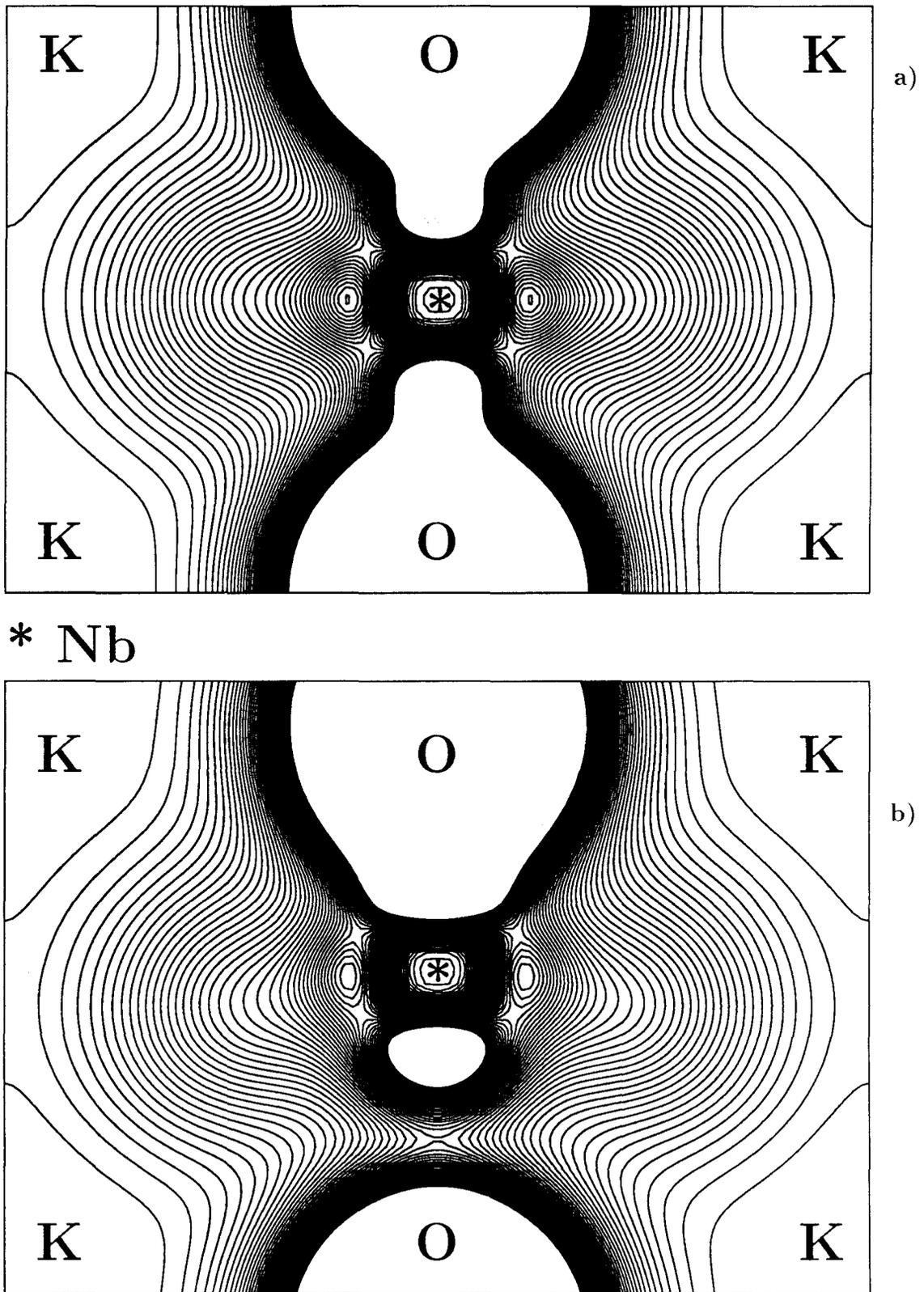


FIG. 2.2 – Distribution des charges électroniques de valence de KNbO_3 dans le plan $(1, 1, 0)$. Les courbes les plus proches des noyaux correspondent à une densité de $0.05 e.\text{Bohr}^{-3}$ et elles sont séparées d'un pas de $0.001 e.\text{Bohr}^{-3}$. a) pour la phase cubique - b) pour la phase tétragonale.

ron 50% tandis que les calculs HF les surestiment d'un facteur 2 à 3. Par exemple, pour la phase cubique, le gap DFT est de 1.3eV et le gap HF est de 9.5 eV, alors que le gap expérimental est de 3.3 eV.

Ces graphes montrent que les courbes de dispersion sont symétriques le long des directions ΓZ et ΓX pour la maille cubique (cela correspond aux axes z et x dans l'espace réel), alors que ce n'est plus le cas le long de ΓZ dans les phases tétragonale, orthorhombique et rhomboédrique. En effet, cette asymétrie est liée à la polarisation qui naît dans cette direction lors de la transition ferroélectrique [38]. De plus, cette transition vers des phases ferroélectriques moins symétriques induit des levées de dégénérescence et des déplacements des niveaux d'énergie de valence.

Les densités d'états (Fig. 2.4) indiquent que ces bandes de valence sont composées d'une forte hybridation des orbitales $4d_{\text{Nb}}-2p_{\text{O}}$. Si on couple ces données avec les données des charges de Mulliken pour ces orbitales, on peut conclure que la liaison Nb-O résulte de cette forte hybridation qui va en s'amplifiant lors des transitions de phase C-T-O-R. C'est cette hybridation qui est responsable de la ferroélectricité dans KNbO_3 et influence toutes les propriétés de ce solide. Elle est la cause de l'"instabilité ferroélectrique" qui mène à la séquence de transitions de phases de ce composé.

Nous pouvons ajouter que les caractéristiques indiquées par Cohen et Krakauer [26, 27, 28] sur divers composés présentant ces transitions sont également vérifiées pour KNbO_3 . En effet, l'atome de potassium est complètement ionisé et la liaison Nb-O présente une hybridation $d-p$. De plus, il s'avère que la bonne modélisation de la polarisation de l'oxygène est cruciale pour ces transitions. Effectivement, on observe bien dans KNbO_3 une succession de phases analogue à celle de BaTiO_3 . En conséquence, sans pour cela être une preuve définitive, nos résultats sur KNbO_3 apportent une confirmation des conditions suggérées par Cohen et Krakauer pour prédire les différents comportements en température des composés ABO_3 en fonction de leurs propriétés chimiques, à savoir pour l'existence de trois transitions de phase comme dans le cas de BaTiO_3 : atome A complètement ionisé et existence d'une forte hybridation $d_B - p_{\text{O}}$.

Maintenant que la structure électronique de KNbO_3 est décrite, nous allons présenter l'étude de ses transitions de phase.

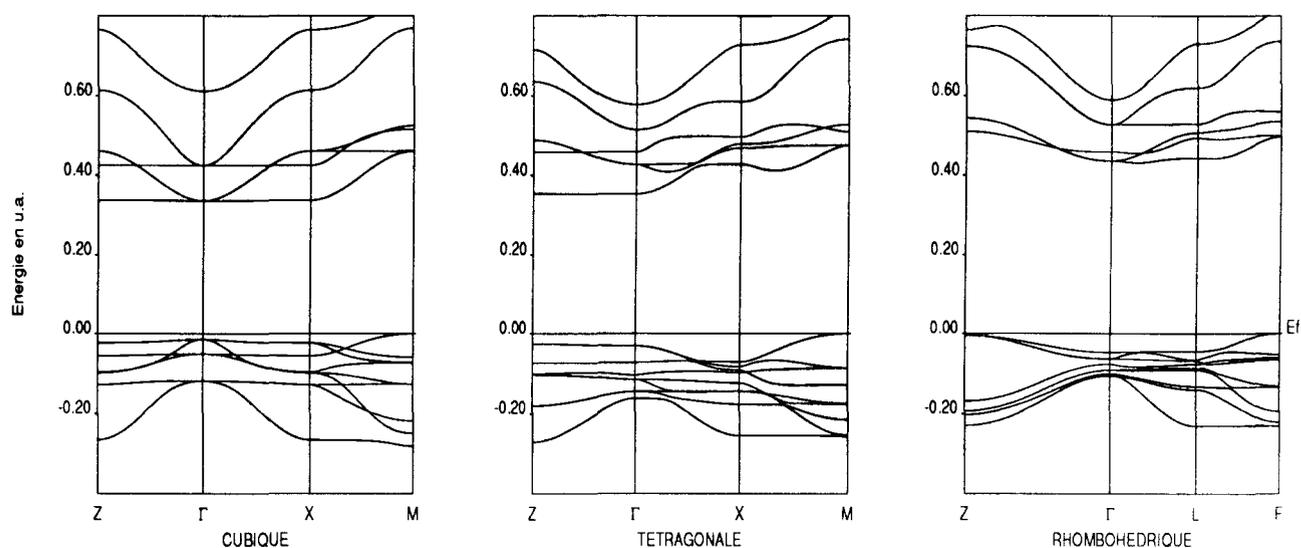


FIG. 2.3 – Structures en bandes d'énergies électroniques de valence de KNbO_3 pour les phases cubique, tétragonale et rhombohédrique.

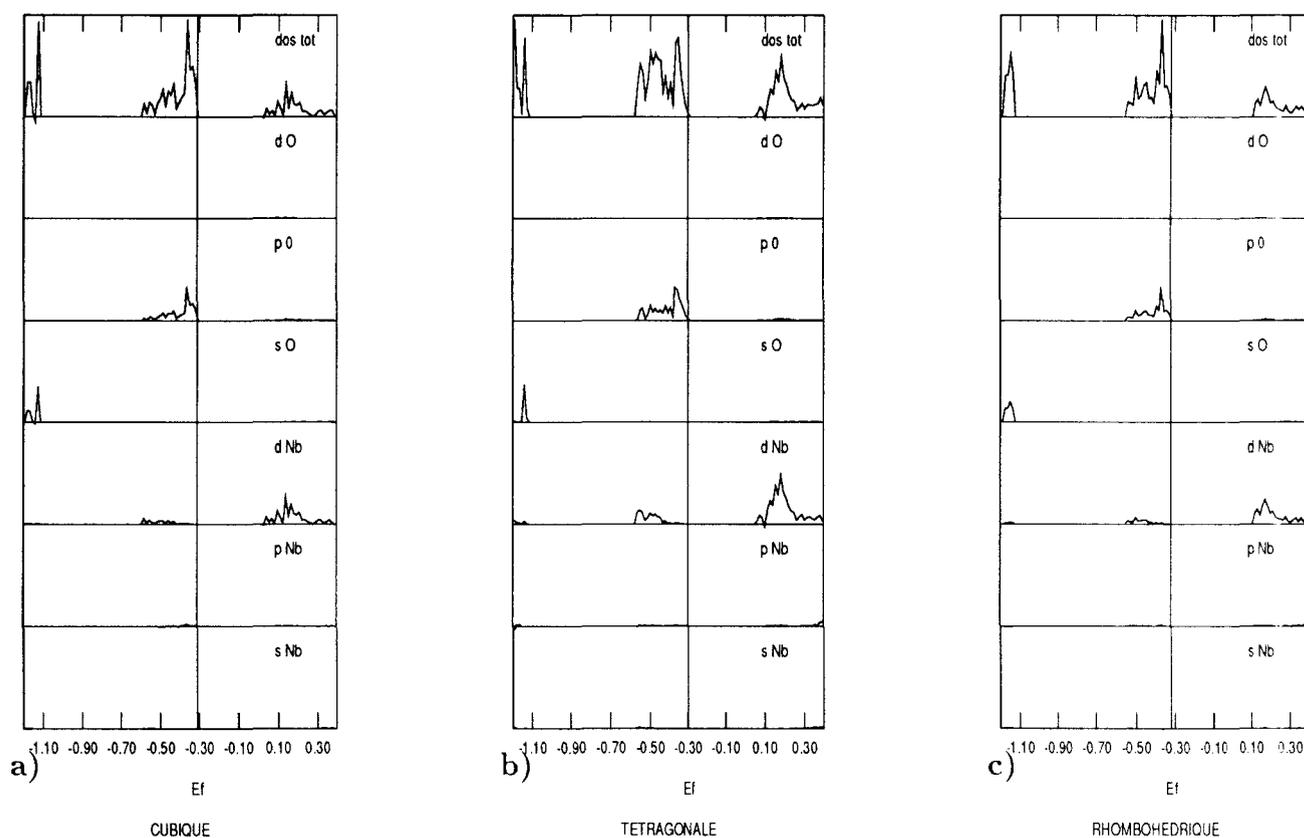


FIG. 2.4 – Projection sur les symétries angulaires atomiques du Nb et O dans chaque phase de KNbO_3 des densités d'états. a) pour la phase cubique - b) pour la phase tétragonale - c) pour la phase rhombohédrique.

Chapitre 3

Modes de vibration et relaxation des atomes : vecteurs de l'étude des transitions de phase de KNbO_3

Ce chapitre expose l'étude des transitions de phase de KNbO_3 selon la méthodologie présentée au chapitre 1 de cette seconde partie. Cette étude est basée sur l'analyse de la surface de potentiel électronique qui, on le rappelle, est une hypersurface dans l'espace multidimensionnel des configurations géométriques des atomes et qui possède toutes les informations nécessaires à la détermination des états vibrationnels d'une molécule ou d'un cristal. Seules les coupes de cette hypersurface selon les modes de vibration et les directions de relaxation du modèle à huit sites sont considérées (cf chapitre 1.2).

Dans un premier temps, nous présenterons les résultats obtenus sur les fréquences de vibration, et, dans un deuxième temps, les résultats obtenus en considérant les relaxations des atomes du modèle à huit sites.

3.1 Etude des fréquences de vibration

3.1.1 Méthodologie

Les modes mous de vibration expérimentalement connus associés aux transitions de phase de KNbO_3 se trouvent en centre de zone de Brillouin. Ainsi, la méthode présentée ci-dessous ne s'applique qu'aux calculs des fréquences en centre de zone de Brillouin et est la même que celle dans le chapitre 1 de la première partie.

En centre de zone de Brillouin, qui correspond aux vibrations où chacun des atomes de la cellule unité de référence vibre en phase avec leurs correspondants des autres cellules, le calcul

des vibrations s'effectue en résolvant l'équation séculaire [1]:

$$\left| \mathbf{G} \mathbf{F} - \omega^2 \right| = 0 \quad (3.1)$$

avec

- ω : les fréquences recherchées
- \mathbf{G} : la matrice de l'énergie cinétique donnée par :

$$\mathbf{G} = \mathbf{D} \mathbf{D}^T \quad (3.2)$$

où $\mathbf{D}_{ij} = \mathbf{B}_{ij} \cdot m_j^{-1}$ avec \mathbf{B} la matrice des déplacements propres des atomes et m_j la masse atomique de l'atome j

- \mathbf{F} : la matrice des constantes de force.

Pour déterminer les vecteurs propres des modes normaux en fonction des déplacements des atomes, on fait appel à la théorie des groupes. Celle-ci permet de déterminer la symétrie des différents modes. Pour cela, il est nécessaire de faire la décomposition en représentations irréductibles de la représentation matricielle [39] associée au déplacement des différentes particules et ainsi déterminer les éléments de la matrice dynamique en effectuant les déplacements d'atomes dans l'approximation des "électrons gelés" ; c'est à dire, dans les approximations du potentiel harmonique, où les modes de symétries différentes ne sont pas couplés, et où les atomes vibrent selon des modes indépendants les uns des autres. La matrice des constantes de force K est déterminée dans l'approximation des potentiels harmoniques, en ajustant la variation d'énergie E en fonction des déplacements propres u par une fonction polynomiale. Les constantes de force diagonales sont les coefficients des termes quadratiques du développement de $E(u)$. Les constantes de force associées au couplage des modes de même symétrie u_1 et u_2 sont les coefficients des termes quadratiques du développement de $E(u_1, u_2)$. Ensuite, la matrice \mathbf{GF} 3.1 est diagonalisée, donnant ainsi les fréquences de vibration.

Les vecteurs des déplacements u absolus sont présentés pour chaque phase et pour chaque opération de symétrie en fonction des déplacements des atomes x dans les tableaux ci-dessous. Nous ne donnons pas les translations d'ensemble des atomes qui ont une fréquence nulle au point Γ :

– pour la maille cubique: 4 modes de vibration triplement dégénérés en x, y, z .

TAB. 3.1 – Déplacements absolus des atomes dans la maille cubique utilisés pour le calcul des fréquences

	Nb	K	O _I	O _{II}	O _{III}
F_{1u}	3	0	-1	-1	-1
F_{1u}	0	3	-1	-1	-1
F_{1u}	0	0	2	-1	-1
F_{2u}	0	0	0	1	-1

– pour la maille tétragonale: 8 modes de vibration de symétrie E doublement dégénérés suivant x, y , et, A_1 et B_1 suivant z .

TAB. 3.2 – Déplacements absolus des atomes dans la maille tétragonale utilisés pour le calcul des fréquences

	Nb	K	O _I	O _{II}	O _{III}
A_1	2	0	0	-1	-1
A_1	0	2	0	-1	-1
A_1	0	0	2	-1	-1
B_1	0	0	0	1	-1
E	2	0	0	-1	-1
E	0	2	0	-1	-1
E	0	0	2	-1	-1
E	0	0	0	1	-1

- pour la maille orthrhombique: 12 modes de vibration de symétrie A_1 , A_2 , B_1 et B_2 .

TAB. 3.3 – Déplacements absolus des atomes dans la maille orthorhombique utilisés pour le calcul des fréquences

	Nb	K	O _I	O _{II}	O _{III}
$A_1 \parallel [0, 0, 1]$	2	0	0	-1	-1
$A_1 \parallel [0, 0, 1]$	0	2	0	-1	-1
$A_1 \parallel [0, 0, 1]$	0	0	2	-1	-1
$A_1 \parallel [0, 1, 0]$	0	0	0	1	-1
$A_2 \parallel [1, 0, 0]$	0	0	0	1	-1
$B_1 \parallel [0, 1, 0]$	2	0	0	-1	-1
$B_1 \parallel [0, 1, 0]$	0	2	0	-1	-1
$B_1 \parallel [0, 1, 0]$	0	0	2	-1	-1
$B_1 \parallel [0, 0, 1]$	0	0	0	1	-1
$B_2 \parallel [1, 0, 0]$	2	0	0	-1	-1
$B_2 \parallel [1, 0, 0]$	0	2	0	-1	-1
$B_2 \parallel [1, 0, 0]$	0	0	2	-1	-1

- pour la maille rhomboédrique: 8 modes de vibration dont 4 modes E doublement dégénérés.

TAB. 3.4 – Déplacements absolus des atomes dans la maille rhomboédrique utilisés pour le calcul des fréquences. Ceux-ci sont exprimés dans un repère orthonormé.

	Nb			K			O _I			O _{II}			O _{III}		
	x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z
A_1			3			0			-1			-1			-1
A_1			0			3			-1			-1			-1
A_1	0		0			$\frac{1}{\sqrt{3}}$			$-\frac{1}{2\sqrt{3}}$	0.5		$-\frac{1}{2\sqrt{3}}$	-0.5		
A_2	0		0			$\frac{1}{\sqrt{3}}$			-0.5	$-\frac{1}{2\sqrt{3}}$		0.5	$-\frac{1}{2\sqrt{3}}$		
E	3		0			-1			-1			-1			
E	0		3			-1			-1			-1			
E	0		0			$\frac{1}{\sqrt{3}}$			$-\frac{1}{2\sqrt{3}}$	-0.5		$-\frac{1}{2\sqrt{3}}$	0.5		
E		0			0			2				-1			-1

Les vecteurs propres des modes de vibration, présentés dans la suite, sont obtenus après diagonalisation de la matrice dynamique et correspondent aux déplacements de chaque atome multipliés par la racine carrée de leur masse.

3.1.2 Les résultats de l'étude des modes de vibration

Les résultats de la description des modes de vibration et des calculs de fréquences sont présentés Tables 3.5, 3.6, 3.7, 3.8.

Ces résultats montrent la bonne fiabilité des calculs Hartree-Fock dans la modélisation des modes de vibration sauf une ou deux exceptions. Les fréquences sont en effet convenablement rendues et les vecteurs propres Hartree-Fock sont assez comparables à ceux des calculs DFT antérieurs. Notamment ces calculs montrent bien que les modes instables sont dûs à un déplacement des atomes de niobium par rapport au reste du cristal et permettent un suivi des fréquences au cours des transitions c'est à dire leurs levées successives de dégénérescence. En effet, nous notons une levée de dégénérescence des modes à chaque transition. Chaque vibration instable, selon les trois directions de l'espace dans la phase cubique, se stabilise dans une direction à chaque transition jusqu'à devenir complètement stable dans la phase rhomboédrique. Notons cependant que le poids des déplacements du potassium est légèrement surestimé par rapport aux calculs DFT. Ceci résulte peut être du fait que les constantes de force, et donc les constantes de couplage entre modes de vibration de même symétrie, sont surestimées au niveau HF.

Les résultats montrent bien que la phase rhomboédrique est la plus stable: elle ne possède aucune fréquence imaginaire (précisons que des variations sur les angles inférieures à la précision expérimentale, c'est à dire 0.01 degré, donnent au niveau de nos calculs une phase triclinique plus stable). De plus, tous les modes instables sont bien représentés en symétrie et en déplacement d'atomes.

A ce stade, ces calculs sont compatibles avec l'hypothèse du modèle displacif des transitions de phase du KNbO_3 sans pour cela s'opposer à un caractère ordre-désordre mineur.

3.2 L'étude des relaxations des atomes dans les directions du modèle à "huit sites"

Le modèle à "huit sites" est totalement ordre-désordre. Dans le cadre de ce modèle exposé au chapitre I de cette seconde partie, nous avons ensuite étudié les relaxations des atomes Nb dans la direction $[1,1,1]$ pour le cube, $[1,1,0]$ pour la phase tétragonale et $[1,0,0]$ pour la phase orthorhombique. Il apparaît bien des puits de potentiel qui mènent à une maille rhomboédrique (voir figure 3.1). Dans le cas cubique, ces puits sont plus profonds que les puits associés au mode instable T_{1u} . Or cette dernière vibration entraîne des relaxations de la maille cristalline qui offrent des configurations géométriques plus stables [40, 41] tétragonales. La figure 3.2 a) montre bien que les déformations tétragonales stabilisent les modes de vibration en deça des puits de relaxation. Cela est somme toute logique car la phase tétragonale est énergétiquement plus favorable que la phase rhomboédrique. Nous ne définissons qu'un chemin particulier pour l'atteindre (la figure 3.2 b) en montre un autre). Ces relaxations ont été mises en évidence expérimentalement par des études de la pression sur les transitions de phase [42].

La figure 3.3 montre que ces puits de relaxation perdent en profondeur au fur et à mesure

que les transitions s'effectuent à la faveur des puits associés aux modes de vibration instables. Nous avons remarqué précédemment (chapitre II) que les liaisons Nb-O, responsables de " l'instabilité ferroélectrique ", c'est à dire de l'existence d'un axe privilégié pour la dynamique des transitions de phase, se fortifient à l'image d'un ressort dont on augmenterait la constante de raideur. Ceci provoque une augmentation de la polarisation de KNbO_3 selon l'axe $[1,1,1]$ de la maille rhomboédrique dont l'effet est de stabiliser cette phase [43].

Ces résultats montrent que les transitions de phase ont potentiellement un caractère displacif et ordre-désordre. Mais au vu de l'atténuation importante des puits de potentiel associés aux relaxations des atomes de niobium en faveur des puits associés aux modes de vibration lors des transitions, nous pouvons conclure que celles-ci possèdent un caractère displacif plus prononcé. Malheureusement, il est impossible de réellement trancher entre les deux modèles : en effet, ceux phénomènes interviennent simultanément lors de ces transitions. Aussi, pour compléter cette étude, il serait intéressant de déterminer les taux d'occupation des états vibrationnels de ce système et ainsi étudier les phénomènes de transition entre les puits qui pourraient se produire.

TAB. 3.5 – Fréquences des phonons transverses optiques calculées en centre de zone de Brillouin pour la phase cubique de KNbO_3 (en cm^{-1}).

Mode	Ce travail	LAPW ^a	LAPW ^b	LMTO ^c	PW ^d	Exp.		
T_{1u}	555 ⁱ	197 ⁱ	115 ⁱ	203 ⁱ	143 ⁱ	instable		
T_{1u}	177	170	168	193	188	198 ^e	207 ^f	204 ^g
T_{1u}	563	473	483	483	506	521 ^e	522 ^f	511 ^g
T_{2u}	276	243	266	234	-	280 ^h		

^{a,b,c,d} Résultats de différents calculs DFT [46, 14, 15, 47]

^e Réflectivité infrarouge à 710 K [8]

^f Réflectivité infrarouge à 740 K [48]

^g Réflectivité infrarouge à 1180 K [8]

^h Réflectivité infrarouge à 585 K [8].

TAB. 3.6 – Fréquences transverses optiques et vecteurs propres calculés en centre de zone de Brillouin pour la phase cubique - Entre parenthèses les résultats de calculs DFT [15, 46] sont donnés pour comparaison.

Mode	Freq. en cm^{-1}	Vecteurs propres				
		Nb	K	O _I	O _{II}	O _{III}
T_{1u}	555 ⁱ	0.49	0.13	-0.32	-0.32	-0.74
LMTO [15]		(0.67)	(-0.32)	(-0.29)	(-0.29)	(-0.53)
LAPW [46]		(0.59)	(-0.01)	(-0.42)	(-0.42)	(-0.55)
T_{1u}	177	0.47	-0.87	0.06	0.06	0.11
LMTO [15]		(0.12)	(-0.81)	(0.36)	(0.36)	(0.27)
LAPW [46]		(0.37)	(-0.88)	(0.18)	(0.18)	(0.15)
T_{1u}	563	-0.15	0.08	0.55	0.55	-0.60
LMTO [15]		(-0.14)	(0.13)	(0.45)	(0.45)	(-0.75)
LAPW [46]		(-0.08)	(0.02)	(0.46)	(0.46)	(-0.76)
T_{2u}	276	0.	0.	1.	-1	0.
LMTO [15]		(0.)	(0.)	(1.)	(-1.)	(0.)
LAPW [46]		(0.)	(0.)	(1.)	(-1.)	(0.)

TAB. 3.7 – Fréquences transverses optiques en cm^{-1} et vecteurs propres calculés en centre de zone de Brillouin pour la phase tétragonale - Les résultats DFT [15] entre parenthèses sont donnés pour comparaison.

Mode	Freq.	Vecteurs propres					Exp. ^a	Exp. ^b	Exp. ^c
		Nb	K	O _I	O _{II}	O _{III}			
A ₁	182	-0.20	-0.93	0.12	0.12	0.24	190		200
[0, 0, 1]	(167)	(0.45)	(-0.88)	(0.12)	(0.12)	(0.05)			
	505	-0.54	0.32	0.51	0.51	0.28	295	275	280
	(330)	(-0.49)	(-0.08)	(0.61)	(0.61)	(0.09)			
	725	-0.15	0.09	0.33	0.33	-0.87	600		600
	(607)	(0.20)	(0.09)	(0.16)	(0.16)	(-0.95)			
B ₁	294			1.	-1.				290
[0, 0, 1]	(248)			(1.)	(-1.)				
E	203i	0.61	-0.36	-0.52	-0.39	-0.27			instable
[1, 0, 0]	(166i)	(0.67)	(-0.35)	(-0.52)	(-0.34)	(-0.21)			
	195	0.06	-0.84	0.24	0.19	0.47	199	193	190
	(188)	(0.10)	(-0.80)	(0.28)	(0.34)	(0.40)			
	379	-0.10	0.30	-0.10	-0.62	0.71	280		285
	(234)	(0.00)	(-0.10)	(0.02)	(-0.64)	(0.76)			
	544	-0.02	0.01	0.82	-0.47	-0.31	518		590
	(456)	(-0.14)	(0.13)	(0.75)	(-0.48)	(-0.41)			

^a : Spectroscopie infrarouge à 585 °K [8]

^b : Spectroscopie à neutron à 518 °K [49]

^c : Spectroscopie Raman à 543 °K [50]

 TAB. 3.8 – Fréquences en cm^{-1} et vecteurs propres associés aux modes transverses optiques de la phase rhomboédrique calculés en centre de zone de Brillouin - Nous ne disposons pas de données expérimentales ni ab initio pour cette phase permettant une comparaison.

Mode	Freq.	Vecteurs propres en coordonnées cartésiennes														
		Nb			K			O _I			O _{II}			O _{III}		
		x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z
A ₁	455			0.42			0.31			-0.49			-0.49			-0.49
A ₁	145			0.56			-0.83			-0.02			-0.02			-0.02
A ₁	425						0.58			-0.29	0.5		-0.29	-0.5		
A ₂	386								0.58	-0.5	-0.29		0.5	-0.29		
E	367	0.43			0.28					-0.49			-0.49			-0.49
E	141	-0.55			0.84					-0.002			-0.002			-0.002
E	702						0.58			-0.29	-0.5		-0.29	0.5		
E	421									0.82			-0.41			-0.41

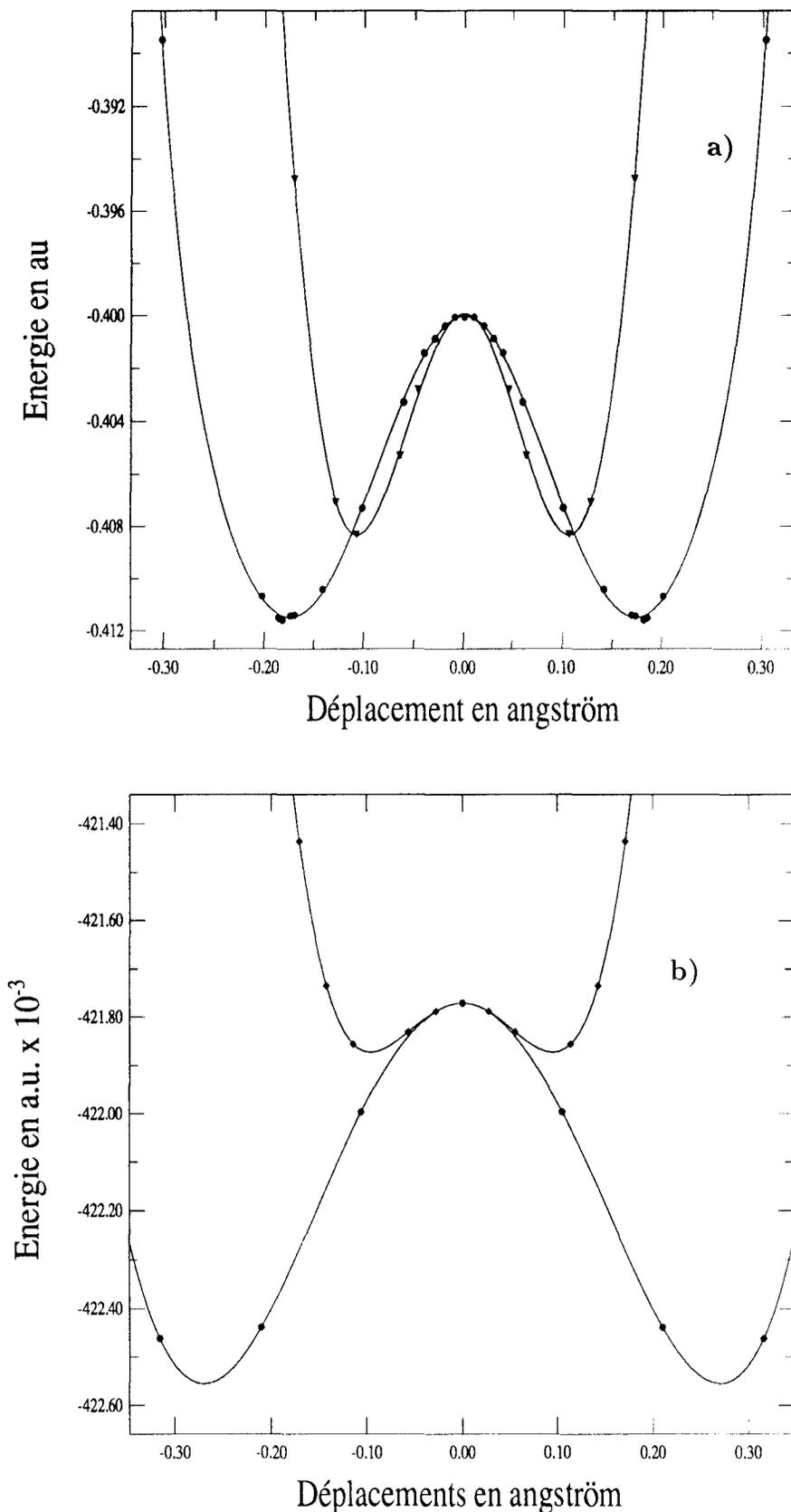


FIG. 3.1 – Comparaison des puits de potentiel électronique associés aux modes de vibration et aux relaxations des atomes selon les directions du modèle à huit sites. a) dans la phase cubique, les triangles sont associés aux modes de vibration et les cercles aux relaxations - b) dans la phase tétragonale les cercles sont associés aux modes de vibration et les diamants aux relaxations.

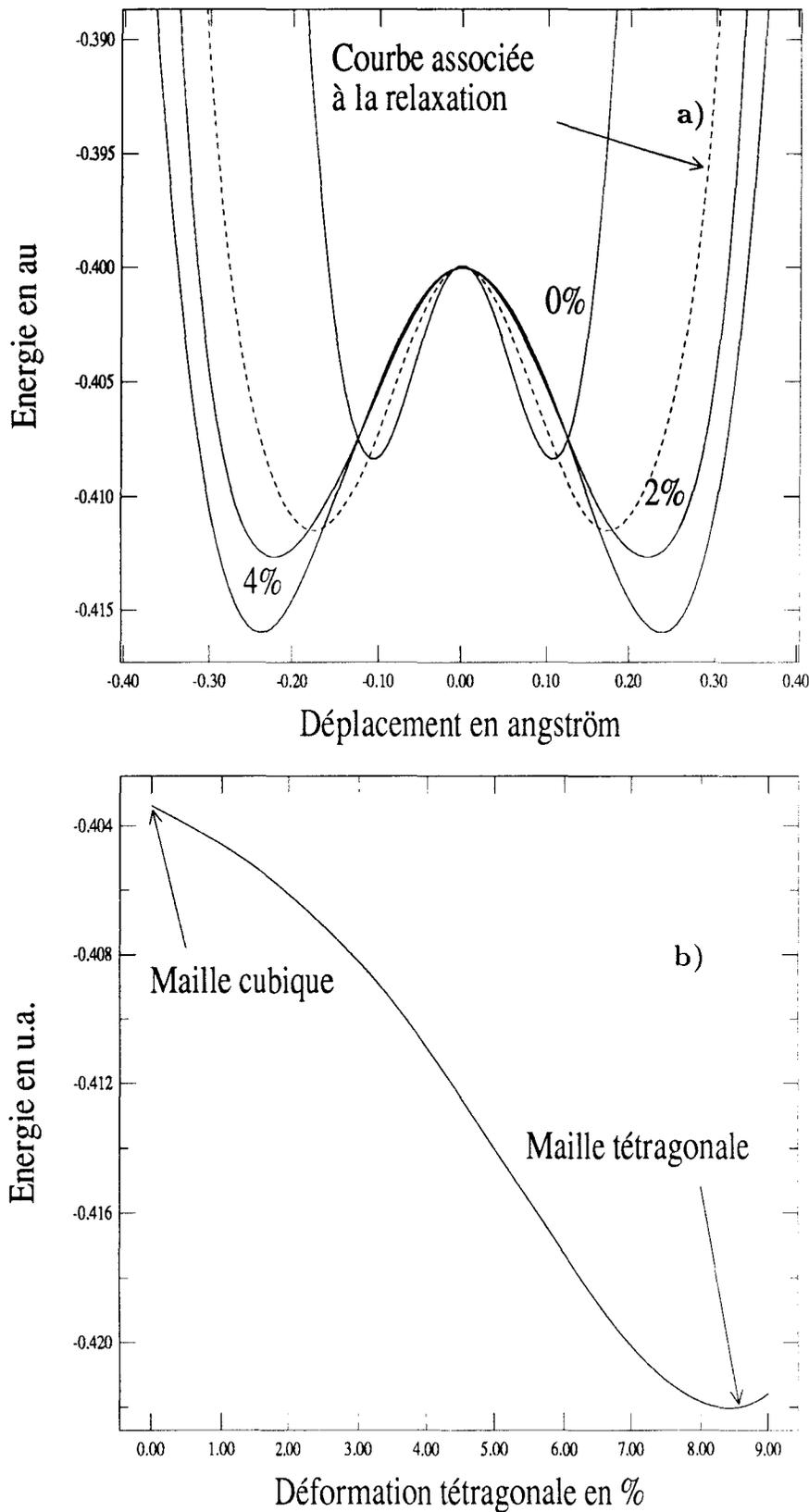


FIG. 3.2 – Influence de la déformation tétragonale sur le potentiel de la maille cubique. a) Effet des déformations tétragonales sur les puits de potentiel associés aux modes mous de vibration (en pointillés, les puits associés aux relaxations des atomes de Nb du modèle à "huits sites" sont donnés pour comparaison). b) Effet de déformations tétragonales imposées à la maille cubique sur son énergie totale.

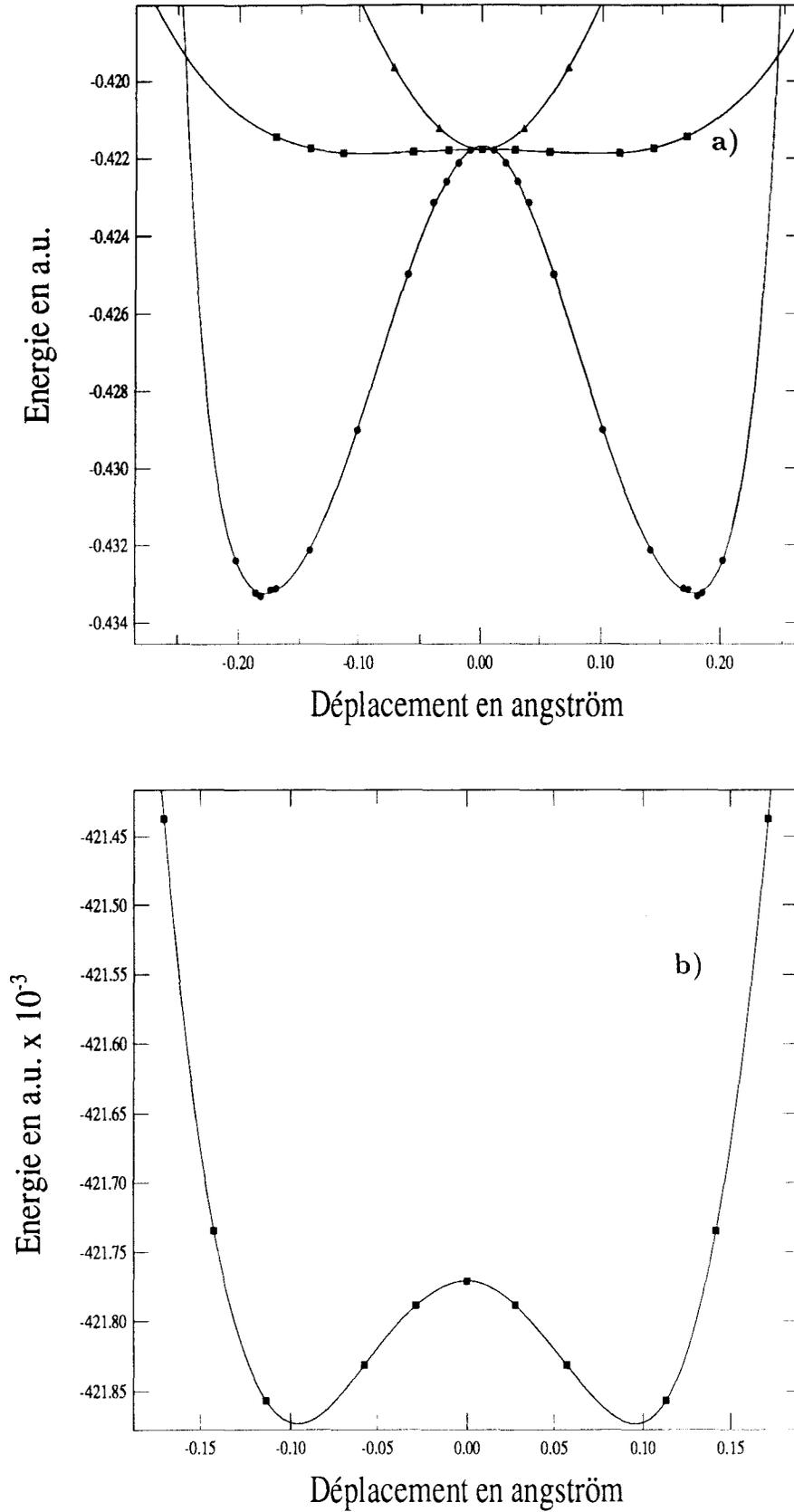


FIG. 3.3 – Coupes de la surface d'énergie potentielle électronique selon les directions de relaxation du modèle à huit sites. a) les cercles pour la direction $[1, 1, 1]$ du cube - les carrés pour la direction $[1, 1, 0]$ de la phase tétragonale - les triangles pour la direction $[1, 1, 1]$ de la phase rhombohédrique . b) gros plan du potentiel associé à la phase tétragonale.

Conclusion

Cette approche *ab initio* a montré la fiabilité des calculs Hartree-Fock pour l'étude de phénomènes aussi compliqués que les transitions de phase, à condition de les étudier à travers les instabilités de modes plutôt qu'au moyen de différence d'énergie entre phases. Ces dernières, liées à des zones très éloignées dans la surface de potentiel, sont très imprécises alors que la recherche de fréquences imaginaires, liées à la forme locale de la surface de potentiel, est beaucoup plus efficace.

Cette étude a montré que de par la coexistence de modes mous et de puits de relaxation les transitions de phase possèdent un caractère mixte displacif – ordre-désordre, ce dernier s'atténuant fortement lors des différentes transitions. Cependant, au vu de ce travail, il semble qu'il soit impossible de trancher quantitativement ou de définir les caractéristiques de ces transitions. Comme le signalent Yacoby *et al.* [44] le seul moyen de vraiment conclure sur la nature ordre-désordre des transitions est de déterminer la répartition des atomes de niobium sur tout le cristal. Cela montre bien que ce modèle est une approche macroscopique difficile à mettre en œuvre au niveau *ab initio*.

Une alternative est développée par Yu et Krakauer [45] concernant les défauts de répartition des Nb. Celle-ci consiste à étudier l'instabilité des modes de vibration sur toute la zone de Brillouin (donc par l'intermédiaire d'une étude des déplacements d'atomes dans des supercellules). Elle conclut en l'existence d'un désordre local dans le positionnement des Nb dans la phase cubique toutes les cinq mailles dans les directions du modèle à huit sites mais elle ne permet pas de conclure réellement sur la nature de la transition de phase.

L'autre difficulté majeure de ce genre d'étude est la prise en compte des effets de température au niveau microscopique qui reste un challenge pour tous les chercheurs. Des résultats intéressants commencent à émerger dans ce domaine [51]

to be continued and developed...

Bibliographie

- [1] Mizell, G.; Fay, M.R.; Alekel, T.; Rytz, D. Garrett, M. *SPIE*, **1994**, *19*, 2115.
- [2] Abrahams, S.C. *Acta. Crystallogr.* **1994**, *A50*, 658.
- [3] Cochran, W. *Adv. Phys.* **1960** ,*9*, 387.
- [4] Cochran, W. *Adv. Phys.* **1961** ,*10*, 401.
- [5] Cochran, W. *Adv. Phys.* **1969** ,*18*, 157.
- [6] Nunes, A.G.; Axe, J.D.; Shirane, O. *Ferroelectrics* **1971**, *2*, 291.
- [7] Samara, G.A. *Ferroelectrics* **1987**, *73*, 145.
- [8] Fontana, M.D.; Métrat, G.; Servoin, J.L.; Gervais, F. *J. Phys. C. : Condens. Matter* **1984**, *16*, 483.
- [9] Fontana, M.D.; Ridah, A.; Kugel, G.E.; Carabatos-Nedelec, C. *J. Phys. C. : Condens. Matter* **1988**, *21*, 5853.
- [10] Dougherty, T.P.; Wiederrecht, G.P.; Nelson, K.A.; Garrett, M.H.; Jensen, H.P.; Warde, C. *Science* **1992**, *258*, 770.
- [11] Dougherty, T.P.; Wiederrecht, G.P.; Nelson, K.A.; Garrett, M.H.; Jensen, H.P.; Warde, C. *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 8996.
- [12] Sepliarsky, M.; Stachiotti, M.G.; Migoni, R.L. *Phys. Rev. B* **1997**, *56*, 566.
- [13] Cohen, R.; Krakauer, H. *Phys. Rev. B* **1990**, *42*, 6416.
- [14] Singh, D.J.; Boyer, L.L. *Ferroelectrics* **1992**, *136*, 95.
- [15] Postnikov, A.V.; Neumann, T.; Borstel, C. *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 758.
- [16] Inbar, I.; Deleo, G.G. *Ferroelectrics* **1994**, *153*, 13.
- [17] Singh, D. *Ferroelectrics* **1995**, *4*, 143.
- [18] Singh, D. *Ferroelectrics* **1997**, *194*, 299.
- [19] Bakker, H.J.; Hunsche, S.; Kurz, R. *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 9331.

- [20] Sepliarsky, M.; Stachiotti, M.G.; Migoni, R.L. *Phys. Rev. B* **1995**, *52*, 4044.
- [21] Tinte, S.; Sepliarsky, M.; Stachiotti, M.G.; Migoni, R.L.; Rodriguez, C.O. *Z. Phys. B* **1997**, *104*, 721.
- [22] Dall' Olio, S.; Dovesi, R.; Resta, R. *Phys. Rev. B* **1997**, *56*, 10105.
- [23] Fu, L.; Yaschenko, E.; Resca, L.; Resta, R. *Phys. Rev. B* **1998**, *57*, 6967.
- [24] Dovesi, R.; Saunders, V.R.; Roetti, C. *CRYSTAL-95, Users Documentation*, University of Torino, Italy, and SERC Laboratory, Warrington, England, **1996**.
- [25] Cowley, A.R.; Bruce, A.D. *Adv. Phys.* **1980**, *29*, 1.
- [26] Cohen, E.R. *Nature* **1992**, *358*, 136.
- [27] Cohen, E.R.; Krakauer, H. *Ferroelectrics* **1992**, *136*, 65.
- [28] Cohen, E.R. *Ferroelectrics* **1993**, *150*, 1.
- [29] Durand, Ph.; Barthelat, J.C. *Theoret. Chim. Acta* **1975**, *38*, 283.
- [30] Barthelat, J.C.; Durand, Ph.; Serafini, A. *Mol. Phys.* **1977**, *33*, 179.
- [31] Barthelat, J.C.; Durand, Ph. *Gazz. Chim. Ital.* **1978**, *108*, 225.
- [32] Pélissier, M.; Durand, Ph. *Theoret. Chim. Acta* **1980**, *55*, 43.
- [33] Postnikov, A.V.; Neumann, T.; Borstel, C. *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 5910.
- [34] Hewat, A.W. *J. Phys. C : Solid State Phys.* **1973**, *6*, 2559.
- [35] Madelung, O. *Landolt-Börnstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series, Group. III*; Madelung, O.; Springer-Verlag: Berlin. 1983: Vol. 17e, pp. 149-163.
- [36] Neumann, T.; Borstel, G.; Scharfschwerdt, C.; Neumann, M. *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 10623.
- [37] Meister, J.; Schwarz, W.H.E. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 8245.
- [38] Posternak, M.; Resta, R.; Baldereschi, A. *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 8911.
- [39] Knox, R.S.; Gold, A. *Symmetry in the Solid State; Lecture Notes and Supplements in Physics*; W.A. Benjamin, I.N.C.; New York. Amsterdam, **1964**.
- [40] Rabe, K.M.; Waghmare, U.V. *Ferroelectrics* **1997**, *194*, 119.
- [41] García, A.; Vanderbilt, D. *Phys. Rev. B*, . . . communication privée
- [42] Chen, Z.X.; Hu, P.H.; Chong, T.C.; Beh, C.Y.; Tang, S.H.; Kuok, M.H. *Phys. Rev. B* **1995**, *52*, 3976.

- [43] Kryatkovskii, O.E. *Phys. Stat. Sol.* **1997**, *39*, 602.
- [44] Yacoby, Y.; Ginshberg, Y.; Stern, E.A. *Z. Phys. B* **1997**, *104*, 725.
- [45] Yu, R.; Krakauer, H. *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *74*, 4067.
- [46] Wang, C.; Yu, R.; Krakauer, H. *Ferroelectrics* **1997**, *194*, 97.
- [47] Zhong, W.; King-Smith, R.D.; Vanderbilt, D. *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *72*, 3618.
- [48] Gervais, F.; Luspín, Y.; Servoin, J.L.; Quittet, A.M. *Ferroelectrics* **1980**, *24*, 285.
- [49] Fontana, M.D.; Kugel, G.E.; Metrat, G.; Carabatos, C. *Phys. Rev. B* **1979**, *20*, 3850.
- [50] Fontana, M.D.; Kugel, G.E.; Metrat, G.; Carabatos, C. *Phys. Stat. Sol.* **1981**, *103*, 211.
- [51] *CECAM Workshop: First Principles Theory of Ferroelectric Materials*. Lyon, Juillet **1997**.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Ce mémoire a présenté et illustré les aspects essentiels de la mise en oeuvre des méthodes *ab initio* et leur apport important pour l'étude des propriétés des solides cristallins.

L'étude approfondie et systématique de la structure électronique, des modes de vibration Raman et infrarouge et des constantes élastiques de Mg_2Si confirme la nécessité d'utiliser des bases d'orbitales atomiques aussi flexibles que possible, compte-tenu des limitations techniques de ce genre de calculs. Elle met en évidence le rôle crucial des orbitales de polarisation, notamment lorsque les propriétés étudiées sont directement reliées à la description de la surface de potentiel électronique. De plus, ces calculs ont illustré l'importance et la difficulté de prendre en compte les effets de corrélation avec une discussion critique des résultats obtenus avec la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité sur les propriétés du siliciure de magnésium précédemment citées.

L'étude des transitions de phase de KNbO_3 , réalisée au niveau Hartree-Fock, a montré la fiabilité de cette approche pour interpréter ces phénomènes compliqués, à condition de les étudier à travers les instabilités des modes de vibration plutôt qu'au moyen de différence d'énergie entre phases. De par la coexistence des modes mous et des puits de relaxation, ce travail conclut en l'existence d'un caractère mixte displacif–ordre-désordre pour ces transitions mais ne permet pas réellement de trancher entre la part relative des deux modèles.

Avec la connaissance acquise des structures de KNbO_3 et de ses propriétés intrinsèques, aussi bien microscopiques que macroscopiques, nous envisageons d'abord d'étudier LiNbO_3 (dont la structure est différente). Ensuite nous essayerons de déterminer et de comparer l'origine des propriétés optoélectroniques de ces composés. Enfin, à plus long terme, nous nous intéresserons à l'étude des processus luminescents dûs aux impuretés dopant ces cristaux.

Plus généralement, ce travail sur les transitions de phase de KNbO_3 s'inscrit dans le vaste domaine de la chimie quantique du solide. La multitude de problèmes, qui peuvent être abordés par ces techniques *ab initio*, justifie les efforts déployés pour les améliorer dans le but de comprendre aussi bien la structure des solides que leurs propriétés.

Annexes

Annexe A

Calcul des Constantes Elastiques C_{ij}

La structure cristalline influence la répartition électronique. Ceci implique que si des contraintes sont imposées au cristal, celles-ci vont modifier la forme du nuage électronique donc la partie électronique de l'énergie interne du solide. Ainsi, pour décrire la réponse du cristal dans la limite des faibles perturbations, on effectuera un développement limité de l'énergie en fonction des contraintes imposées. Dans cette annexe, nous décrivons la méthode employée pour calculer les constantes d'élasticité C_{ij} , coefficients de réponse linéaire du cristal à une pression extérieure, qui caractérisent la réponse élastique, c'est à dire proportionnelle à la contrainte imposée. Ainsi, dans le domaine élastique, la relation liant la pression à la déformation peut se ramener à une relation de type $\mathbf{P} = \mathbf{B}\mathbf{e}$, avec \mathbf{P} la pression imposée au cristal, \mathbf{B} le tenseur des constantes élastiques et \mathbf{e} le tenseur des déformations.

Les composantes du tenseur \mathbf{B} sont les constantes d'élasticité C_{ij} .

A.1 Le tenseur des constantes d'élasticité C_{ij}

On rappelle qu'une maille de réseau cristallin est décrite par six paramètres :

- a, b, c : Constantes de réseau cristallin
- α, β, γ : Angles entre côtés adjacents de la maille cristalline.

La théorie classique de l'élasticité ne prend pas en compte la structure atomique d'un solide, lequel est considéré comme une entité macroscopique, c'est à dire comme un milieu continu. On peut pourtant faire un lien entre ces constantes élastiques et la structure atomique en adoptant le point de vue de la dynamique des réseaux.

Toute déformation imposée au solide va engendrer des déplacements atomiques $\mathbf{u}(\mathbf{R})$ dans une maille donnée et, par conséquent, une variation du potentiel électronique du cristal E . Dans l'approximation harmonique, ce potentiel électronique E^{harm} peut être écrit sous la forme [2] :

$$E^{harm} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mu\sigma\nu\tau} \left(\frac{\partial}{\partial x_\sigma} u_\mu(\mathbf{R}) \right) \left(\frac{\partial}{\partial x_\tau} u_\nu(\mathbf{R}) \right) E_{\mu\sigma\nu\tau} \quad (\text{A.1})$$

où $E_{\mu\sigma\nu\tau}$ représente la composante d'un tenseur d'ordre 4 qui est une fonction des composantes de la matrice des constantes de force \mathbf{F} :

$$E_{\mu\sigma\nu\tau} = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}} R_{\sigma} F_{\mu\nu}(\mathbf{R}) R_{\tau}. \quad (\text{A.2})$$

Cette matrice a la propriété d'être invariante par permutation de $\mu \leftrightarrow \nu$ ou de $\sigma \leftrightarrow \tau$. Ainsi, elle sera décrite par les six valeurs :

$$xx, \quad yy, \quad zz, \quad yz, \quad zx, \quad xy$$

pour les paires $\nu\mu$ et $\sigma\tau$, soit une matrice 6×6 . Ceci implique la détermination de 36 valeurs indépendantes pour calculer l'énergie d'une déformation donnée. En considérant les symétries cristallines, on peut ramener le nombre d'éléments indépendants de cette matrice à au plus 21 (ce qui correspond à la symétrie la plus basse qui correspond au réseau triclinique). En définissant, le tenseur des déformations ϵ par ses éléments :

$$\epsilon_{\sigma\mu} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial}{\partial x_{\sigma}} u_{\mu} + \frac{\partial}{\partial x_{\mu}} u_{\sigma} \right) \quad (\text{A.3})$$

on peut réécrire E^{harm} sous la forme :

$$E^{harm} = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \left[\sum_{\substack{\sigma\mu \\ \tau\nu}} \epsilon_{\sigma\mu} C_{\sigma\mu\tau\nu} \epsilon_{\tau\nu} \right] \quad (\text{A.4})$$

où

$$C_{\sigma\mu\tau\nu} = \frac{1}{8v} \sum_{\mathbf{R}} [R_{\sigma} F_{\mu\nu} R_{\tau} + R_{\mu} F_{\sigma\nu} R_{\tau} + R_{\sigma} F_{\mu\tau} R_{\nu} + R_{\mu} F_{\sigma\tau} R_{\nu}] \quad (\text{A.5})$$

avec v le volume de la maille primitive. $C_{\sigma\mu\tau\nu}$ sont les constantes élastiques.

Il est clair que ces constantes possèdent les propriétés de symétrie de \mathbf{F} , c'est à dire invariance par permutation de $\mu \leftrightarrow \nu$ ou de $\sigma \leftrightarrow \tau$ plus invariance par permutation de $\sigma\mu \leftrightarrow \tau\nu$. Ceci implique que le nombre maximum de constantes indépendantes est ici aussi 21. La symétrie du système permet de diminuer ce nombre, par exemple dans le cas cubique, il n'y a plus que 3 constantes indépendantes :

$$\begin{aligned} C_{11} &= C_{xxxx} = C_{yyyy} = C_{zzzz} \\ C_{12} &= C_{xxyy} = C_{yyzz} = C_{zzxx} \\ C_{44} &= C_{xyxy} = C_{yzyz} = C_{zxzx} \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

Conventionnellement, on définit les composantes du tenseur de déformation par :

$$\begin{aligned} \epsilon_{\mu\nu} &= \epsilon_{\mu\nu} \quad \text{quand} \quad \mu = \nu \\ &\text{ou} \\ &= 2\epsilon_{\mu\nu} \quad \text{quand} \quad \mu \neq \nu \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

qui sont conventionnellement simplifiées en $\epsilon_n = 1, \dots, 6$ avec

$$xx \rightarrow 1, yy \rightarrow 2, zz \rightarrow 3, yz \rightarrow 4, yx \rightarrow 5, xz \rightarrow 6.$$

Les constantes élastiques s'écrivent alors :

$$C_{\alpha\beta} = C_{\sigma\mu\tau\nu} \quad (\text{A.8})$$

avec $\alpha \iff \sigma\mu$ et $\beta \iff \tau\nu$ comme il a été spécifié précédemment.

Ainsi, le tenseur des constantes élastiques aura la disposition suivante [1]:

$$\mathbf{B} = \left(\begin{array}{cc|cc} a & & & \\ b & A & & B \\ \hline c & & & \\ \alpha & & & \\ \beta & C & & D \\ \gamma & & & \end{array} \right)$$

La partie A agit uniquement sur les constantes de réseau, la partie D uniquement sur les angles entre côtés adjacents. Les blocs C et D vont coupler les variations angulaires aux variations des longueurs des côtés. apporter des simplifications à cette matrice. On précise que, par la suite, on emploiera les notations de Voigt pour les déformations [2] :

$$\begin{aligned} e_1 &= e_{11} & e_4 &= e_{32} + e_{23} \\ e_2 &= e_{22} & e_5 &= e_{13} + e_{31} \\ e_3 &= e_{33} & e_6 &= e_{12} + e_{21} \end{aligned}$$

A.2 Le tenseur de déformation – Application au calcul des constantes élastiques d'un cristal

La tenseur de déformation \mathbf{e} est défini par la relation : $\mathbf{X}' - \mathbf{X} = \mathbf{e}\mathbf{X}$ [3], où \mathbf{X} est le vecteur décrivant la maille non déformée, et, \mathbf{X}' le vecteur décrivant la maille déformée.

L'effet de la déformation peut être décomposé en deux parties, une de translation des constantes de réseau et une de rotation. Ainsi, si la déformation est faible, le tenseur peut se décomposer en une partie de translation et une partie de rotation. On emploie alors le tenseur linéaire de Lagrange :

$$\epsilon = \frac{1}{2}(\mathbf{e}^{\text{trans}} + \mathbf{e}^{\text{rot}}). \quad (\text{A.9})$$

Par contre, si la déformation est importante, ces deux effets sont couplés. On emploie alors le tenseur fini de Lagrange :

$$\eta = \frac{1}{2}(\mathbf{e}^{\text{trans}} + \mathbf{e}^{\text{rot}} + \mathbf{e}^{\text{trans}} \cdot \mathbf{e}^{\text{rot}}). \quad (\text{A.10})$$

L'utilisation de ce dernier est plus générale mais les déformations que nous allons imposer sont très petites devant les constantes de réseau ($\leq 3\%$); c'est pourquoi nous considérerons

plutôt ϵ .

Les déformations discutées ci-dessus n'affectent que les paramètres de maille. Mais elles peuvent provoquer des déplacements d'atomes internes au réseau [4]. Nous allons donc définir une matrice de déplacement atomique :

$$\mathbf{U} = (2\eta + \mathbf{I}) \cdot \mathbf{R}^{-1} \cdot (\mathbf{x}' - \mathbf{x}) \quad (\text{A.11})$$

avec \mathbf{U} tenseur des déplacements propres \mathbf{u} , η déformation de Lagrange, \mathbf{x}' coordonnées de l'atome déplacé, \mathbf{x} coordonnées de l'atome non déplacé et \mathbf{R} matrice de passage.

Voyons maintenant comment on peut accéder aux constantes élastiques par l'intermédiaire de l'énergie électronique.

Comme il a été écrit précédemment, toute perturbation, quelle qu'elle soit, affecte l'énergie interne du solide. Effectuons un développement limité de l'énergie par rapport à la déformation considérée :

$$E(\epsilon) = E(0) + \sum_{i=1}^6 \frac{\partial E}{\partial \epsilon_i} \epsilon_i + \frac{1}{2} \sum_{ij}^6 \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_i \partial \epsilon_j} \epsilon_i \epsilon_j. \quad (\text{A.12})$$

Au voisinage du minimum, la dérivée première est nulle donc :

$$E(\epsilon) = E(0) + \frac{1}{2} \sum_{ij}^6 \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_i \partial \epsilon_j} \epsilon_i \epsilon_j. \quad (\text{A.13})$$

On pose :

$$b_{ij} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_i \partial \epsilon_j}. \quad (\text{A.14})$$

Dans le cas des déformations isothermes, les constantes d'élasticité vérifient :

$$C_{ij} = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 F}{\partial \epsilon_i \partial \epsilon_j} \quad (\text{A.15})$$

avec F énergie libre d'Helmoltz, V volume de la maille primitive non déformée du cristal. Comme nous raisonnons à $T = 0K$, la relation A.15 devient :

$$C_{ij} = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_i \partial \epsilon_j}. \quad (\text{A.16})$$

Si la déformation est accompagnée de déplacements internes à la maille, le tenseur des constantes élastiques est donné par [4]:

$$\mathbf{C} = \frac{1}{V} (\mathbf{v}_{\eta\eta} - \mathbf{v}_{\eta u} \mathbf{v}_{uu}^{-1} \mathbf{v}_{u\eta}) \quad (\text{A.17})$$

avec

$$(\mathbf{v}_{\eta\eta})_{hk} = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \eta_h \partial \eta_k} \right)_0 \quad , \quad (\mathbf{v}_{uu})_{pq} = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial u_p \partial u_q} \right)_0 \quad , \quad (\mathbf{v}_{\eta u})_{kq} = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \eta_k \partial u_q} \right)_0. \quad (\text{A.18})$$

A.3 Utilisation des calculs *ab initio* pour déterminer les constantes élastiques – Application au cas du siliciure de magnésium Mg_2Si

Le cristal Mg_2Si est un système cubique. Sa symétrie implique des simplifications au niveau du tenseur des constantes d'élasticité. On obtient donc [1]:

$$\begin{aligned} C_{11} &= C_{22} = C_{33} \\ C_{12} &= C_{13} = C_{23} \\ C_{44} &= C_{55} = C_{66} \\ C_{ij} &= 0 \text{ pour } i = 1, 6 \text{ et } j = 4, 6 \end{aligned} \quad (A.19)$$

Le principe du calcul est simple. La relation A.13 montre que, dans l'approximation des faibles perturbations, l'énergie est une fonction quadratique des déformations. On tracera la courbe de l'énergie en fonction des déformations imposées et on l'ajustera (par une méthode des moindres carrés) par une fonction de type $a + bx + cx^2 + dx^3 + ex^4$ (pour prendre en compte les anharmonicités qui peuvent apparaître). On en déduira d'abord le coefficient quadratique puis la constante élastique voulue au moyen de la relation A.14.

A.3.1 La constante de compressibilité isotrope B ("Bulk modulus")

Cette constante B étant associée à une pression isotrope, on impose la déformation $[\eta, \eta, \eta, 0, 0, 0]$. B est alors égale à

$$B = \frac{2b_B}{9V} \text{ où } b_B = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 b_{ij}. \quad (A.20)$$

On peut aussi faire varier directement la constante de réseau a et B est alors égale à $\frac{b}{a}$. On précise que B est aussi égale à $\frac{C_{11}+2C_{12}}{3}$.

A.3.2 Les constantes C_{11} et C_{12}

Ces constantes sont déterminées en imposant deux types de déformations :

La constante C_{11}

Cette constante est déterminée en imposant la déformation $[\eta, 0, 0, 0, 0, 0]$. L'énergie vérifie alors

$$E(\epsilon_1) = E(0, 0) + \frac{VC_{11}}{2}\eta^2. \quad (A.21)$$

Ainsi,

$$C_{11} = \frac{2b_{11}}{V}. \quad (A.22)$$

La "constante" $C_{11} + C_{12}$

Pour obtenir cette combinaison et en déduire ainsi C_{12} à partir de la relation précédente, la déformation imposée est $[\eta, \eta, 0, 0, 0, 0]$. L'énergie vérifie alors :

$$E(\epsilon_1, \epsilon_2) = E(0, 0) + V(C_{11} + C_{12})\eta^2. \quad (\text{A.23})$$

Ainsi,

$$C_{11} + C_{12} = \frac{b_{12}}{V} \text{ où } b_{12} = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 b_{ij}. \quad (\text{A.24})$$

A.3.3 La constante C_{44}

Le calcul de C_{44} est plus difficile à mettre en œuvre. En effet, cette constante est une déformation sur les angles. Ce type de déformation, apparenté au cisaillement, peut impliquer des relaxations des atomes internes à la maille. Ce sont les déformations internes. Dans le cas du Mg_2Si , ce sont les atomes Mg qui relaxent le long de l'axe d'ordre 3 $[1, 1, 1]$. Le développement en énergie est, dans ce cas, une fonction des déformations externes mais aussi une fonction des relaxations internes des atomes (cf. Partie A.2). Ainsi, on obtient [5, 6]:

$$E(\eta, \delta) = E(\eta, 0) - E_1 \quad (\text{A.25})$$

avec δ déplacements internes des atomes et où

$$E_1 = K\eta^2 \text{ avec } K = \frac{[E'(\eta_0)]^2}{4\eta_0^2 S} \quad (\text{A.26})$$

avec E' et S les coefficients du premier et second ordre de l'énergie :

$$E(\eta_0, \delta) = E(\eta_0, 0) + E' \cdot \delta + S \cdot \delta^2. \quad (\text{A.27})$$

La déformation imposée est $[0, 0, 0, \eta, \eta, \eta]$ et on obtient alors :

$$C_{44} = \frac{K}{6V}. \quad (\text{A.28})$$

La Figure A.1 présente les différentes déformations imposées au cristal pour le calcul des diverses constantes élastiques.

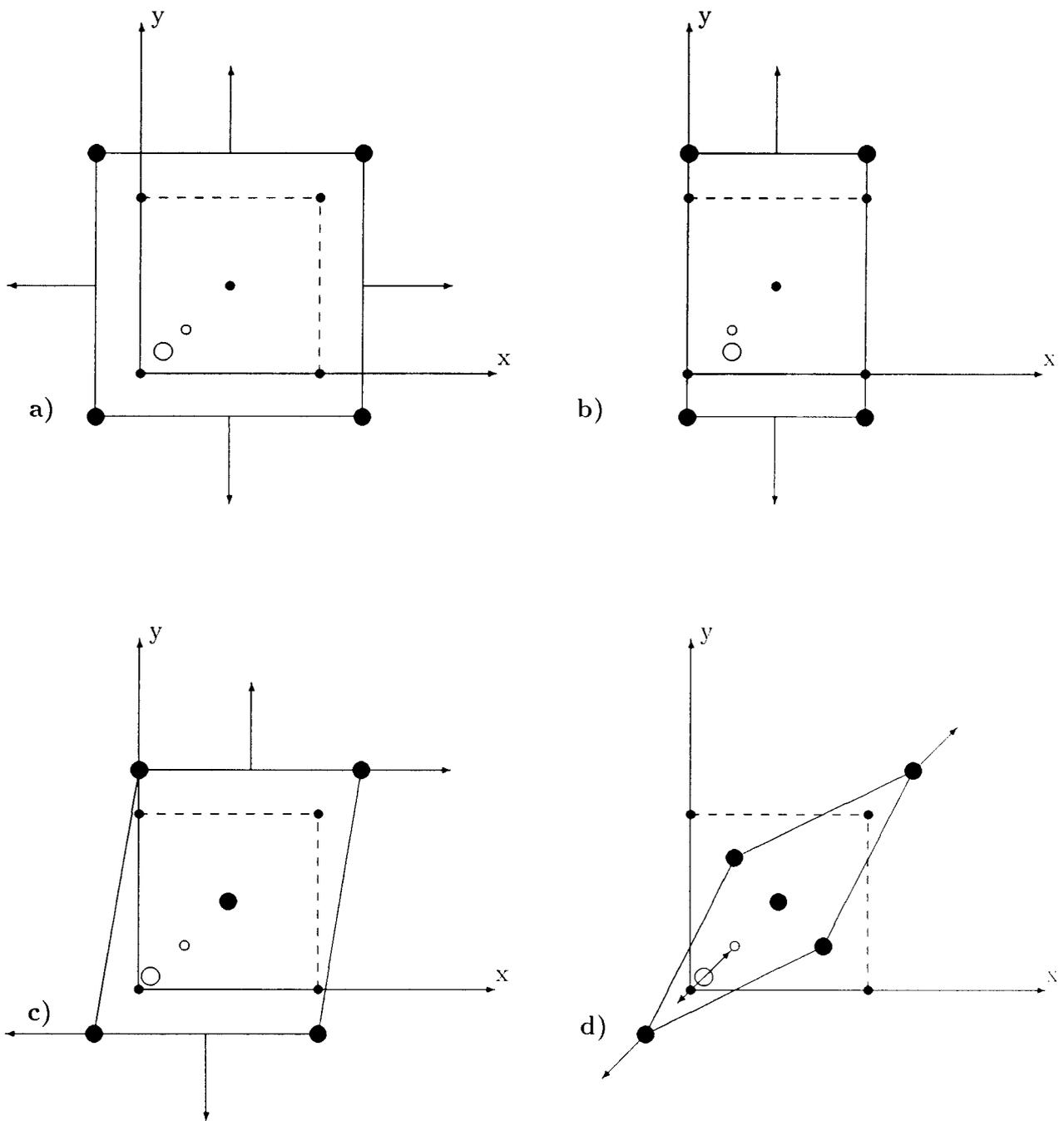


FIG. A.1 – Les déformations imposées au cristal pour le calcul des différentes constantes élastiques. a) le coefficient de compressibilité isotrope B $[\eta, \eta, \eta, 0, 0, 0]$; b) la constante C_{11} $[\eta, 0, 0, 0, 0, 0]$; la constante $C_{11} + C_{12}$ $[\eta, \eta, 0, 0, 0, 0]$; la constante C_{44} $[0, 0, 0, \eta, \eta, \eta]$. Les \bullet représentent les atomes de silicium et les \circ les atomes de magnésium. Les cercles de rayon plus important représentent les atomes après déformation.

Bibliographie

- [1] Brüesch, P. *Phonons: Theory and experiments I (Lattice Dynamics and Models of Interatomic Forces)*; Solid-States Sciences; Springer- Verlag: Berlin, **1982**.
- [2] Ashcroft, N.W.; Mermin, N.D. *Solid State Physics*, International Edition. **1976**.
- [3] Catti, M. *Acta. Crystallogr.* **1985**, A41, 494.
- [4] Catti, M. *Acta. Crystallogr.* **1989**, A45, 20.
- [5] Catti, M.; Dovesi, R.; Pavese, A.; Saunders, V.R. *J. Phys. C. : Condens. Matter* **1991**. 3, 4151.
- [6] Dovesi, R.; Roetti, C.; Freyria-Fava, C.; Prencipe, M. *Chem. Phys.* **1991**. 156, 11.

Annexe B

Mesures en diffraction X et étude de la structure électronique du tétrachlorocadmiate de rubidium Rb_2CdCl_4

Cet article, accepté dans Solid State Chemistry, a été réalisé dans le cadre de l'étude de composés de type A_2BX_4 et illustre un type d'utilisation des calculs *ab initio* directement connecté à l'expérience et particulièrement intéressant dans le cas où les études *in situ* s'avèrent difficiles voire impossibles à réaliser.

Dans une première partie expérimentale, ce travail présente une étude de diffraction X, à température ambiante, de Rb_2CdCl_4 qui permet de déterminer sa structure exacte tétragonale de groupe d'espace $I4/mmm$. Or comme les atomes Rb et Cd sont des atomes lourds (respectivement $Z_{Rb} = 37$, $Z_{Cd} = 48$), les importants phénomènes de diffusion des rayons X, à la traversée du nuage électronique de cœur, masquent la répartition de charge électronique de valence.

Face à cette difficulté expérimentale, le calcul *ab initio* permet une détermination fiable de cette répartition. Celle-ci a été réalisée par l'intermédiaire de calculs DFT (utilisant la fonctionnelle d'échange-corrélation PWGGA) qui sont présentés dans la deuxième partie de l'article et qui permettent de conclure sur le degré d'ionicté de ce composé.

Rubidium Tetrachlorocadmate: X-Ray Diffraction Measurements and an Electronic Structure Study

I. Noiret,¹ F. Baert, G. Odou, and F. Danede

Laboratoire de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires, U.R.A. C.N.R.S. 801, U.F.R. de Physique, Bât P5, Université de Lille1, 59655 Villeneuve d'Ascq Cédex, France

and

J. Schamps and P. Baranek

Laboratoire de Dynamique Moléculaire et Photonique, U.R.A. C.N.R.S. 779, Centre d'Etudes et de Recherches Lasers et Applications, U.F.R. de Physique, Bât P5, Université de Lille1, 59655 Villeneuve d'Ascq Cédex, France

Received October 20, 1997; in revised form May 19, 1998; accepted May 26, 1998

The structure of Rb_2CdCl_4 single crystal at room temperature has been determined from X-ray diffraction of the $\text{MoK}\alpha$ line ($\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$). After refinement through blocked least-squares methods, the reliability factor R in the final cycle is 3.07%. The following results have been obtained: tetragonal system, space group $I4/mmm$, $a = b = 5.195(1) \text{ \AA}$, $c = 16.130(1) \text{ \AA}$; $F(000) = 380$; $D_m = 3.243 \text{ g/cm}^3$; $Z = 2$. The structure can be viewed as made of layers of CdCl_4 octahedra chains ($\text{Cd}-\text{Cl}(1) = 2.597(1) \text{ \AA}$ and $\text{Cd}-\text{Cl}(2) = 2.572(1) \text{ \AA}$) separated by double slabs of rubidium atoms perpendicular to the c direction. First-principles density functional theory calculations have been carried out to determine the electronic density distribution. The calculated equilibrium structure is in satisfactory agreement with the experimental equilibrium. Electronic density maps have been drawn from ab initio wavefunctions calculated both at the experimental and theoretical equilibrium geometries. Analysis of the calculated atomic populations confirms the highly ionic character of the electronic charge distribution in the crystal. © 1998

Academic Press

1. INTRODUCTION

The A_2BX_4 crystals can be separated into two principal families. In the first family, the compounds are isostructural to $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$, and in the second family, they are isostructural to K_2NiF_4 . From the point of view of phase dynamics, the $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ -type compounds are especially interesting because they exhibit a cascade of phase transitions with the formation of incommensurately and commensurately

modulated phases, whereas the K_2NiF_4 -type compounds are characterized by "classical" phase transitions.

Among the A_2BX_4 crystals, the class of compounds in which X is a halogen ion and B belongs to the zinc column ($B = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$) contains mostly species of the $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ -type structure (1). However, essentially because of steric effects, a few of them, such as Cs_2CdCl_4 (2), crystallize in the K_2NiF_4 -type structure.

Rb_2CdCl_4 is one of the few members of this class the structure of which has not yet been determined. This is undoubtedly due to the difficulties encountered in crystallizing this compound. Even its very existence has been controverted (3, 4). Thermal measurements by Bohac *et al.* were not able to conclude whether the Rb_2CdCl_4 crystal melts congruently at 454°C or incongruently between 434 and 454°C (3). The $\text{RbCl}-\text{CdCl}_2$ phase diagram was reexamined by Yada *et al.* in view of understanding the melting process (5). More specifically, only the $\text{RbCl}-\text{RbCdCl}_3$ part of the system was studied. This work allowed one to conclude definitely that Rb_2CdCl_4 melts congruently. This result was used to carry out the crystallization of Rb_2CdCl_4 single crystals in our laboratory using the Bridgman method in a capillary. Compounds were heated until the fusion temperature (450°C) is reached. Then on slowly decreasing the temperature, crystallization of Rb_2CdCl_4 was obtained at about 50°C below the fusion temperature. Moreover, severe drying conditions were required because of the very high hygroscopic properties of RbCl and CdCl_2 .

This paper reports X-ray diffraction determination of the structure of Rb_2CdCl_4 at room temperature. After the cell parameters and internal coordinates of the nuclei have been experimentally determined, an attempt has been made to visualize the valence electronic charge distribution (VECD)

¹To whom correspondence should be addressed. E-mail: noiret@lip5rx.univ-lille1.fr.

in the material. With so heavy atoms a direct experimental determination of VECD via X-ray diffraction, as done previously for crystals made of lighter elements [6], is not easily tractable. Therefore the VECD was deduced theoretically from ab initio crystalline wavefunctions.

2. X-RAY DIFFRACTION MEASUREMENTS

2.1. Experimental Setup

A cylindrical crystal was mounted on an Enraf-Nonius CAD-4 diffractometer with graphite-crystal monochromator $MoK\alpha$ radiation ($\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$) using an ω - 2θ scan in the range $2.53 < \theta < 33.92^\circ$. A total of 3665 reflections were collected, among which only 1820 reflections, namely those for which $I \geq 2\sigma(I)$, were used to determine and solve the structure. Accurate lattice parameters were obtained from a least-squares fitting to the angular settings of 25 selective reflections. The structure was solved using the Patterson method with the *SHELXS86* program (7, 8), and a cylindrical absorption correction was made. The refinement was carried out using anisotropic temperature factors for the atoms (*SHELXL93*) (9).

2.2. Structure Determination

At room temperature, the monocrystalline compound crystallizes in the tetragonal phase with two molecules per unit cell. The space group is found to be *I4/mmm* from the systematic extinctions of the reflections. The following tetragonal lattice constants have been obtained: $a = b = 5.195(1) \text{ \AA}$ and $c = 16.130(1) \text{ \AA}$ (see Table 1). The fractional atomic coordinates are given in Table 2. The structure was solved as usual using first the Patterson function to localize heavy atoms and then carrying out an electron density synthesis, and finally performing a difference electron density synthesis to refine and to optimize the position of the remaining atoms. The crystal structure of Rb_2CdCl_4 is given in Fig. 1 (10). The rubidium atoms occupy the $4e$ sites, $z = 0.359$, and the cadmium atoms the $2a$ sites. The chlorine ions have two different coordinations. The two independent chlorine atoms, Cl(1) and Cl(2), fully occupy the $4c$ and the $4e$, $z = 0.159$ sites, respectively. The reliability index R was 3.07% based on 304 independent reflections. The largest peaks in the final difference map were -1.68 and 0.76 e\AA^{-3} . As evidenced by the space group and the coordinates, this form of Rb_2CdCl_4 is isostructural with the K_2NiF_4 -type structure (11).

In this tetragonal phase, each Cd atom is bonded to six chlorine neighbors that nearly form a regular octahedron. Each octahedron is formed by a square base built on four Cl(1) atoms ($Cd-Cl(1) = 2.597(1) \text{ \AA}$) and by two Cl(2) atoms on each side of this base ($Cd-Cl(2) = 2.572(1) \text{ \AA}$). For chlorine atoms in a plane at the same z coordinate, $Cl(1)-Cl(1) = 3.673(1) \text{ \AA}$, while in the xz plane,

TABLE 1
Crystal Data and Structure Refinement

Empirical formula	Rb_2CdCl_4
Formula weight	425.14
Temperature	293 (2) K
Wavelength	0.7107 \AA
Crystal system	Tetragonal
Space group	<i>I4/mmm</i>
Unit cell dimensions	$a = 5.195(1) \text{ \AA}$, $z = 90^\circ$ $b = 5.195(1) \text{ \AA}$, $\beta = 90^\circ$ $c = 16.130(1) \text{ \AA}$, $\gamma = 90^\circ$
Volume	$435.32(12) \text{ \AA}^3$
Z	2
Density (calculated)	3.243 g/cm^3
Absorption coefficient	14.758 mm^{-1}
F(000)	380
Crystal shape	Cylindrical
θ range for data collection	2.53° to 33.92°
Index ranges	$-8 \leq h \leq 8$, $-8 \leq k \leq 8$, $0 \leq l \leq 25$
Collected reflections	3665
Independent reflections	304 [$R(\text{int}) = 0.0337$]
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Goodness-of-fit on F^2	1.29
wR2 reliability factor	0.0777
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	0.0307
Difference density maximum	0.76 e/\AA^3
Difference density minimum	-1.68 e/\AA^3

$Cl(1)-Cl(2) = 3.655(1) \text{ \AA}$. The octahedra are linked in endless chains running along the $a(b)$ axis (see Fig. 2 (12)), with four corners shared by four adjacent octahedra.

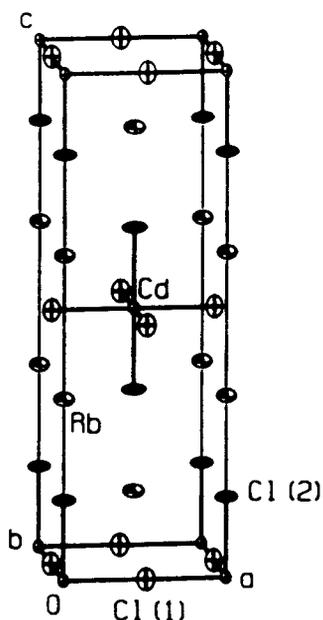
The rubidium atoms are surrounded by four chlorines in the four-fold positions ($4c$ sites) with a $Rb-Cl(1)$ distance of $3.453(1) \text{ \AA}$ and by five chlorines in the $4e$ sites with unequal $Rb-Cl(2)$ distances, four equal to $3.685(1) \text{ \AA}$ and one equal to $3.218(2) \text{ \AA}$ (Table 3).

Interatomic distances and angles for Rb_2CdCl_4 are summarized in Table 4. Such a layered structure may lead in an instability of single layer planes of $CdCl_6$ octahedra and give rise to phase transitions (13). So the next step in the future will be to investigate the possible occurrence of a phase transition sequence on a Rb_2CdCl_4 monocystal.

TABLE 2
Fractional Atomic Coordinates ($\text{\AA} \times 10^3$) and Equivalent Isotropic Displacement Parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

	Wyckoff notation	X/A	Y/B	Z/C	$U(\text{eq})$
Rb	$4e$	0	0	359 (1)	350 (3)
Cd	$2a$	0	0	0	124 (2)
Cl(1)	$4c$	0	500	0	321 (4)
Cl(2)	$4e$	0	0	159 (1)	420 (6)

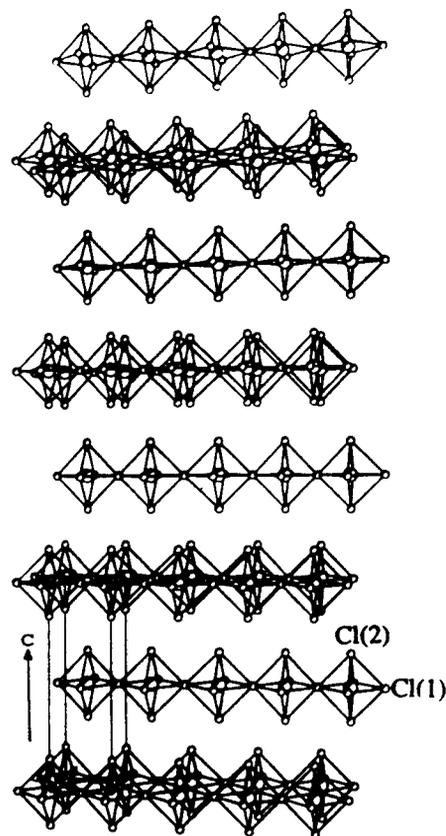
Note. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

FIG. 1. Crystal structure of Rb_2CdCl_4 (conventional unit cell).

3. ELECTRONIC CHARGE DENSITY MAPS

In addition to the experimental work described above, first-principles density functional theory calculations were performed to get the electronic structure using the *CRYSTAL95* code (14). This program provides self-consistent field solutions either to the Hartree–Fock–Roothaan equations or to the Kohn–Sham equations (15, 16). These solutions are given in terms of Bloch orbitals expanded onto a basis set of Gaussian functions localized on atomic centers. Details of the mathematical formulation of the method can be found elsewhere (17). Here the Perdew–Wang Generalized-Gradient-Approximation exchange–correlation functional (18) was used for the calculations. Small-core pseudopotentials (19–21) for Rb, Cd, and Cl were used and a total of 134 Gaussian functions partially contracted into 83 basis atomic orbitals per cell served to describe the valence orbitals. This basis set was optimized by minimizing the electronic energy at the experimental equilibrium geometry. It is given in Table 4.

The calculated wavefunction contains all the information needed to determine the mean distribution of the valence electronic charge within the crystal. In principle, two different points of view can be adopted relating to the choice of the geometry for which the theoretical density maps are plotted. One can prefer to work either at the experimental equilibrium geometry (provided it is known) or at the theoretical equilibrium geometry. The theoretical equilibrium geometry is defined as the geometry that is obtained through internal energy minimization in the tetragonal phase. However, as discussed later on, it will be found

FIG. 2. Visualization of layers made of chains of CdCl_4 octahedra built along the a direction.

ultimately that the charge density distribution is not very sensitive to the choice of one point of view or the other.

In the present case, the determination of the theoretical equilibrium geometry requires the minimization of a function of four parameters: the cell parameters a and c and the internal general coordinates z_{Rb} and $z_{\text{Cl}(2)}$ defined in Table 2 (all other coordinates correspond to special positions). The final results are given in Table 5, where they are compared to experiment. The fairly good agreement between the theoretical parameter values and their experimental counterparts is revealing the good quality of the calculation. This in turn gives confidence in using the wavefunctions thus obtained for determining the charge distribution within the crystal.

For that purpose, electronic density maps in two mutually orthogonal sections corresponding to the (110) plane and to the (ab) plane have been plotted in Fig. 3. Quantitative details about the isodensity curves are given in the caption of this figure. It is worthwhile emphasizing that practically no perceptible difference in the internal structure of the maps plotted for the experimental equilibrium geometry compared to those plotted for the theoretical equilibrium geometry is noticeable with the eye (only the volume is

TABLE 3
Interatomic Distances (Å) and Angles (°) with e.s.d.'s
in Parentheses

Rb-Cl(2)	3.218 (1)
Rb-Cl(1) #4	3.453 (1)
Rb-Cl(2) #5	3.685 (1)
Rb-Cd #2	4.321 (1)
Cd-Cl(2)	2.572 (1)
Cd-Cl(1)	2.597 (1)
Cd-Cl(1) #1	2.597 (1)
Cl(2)-Rb-Cl(1) #4	131.215 (10)
Cl(1)-Rb #4-Cl(1) #3	64.270 (11)
Cl(2)-Rb-Cl(2) #5	85.39 (3)
Cl(1)-Rb #4-Cl(2) #5	61.50 (2)
Cl(2)-Rb-Cd #2	121.772 (8)
Cl(1)-Rb #4-Cd #2	36.952 (4)
Cl(2)-Cd-Cl(1) #1	90.0
Cl(2)-Cd-Rb #5	58.228 (9)
Cd-Cl(2)-Rb #5	85.39 (3)

Note. Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:
#1, $-y, x, z$; #2, $x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$; #3, $x + \frac{1}{2}, y - \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$; #4,
 $-y + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$; #5, $-x + \frac{1}{2}, -y + \frac{1}{2}, -z + \frac{1}{2}$.

appreciably different). The essentially ionic character of the compound clearly appears on these maps; it results in well-separated, almost spherical charge distributions around the nuclei. This is especially the case for the rubidium ions; these ions have lost all of their valence charge and their shape is very close to that of a sphere. However, for Cl centers and even more for Cd centers, slight anisotropies along directions connected with the site octahedral symmetry are observed. Such deviations from spherical symmetry are the expansion of a small covalent component in the merely ionic Cd-Cl bonds.

These observations are reflected in the values of the net charges evaluated according to a Mulliken scheme (22). Using the wavefunction calculated at the experimental geometry, these charges are found to be +0.989, +1.247, -0.779, and -0.831 for Rb, Cd, Cl (1), and Cl (2), respectively. These values are hardly changed if one uses the wavefunction calculated at the theoretical geometry: +0.988, +1.181, -0.766, and -0.813. These values should be compared to the nominal charges expected for the ideally ionic structure: +1, +2, -1, and -1. The deviations from the nominal Cd and Cl charges provide an estimate of the part of covalency that is contained in the otherwise essentially ionic Cd-Cl bonds. The covalent character is slightly stronger for the bonds pointing in the *c* direction than for those pointing in the (*a*, *b*) plane. This is a consequence of steric effects that favor a greater bond length between the Cd and the four Cl(1) ions compared to that between the Cd and the two Cl(2) ions. On the other hand, the rubidium atoms are fully ionized. Consequently Rb_2CdCl_4 can be regarded as a fully ionic insulator made of

TABLE 4
Exponents α (in Bohr⁻²) and Contraction Coefficients *C* of the
Gaussian Functions Used for the Calculations of Structural
Properties of Rb_2CdCl_4

Atom		Gaussian basis set	
		α	<i>C</i>
Rb, $[Zn^{2+}]4s^24p^65s^1$	<i>s</i>	1.358	-1.369202
		0.9859	1.459953
	<i>s</i>	0.2822	1.0
	<i>p</i>	3.070	-0.082929
		0.6119	0.629902
	<i>p</i>	0.2125	1.0
Cd, $[Kr]5s^24d^{10}$	<i>s</i>	0.4922	-0.480780
		0.2273	0.572371
	<i>s</i>	0.12	1.0
	<i>p</i>	0.1129	1.0
	<i>d</i>	2.4823	0.361719
		1.0199	0.468259
		0.4190	0.291373
	<i>d</i>	0.1639	1.0
		0.1639	1.0
Cl, $[Ne]3s^23p^5$	<i>s</i>	21.51	-0.001075
		2.145	-0.312937
		0.5119	0.712432
	<i>s</i>	0.1799	1.0
	<i>p</i>	14.55	-0.008368
		4.179	-0.020126
		0.6291	0.549503
	<i>p</i>	0.1830	1.0
	<i>d</i>	0.75	1.0

$CdCl_6^{2-}$ octahedra embedded in a sublattice of rubidium ions completely stripped of their valence electron.

According to this discussion the interest of the present study has then been twofold. First, as a primary objective, the as yet unknown structure of one of the members of the A_2BX_4 series, Rb_2CdCl_4 , has been determined. Second, the distribution of the electronic charge in the crystal has been quantitatively displayed and the nature of the chemical bond in the $CdCl_6$ octahedra has been discussed on the grounds of accurate ab initio calculations. The results are in agreement with the commonly accepted view for this family of compounds belonging to the A_2BX_4 series and in which

TABLE 5
Calculated versus Experimental Structure of Rb_2CdCl_4

	Experiment	Theory	Δ (%)
<i>a</i> parameter (Å)	5.195	5.351	3.0
<i>c</i> parameter (Å)	16.130	16.463	2.1
z_{Rb} coordinate	0.359	0.362	0.8
$z_{Cl(2)}$ coordinate	0.159	0.162	1.9

Note. Δ is the difference in percent between experimental and calculated values.

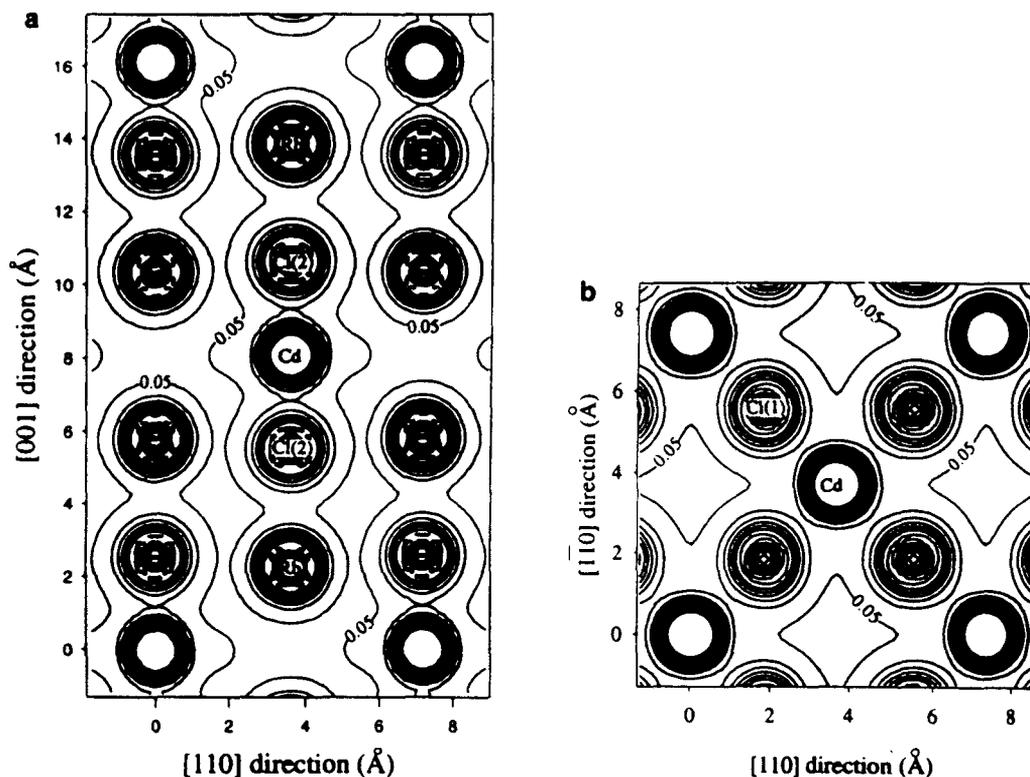


FIG. 3. Electron density maps (from ab initio calculations): (a) in the (110) plane, (b) in the ab plane. The curves closest to atomic centres correspond to a density of 4.50 \AA^{-3} (maximum density value plotted, which eliminates visualization of the cores). The 0.05 \AA^{-3} isodensity curves (corresponding to the minimum density value plotted) are explicitly specified on the map. The value for the other curves can then be deduced, knowing that the separation between isodensity curves is 0.25 \AA^{-3} .

the B cation is located in a site of octahedral symmetry (the K_2NiF_4 -type structure). Here, the interest of the ab initio study has been to give a nonempirical basis to this description, which has made possible a quantitative description of the bonding mechanisms in the crystal. Nevertheless this description relies on first-principles simulation. Even though this kind of calculation has now attained an excellent level of accuracy, it would be nice and really useful to be able to obtain density maps directly from experiment. This is interesting in itself of course, but also this would allow one to test the reliability of such simulations. However, as pointed out above, obtaining valence electronic density experimentally would be very problematic with heavy ions as in Rb_2CdCl_4 and, in this case, the ab initio method we have used is an interesting alternative for getting information about the mean distribution of the charge within the crystal.

ACKNOWLEDGMENTS

The Centre d'Etudes et de Recherches Lasers et Applications (CERLA) is supported by the Ministère chargé de la Recherche, the région Nord/Pas de Calais, and the Fonds Européen de Développement Economique des Régions. The calculations have been carried out at the national computer center IDRIS in Orsay. Authors acknowledge the CNRS (Mathematical

and Physical Science Department) and the Ministère chargé de la Recherche for a generous allocation of computer time (Contract 960244).

REFERENCES

1. H. Z. Cummins, *Phys. Rep.* **185**, 323 (1990).
2. S. Siegel and E. Gebert, *Acta Crystallogr.* **17**, 790 (1964).
3. P. Bohac, A. Gäumann, and H. Arend, *Mat. Res. Bull.* **8**, 1299 (1973).
4. Von H. J. Seifert and F. W. Koknat, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **357**, 314 (1968).
5. C. Yada, G. Odou, and F. Danede, private communications.
6. F. Hamzaoui, F. Baert, and G. Wojcik, *Acta Crystallogr. Sect. B* **52**, 159 (1996).
7. G. Germain, P. Main, and M. Woolfson, *Acta Crystallogr. Sect. A* **27**, 368 (1971).
8. G. M. Sheldrick, "SHELXS86, Program for the Solution of Crystal Structures," University of Göttingen, Germany, 1986.
9. G. M. Sheldrick, "SHELXL93, Program for the Refinement of Crystal Structures," University of Göttingen, Germany, 1993.
10. C. K. Johnson, "ORTEPII," Report ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, 1976.
11. R. J. Birgeneau, H. J. Guggenheim, and G. Shirane, *Phys. Rev. B* **1**, 2211 (1970).
12. S. Motherwell and B. Clegg, "PLUTO, Program for Plotting Molecular and Crystal Structures," University of Cambridge, England and University of Göttingen, Germany, 1978.
13. M. H. Brooker and J. Wang, *Phys. Rev. B* **48**, 13,286 (1993).

14. R. Dovesi, V. R. Saunders, C. Roetti, M. Causà, N. M. Harrison, R. Orlando, and E. Aprà, "CRYSTAL95, User Documentation," University of Turin, Italy and CCLRC Daresbury Laboratory, England, 1996.
15. P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964).
16. W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **140**, 1133 (1965).
17. C. Pisani, R. Dovesi, and C. Roetti, "Hartree-Fock Ab initio Treatment of Crystalline Solids," Lecture Notes in Chemistry, Vol. 48, Springer-Verlag, Berlin, 1988.
18. J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13,244 (1992).
19. L. F. Pacios and P. A. Christiansen, *J. Chem. Phys.* **82**, 2664 (1985).
20. M. M. Hurley, L. F. Pacios, P. A. Christiansen, R. B. Ross, and W. C. Ermler, *J. Chem. Phys.* **84**, 6840 (1986).
21. L. A. LaJohn, P. A. Christiansen, R. B. Ross, T. Atashroo, and W. C. Ermler, *J. Chem. Phys.* **87**, 2812 (1987).
22. R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **23**, 1833 (1955); **36**, 3428 (1962).

Annexe C

Calculs Hartree-Fock sur LiNbO_3 : influence de la base d'orbitales atomiques sur les paramètres structuraux et sur l'énergie absolue et relative des phases ferroélectriques et paraélectriques.

Cette annexe n'a que seul but de présenter des tableaux sur la variation des paramètres structuraux et des énergies absolues et relatives des phases ferroélectriques et paraélectriques. Ces calculs sont basés sur les travaux expérimentaux de Abrahams *et al.* [1] et de Hsu *et al.* [2]. On n'a pris la position relative de l'oxygène comme origine $z_O = \frac{1}{12}$.

TAB. C.1 – Description expérimentale de LiNbO_3

	z_{Nb}	z_{Li}	u	v	a en Å	c en Å
Abrahams	0.0186	0.3015	0.0492	0.0110	5.148	13.863
Hsu	0.0198	0.3014	0.0475	0.0097	5.148	13.863

Dans la suite, Δa est l'écart relatif en pourcentage entre la valeur calculée et la valeur expérimentale.

C.1 Influence du choix de l'exposant de l'orbitale d de polarisation de l'oxygène

TAB. C.2 – Phase ferroélectrique de LiNbO_3 : variation de l'exposant α de l'orbitale d de polarisation sur l'oxygène

α en bohr $^{-2}$	z_{Nb}	z_{Li}	u	v	Δa %	Δc %	E en a.u.
0.7	0.0218	0.3026	0.0507	0.0104	0.52	0.99	-208.154901
0.8	0.0211	0.3016	0.0511	0.0101	0.55	0.80	-208.151402
0.9	0.0205	0.3008	0.0509	0.0102	0.50	0.70	-208.147982
1.2	0.0188	0.2990	0.0518	0.0100	0.52	0.65	-208.139392
1.8	0.0166	0.2962	0.0527	0.0097	0.62	0.63	-208.129375
∞	0.0135	0.2920	0.0535	0.0090	0.74	0.84	-208.117101

TAB. C.3 – Phase paraélectrique de LiNbO_3 : variation de l'exposant α de l'orbitale d de polarisation sur l'oxygène

α en bohr $^{-2}$	z_{Nb}	z_{Li}	u	v	Δa %	Δc %	E en a.u.
0.7	0.	0.25	0.0487	0.	1.00	1.97	-208.135310
0.8	0.	0.25	0.0487	0.	1.01	1.48	-208.134322
0.9	0.	0.25	0.0487	0.	1.01	1.20	-208.132809
1.2	0.	0.25	0.0489	0.	1.01	0.81	-208.128274
1.8	0.	0.25	0.0492	0.	1.02	0.68	-208.121950
∞	0.	0.25	0.0497	0.	1.08	0.93	-208.113267

C.2 Influence du choix des pseudopotentiels sur les différences d'énergie

Toutes les bases utilisées et optimisées pour chaque pseudopotentiel sont de type double zeta sans polarisation sauf exception (triple zeta TZ), * est pour polarisation d de l'oxygène fixée à 0.8 bohr $^{-2}$. Les pseudopotentiels employés sont les pseudopotentiels de :

- BART : Durand-Barthelat Large Core [3, 4, 5, 6]
- HWSC : Hay-Wadt Small Core [7, 8]
- STOLLSC : Stoll *et al.* Small Core [9]

TAB. C.4 – *Difference entre les énergies phase ferro-para : variation de l'exposant α de l'orbitale d de polarisation sur l'oxygène*

α en bohr ⁻²	ΔE en a.u.
0.7	0.020
0.8	0.017
0.9	0.015
1.2	0.011
1.8	0.007
∞	0.003

TAB. C.5 – *Phase ferroélectrique de LiNbO_3 : variation en fonction des pseudopotentiels employés*

Pseudo employé	z_{Nb}	z_{Li}	u	v	Δa %	Δc %	E en a.u.
BART	0.0254	0.3007	0.0464	0.0072	1.27	2.08	-104.975740
BART TZ*	0.0296	0.3059	0.0420	0.0067	0.90	2051	-105.030854
BART TZ	0.0257	0.3016	0.0455	0.0063	1.02	2.33	-104.998110
HWSC	0.0149	0.2939	0.0532	0.0091	0.79	1.56	-206.802611
STOLLSC	0.0135	0.2920	0.0535	0.0090	0.74	0.84	-208.117100
STOLLSC*	0.0211	0.3016	0.0511	0.0101	0.55	0.80	-208.151402

TAB. C.6 – *Phase paraélectrique de LiNbO_3 : variation en fonction des pseudopotentiels employés*

Pseudo employé	z_{Nb}	z_{Li}	u	v	Δa %	Δc %	E en a.u.
BART	0.	0.25	0.0455	0.	1.53	1.37	-104.948146
BART TZ*	0.	0.25	0.0447	0.	1.42	0.40	-104.986636
BART TZ	0.	0.25	0.0462	0.	1.38	0.72	-104.967855
HWSC	0.	0.25	0.0489	0.	1.02	1.20	-206.797337
STOLLSC	0.	0.25	0.0497	0.	1.08	0.93	-208.113267
STOLLSC*	0.	0.25	0.0487	0.	1.01	1.48	-208.134322

TAB. C.7 – *Difference d'énergie ferro-para: variation en fonction des pseudopotentiels employés*

Pseudo employé	ΔE en a.u.
BART	0.027
BART TZ*	0.044
BART TZ	0.030
HWSC	0.005
STOLLSC	0.003
STOLLSC*	0.017

Bibliographie

- [1] Abrahams, A.C.; Reddy, J.M.; Bernstein, J.L. *J. Chem. Phys. Solids*, **1966**, 27, 997.
- [2] Hsu, R.; Maslen, E.N.; du Boulay, D.; Ishizawa, N. *Acta. Crystallogr.* **1997**, B53, 420.
- [3] Durand, Ph.; Barthelat, J.C. *Theoret. Chim. Acta* **1975**, 38, 283.
- [4] Barthelat, J.C.; Durand, Ph.; Serafini, A. *Mol. Phys.* **1977**, 33, 179.
- [5] Barthelat, J.C.; Durand, Ph. *Gazz. Chim. Ital.* **1978**, 108, 225.
- [6] Pélissier, M.; Durand, Ph. *Theoret. Chim. Acta* **1980**, 55, 43.
- [7] Hay, P.J.; Wadt, W.R. *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 270.
- [8] Hay, P.J.; Wadt, W.R. *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 299.
- [9] Andrae, D.; Haeusermann, U.; Dolg, M.; Stoll, H. *Theoret. Chim. Acta* **1990**, 77, 123.

